



Atelier thermodynamique des verres 2019 **11 octobre 2019 – CEA Marcoule**

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

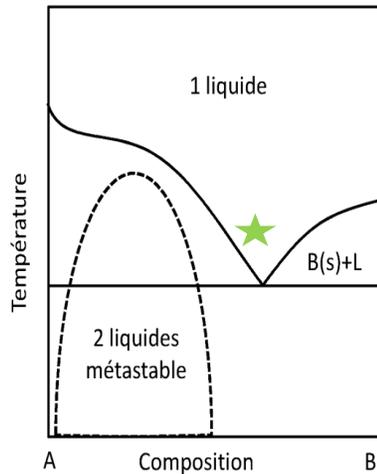
**Description de l'approche entreprise pour décrire la
thermodynamique et la cinétique de transformation de
phase des verres**

Sophie Schuller (CEA Marcoule), Pierre Benigni, Jacques Rogez (IM2NP Université Aix-Marseille)

11 octobre 2019

1- Diagrammes de phases stables

Les diagrammes de phase stables donnent des indications sur la stabilité du liquide

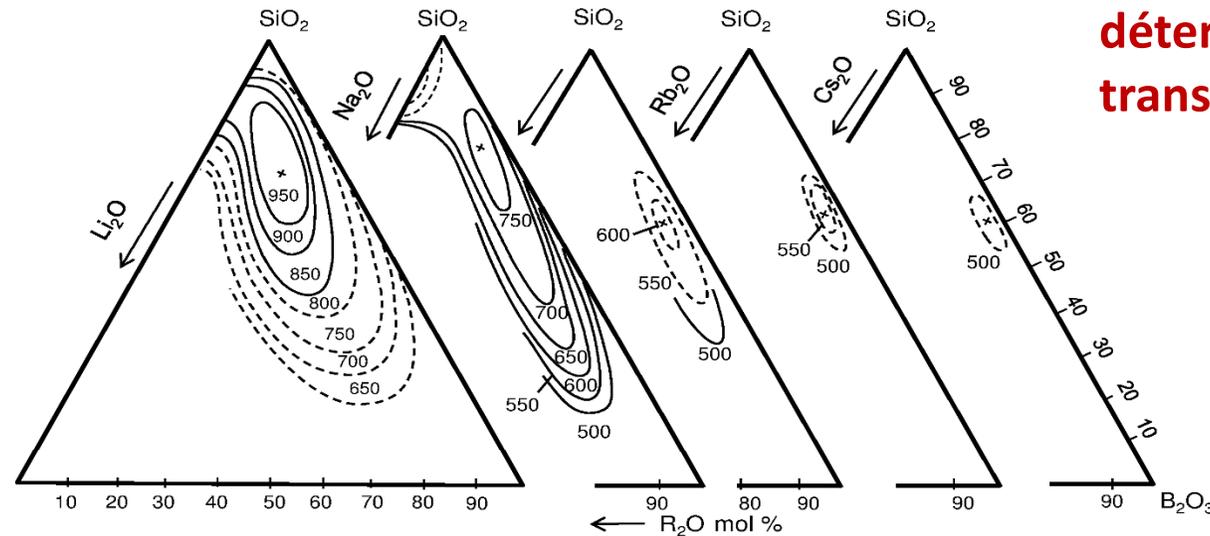


- ✓ Proximité des eutectiques profonds
- ✓ Forme des courbes de liquidus

Diagrammes issus d'optimisation par la méthode CALPHAD très nombreux

2- Diagrammes de phases issus de données expérimentales

Lacune de miscibilité dans les verres borosilicates d'alcalins



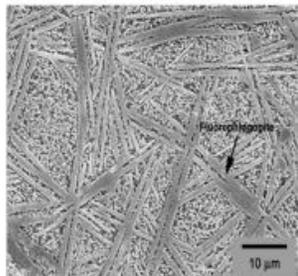
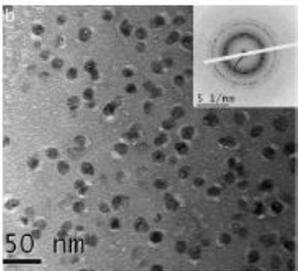
D'après Porai-Koshits, E.A., *Phase separation in glass*, ed. E.A.P.-K. O.V Mazurin. 1984, Amsterdam, New York ; North-Holland

Nombreuses données acquises entre 1970 et 1990 pour les verres d'oxydes (développement des verres VYCOR et PYREX)

3- Outils de calcul

- Diagramme de phases incluant la phase vitreuse ?
- Outils permettant de déterminer la cinétique de transformation de phases ?

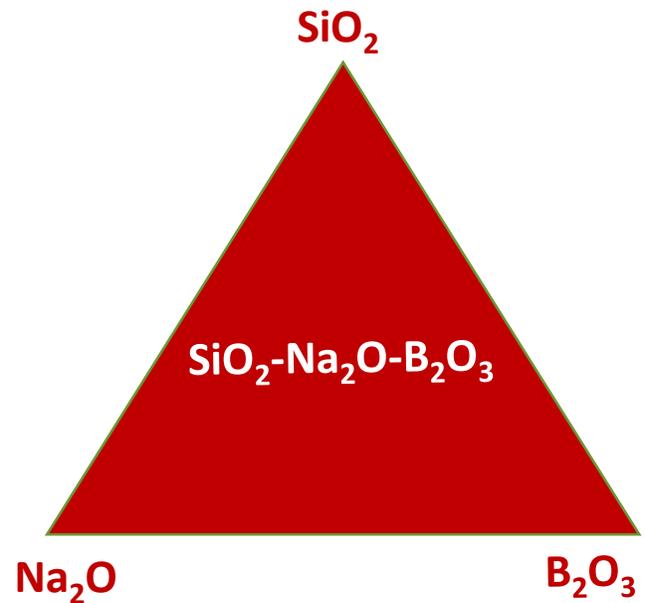
- ✓ Obtenir un modèle qui permettrait de prédire les domaines vitrifiables et la nature des phases formées (processus de cristallisation et/ou de séparation de phases) au refroidissement
- ✓ Orienter les compositions de verre en fonction des propriétés physico-chimiques recherchées
- ✓ Aboutir à une approche moins empirique pour formuler un verre



