

JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMODYNAMIQUE DES MATÉRIAUX HAUTE TEMPERATURE (THERMATHT) 11 ET 12 JANVIER 2018



ICSM – INSTITUT DE CHIMIE SEPARATIVE DE MARCOULE – CENTRE CEA MARCOULE (30)

Organisé par le Groupe de Recherche Thermodynamique des Matériaux Haute Température (TherMatHT) et le CEA Marcoule

Le **GdR TherMatHT** (<http://thermo-sci.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 : Olivier Dezellus (LMI), Ioana Nuta (SIMAP). **Membres du conseil scientifique** : Marianne Balat (Promes), Marc Barrachin (IRSN), Pierre Benigni (IM2NP), Ekaterina Burov (Saint-Gobain Recherche), Christian Chatillon (SIMAP), Jean-Claude Crivello (ICMPE), Clara Desgrange (SAFRAN), Olivier Dezellus (LMI) Christophe Drouet (CIRIMAT), Frédérique Ferey (Lafarge), Jean-Marc Fiorani (IJL), Stéphane Gossé (CEA), Christine Guéneau (CEA), Bruno Hay (LNE), Jean-Marc Joubert (ICMPE), Marc Lomello-Tafin (SYMME), Ioana Nuta (SIMAP), Michael Perrut (ONERA), Alexander Pisch (Lafarge), Olivier Rapaud (SPCTS), Jacques Rogez (IM2NP), Sophie Schuller (CEA), Caroline Toffolon (CEA), Olivier Tougait (CSMN).

Comité local d'organisation : Sophie Schuller, Mariette Tuffery, Julia Agullo, Olivier Rapaud, Olivier Dezellus

PROGRAMME - JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2018

Jeudi 11 janvier 2018

8h30	Accueil café hall ICSM : Mariette Tuffery, Julia Agullo, Sophie Schuller <i>(CEA/UCAP Marcoule, CEA/DE2D/SEVT)</i>	
9h00	Isabelle Bisel <i>(CEA/DE2D/SEVT dir)</i>	Présentation générale de la R&D sur la vitrification des déchets et des procédés thermiques.
9h20	Olivier Dezellus <i>(LMI/Univ. Lyon 1)</i>	Exposé introductif du directeur du GDR Thermodynamique des Matériaux Haute Température (TherMatHT).
Thermodynamique appliquée à la vitrification et aux procédés thermiques Session 1 : Stéphane Gossé (CEA Saclay)		
9h40	Isabelle Giboire <i>(CEA/DE2D/SEVT/LDMC)</i> Pierre Benigni <i>(Univ. Aix Marseille)</i>	Propriétés thermodynamiques des cristaux d'apatite dans les verres borosilicatés.
10h10	Annabelle Laplace <i>(CEA/DE2D/SEVT/LDMC)</i>	Etudes thermodynamiques en soutien au développement de matrices de conditionnement de déchets par fusion verre/métal.
10h30	Sylvain Peugot <i>(CEA/DE2D/SEVT/LMPA)</i>	Mesure calorimétrique de verres radioactifs.
10h50	Pierre Frugier <i>(CEA/DE2D/SEVT/LCLT)</i>	Modélisation du processus de passivation dans un code de transport réactif.
11h10	<i>Pause café - Poster</i>	
Thermodynamique appliquée à la vitrification et aux procédés thermiques Session 1 : Marc Lomello (SYMME/Univ. Savoie Mont-Blanc)		
11h40	Alain Ledoux <i>(CEA/DE2D/SEVT/LDPV)</i>	Calcination des déchets nucléaires. La thermique et la thermodynamique
12h00	Florent Lemont <i>(CEA/DE2D/SEVT/LPTI)</i>	Utilisation des équilibres thermodynamiques pour définir la température moyenne régnant au cœur d'une tuyère plasma.
12h30	Arnaud Quintas <i>(AREVA/LCV)</i>	Modélisation de l'incinération de déchets organiques dans un réacteur plasma.
13H00	<i>Déjeuner - Buffet dans le hall de l'ISCM</i>	

Thermodynamique des oxydes <i>Session 2 : Alexander Pisch (SIMAP, Grenoble)</i>		
14h30	Alexander Pisch <i>(SIMAP, Grenoble)</i>	Thermodynamique des oxydes liquides simples.
15h00	Jean-Claude Crivello <i>(CNRS Thiais)</i>	Le calcul « premiers principes » : une science indiscutable ? Un contreexemple avec la famille des aluminates.
15h30	Zhiya Duan <i>(ENSIACET, Toulouse)</i>	Traitement thermique de combustibles nucléaires enrobés dans une résine époxyde : apport des modèles thermodynamiques pour évaluer les effets sur les combustibles.
16h00	Ioana Nuta <i>(SIMAP, Grenoble)</i>	Evaporations congruentes dans les systèmes complexes d'oxydes et conditions de réalisation des déterminations expérimentales.
16h30	Rémi André <i>(SETARAM)</i>	Analyse thermique et calorimétrie à haute température.
17h00		<i>Départ navette Avignon</i>
Vendredi 12 janvier 2018		
Thermodynamique des oxydes <i>Session 2 : Alexander Pisch (SIMAP, Grenoble)</i>		
9h00	Juliano Schorne Pinto <i>(CIRIMAT, Toulouse)</i>	Etude expérimentale et modélisation thermodynamique d'oxydes mixtes à base de Cu-Fe
Thermodynamique des matériaux métalliques <i>Session 3 : Jean-Marc Joubert (ICMPE/CNRS Thiais)</i>		
9h20	Alexandre Berche <i>(Univ. Montpellier)</i>	Contribution de la DFT à l'étude du diagramme de phases du système Al-Fe-V.
9h40	Guillaume Deffrennes <i>(LMI/Univ. Lyon 1)</i>	Thermodynamic optimization of the Al-C-Mg system.
10h00	Jérôme Roger <i>(LCTS/ Univ. Bordeaux)</i>	Effet d'un additif métallique sur la nitruration de TiSi ₂ pulvérulent.
10h20	<i>Pause café - Poster</i>	
10h50	Thomas Vaubois <i>(ONERA Paris)</i>	Ségrégation à la solidification dans des alliages ternaires Ti-Al-W.
11h10	Jean-Marc Joubert <i>(ICMPE/CNRS Thiais)</i>	Information : Adhésion du GdR à l'APDIC.
11h30		Clôture des journées
12h00		<i>Départ navette</i>

LISTE DES RESUMÉS – JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2018

Rémi ANDRÉ	Oral	Analyse thermique et calorimétrie à haute température
Alexandre BERCHE	Oral	Contribution de la DFT à l'étude du diagramme de phases du système Al-Fe-V
Jean-Claude CRIVELLO	Oral	Le calcul « premiers principes » : une science indiscutable ? Un contreexemple avec la famille des aluminates
Guillaume DEFFRENNES	Oral	Thermodynamic optimization of the Al-C-Mg system
Françoise DEFOORT	Poster	Identification de la phase ternaire $K_2Ca_6Si_4O_{15}$ dans les mélanges de biomasses
Zhiya DUAN	Oral	Traitement thermique de combustibles nucléaires enrobés dans une résine époxyde : apport des modèles thermodynamiques pour évaluer les effets sur les combustibles
Pierre FRUGIER	Oral	Modélisation du processus de passivation dans un code de transport réactif
Isabelle GIBOIRE	Oral	Propriétés thermodynamiques des cristaux d'apatite dans les verres borosilicatés
Annabelle LAPLACE	Oral	Etudes thermodynamiques en soutien au développement de matrices de conditionnement de déchets par fusion verre/métal
Alain LEDOUX	Oral	La calcination des déchets nucléaires : La thermique et la thermodynamique
Florent LEMONT	Oral	Utilisation des équilibres thermodynamiques pour définir la température moyenne régnant au cœur d'une tuyère plasma
Ioana NUTA	Oral	Evaporations congruentes dans les systèmes complexes d'oxydes et conditions de réalisation des déterminations expérimentales
Alexander PISCH	Oral	Thermodynamique des oxydes liquides simples
Arnaud QUINTAS	Oral	Modélisation de l'incinération de déchets organiques dans un réacteur plasma
Jérôme ROGER	Oral	Effet d'un additif métallique sur la nitruration de $TiSi_2$ pulvérulent
Juliano SCHORNE PINTO	Oral	Étude expérimentale et modélisation thermodynamique d'oxydes mixtes à base de Cu-Fe
Thomas VAUBOIS	Oral	Ségrégation à la solidification dans des alliages ternaires Ti-Al-W

