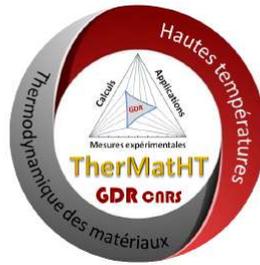


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den



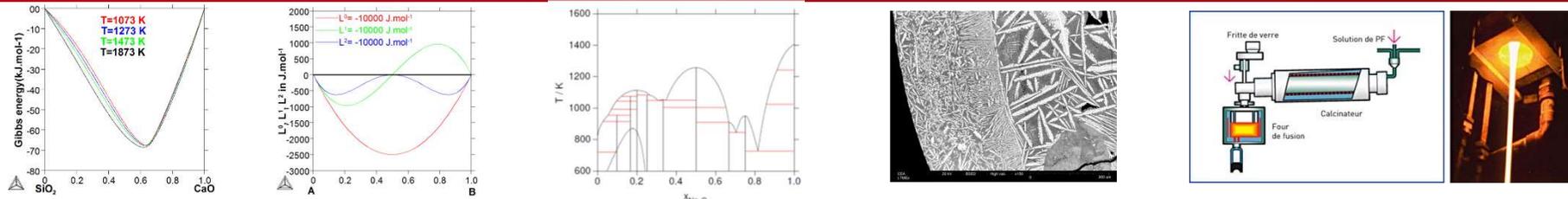
Développement d'une base de données CalPhaD sur le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Vers une application verre

S. Gossé

DEN-Service de la Corrosion et du Comportement des
Matériaux dans leur Environnement (SCCME)

CEA, Université Paris-Saclay
F-91191, Gif-sur-Yvette, France



Atelier Thermodynamique des Verres – GDR TherMatHT (09/10/2018)

Motivations

Du point de vue de la **méthode Calphad**, une meilleure prédiction du domaine de transition vitreuse et la considération d'une phase amorphe dans les modèles thermodynamiques permettraient de prédire les domaines vitrifiables et la formation d'hétérogénéités (phases cristallines, phénomènes de démixtion)

Ces considérations permettraient de mieux orienter les propriétés physico-chimiques des verres :

- Sur le comportement des verres oxydes (principalement borosilicatés) dans le cadre de leurs applications industrielles
- Sur la précipitation de phases insolubles (platinoïdes, molybdates) mais aussi dans les cas de phases partiellement solubles

Plusieurs options ont été identifiés :

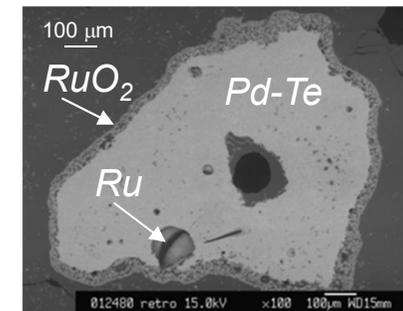
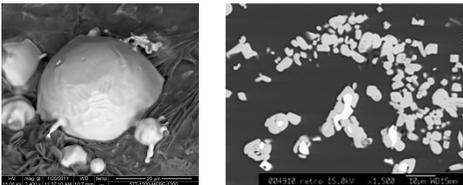
- L'introduction d'une phase amorphe dans les bases de données thermodynamiques
- La description de la transition vitreuse au travers d'un modèle spécifique de C_p (two state model)

Platinoïdes dans les verres de confinement nucléaire

La charge en produit de fission platinoïdes des solutions de retraitement des combustibles usés peut sous certaines conditions amener à la formation de précipités oxydes ou métalliques. Ces phases ont un impact variable selon la spéciation chimique de ces éléments sur les propriétés physiques de la fonte verrière (rhéologie, conductivité thermique...)

Une approche thermodynamique a été retenue pour prédire le comportement de Pd-Rh-Ru.