Photos extraites présentation M. Allix

Exposé atelier 2016 - M. Allix

Choix du système : Verres d'oxydes

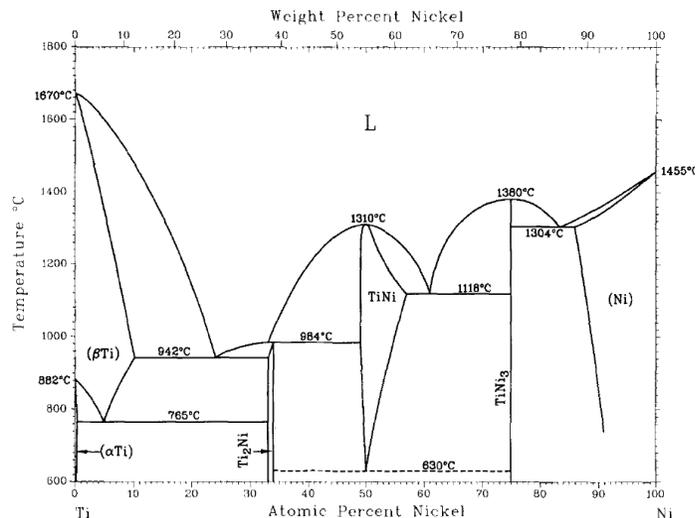


Méthodologie applicable à d'autres systèmes
(Al_2O_3 , Li_2O , K_2O , CaO ,...)

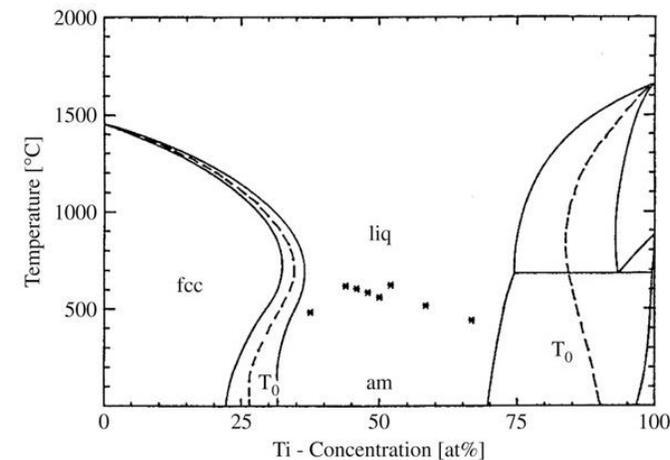
Déterminer les diagrammes de phases métastables et les chemins de solidification au refroidissement des liquides vitrifiables (verres d'oxydes)

Les problèmes à résoudre :

1. Comment décrire l'évolution des grandeurs thermodynamiques proche de la transition vitreuse ?
2. Méthode d'optimisation de diagrammes de phases – Comment extrapoler les données du liquide (phase à l'équilibre) au liquide surfondu (métastable) et au verre (hors équilibre) ?
3. Quelles cinétiques de transformations de phases prendre en compte (nucléation, croissance) ?



K.J. Lee 1991



M. Palumbo 2008

Diagramme de phases stables (système Ti-Ni)

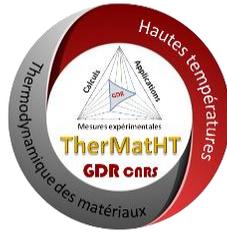
Diagramme de phases métastables incluant un liquide amorphe (système Ti-Ni)

Groupe verre mis en place (Jacques Rogez) lors de la création du GDR TherMatHT en 2013

<https://www.thermatht.fr/groupe-thermodynamique-des-verres/>

Mise en commun des connaissances et des réflexions avec les communautés Thermodynamique, verre, cinétique :

- ✓ GDR TherMatHT
- ✓ GDR Verres
- ✓ USTV
- ✓ GDR SAM



1^{er} Atelier
11 octobre 2016
Université Aix Marseille

2^{ème} Atelier
09 octobre 2017
IPGP Paris

3^{ème} Atelier
11 octobre 2018
Université Lyon I

4^{ème} Atelier
11 octobre 2019
CEA Marcoule



2013

2016

2017

2018

2019

1^{er} Ecole d'été

GDR TherMatHT

Septembre 2015 – Ile d'Oléron

2^{ème} Ecole d'été

GDR TherMatHT

Septembre 2017 - Fréjus

3^{ème} Ecole d'été

GDR TherMatHT

Octobre 2020 - Porquerolles

Conditions ($T, P, \text{composition}$)

Modèles thermodynamique
Verre

Modèle Conradt

Modèles des solutions associées

Modèles (TPI)

Modèle Communauté
CALPHAD

Modèle à deux états - Two state
model

Outils de calcul
CALPHAD

OpenCalphad

Thermo-Calc

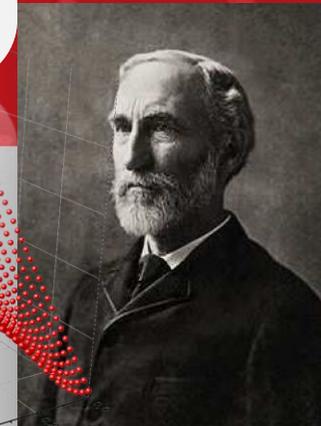
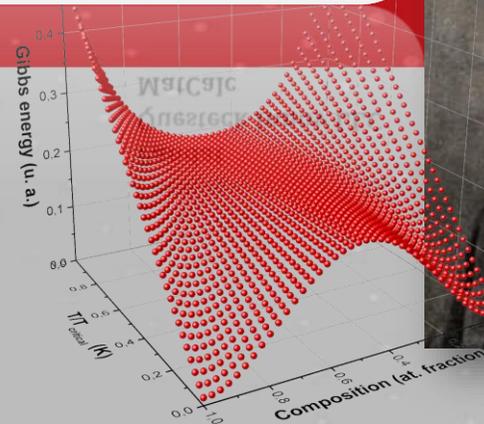
Facstage

Pandat

Questeck Innov LLC

MatCalc

Thermodynamique des verres



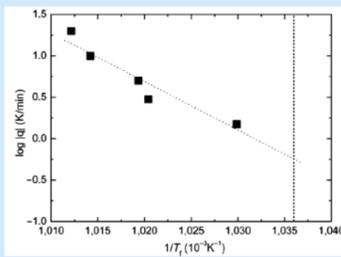
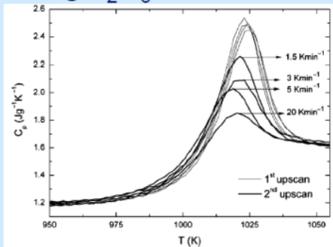
Evolution des propriétés thermodynamiques proche de la transition vitreuse (Cp)

Modèle phénoménologique de la transition vitreuse suivant l'approche de Möller, Gutzow et Schmelzer (2006)