Analyse thermique et calorimétrie à haute température

Rémi ANDRE, Karima FADOUL

SETARAM Instrumentation, 7 rue de l'Oratoire 69300 CALUIRE, France

Résumé :

L'analyse thermique et la calorimétrie sont des méthodes classiques de caractérisation des matériaux à haute température pour de nombreuses applications. Pour ne citer que le domaine nucléaire, elles sont utilisées notamment pour la caractérisation des combustibles (propriétés thermophysiques, réactivité, méthodes de préparation, etc) ou des déchets (leur transport dans l'environnement, leur procédé de traitement, etc).

La présentation permettra de passer en revue les possibilités et limites des méthodes classiques telles que l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique simultanée, l'analyse thermomécanique, et la calorimétrie enthalpique différentielle ou DSC. Elle mettra également en lumière la calorimétrie à chute, méthode moins usitée mais qui a généré un grand nombre de données thermodynamiques telles que des chaleurs de formation ou capacités thermiques de matériaux à haute température au cours des dernières décennies.

L'accent sera porté sur certaines fonctionnalités innovantes développées par SETARAM Instrumentation et/ou ses clients utilisateurs tels que le contrôle de la pression partielle d'oxygène dans le four d'un analyseur thermique, l'automatisation du système d'introduction d'échantillon d'un calorimètre à chute, l'utilisation de sondes pyrométriques pour travailler à des températures supérieures à 2400°C [1] ou un nouveau prototype de calorimètre dit « drop & catch » opérant à très haute température [2] .

[1] A. Navrotsky, S. V. Ushakov, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 96, No.2

[2] S.V. Ushakov, A. Shvarev, T. Alexeev, D. Kapush, A. Navrotsky, J. Am. Ceram. Soc. 2017;100:754–760

Contribution de la DFT à l'étude du diagramme de phases du système Al-Fe-V

Alexandre BERCHE, Philippe JUND

ICGM, CNRS, Université de Montpellier, ENSCM, UMR 5253, Montpellier, France

Résumé :

Parmi les matériaux thermoélectriques, les phases Heusler (X_2YZ ou XYZ) présentent généralement des propriétés remarquables, avec un facteur de mérite ZT proche de 1 [1]. Cependant, dans le cas de la phase Fe_2VAl , la plupart des études ont montré que le ZT de la phase pure était proche de 0 [2]. Par contre, une légère variation de la stœchiométrie permet dans certaines conditions d'améliorer ces propriétés. Par exemple $Fe_2V_{1.05}Al_{0.95}$ a un ZT de l'ordre de 0.13 [2] à 400K. Dans ce système, la connaissance du diagramme de phases apparaît donc fondamentale pour comprendre le comportement thermoélectrique de ce matériau.

Dans cette étude, les calculs DFT nous ont permis d'obtenir diverses données thermodynamiques qui ont été utilisées pour estimer la stabilité relative des phases à basse température. Plus particulièrement, les calculs d'énergies de formation des phases intermétalliques ainsi que de l'énergie de mélange dans des solutions solides, combinées aux données expérimentales nous ont permis d'estimer l'allure du diagramme de phases à 773K.

[1] T. Graf et al., Progress Solid State Chem. 39 (2011) 1-50

[2] H. Miyazaki et al., Mater Res. Express 1 (2014) 015901

Le calcul « premiers principes » : une science indiscutable ? Un contreexemple avec la famille des aluminates

Jean-Claude CRIVELLO¹, Alexander PISCH², Alain PASTUREL²

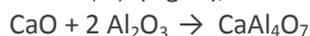
¹ Univ. Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

² Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, F-38000 Grenoble, France

Résumé :

Les calculs *ab initio* connaissent un grand succès depuis une décennie grâce à leur simplicité d'utilisation pour obtenir des résultats considérés comme fiables, là où les expériences semblent difficiles. Hormis des cas singuliers, comme ceux des systèmes à électrons fortement corrélés, il est admis que les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent d'obtenir des structures de bandes électroniques et d'en extraire des grandeurs thermodynamiques « infaillibles » comme celles des chaleurs de formation.

Le système Ca–Al–O est un cas intéressant pour contredire les idées reçues du paragraphe précédent. En effet, l'enthalpie de réaction de la phase grossite CaAl_4O_7 (Fig. 1), entre la chaux vive et l'alumine :



est estimée expérimentalement à -14.4 ± 2 kJ/mol [1] et -21.3 ± 4.9 kJ/mol [2], alors que les valeurs obtenues par DFT à 0K diffèrent selon le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation les plus usuelles entre -10 et +66 kJ/mol.

Issue des discussions menées au sein du groupe de travail « Calcul & Modélisation » du GDR ThermaHT, l'étude du système Ca–Al–O a fait l'objet d'un benchmark complet en DFT où l'influence de différents facteurs (fonctionnelles, contribution vibrationnelle, ...) a été testée afin d'analyser l'origine de la dispersion observée dans les résultats théoriques.

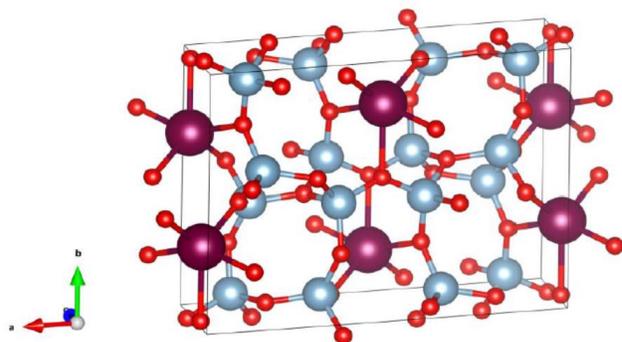


Fig.1. Représentation de structure cristallographique de la phase grossite CaAl_4O_7 , groupe d'espace $C2/c$ (15).

[1] Ayed, F., Sorrentino, F., Castanet, R., 1994. Détermination par calorimétrie de dissolution des enthalpies de formation de quelques silicates, aluminates et alumino-silicates de calcium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 41, 755–766.

[2] Geiger, C.A., Kleppa, O.J., Mysen, B.O., Lattimer, J.M., Grossman, L., 1988.

Enthalpies of formation of CaAl_4O_7 and CaAl_2O_9 (hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1729–1736.

Thermodynamic optimization of the Al-C-Mg system

Guillaume DEFFRENNES¹, Bruno GARDIOLA¹, Pierre BENIGNI², Marc LOMELLO³, Alexander PISCH⁴, Jérôme ANDRIEUX¹, Olivier DEZELLUS¹

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

² IM2NP, Université d'Aix-Marseille et de Toulon, Faculté des Sciences et Techniques, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France.

³ SYMME, Université Savoie Mont Blanc, Maison de la mécatronique, 7 chemin de bellevue, 74944 Annecy le Vieux, France.

⁴ SIMaP, Université Grenoble Alpes, 1130 rue de la piscine, Domaine Universitaire, BP75, 38402 Saint-Martin D'hères, France.

Résumé :

Grain refinement of Mg-Al based alloys is challenging because it is known that Zr, which is extremely effective in many Al-free alloys, cannot be used. The addition of carbon through various routes by using carbon-containing sources is considered as an option through the precipitation of a fine carbide phase acting as a nucleant for alpha-Mg grains. The nature of the carbide phase and, thus, the grain refinement mechanisms, are still under debate, mainly because of the lack of data concerning the Al-C-Mg ternary system. The present work is focused on the thermodynamic assessment of the ternary base system Al-C-Mg, including the potential nucleants Al_4C_3 and Al_2MgC_2 , presently without consideration of Al_2CO .