Principalement des phases métalliques $Pd_xRh_yTe_z$, (Rh,Ru) et oxydes RuO_2 , (Ru,Rh) O_2



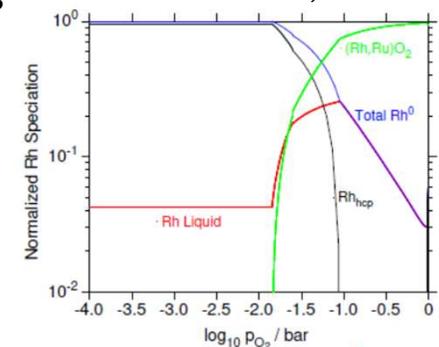
LDMC : Amas de platinoïdes Pd-Te et Ru/RuO₂

Approche thermodynamique

L'étude a pour objectif de prédire la thermodynamique des systèmes métalliques platinoïdes et des phases oxydes insolubles dans la matrice vitreuse

A partir de cette base de données, les calculs permettent de prédire :

- La température de formation/solidification des phases et leur composition,
- Les activités chimiques, les pressions partielles et la composition du gaz,
- L'évolution du red/ox des éléments en fonction de la $p(O_2)$

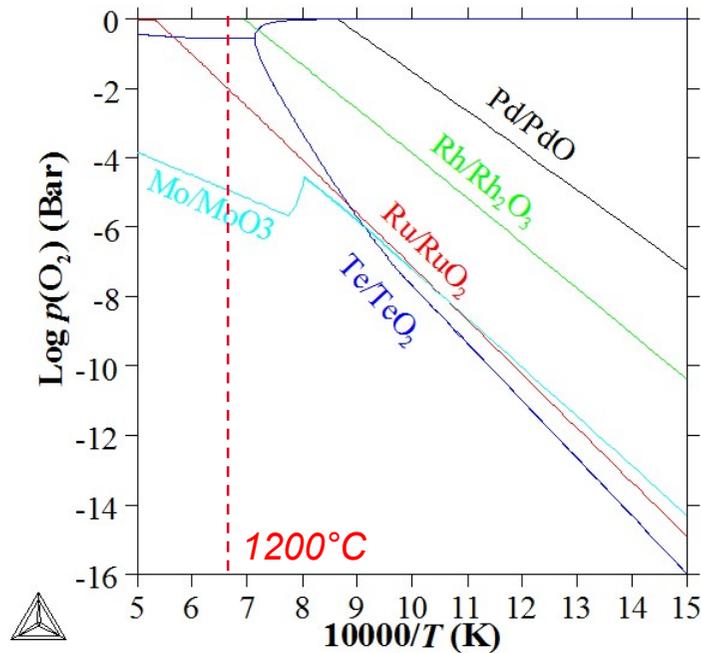


Cette approche est possible en ne considérant pas l'interaction avec la fonte, **seuls l'interaction avec Te et un potentiel d'oxygène sont calculés.**

Pourquoi la nécessité de modéliser le système SBN ?

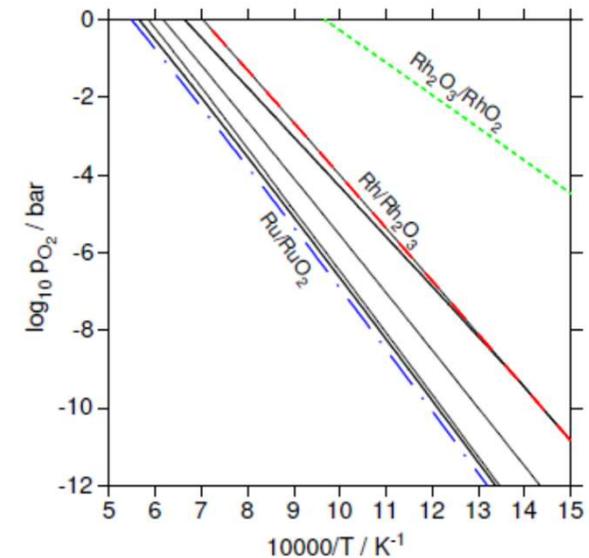
Pb 1 : Evolution en température du Redox des systèmes binaires simples vs. $p(O_2)$ du verre

- L'évolution du redox est imposée par les couples M/M_xO_y et non pas par le verre
- Ce problème complexifie la réalisation des calculs thermodynamiques et leurs interprétations



Prédominance des espèces binaires en fonction de $p(O_2)$
Diagrammes binaires ne considérant aucune interaction entre les éléments

Considération des interactions ternaires pour les platinoïdes Rh-Ru



Pb 2 : Cas des phases partiellement solubles (apatites silicatées, spinelles)

Il est nécessaire de considérer les limites de solubilité dans la fonte pour prédire la précipitation de ces phases

**Prédiction fine des zones de
démixtion dans le système
ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$**

Projet ANR ToughGlasses



ToughGlasses



Projet coordonné par Cindy L. Rountree CEA/IRAMIS/SPEC

Objectif du projet ANR Toughglasses

Le projet ToughGlasses concerne une problématique majeure de l'industrie verrière. La production annuelle par les seuls membres de l'EU correspond à 37.55 M de tonnes de verre (soit 39 milliards €) pour l'année 2007.