- ✓ Description des évolutions de la partie configurationnelle des grandeurs thermodynamiques dans l'intervalle de transition vitreuse en prenant en compte une cinétique de relaxation
- ✓ Prise en compte d'un paramètre d'ordre structural (ξ) pour décrire la configuration du liquide qu'il soit en équilibre stable à $T > T_m$ ou en équilibre métastable voire hors équilibre à $T < T_m$
- ✓ Influence de la vitesse de trempe et de la pression sur la transition vitreuse

Evolution of Tg with densification

CaMgSi₂O₆ densified at 500MPa at 1040K for 10 min



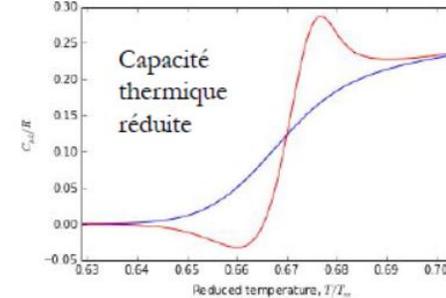
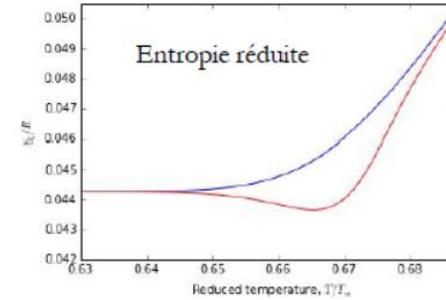
Wondraczek et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5] 1556–1561 (2007)

$$T_{i0} = T_{iA} \left[1 + \frac{V(p_0 - p)(\alpha_{Vl} - \alpha_{Vg})}{C_{pl} - C_{pg}} \right]$$

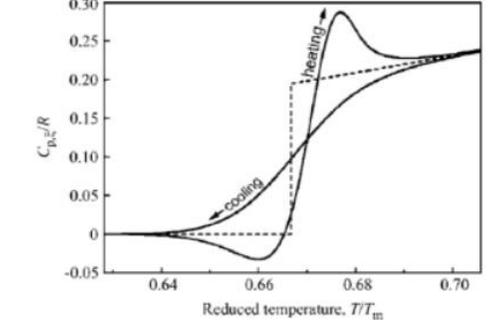
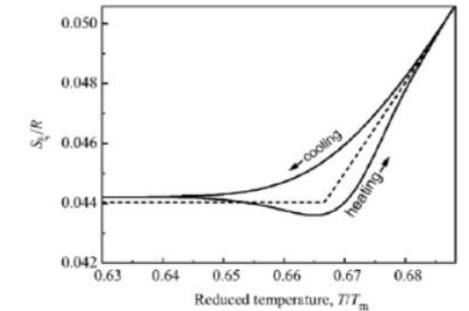
Continuity between Tf and Pf

Exposé atelier 2018 – D. de Ligny

- Modèle programmé en Python



- Moller et al. (2006)



Exposé atelier 2019 - P. Benigni

Comparaison de deux approches de thermodynamique irréversible pour décrire la transition vitreuse

Modèle développé par Agren et al. - Golczewski (+ terme d'excès)

Principales hypothèses

- ✓ Le liquide et le verre sont une phase unique. Cette phase est une solution idéale composée de 2 types d'entités (atomes, molécules...)
- ✓ Entités « liquid-like », qui ont des degrés de liberté en translation
- ✓ Entités « solid-like », qui n'en ont pas
- ✓ Les fractions de « solid-like » et de « liquid-like » varient avec T
- ✓ Quand $T \searrow$, les entités liquid-like perdent progressivement leurs degrés de liberté en translation et deviennent solid-like

Si ξ = fraction d'atomes « liquid-like », l'enthalpie libre molaire du liquide/verre s'écrit

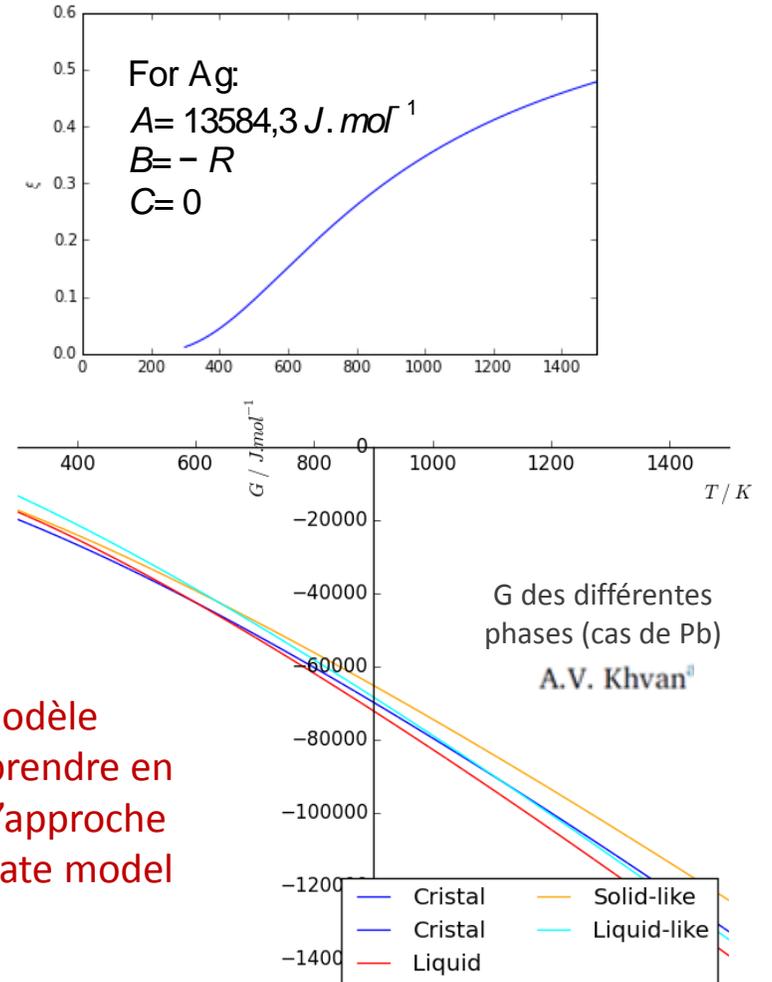
$$G_m^L = (1 - \xi) G_m^{sol} + \xi G_m^{liq} + RT(\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln(1 - \xi))$$

$$G_m^{liq} - G_m^{sol} = \Delta G_d = A + BT + CT \ln T + \dots$$

$$G_m^L = G_m^{sol} + \xi \Delta G_d + RT(\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln(1 - \xi))$$

$$\frac{\partial G_m^L}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow \xi = \frac{\exp(-\Delta G_d / RT)}{1 + \exp(-\Delta G_d / RT)}$$