The decomposition temperatures of the Al_4C_3 and Al_2MgC_2 carbides were determined experimentally and their heats of formation computed by ab-initio methods. A complete thermodynamic description of the Al-C-Mg system is being conducted based on those results including the significant Mg content present in solid solution in the Al_4C_3 phase. This description is supported by ternary key experiments and also includes a reassessed Al-C system.

Identification de la phase ternaire $K_2Ca_6Si_4O_{15}$ dans les mélanges de biomasses

Françoise DEFOORT¹, Matthieu CAMPARGUE², Gilles RATEL¹, Muriel MARCHAND¹, Hélène MILLER¹, Capucine DUPONT³

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, Grenoble, France

² RAGT Energy, Alby, France

³ IHE Delft Institute for Water Education, DEEWT, Delft, the Netherlands

Résumé :

En raison de la demande croissante de granulés de bois dans les procédés de combustion, il existe un besoin d'autres combustibles tels que les résidus agricoles. Mais leur utilisation est limitée par des problèmes techniques comme l'encrassement et l'agglomération des cendres. Ceux-ci proviennent de la présence de liquide autour de 1000°C induite par leur grande quantité d'alcalin, de silice et de chlore [1], [2]. Une solution prometteuse est le mélange de biomasse pour faire apparaître des composés à plus haut point de fusion.

Cette étude propose une méthode de formulation de mélange basée sur des prédictions supposant l'équilibre thermodynamique. A cet effet, les diagrammes de phase et le logiciel Factsage [3] ont été utilisés avec une base de données existante [4]. La validation expérimentale des calculs a été réalisée par recuit à 1000°C suivie ou non d'une trempe à l'air à l'échelle laboratoire - soit à partir de cendre comprimée - soit à partir de granulés de biomasse, plus représentatifs de la réalité. Les échantillons ont été caractérisés par MEB-EDX et DRX afin d'identifier la présence de phases liquides et cristallines.

Un bois et quatre résidus agricoles ont été sélectionnés pour l'étude en fonction de leur composition en cendres (riche en Ca, K ou Si), à savoir écorce de chêne, balle de riz, coque de tournesol, marc de raisin et paille de blé. Plusieurs mélanges ont été sélectionnés avec un minimum de liquide calculé par équilibre thermodynamique.

Les résultats sur les cendres de mélange paille de blé/écorce de chêne ont montré que la réaction chimique était obtenue après le recuit puisque de nouvelles phases étaient obtenues alors qu'elles étaient absentes des cendres des biomasses seules. Le mélange n'est donc pas une simple dilution. Ces résultats sont en accord global avec les prédictions à l'exception du composé ternaire $K_2Ca_6Si_4O_{15}$, reconnue clairement en DRX et au MEB sur le mélange 20/80 mais qui n'est pas présent dans les bases de données thermodynamiques (figure 1 et 2). Ceci souligne l'intérêt des prédictions mais aussi le besoin d'amélioration des bases de données existantes en particulier sur le système $CaO-K_2O-SiO_2$.

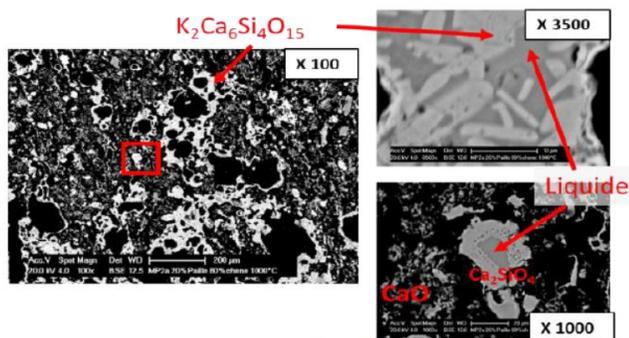


Figure 1 : MEB-EDS sur le mélange 20Paille/80chêne

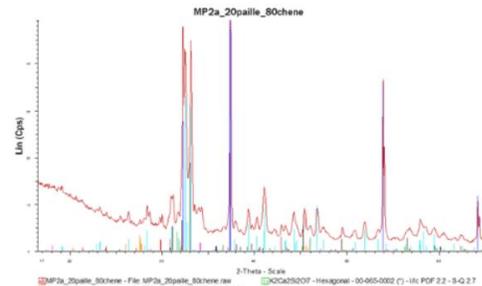


Figure 2 : DRX sur le mélange 20Paille/80chêne

[1] Vassilev, S.V. et Al: Fuel 89, 913–33 (2010).

[2] Obernberger, I. Technische Universiteit Eindhoven; (2005)

[3] Bale, CALPHAD: 54 35–53 (2016)

[4] Hack, K. et Al: 5th Intl. Congress Science Technology of Steelmaking Oct. 1-3 (2012)

Traitement thermique de combustibles nucléaires enrobés dans une résine époxyde : apport des modèles thermodynamiques pour évaluer les effets sur les combustibles

Zhiya DUAN^{1, 2}, Olivier FIQUET¹, Carine ABLITZER¹, Hugues VERGNES², Pascal FLOQUET², Xavier JOULIA², Laurent CASSAYRE²

¹CEA, DEN/DEC/SFER/LCU, Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance

²Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

Résumé :

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la mise au point d'un procédé de traitement thermique d'échantillons de combustibles nucléaires enrobés dans de la résine époxyde, qui ont été préparés pour la caractérisation microstructurale de combustibles irradiés. Aujourd'hui, le CEA souhaite éliminer la résine dans les étuis d'entreposages de ces échantillons pour éviter la formation de gaz par la décomposition de résine (par radiolyse ou effet thermique). Un traitement thermique de type « pyrolyse » a été retenu pour réaliser cette opération. La contrainte de ce procédé est de conserver l'intégrité des combustibles (U métal et MOX [(U,Pu)O₂]), i.e. éviter leur oxydation dans les conditions de la pyrolyse, pour éviter le relâchement des produits de fissions et le foisonnement du matériau. La micrographie ci-dessous illustre ainsi la fragmentation des particules UO₂ lors de l'oxydation en U₃O₈. Ce traitement thermique est effectué sous argon, avec une température maximale entre 450 et 650°C, sous pression atmosphérique. Un four pilote a été installé pour des essais avec la résine seule. Les produits de pyrolyse de la résine (goudrons, gaz incondensables, eau, résidu carboné) sont identifiés et suivis par différentes techniques d'analyse (μGC, Tar Protocol, SPME, etc.). Les expériences avec l'uranium sont réalisées par thermogravimétrie. L'intervention proposée aux journées du GDR vise à montrer l'apport des calculs d'équilibres thermodynamiques pour l'évaluation de l'influence du procédé sur la stabilité des combustibles, simplifiés ici au système U-O. Pour ceci, on met en œuvre la description thermodynamique et le modèle de diffusion publiés par C. Guéneau et al. [1, 2].

Diagramme de phase pour le système U-O avec les PO₂ équivalents pour les principaux produits oxydants (goudrons et gaz incondensables) de la pyrolyse de la résine époxy.