L'industrie du verre est présente dans de nombreux secteurs (construction BTP, aérospatial, automobile, vaisselle). Elle fournit également des pièces spécifiques pour les technologies avancées : pièces résistantes aux flux de chaleur, panneaux et écrans de protection (téléphones portables, écrans plasma), énergies à faible émission de carbone (panneaux solaires, satellites).

La nécessité de fabriquer des verres plus légers, plus durs et plus résistants à la corrosion sous contrainte apparaît comme un enjeu majeur pour le domaine de la recherche et développement de l'industrie verrière.

Le projet Toughglasses (4 Work packages) vise à comprendre les mécanismes de fracture des verres et à trouver des parades pour retarder ces phénomènes de fracture et de corrosion sous contrainte.

1. WP1: Sample Fabrication and Preliminary studies
2. WP2: Etude des diagrammes de phases
3. WP3: Stress corrosion cracking curves of demixed glasses
4. WP4: Synthèse et conclusion

ToughGlasses

Projet coordonné par Cindy L. Rountree CEA/IRAMIS/SPEC

Actions scientifiques menées dans le cadre du projet ToughGlasses

Le DPC/SCCME/LM2T établira une modélisation thermodynamique d'un système verrier simplifié ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) afin d'établir les zones possibles de démixtion des différentes phases amorphes déjà connues dans ce système ternaire (**Post-Doc**).

Cette modélisation thermodynamique sera effectuée en utilisant la méthode Calphad. En parallèle, des essais expérimentaux seront réalisés avec le moyen expérimental ATTILHA qui couple un système de lévitation couplé à un système de chauffage laser. A ce titre, le projet ANR Toughglasses financera un Post-Doc pour une durée d'un an.

Etude portée par le LM2T (WP2):

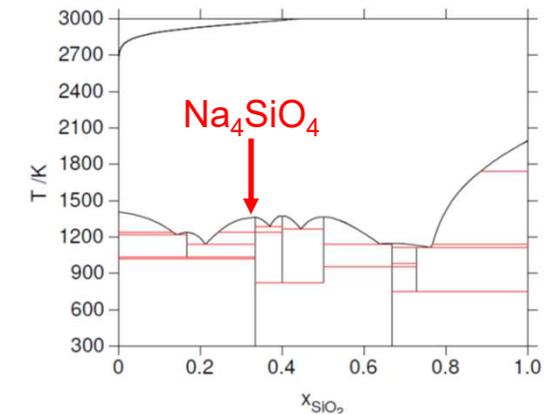
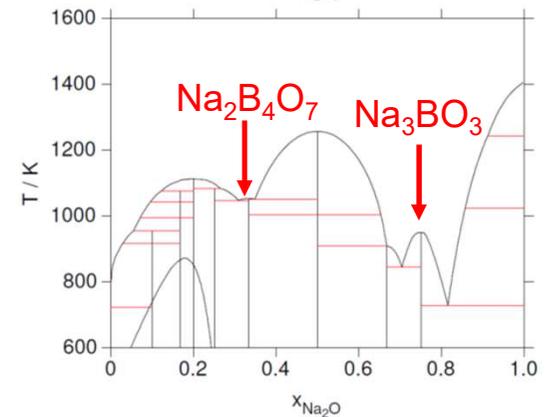
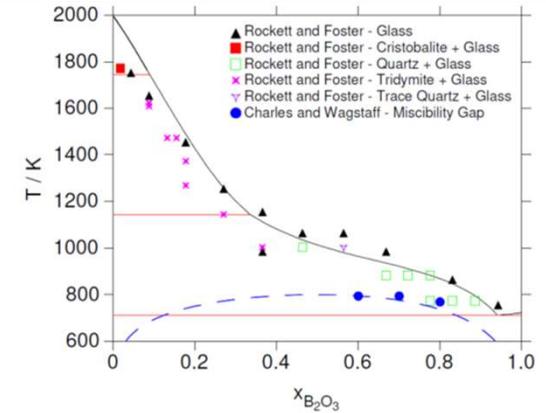
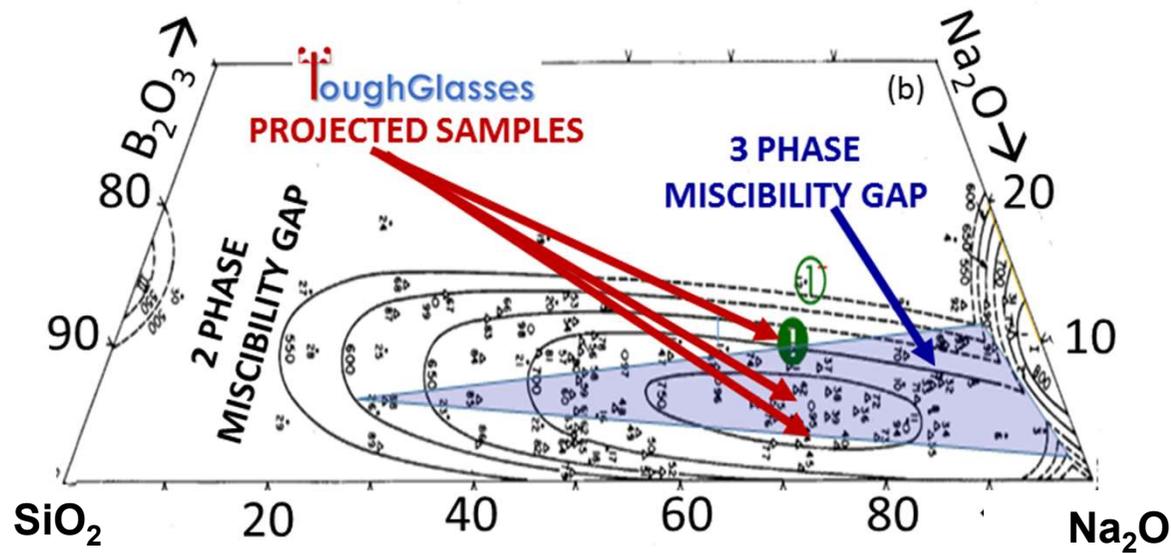
Etude et modélisation du diagramme de phase $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$