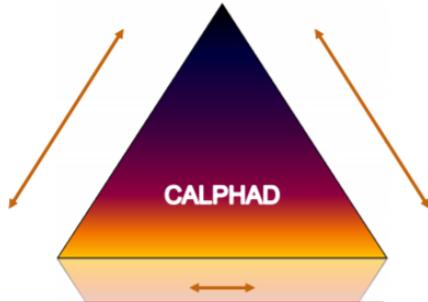
A chaque T, la fraction de « liquid-like » peut être déterminée par minimisation de l'énergie libre



Exposé 2019 P. Benigni - Modèle thermodynamique utilisé pour prendre en compte la phase vitreuse dans l'approche CALPHAD : Explication du two state model

$$\Delta G_{dif} = G_m^{liq} - G_m^{sol} = 7000 - 4.518T - T \ln T$$

Optimisation des diagrammes de phases

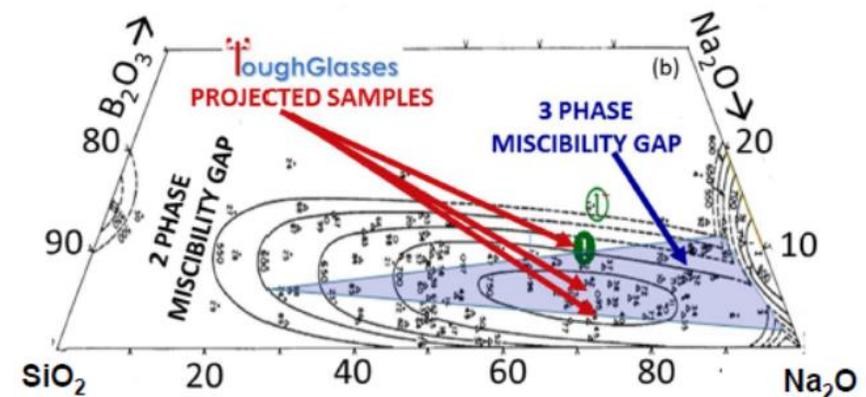
1^{ère} Etape : Revue critique des données de la littératureSystèmes Binaires
Systèmes TernairesCALPHAD NE PERMET PAS
DE PREDIRE L'EXISTENCE
DE PHASES INCONNUES2^{ème} Etape: Acquisition de données expérimentalesTransitions de phase par traitements thermiques, ATD
 ΔH_f , $C_p(T)$, $H(T)-H(298K)$ par Calorimétrie DSC
Activités chimiques par SMHT (Knudsen Cell), EMF
 $\Delta H (@ 0 K)$ par calculs ab initio3^{ème} Etape : ModélisationDéfinition des modèles
Sélection des données
Procédure d'optimisation1^{ère} Modélisation : Les systèmes binaires
2^{ème} Modélisation: Les systèmes ternaires
➔ Extrapolation des systèmes d'ordres supérieurs

Applications: Diagrammes de phases & Calculs thermodynamiques

$$G_m^\alpha = x_A {}^\circ G_A + x_B {}^\circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

 x_A et x_B sont les fractions molaires des espèces A et B, $x_A {}^\circ G_A + x_B {}^\circ G_B$ = Fonction d'enthalpie libre représentative du mélange mécanique entre les différents constituants d'une phase $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ = Contribution de mélange idéal qui correspond à l'entropie de configuration $x_A x_B L_{AB}$ = Terme d'excès, polynôme de Redlich-Kister ajusté dans le cadre de la méthode CalphadDépendance en composition du ${}^{xs}G_{mix}^\alpha$ ➔ Polynôme de Redlich-Kister

$$L_{AB} = \sum_{v=0}^{\infty} (x_A - x_B)^v v L_{AB} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} (x_A - x_B) + {}^2L_{AB} (x_A - x_B)^2 + \dots$$

Implémentation du modèle
« Two state » - Application à un système
binaire/ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Réalisation de
l'implémentation du « two
state model » dans
ThermoCalc, OpenCalphad ?



Calphad databases,
heat capacities and the
liquid 2-state model
Exposé atelier 2018
B. Sundman

Exposé atelier 2019

B. Sundman : Progress modeling
thermodynamics of pure elements

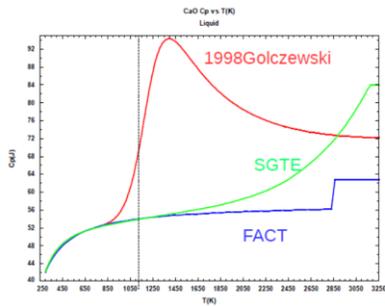


Fact

State of the art of the extrapolation of simple
oxides in the CALPHAD framework

Exposé Atelier 2017 - A. Pisch

CaO - liquid



FACT :
solid cp until melting point

SGTE :
broad transition from T_{fus} to
low T

1998Golczewski :
Glass temperature included

	S298K	Cp(298K)
Exp	43.8	42.23
SGTE	59.0	42.04
FACT	65.7	42.02

A.Pisch - Workshop Thermodynamique des Verres - 09/10/2017

Base de données thermodynamique - Verre

Base de données thermodynamique SGTE

Données acquises expérimentalement (Cp, H, tension de surface)

Données acquises par calcul (DFT, DM, Rigidité)

Données acquises par modélisation statistiques (Sci Glass, autres)

Mesures des propriétés thermodynamiques (Cp, H)

Exposés écoles thématiques

GDR TherMatHT 2015/2017 - P. Benigni

Modèle Cp - Exposé atelier 2017 - D. Neuville

Modèle Maier Kelley : $C_p = a + bT + c/T^2$

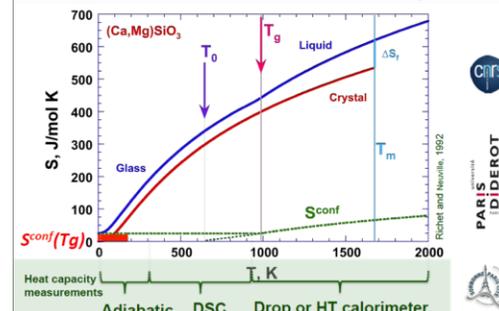
Modèle Hass et Fisher : $C_p = a + bT + c/T^2 + d/T^{1/2} + eT^2$

Mesures indirectes (Cp, S) → Mesures de viscosité
(Adam et Gibbs)