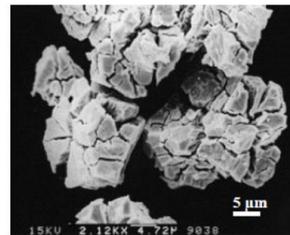
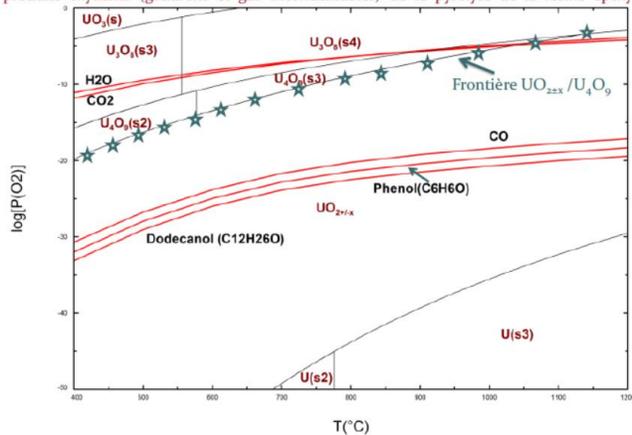


Image MEB: U₃O₈ obtenu par l'oxydation d'UO₂
- Augmentation de 36% du volume molaire [3]

[1] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J. Konings. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of nuclear materials* **419.1** (2011): 145-167.

[2] E. Moore, C. Guéneau, J.P. Crocombette. Diffusion model of the non-stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* **203** (2013): 145-153.

[3] P. Taylor, R.J. McEachern. A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C. *Journal of Nuclear Materials* **254** (1998) 87–121.

Modélisation du processus de passivation dans un code de transport réactif

Pierre FRUGIER

CEA, DEN, DE2D/SEVT/LCLT, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Résumé :

La loi d'affinité est la pierre angulaire des lois de dissolution des minéraux utilisés dans les codes de transport réactif. Son formalisme, $r = k (1-Q / K)$, est justifié par l'existence d'une réaction retour de précipitation. Cependant, pour de nombreux minéraux multi-élémentaires, verres ou métaux, l'existence d'une telle réaction est largement discutée lorsqu'ils sont placés loin de leurs conditions de formation : une température basse pour un verre ou des conditions oxydantes pour un métal. Seule une fraction des éléments du minéral primaire peut alors réellement se condenser sur la surface. Ceci peut justifier de n'utiliser qu'une fraction des éléments du matériau primaire dans la loi d'affinité. Souvent, soit par condensation locale, soit par précipitation à partir du fluide, il se forme un nouveau minéral secondaire. Ce minéral secondaire peut présenter des propriétés dites protectrices ou passivantes: plus son épaisseur est élevée, plus la vitesse de dissolution du minéral primaire est faible.

La prise en compte d'un tel processus de passivation nécessite de modéliser explicitement le phénomène de transport de l'échelle nanométrique dans la couche tout en modélisant encore la diffusion à l'échelle centimétrique et la convection dans les trois dimensions du fluide. Une telle complexité n'est pas toujours nécessaire. Le processus de diffusion peut être simplifié, c'est l'objet du modèle de dissolution des verres appelé GRAAL (Frugier, Gin et al 2008, Jollivet, Frugier et al 2012). L'idée de base est d'utiliser la concentration locale du minéral protecteur pour piloter la vitesse d'altération du minéral primaire: plus la quantité du minéral protecteur est élevée, plus la vitesse de dissolution du minéral primaire est faible. Les concepts, les équations et les retours d'expérience sur l'implémentation seront partagés dans l'espoir qu'ils s'avèrent utiles à d'autres domaines d'application.

[1] Frugier, P., S. Gin et al. (2008). "SON68 Nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model." JNM 380(1-3): 8-21.

[2] Jollivet, P., P. Frugier et al. (2012). "Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68." JNM 420: 508-518.

Propriétés thermodynamiques des cristaux d'apatite dans les verres borosilicatés

Isabelle BARDEZ-GIBOIRE¹, Pierre BENIGNI², Myriam CHARTIER¹, Sylvie POISSONNET³, Georges MIKAELIAN², Jacques ROGEZ²

¹ CEA, DEN, DE2D, SEVT, LDMC – Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

² IM2NP – UMR 7334 CNRS & Universités d'Aix-Marseille et de Toulon, Faculté des Sciences, Avenue Escadrille Normandie Niémen – Service 251 – 13397 Marseille Cedex 20, France

³ CEA, DEN, DANS, DMN, SRMP – Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Résumé :

Aujourd'hui, les verres borosilicatés, de type R7T7, constituent la matrice de référence pour le conditionnement des déchets de haute activité issus du retraitement des combustibles usés. Une limitation à l'augmentation du taux de déchets dans ces verres réside dans la formation de phases cristallines de type oxyapatites calciques riches en terres rares ($\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) au cours du refroidissement des verres en conteneur. De précédentes études ont d'ores et déjà montré que l'ensemble des terres rares n'ont pas un rôle équivalent en termes d'influence sur la tendance des verres à cristalliser sous forme d'apatites [1], [2]. Pour comprendre l'origine de ces différences, une étude calorimétrique a été entreprise sur des verres et vitrocéramiques du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$ et sur les apatites correspondantes $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (avec TR = La, Nd ou Gd). Le but est de pouvoir déterminer et comparer les enthalpies de précipitation de ces oxyapatites au sein des verres en fonction de la nature de la terre rare. La méthode retenue est la calorimétrie de chute-dissolution en bain d'oxydes 2PbO- B_2O_3 à haute température.

[1] A. Kidari, J-L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire, *J. Am. Ceram. Soc.* (2012) 1.

[2] A. Quintas, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare (2007).

Études thermodynamiques en soutien au développement de matrices de conditionnement de déchets par fusion verre/métal

Annabelle LAPLACE¹, Stéphane GOSSÉ², Isabelle HUGON¹, Luca SOLDI², Théodore COZZIKA¹, Mathieu ROSKOSZ³

¹ CEA, DEN, DE2D/SEVT/LDMC – Service d'Etudes de Vitrification et procédés hautes Températures, CEA Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

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

³ Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie, Museum National d'Histoire Naturelle, 57 rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France

Résumé :

De nouveaux procédés de vitrification sont actuellement développés pour le traitement et le conditionnement de différents types de déchets nucléaires de Moyenne Activité à Vie Longue (déchets de démantèlement, déchets technologiques). En particulier, des déchets solides contenant des métaux contaminés en actinides sont considérés. Qu'il s'agisse d'une décontamination de la phase métallique ou d'un conditionnement du déchet dans son intégralité, l'objectif au cours du procédé, est de solubiliser les actinides dans une fonte d'oxydes au contact de la phase métallique fondue [1]. Par rapport aux procédés de vitrification déjà existants, de nouvelles contraintes sont imposées à la fonte verrière avec entre autres des températures plus élevées ainsi qu'un environnement très réducteur lié à la présence d'une ou plusieurs phases métalliques fondues.

En parallèle des études laboratoire et sur pilote, une modélisation thermodynamique Calphad du système mixte fonte/métal liquide a débuté. Une base de données spécifiquement dédiée aux déchets MAVL envisagés est en cours de développement afin de considérer l'influence de la température et du potentiel d'oxygène. Une telle modélisation a différents objectifs dont :

- La détermination de la répartition des différents éléments (actinides en particulier) entre la fonte verrière et la phase métallique.
- La description du métal (i) à l'état fondu (T_{fusion} , phases liquides en présence) pour le pilotage du procédé et (ii) une fois refroidi pour la description du colis final.

Au cours de cet exposé nous présenterons l'apport de la modélisation thermodynamique pour ce type de procédés par le biais de différents exemples. En particulier, une comparaison entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux concernant une phase Inx-Cu fondue au contact d'une fonte verrière d'oxyde sera effectuée.

[1] P. Chevreaux, « Comportement de l'U et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus », thèse de l'Université de Lorraine, soutenue le 02/12/2016.

La calcination des déchets nucléaires : La thermique et la thermodynamique

Alain LEDOUX, Jean-François HOLLEBECQUE, Sophie SCHULLER

CEA, DEN, DE2D/SEVT/LDPV, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Résumé :

La calcination est la première étape du procédé de vitrification des effluents nitrés de La Hague. Cette opération permet de transformer les solutions nitriques en un résidu sec partiellement dénitrés. Nos connaissances sur la thermodynamique des réactions mises en œuvre dans cette étape sont succinctes. Dans cette présentation, nous fournirons un aperçu des étapes de transformation des nitrates en oxydes dans un calcinateur à travers différents exemples. Nous montrons ainsi la nécessité d'améliorer nos connaissances pour perfectionner les modèles développés. Ces modèles utilisés à l'échelle industrielle dans l'usine de vitrification de La Hague permettent de définir les paramètres industriels de pilotage du calcinateur.

Utilisation des équilibres thermodynamiques pour définir la température moyenne régnant au cœur d'une tuyère plasma

Florent LEMONT

CEA, DEN, DE2D/SEVT/LPTI, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Les plasmas thermiques, produits soit par des arcs électriques soit par induction dans un milieu gazeux susceptible, permettent d'atteindre des températures extrêmes dont les niveaux dépendent des puissances transmises mais également de la composition des gaz qui les composent. Couramment appelés quatrième état de la matière, ces plasmas peuvent être utilisés pour produire des réactions chimiques dont les cinétiques sont suffisamment importantes pour que les équilibres qui y prennent lieu soient considérés comme atteints en tout point de l'espace réactionnel.

Les études réalisées dans le domaine de la chimie des plasmas nécessitent de connaître les températures qui s'y développent. Une méthode couramment utilisée se base sur l'évaluation de l'enthalpie massique des gaz dissociés et ionisés à partir de l'énergie transmise par la source électrique. Une fois cette température initiale définie, l'étude des réactions chimiques réalisées en quelques fractions de seconde peut-être réalisée. La température des équilibres qui tient compte des échanges d'énergie réalisés au cours des réactions est difficilement mesurable mais peut-être appréciée par l'intermédiaire de l'analyse des gaz réactionnels émis. Cette méthode est actuellement en cours d'étude sur le procédé ELIPSE dans lequel la combustion de liquides organiques se fait en une dizaine de millisecondes dans une tuyère réactionnelle surmontant le plasma.

Evaporations congruentes dans les systèmes complexes d'oxydes et conditions de réalisation des déterminations expérimentales

Christian CHATILLON, Armand GABRIEL, Ioana NUTA

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

* Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes

Résumé :

Dans le domaine des hautes températures l'expérimentateur est souvent confronté à la vaporisation de son échantillon ainsi qu'à la réactivité de celui-ci avec les conteneurs. La présence d'une phase gazeuse, dont la pression partielle des vapeurs devient très vite importante car sa variation est logarithmique en fonction de l'inverse de la température, va entraîner une perte de masse de l'échantillon et donc sa variation de composition que l'expérimentateur va être contraint de limiter car la réalisation de conteneurs fermés n'est pas toujours possible. De plus, suivant le type d'expérience envisagée, la vaporisation est accompagnée d'une enthalpie importante qui va générer des flux de chaleur peu propices à des mesures thermiques (calorimétrie, ATD...).

Dans les techniques de mesures de pressions de vapeur ces flux de matière sont utilisés pour déterminer des pressions de vapeur. Le cas de vaporisations congruentes ou pseudo-congruentes est analysé et cela permet de préciser les conditions expérimentales réellement établies lors des mesures. Nous présentons dans cet exposé le cas des systèmes – notamment les oxydes [1] pour lesquels les expériences spectrométriques ont été réalisées et qui montrent comment s'organisent les mélanges étudiés lors des déterminations où un flux de vapeur se produit. L'interaction avec les creusets est aussi prise en compte. Le franchissement de lignes de phase par les lignes de compositions congruentes est aussi analysé [2] ainsi que les tests qui peuvent être effectués sur les données thermodynamiques des vapeurs [3]. Enfin l'impact de l'atmosphère résiduelle sur les vaporisations congruentes est aussi analysé [4]. Nous montrons aussi comment cette approche permet de tester la faisabilité d'autres types de déterminations comme les mesures ATD ou de diagramme de phase.

Références :

- [1] Investigation of the evaporation thermodynamics and stationary states (so-called "congruent states") in the study of oxides and their mixtures by the effusion method. Application to Al_2O_3 , CaO and the mixtures Al_2O_3 - CaO and Ti_2O_3 - TiO_2 , Banon S., Chatillon C., Allibert M., High Temp. Sci., (1982), vol.15, p.129-149;
- [2] Thermodynamic Analysis of the $\text{UO}_2 \pm x$ solid and U-O liquid phases congruent vaporization, M. Baichi, C. Chatillon, C. Gueneau, B. Sundman, CALPHAD XXXII, 25-30 May 2003, La Malbaie, Quebec, Canada, Communication;
- [3] Congruent vaporization properties as a tool for critical assessment of thermodynamic data. The case of gaseous molecules in the La-O and Y-O systems, M. Heyrman, C. Chatillon, A. Pisch, CALPHAD 28 (2004) 49-63;
- [4] Thermodynamic calculations of congruent vaporization and interactions with residual water during magnesium fluoride vacuum deposition, Dumas L., Chatillon C., Quesnel E., J. Cryst. Growth, (2001), vol.222, p.215-234.

Mesures calorimétriques appliquées aux études des effets d'irradiation dans les verres nucléaires

Sylvain PEUGET

CEA, DEN, DE2D, SEVT, Laboratoire d'Étude des Matériaux et Procédés Actif, BP17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France.

La stabilité sur le long terme des verres d'oxydes utilisés pour confiner les déchets hautement radioactifs est un élément clé de la démonstration de la performance du stockage géologique des colis de déchets vitrifiés. Ces colis sont soumis à l'auto-irradiation issue des désintégrations bêta et alpha conduisant à une dissipation d'énergie à l'intérieur du verre par des processus d'interaction rayonnement/matière.

Des études sont menées au CEA afin d'évaluer les conséquences de cette auto-irradiation sur la structure et les propriétés des verres nucléaires. A cet effet, des verres dopés en ^{244}Cm , émetteur alpha à vie courte, ont été synthétisés et étudiés sur plus de 15 ans, ce qui a permis de simuler le vieillissement d'un verre nucléaire sur 100000 ans en terme de quantité de désintégrations alpha reçue par le matériau. Au cours de ces 15 années, des mesures de propriétés macroscopiques, des analyses structurales ont été régulièrement réalisées pour suivre l'évolution du verre suite à son auto-irradiation. En particulier, des analyses calorimétriques par DSC ont permis de quantifier l'énergie emmagasinée dans la structure du verre du fait des défauts créés par les processus d'interaction rayonnement/matière. De plus, l'analyse des courbes de C_p en fonction de la température a également pu renseigner sur l'évolution de la température fictive du verre en fonction de la dose d'irradiation, celle-ci augmentant d'environ 80°C. Ainsi, l'auto-irradiation par les désintégrations alpha conduit à la formation d'une structure se rapprochant de celle d'un verre formé à partir d'une vitesse de trempe élevée.

Thermodynamique des oxydes liquides simples

Alexander PISCH

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

Résumé :

L'énergie de Gibbs en fonction de la température des oxydes liquides/amorphes simples ne peut généralement pas être déterminée expérimentalement. Seul pour SiO_2 et B_2O_3 , certaines mesures existent ($H(T)-H(298\text{K})$, C_p basse température, enthalpie de cristallisation). Les fonctions pour les autres oxydes simples importants (CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) sont purement des estimations. Or, une description la plus précise possible pour ces oxydes simples est indispensable, car elle influence de manière importante l'énergie de Gibbs de la solution liquide multi-constituante.

Cette contribution résume les données thermodynamiques existantes dans la littérature et les bases de données commerciales (FactSage, ThermoCalc) et révèle un certain nombre de différences et inconsistances. Des nouvelles approches, tels que le « two-state model » [1] et le modèle de Golczewski [2] pour décrire l'énergie de Gibbs metastable du liquide seront présentées et discutées.