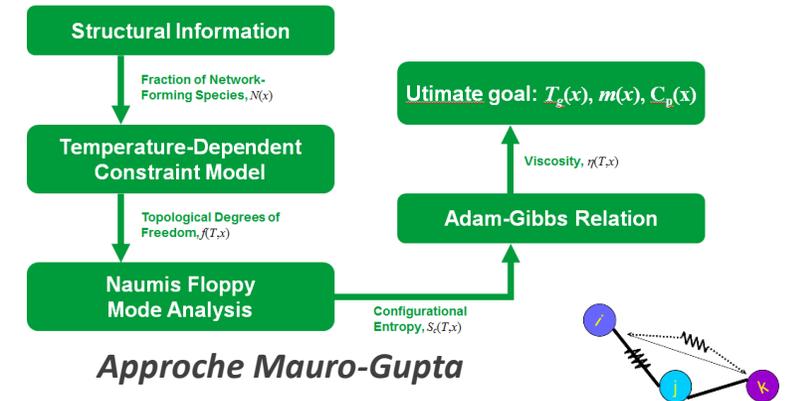
Exposé atelier 2016 - D. Neuville

$$\eta(T) = A_e \cdot \exp[B_e/TS^{\text{conf}}(T)]$$

$$S^{\text{conf}}(T_g) = \int_0^{T_m} \frac{C_p^{\text{Crystal}}}{T} \cdot dT + \Delta S_f + \int_{T_m}^{T_g} \frac{C_p^{\text{Liquid}}}{T} \cdot dT + \int_{T_g}^0 \frac{C_p^{\text{Glass}}}{T} \cdot dT$$



Modélisation des propriétés thermodynamiques
par une approche topologique
Exposé atelier 2016 - M. Micoulaut



Approche Mauro-Gupta

Exposés atelier 2019

A. Pisch - Propriétés thermodynamiques des oxydes
d'alcalins et alcalino-terreux par DFT et calculs de
phonons

P. Fossati - Calcul atomistique des propriétés
thermodynamiques de verres d'oxydes

D. Perret - Propriétés des verres (Tg, viscosité)
silicatés issues des bases de données et de la
modélisation statistique

Partie Thermodynamique des verres**Modèles thermodynamique**

10h30 Modèle thermodynamique utilisé pour prendre en compte la phase vitreuse dans l'approche CALPHAD : Explication du two state model **Pierre Benigni**
(IM2NP, Université Aix-Marseille)

11h00 Progress modeling thermodynamics of pure elements **Bo Sundman**
(KTH Royal Institute Technology Stockholm)

Les propriétés thermodynamiques des verres (modèles atomistique et statistiques)

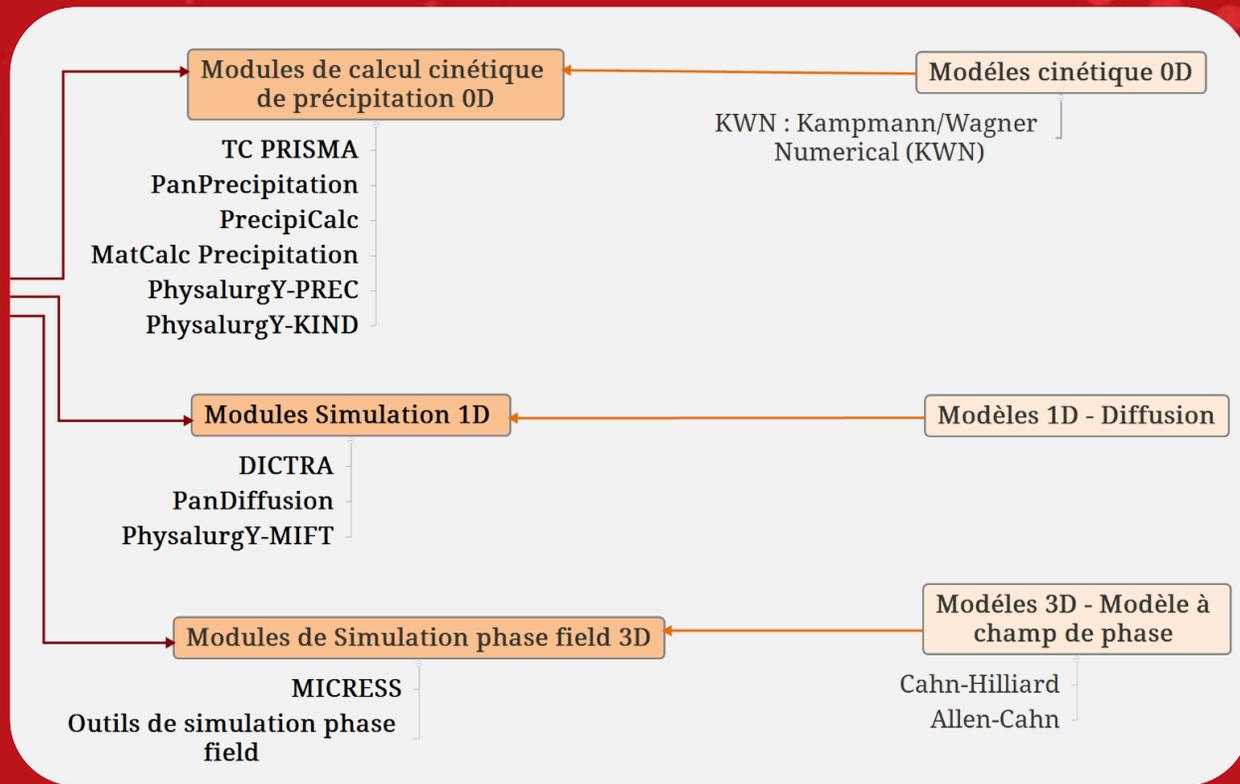
11h30 Propriétés thermodynamiques des oxydes d'alcalins et alcalino-terreux par DFT et calculs de phonons **Alexander Pisch**
(SIMAP INP Grenoble)

12h00 Calcul atomistique des propriétés thermodynamiques de verres d'oxydes **Paul Fossati**
(CEA Saclay)

13h30 Propriétés des verres (T_g , viscosité) silicatés issues des bases de données et de la modélisation statistique **Damien Perret**
(CEA Marcoule)

Influence de la vitesse de refroidissement des verres sur les propriétés thermodynamiques

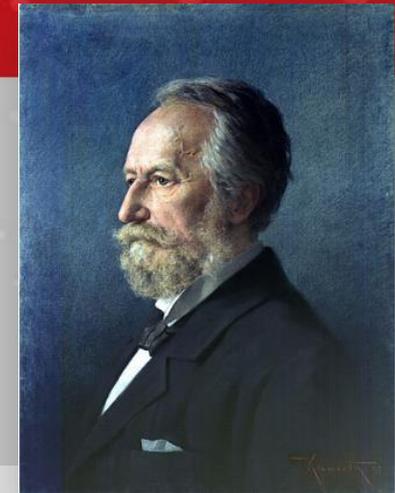
14h00 Comparaison de deux approches de thermodynamique irréversible pour décrire la transition vitreuse **Pierre Benigni**
(IM2NP, Université Aix Marseille)