[1] Becker, C.A., Ågren, J., Baricco, M., Chen, Q., Deckerov, S.A., Kattner, U.R., Perepezko, J.H., Pottlacher, G.R., Selleby, M., 2014. Thermodynamic modelling of liquids: CALPHAD approaches and contributions from statistical physics: Thermodynamic modelling of liquids. *physica status solidi (b)* 251, 33–52. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350149>

[2] Golczewski, J.A., Seifert, H., Aldinger, F., 1998. A thermodynamic model of amorphous silicates. *Calphad* 22, 381–396.

Modélisation de l'incinération de déchets organiques dans un réacteur plasma

Arnaud QUINTAS¹, Quentin BALME², Bakhtiyar SHOKOBAYEV²

¹ AREVA NC, Laboratoire Commun Vitrification, CEA-AREVA, (LCV), Centre de Marcoule, France-30207 Bagnols sur Cèze, France

² CEA / Marcoule DEN/DE2D/SEVT/LPTI, France-30207 Bagnols sur Cèze, France

Résumé :

Au sein du Laboratoire Commun Vitrification (LCV), le CEA et AREVA collaborent au développement d'un procédé d'immobilisation de déchets mixtes organiques métalliques plutonifères destinés au stockage profond. Le procédé PIVIC (Procédé d'Incinération- Vitrification In Can) associe deux étapes de traitement au sein du même réacteur. L'étage supérieur assure la destruction thermique de la fraction organique du déchet par incinération plasma dans un réacteur à parois métalliques refroidies par circulation d'eau. L'étage inférieur permet quant à lui de fondre par induction directe la partie métallique du déchet et d'incorporer les résidus d'incinération et autres composés minéraux dans un vitrifiât surnageant. Le procédé PIVIC, fonctionnant par batch, produit ainsi des Cans composés d'un monolithe biphasique verre/métal.

En soutien au développement du réacteur PIVIC un modèle numérique 3D du réacteur a été développé au LCV. Le modèle thermo-aéraulique de l'étage d'incinération simule le fonctionnement de la torche à plasma d'oxygène équipant le réacteur, la pyrolyse des déchets organiques introduits ainsi que la combustion des gaz de pyrolyse générés. Dans ce contexte, des données thermodynamiques sont nécessaires pour alimenter les différents modèles réactionnels : plasma et pyrolyse/combustion. La première approche modélistique, développée pour répondre aux besoins à court terme du projet liés à la conception du prototype échelle réelle, consiste à utiliser une chimie simplifiée permettant de rendre compte du comportement thermique général du réacteur.

Effet d'un additif métallique sur la nitruration de TiSi_2 pulvérulent

Jérôme ROGER¹, Laurence MAILLE¹, Laurine NOUVIAN¹

¹ Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801, 33600 Pessac, France

Résumé :

Le procédé proposé par Peter Greil [1] consistant à combiner la pyrolyse d'une résine précéramique et l'expansion volumique induit lors de la réaction d'une charge pulvérulent avec un gaz est une voie pouvant générer la matrice céramique d'un composite fibreux. Ainsi, l'expansion volumique attendue de l'ordre de 60% générée lors de la nitruration d'une poudre de TiSi_2 en TiN et Si_3N_4 par réaction avec le diazote est une solution particulièrement intéressante (Fig. 1a) [2]. Cependant, il s'est avéré que la formation du Si_3N_4 est lente même à 1100°C , limite de stabilité des fibres de la préforme [3]. C'est pourquoi, l'amélioration de la nitruration d'une poudre TiSi_2 par addition de nickel a été examinée. La démarche consiste ici à améliorer la diffusion chimique et la conversion en nitrures par la formation d'une phase liquide, mise en évidence sur la Figure 2b, initiée par la présence de l'additif métallique. Les proportions de métal testées ont été comprises entre 2,5 et 25%mol., la balance étant TiSi_2 . Les traitements thermiques isothermes ont été effectués à 1100°C jusqu'à 40 heures sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une amélioration de la conversion est effectivement obtenue pour des compositions contenant 10,0; 12,5 et 15,0%mol. de nickel avec formation de Si_3N_4 (66%vol.), TiN (26%vol.) et $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ (8%vol.) [4]. Les analyses thermogravimétriques de ces trois compositions ont montré l'existence de trois étapes successives pendant la conversion [5] : pendant la première étape, les grains de TiSi_2 et de nickel réagissent pour former le composé de $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ avec une prise en masse très faible correspondant un processus contrôlé par la nucléation et la croissance des nitrures. Pendant la deuxième étape, la cinétique du processus de nucléation et la croissance des nitrures est fortement accrue par la présence de la phase liquide. Un ralentissement des cinétiques est mesuré pendant la troisième étape en raison d'une limitation de la conversion par diffusion de l'azote à travers la couche de nitrures formée.

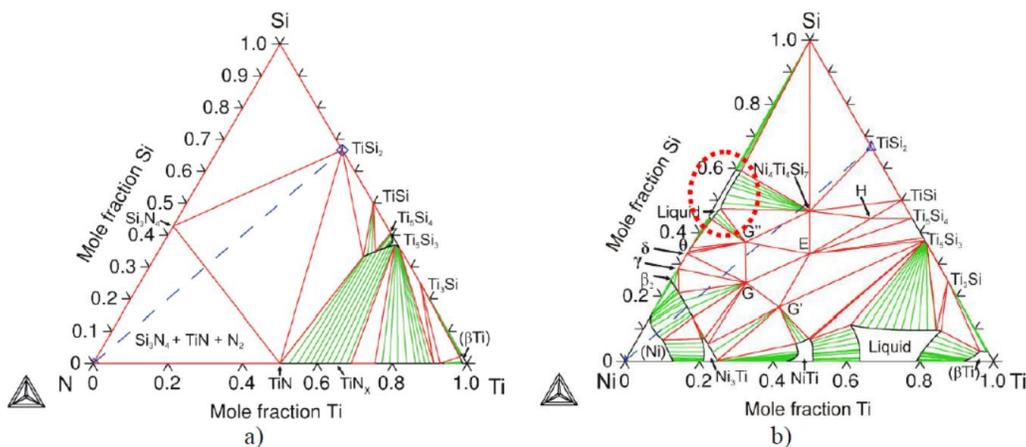


Figure 1: Diagrammes de phases calculés à 1100°C : a) N-Ti-Si [2] et b) Ni-Ti-Si [4].

- [1] P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 835
- [2] S. Sambasivan, W.T. Petuskey, J. Mater. Res. 9 (1994) 2362
- [3] J. Roger, L. Maillé, M.A. Dourges, J. Solid St. Chem., 212 (2014) 134
- [4] T. Tokunaga, K. Hashima, H. Ohtani, M. Hasebe, Mater. Trans. 45 (2004) 1507
- [5] J. Roger, L. Nouvian, Y. Le Petitcorps, L. Maillé, J. Alloys Compds., 724 (2017) 249

Étude expérimentale et modélisation thermodynamique d'oxydes mixtes à base de Cu-Fe

Juliano SCHORNE PINTO^{1,2}, Laurent CASSAYRE¹, Antoine BARNABÉ²

¹ Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

² CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

Résumé :

Les oxydes mixtes à base de Cu-Fe présentent un grand intérêt technologique dans l'industrie du cuivre, ainsi que dans le développement de composés catalytiques et de dispositifs conducteurs et transparents [1,2,3]. Les deux oxydes mixtes stables dans ce système sont la solution solide spinelle ($\text{Cu}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$) et la phase delafossite (CuFeO_2), généralement considérée comme un composé stœchiométrique et qui présente des propriétés électriques, magnétiques, optiques et optoélectriques remarquables.

Dans ce travail, une étude approfondie du système Cu-Fe-O a été menée par une approche couplant la caractérisation structurale et chimique (DRX in situ à haute température, MEB, microsonde de Castaing et μ -Raman) et la modélisation thermodynamique de type Calphad. Les deux modèles thermodynamiques décrits dans la littérature [4,5] ont été comparés aux données expérimentales obtenues sur toute la gamme de composition Cu/(Cu+Fe) et jusqu'à 1100°C. Plus spécifiquement, la stœchiométrie de la phase delafossite a été étudiée en utilisant le frittage au plasma (SPS) pour l'obtention d'un échantillon bicouche dense, suivi d'un traitement thermique au four pour stabiliser la phase delafossite dans un gradient de concentration cuivre / fer.

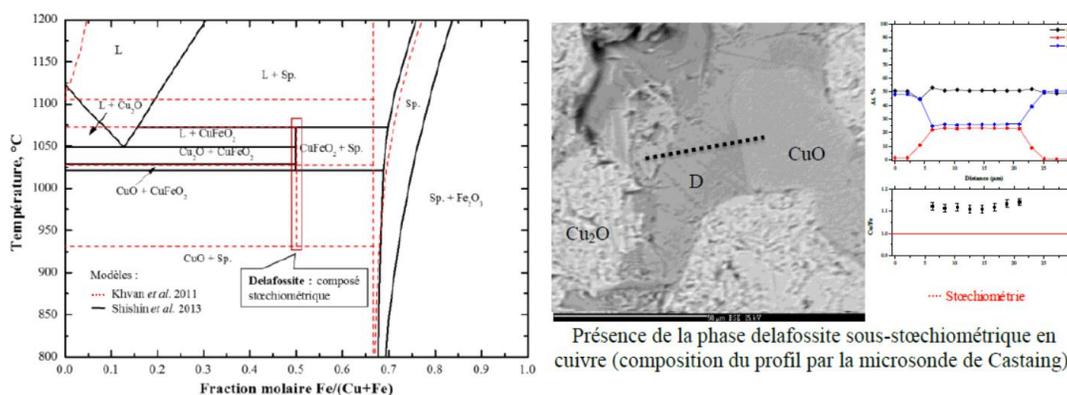


Diagramme de phase Cu-Fe-O sous air [4,5].

Contrairement à la grande majorité des données bibliographiques existantes, la microsonde de Castaing couplée à une analyse structurale locale (μ -Raman) a montré que la phase delafossite peut être stabilisée avec un degré substantiel de non-stœchiométrie cationique. L'exposé vise à présenter les nouvelles informations générées au cours de cette étude et les améliorations pouvant être apportées aux modèles thermodynamiques existants.

[1] Perrot P, Amout S, Vrestal J (2008) Copper – Iron – Oxygen. Si Günter Effenberg (Ed.), The Landolt-Börnstein Database, Springer-Verlag.

[2] Lalanne M, Barnabé A, Mathieu F, Tailhades P (2009) Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ Delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$. Inorganic Chemistry 44(13): 6065-6071.

[3] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H (1997) P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . Nature 389: 939-942.

[4] Khvan AV, Fabrichnaya O, Savinykh G, Adam R, Seifert HJ (2011) Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-O system. J. Phase Equilib. Diff. 32: 498-511

[5] Shishin D, Hidayat T, Jak E, Dechterov SA (2013) Critical assessment and thermodynamic modeling of Cu-Fe-O system. CALPHAD 41: 160-179.

Ségrégation à la solidification dans des alliages ternaires Ti-Al-W

Thomas VAUBOIS¹, Mikael PERRUT¹, Jean-Marc JOUBERT^{2,1}

¹Onera – The French Aerospace Lab, F-93222 Châtillon

²ICMPE (UMR 7182, CNRS, UPEC, F-94320 Thiais)

Résumé :

Les alliages intermétalliques sont une classe émergente de matériaux structuraux. Certains d'entre eux, comme les alliages à base de TiAl, ont des propriétés mécaniques spécifiques relativement intéressantes pour des applications aéronautiques. Du fait de leur très bonne résistance au fluage, les alliages TiAl ont récemment été introduits comme aubes de turbines basse pression dans de nouveaux moteurs aéronautiques tels que le CFM-LEAP, en substitution de superalliages base nickel, pour des applications allant jusqu'à 700°C. Toutefois, dans la mesure où le développement de nouveaux moteurs implique une élévation des températures de fonctionnement, il devient nécessaire d'identifier un moyen permettant d'élever la résistance en température de ces alliages.

L'une des manières d'atteindre cet objectif est d'inclure des éléments réfractaires, tels que le niobium ou le tungstène, dans la composition des alliages γ . D'un point de vue expérimental, l'impact des ajouts de tungstène sur les propriétés des alliages γ a déjà été partiellement étudié et montre notamment un rôle très bénéfique sur la tenue en fluage des alliages TiAl. Cependant, le manque de données thermodynamiques limite fortement l'optimisation de tels alliages. Contrairement au système binaire Ti-Al et à certains systèmes ternaires tels que Ti-Al-Nb [1], le système ternaire Ti-Al-W reste assez méconnu. En effet, peu de données ont été publiées sur ce système [2] et la description de ce diagramme de phase par le biais de la méthode CALPHAD [3] n'est actuellement pas satisfaisante.

L'objectif de nos travaux vise à proposer une nouvelle description de ce système ternaire basée sur des nouveaux résultats expérimentaux. Nous insisterons en particulier sur le comportement de forte ségrégation du tungstène lors de la solidification d'alliages ternaires dans certaines gammes de composition (Figure 1).

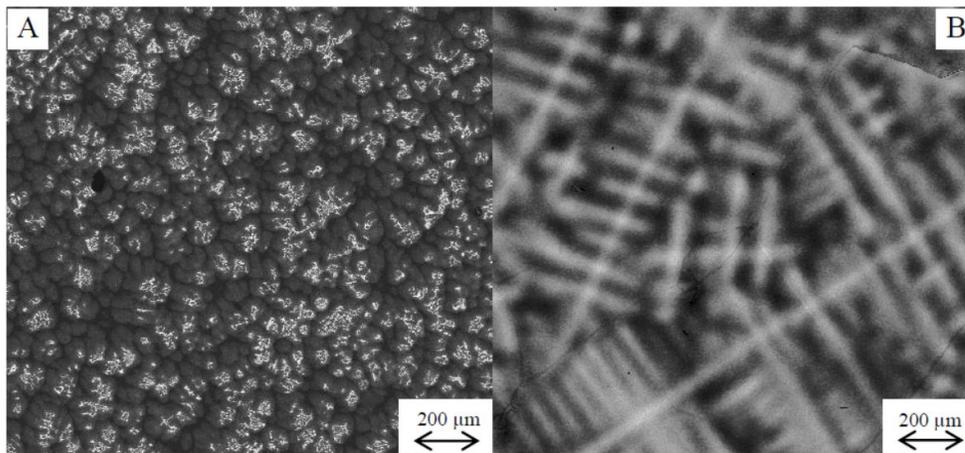


Figure 1. Observations MEB d'un alliage $Ti_{45}-Al_{45}-W_5$ (A) brut de coulée et d'un alliage $Ti_{69}-Al_{25}-W_6$ brut de coulée (B)

Références

[1] Witusiewicz et al., Journal of Alloys and Compounds, 2009, 133-161.

[2] Kainuma et al., Intermetallics, vol. 8 (2000), pp. 855–867.

[3] COST 507: Thermochemical database for light metal alloys (Volume 2), 199.