→ Modèle classe 1 : Modèles intégraux $p=f(t)$: modèle 0D sans vision spatiale (Exposés Jacques Rogez, Mathieu Allix, Sophie Schuller 2016, Sophie Schuller 2018)

→ Modèle classe 2 : Modèles intermédiaires $p=f(t,\lambda)$ spatialisation : modèle 1D prenant en compte la diffusion (Exposé Gildas Guillemot 2018)

→ Modèle classe 3 : Modèles résolus $p=f(t,x)$: modèle 3D prenant en compte la microstructure des phases formées (Exposés Mathis Plapp, Franck Pigeonneau 2018)

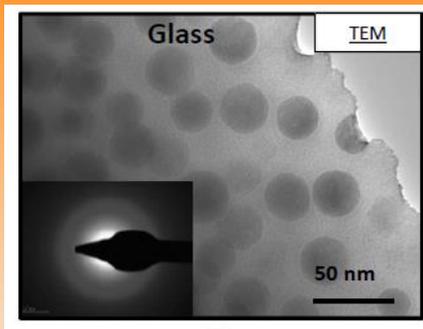
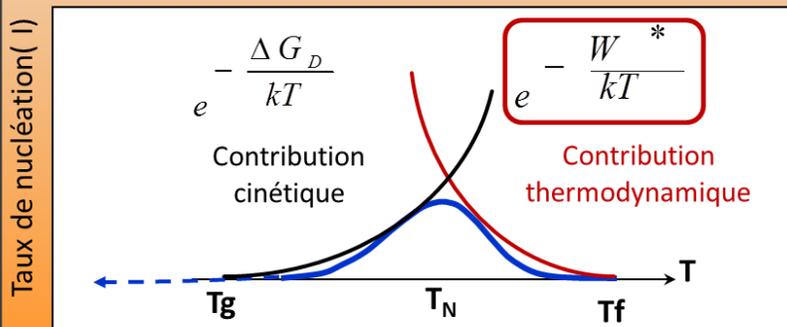


Cinétique de transformation de phase

Les modèles de transformations de phases utilisés dans le cas des verres

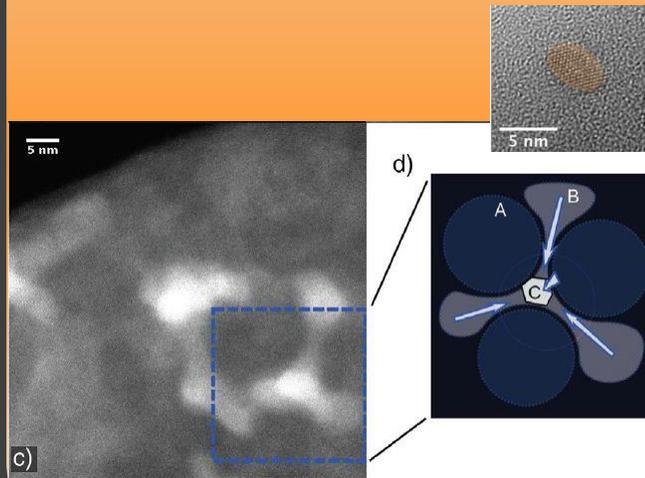
Théorie CNT

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_D + W^*}{kT}\right)$$



Les théories plus récentes

- Dynamique d'amas
- Modèles de germes non classique
- Système désordonné non-homogène
- Approche généralisée de Gibbs (GNT)
- Modèle à deux-étapes

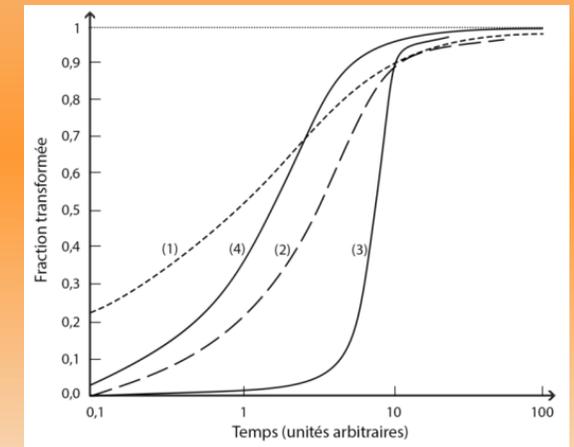


Modèle complexe

Approche empirique

Loi cinétique de Kolgomorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

$$\frac{V_\beta}{V} = 1 - \exp(-kt^n)$$



Modèle simple

Modules de calcul cinétique spécifiques dans les logiciels existants

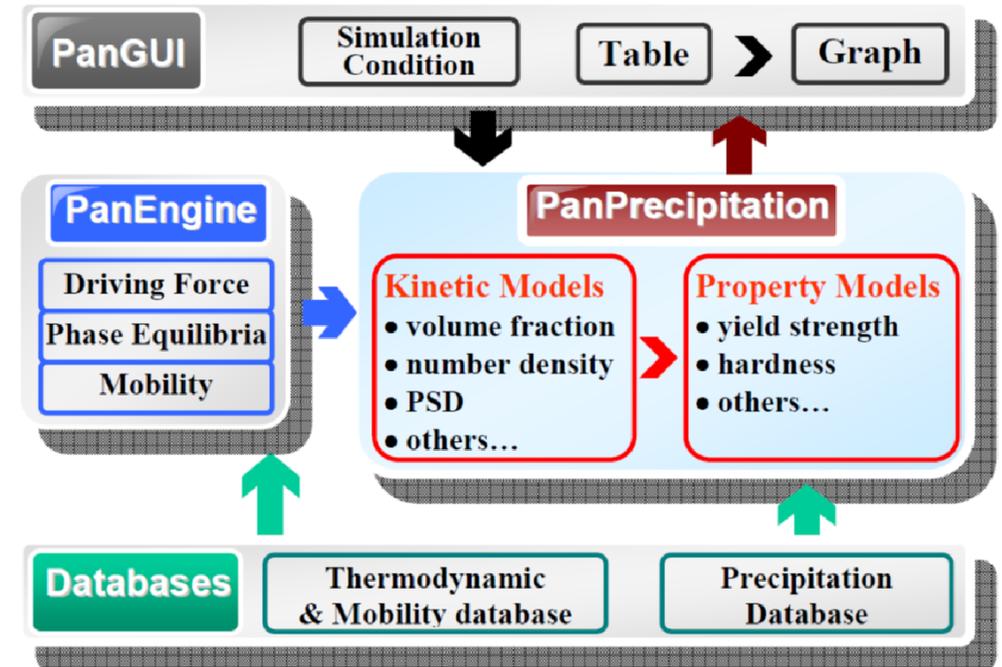
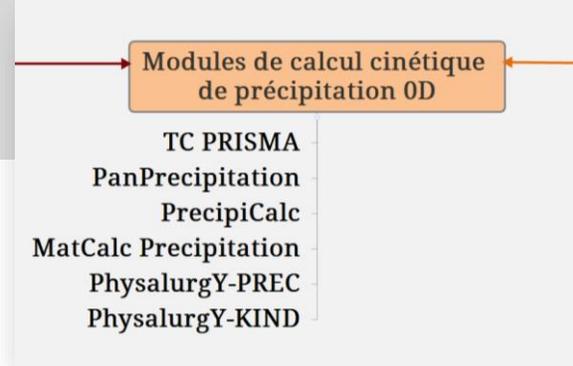
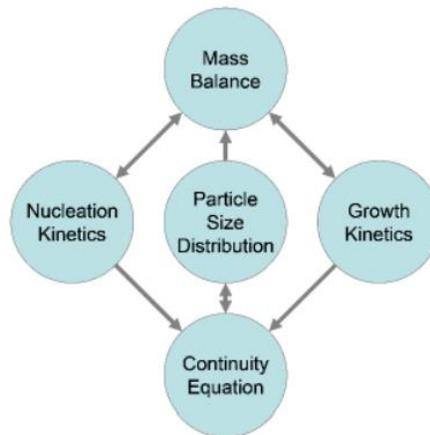
Il existe des modules spécifiques dans les logiciels Pandat, ThermoCalc, MatCalc permettant de simuler la cinétique de précipitation en température