INFORMATIONS PRATIQUES - JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2018

Lieu de la manifestation : Institut du Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) - <http://www.icsm.fr/>

Navette : Jeudi 11 et vendredi 12 janvier 2018

Bus CEA Avignon centre – Parking esplanade Saint Bénézet

Jeudi – Départ navette 7h45

Vendredi – Départ navette 8h



Repas restaurant Avignon centre jeudi 11 janvier à 20h : Le Cloître Saint Louis

20 rue du Portail Boquier - 84000 Avignon
Lat : 43.944330 / Long : 4.805047
Tel. : +33 (0)4 90 27 55 55

<http://www.cloitre-saint-louis.com/fr/la-table-du-saint-louis/>



LISTE DES PARTICIPANTS - JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2018

NOM	Prénom	Etablissement d'appartenance	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
ANDRÉ	Rémi	SETARAM INSTRUMENTATION	7 rue de l'Oratoire 69300 Caluire	andre@setaram.com
ANDRIEUX	Jérôme	LMI/Université Claude Bernard Lyon 1	43 bd du 11 Nov 1918 69622 Villeurbanne	jerome.andrieux@univ-lyon1.fr
ANGELI	Frédéric	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LCLT Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	frederic.angeli@cea.fr
ANTION	Caroline	SYMME/Université Savoie Mont Blanc	Maison de la Mécatronique 7 chemin de Bellevue 74944 Annecy Le Vieux cedex	caroline.antion@univ-smb.fr
ANTONI-ZDIOBEK	Annie	SIMAP/Grenoble INP	1130 Rue de la Piscine - BP75 38402 St. Martin d'Hères Cédex	aantoni@simap.grenoble-inp.fr
BENIGNI	Pierre	IM2NP/CNRS	CNRS DR12 31, Chemin Joseph Aiguier 13009 MARSEILLE	p.benigni@univ-amu.fr
BERCHE	Alexandre	ICGM/Université Montpellier	Place E. Bataillon CC1504 34095 Montpellier Cedex 5	alexandre.berche@gmail.com
BLISSON	Thierry	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	thierry.blisson@cea.fr
BISEL	Isabelle	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVTdir Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols sur Cèze	isabelle.bisel@cea.fr
BUROV	Ekaterina	SVI/UMR 125, Laboratoire Mixte Saint-Gobain-CNRS	Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien Lefranc, 93303 Aubervilliers	ekaterina.burov@saint-gobain.com
CASSAYRE	Laurent	LGC/ENSIACET/CNRS Toulouse	LGC-ENSIACET 4 allée Emile Monso 31030 Toulouse cedex 4	laurent.cassayre@ensiacet.fr
CHATAIN	Sylvie	CEA Saclay	DEN/DANS/DPC/SCCME/LM2T 91191 Gif-sur-Yvette	sylvie.chatain@cea.fr
CHATILLON	Christian	SIMAP/Grenoble INP	1130 Rue de la Piscine - BP75 38402 St. Martin d'Hères Cédex	christian.chatillon@simap.grenoble-inp.fr
CRIVELLO	Jean-Claude	ICMPE/CNRS	ICMPE-CMTR, CNRS UMR 7182 2-8, rue H. Dunant, 94320 THIAIS	crivello@icmpe.cnrs.fr
DEFFRENNES	Guillaume	LMI/Université Claude Bernard Lyon 1	Bât Chevreur 6 rue Victor Grignard 69622 VILLEURBANNE Cedex	guillaume.deffrennes@univ-lyon1.fr
DEFOORT	Françoise	CEA Grenoble	DRT/LITEN/DTBH/STHB/LTCB 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble	francoise.defoort@cea.fr
DEZELLUS	Olivier	LMI/Université Claude Bernard Lyon 1	43 bd du 11 Nov 1918 69622 Villeurbanne	olivier.dezellus@univ-lyon1.fr
DROUET	Christophe	CIRIMAT/ENSIACET/CNRS	CIRIMAT-ENSIACET/CNRS 5085 4 allée Emile Monso 31030 Toulouse cedex 4	christophe.drouet@ensiacet.fr
DUAN	Zhiya	LGC/ENSIACET/CNRS	LGC-ENSIACET 4 allée Emile Monso 31030 Toulouse cedex 4	zhiya.duan@ensiacet.fr
FADOUL	Karina	SETARAM INSTRUMENTATION	7 rue de l'Oratoire 69300 CALUIRE	fadoul@setaram.com
FEREY	Frédérique	LAFARGE-HOLCIM	95 rue du Montmurier BP15 38291 Saint-Quentin Fallavier cedex	frederique.ferey@lafargeholcim.com
FRUGIER	Pierre	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LCLT Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	pierre.frugier@cea.fr
GAJAVALLI	Kasi	IM2NP/CNRS	CNRS DR12 31, Chemin Joseph Aiguier 13009 MARSEILLE	kasi.gajavalli@irs.fr
GALY	Nicolas	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	nicolas.galy@cea.fr

LISTE DES PARTICIPANTS - JOURNÉES ANNUELLES DU GDR THERMATHT 2018

NOM	Prénom	Etablissement d'appartenance	Adresse postale de l'organisme	Adresse mail
GARDIOLA	Bruno	LMI/Université Claude Bernard Lyon 1	43 bd du 11 Nov 1918 69622 Villeurbanne	Bruno.gardiola@univ-lyon1.fr
GIBOIRE	Isabelle	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	isabelle.giboire@cea.fr
GOSSÉ	Stéphane	CEA Saclay	DEN/DANS/DPC/SCCME/LM2T 91191 Gif-sur-Yvette	stephane.gosse@cea.fr
HUGON	isabelle	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	isabelle.hugon@cea.fr
JOUBERT	Jean-Marc	ICMPE/CNRS	ICMPE-CMTR, CNRS UMR 7182 2-8, rue H. Dunant, 94320 THIAIS	joubert@icmpe.cnrs.fr
JOURNEAU	Christophe	CEA Cadarache	DEN/CAD/DTN/SMTA/LEAG 13115 Saint-Paul-lez-Durance	christophe.journeau@cea.fr
JUND	Philippe	ICGM/Université Montpellier	Place E. Bataillon CC1504 34095 Montpellier Cedex 5	philippe.jund@umontpellier.fr
LAPLACE	Annabelle	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	annabelle.laplace@cea.fr
LAURIN	Cloé	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	cloe.laurin@cea.fr
LEDOUX	Alain	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDPV Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	alain.ledoux@cea.fr
LEMONT	Florent	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LPTI Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	florent.lemont@cea.fr
LOMELLO	Marc	SYMME/Université Savoie Mont Blanc - USMB	Maison de la mécatronique 7, chemin de Bellevue 74940 Annecy-Le-Vieux	marc.lomello@univ-smb.fr
MIKAELIAN	Georges	IM2NP/CNRS	CNRS DR12 31, Chemin Joseph Aiguier 13009 MARSEILLE	georges.mikaelian@univ-amu.fr
NUTA	Ioana	SIMAP/Grenoble INP	1130 Rue de la Piscine - BP75 38402 St. Martin d'Hères Cédex	ioana.nuta@simap.grenoble-inp.fr
PERRET	Damien	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	damien.perret@cea.fr
PELLERIN	Nadia	CEMHTI-CNRS UPR3079	CNRS UPR3079, Site Haute Température, 1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans cedex 2	nadia.pellerin@univ-orleans.fr
PERRUT	Michael	ONERA - DMAS	Onera DMAS - The French Aerospace Lab, F- 92322 Châtillon	michael.perrut@onera.fr
PEUGET	Sylvain	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LMPA Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	sylvain.peuget@cea.fr
PINET	Olivier	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	olivier.pinet@cea.fr
PISCH	Alexander	SIMAP/Grenoble INP	1130 Rue de la Piscine - BP75 38402 St. Martin d'Hères Cédex	alexander.pisch@simap.grenoble-inp.fr
QUINTAS	Arnaud	AREVA NC	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LPTI Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	arnaud.quintas@areva.com
REGNIER	Elise	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDMC Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	elise.regnier@cea.fr
ROGER	Jérôme	LCTS/Université de Bordeaux	UMR5801, 3 allée de La Boétie 33600 PESSAC	jerome.roger@lcts.u-bordeaux.fr
SCHORNE PINTO	Juliano	OVM/CIRIMAT Toulouse	CIRIMAT 118 route de Narbonne 31062 Toulouse cedex 09	jschornpinto@gmail.com
SCHULLER	Sophie	CEA Marcoule	DEN/MAR/DE2D/SEVT/LDPV Bât. 208, BP 17171 30207 Bagnols-sur-Cèze	sophie.schuller@cea.fr
VAUBOIS	Thomas	ONERA - DMAS	Onera DMAS - The French Aerospace Lab, F- 92322 Châtillon	thomas.vaubois@onera.fr