- ✓ PanPrecipitation (Pandat)
- ✓ TC-PRISMA (Thermo-Calc Software & Questek Innovations LLC)
- ✓ PrecipiCalc (Questek Innovations LLC)
- ✓ MatCalc Precipitation (MatCalc)
- ✓ PhysalurgY - PREC
- ✓ PhysalurgY - KIND

Deux modèles cinétiques intégrés :

- ✓ **KWN : Kampmann/Wagner Numerical (1981)**
- ✓ **Fast-Acting model**

Basés sur la théorie classique de la nucléation et le grossissement Ostwald



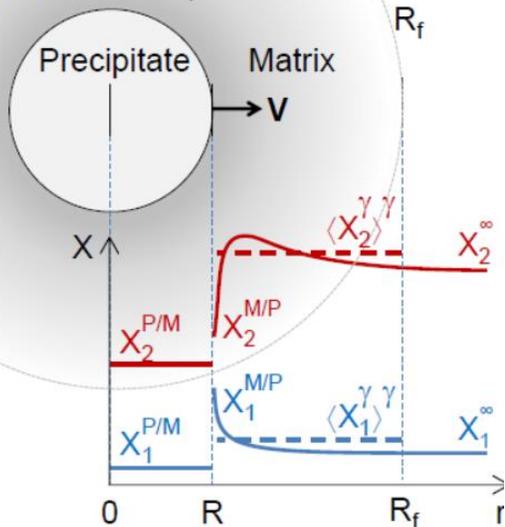
→ Modules utilisés en particulier pour prédire les fractions volumiques et les distributions de taille des précipités des alliages métalliques ainsi que leurs propriétés physiques.

Modèle classe 2 : Modèles intermédiaires $p=f(t,\lambda)$ spatialisation : modèle 1D prenant en compte la diffusion

Modèle développé pour simuler l'évolution de la vitesse de l'interface et des compositions des phases (de forme sphérique) lors d'un processus de croissance – Application au cas des alliages métalliques

GROWTH OF A SPHERICAL PARTICLE IN A MULTICOMPONENT ALLOY

- *Finite matrix phase M (limited by R_f)*
- *Spherical precipitate P with curvature*
- Isothermal system T
- N solute species
- Constant diffusion in M
- Homogeneous precipitate $\langle X_i^P \rangle^P = X_i^{P/M}$
- Constant and equal densities



SINGLE γ' PRECIPITATE IN A γ MATRIX - Ni-AL-CR ALLOY

Physical parameters

Thermodynamics database	NI20	Thermo-Calc
Alloy composition $X_{Al,0}$	7.56 at%	used as X_{Al}^∞
$X_{Cr,0}$	8.56 at%	used as X_{Cr}^∞
Fixed temperature T_0	600 °C	
Initial radius R_0	0 / 0.8 nm	"semi-infinite" finite domain
Droplet radius R_f	100 / 10.6 nm	"semi-infinite" finite domain
Interfacial energy $\sigma^{\gamma/\gamma'}$	$27 \cdot 10^{-3}$ J m ⁻²	[BOOTH-MORRISON et al., Acta Mater. 56 (2008) 3422]
Molar volume V_m	$6.8 \cdot 10^{-6}$ m ³ mol ⁻¹	

Numerical model

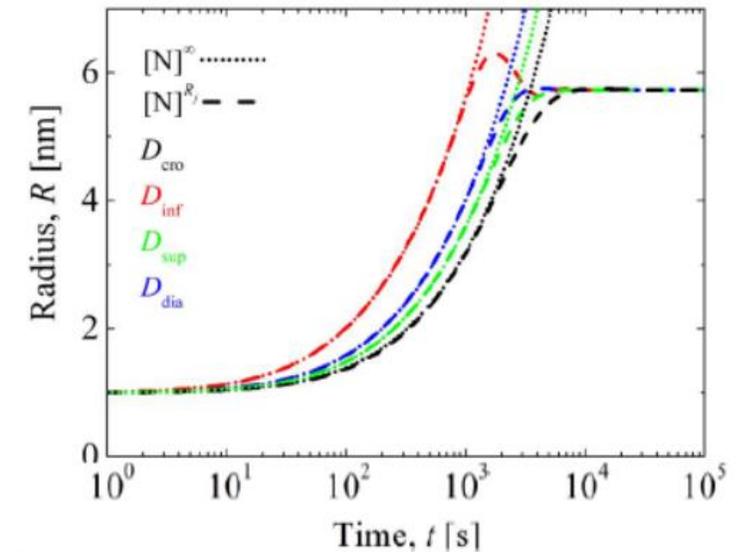
FCC_L12#2 (γ')	$D^{\gamma'}$	Al [1 0] Cr [0 1]	10^{-19} m ² s ⁻¹	taken artificially large
Initial radius R_0		00 / 0.8 nm	"infinite" finite domain	
Droplet radius R_f		100 / 10.6 nm	"infinite" finite domain	
Mesh $n^\gamma, n^{\gamma'}$		500	-	
Time step Δt		$5 \cdot 10^{-2}$ s		

$$D_{cro}^{\gamma'} \begin{matrix} \text{Al} & \text{Cr} \\ \text{Al} & \text{Cr} \end{matrix} \begin{bmatrix} 20.8 & 8.59 \\ 8.13 & 3.82 \end{bmatrix} 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{inf}^{\gamma'} \begin{matrix} \text{Al} & \text{Cr} \\ \text{Al} & \text{Cr} \end{matrix} \begin{bmatrix} 20.8 & 0 \\ 8.13 & 3.82 \end{bmatrix} 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{sup}^{\gamma'} \begin{matrix} \text{Al} & \text{Cr} \\ \text{Al} & \text{Cr} \end{matrix} \begin{bmatrix} 20.8 & 8.59 \\ 0 & 3.82 \end{bmatrix} 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{dia}^{\gamma'} \begin{matrix} \text{Al} & \text{Cr} \\ \text{Al} & \text{Cr} \end{matrix} \begin{bmatrix} 20.8 & 0 \\ 0 & 3.82 \end{bmatrix} 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$



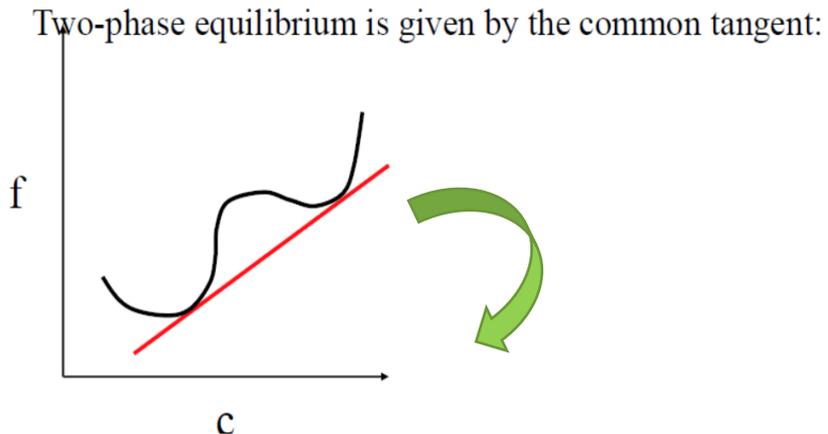
Evolution du rayon du précipité en fonction du temps

Exposé atelier 2019 - G. Guillemot Cinétique de croissance dendritique en système multicomposé - Développement d'un modèle (PY \ KIND) en diffusion croisée couplée thermodynamiquement

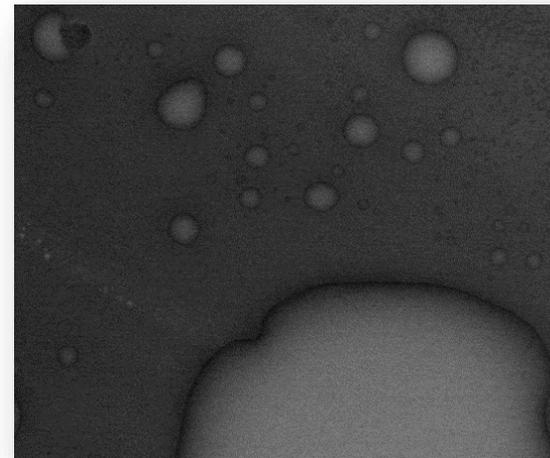
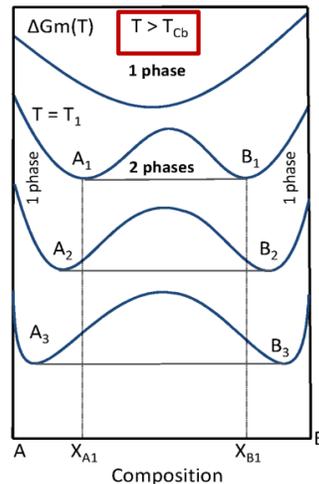
Modèle classe 3 : Modèles résolus $p=f(t,x)$: modèle 3D prenant en compte la microstructure des phases formées

Cahn-Hilliard formulation

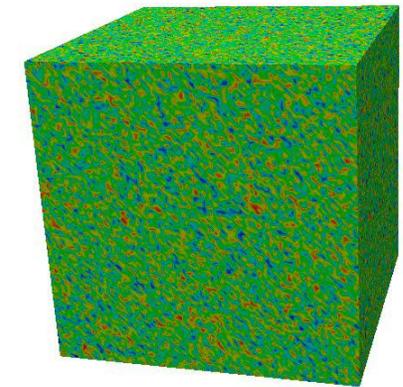
Suppose that CALPHAD gives us a free energy $f(c)$:



$$F = \int_V \left[\frac{K}{2} (\nabla c)^2 + f(c) \right] dV$$



Résolution de l'équation de Cahn Hilliard par LBM



Exemple : Simulation décomposition spinodale (A. Cartalade CEA Saclay)

Enthalpie libre



Fonction à double puit de potentiel
représentative d'une séparation de phases

$$f(c) = c^2 \frac{(1-c^2)^2}{4}$$

$$f(c) = f(T)$$

Gradient de concentration
(K : coefficient de gradient
d'énergie)



$$K(\nabla c)^2$$

Conserved dynamics:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i$$

$$\mathbf{J}_i = -\sum_j \mathbf{M}_{ij} \nabla \mu_j \quad \mu_i = \frac{\delta F}{\delta c_i}$$

$$(c_i) = f(t)$$

Exposé atelier 2018
E. Burov

Exposé atelier 2019
D. Mangelinck : Diffusion
dans les verres

Modèle cinétique de cristallisation**Modèle cinétique de cristallisation**

14h30

Diffusion dans les verres

Dominique Mangelinck

(IM2NP, Université Aix Marseille)

15h00

Cinétique de croissance dendritique en système multicomposé -
Développement d'un modèle
(PY \ KIND) en diffusion croisée couplée thermodynamiquement

Gildas Guillemot

(MINES ParisTech - Sophia Antipolis)

Validation expérimentale du modèle de séparation de phase et de cristallisation

15h30

Caractérisation de la séparation de phase et de la cristallisation à
petite échelle

Wilfried Blanc

(InPhyNi CNRS/UCA - Université Côte d'Azur)

16h

Discussion validation du modèle par l'expérience

Tous les participants

Merci de votre attention

The logo for the Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). It consists of the lowercase letters 'cea' in a white, sans-serif font, positioned above a solid green horizontal line. The logo is centered within a red square.