- 1^{ère} étape : Construction du diagramme de phase $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ par une approche CalPhaD
- 2^{nde} étape : Etablissement d'un modèle thermodynamique pour considérer une phase amorphe dans le ternaire



Projet ToughGlasses

La méthode Calphad : Application au verre ?



CONCLUSION

Des modèles Calphad sont développés pour le système oxyde ternaire B_2O_3 - Na_2O - SiO_2

Le développement de ces bases de données peuvent être réalisées selon plusieurs approches : 1 ou 2 state (Voir présentations de P. Bénigni et B. Sundman sur les modèles « 1-state » et « 2 state »)

Ces modèles sont ajustés à partir des faibles différences de thermodynamique entre le liquide et le verre

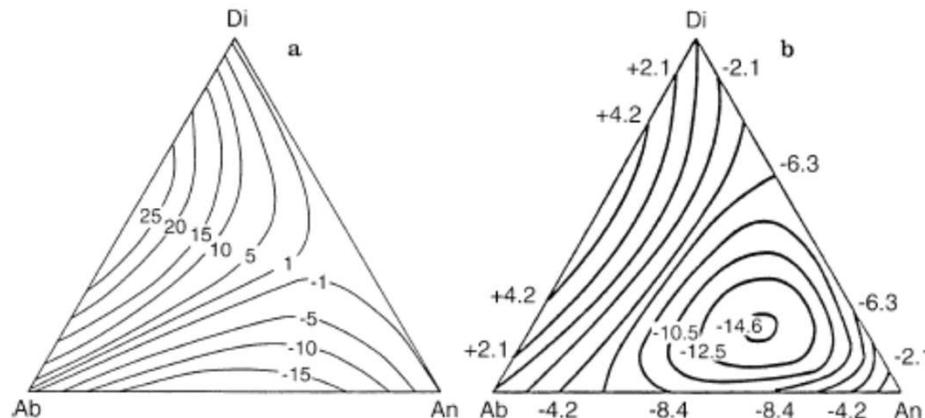


Fig. 9a, b Enthalpy of mixing in diopside-albite anorthite system: a Melt at 1500°C (Navrotsky et al. 1989). b Glass at 700°C (Navrotsky et al. 1980)

Albite = $NaAlSi_3O_8$
 Anorthite = $CaAl_2Si_2O_8$
 Diopside = $CaMgSi_2O_6$

En collaboration avec Bo Sundman, une modélisation Calphad est en cours sur le système SBN:

- 1^{ère} étape : Construction du diagramme B_2O_3 - Na_2O - SiO_2 par une approche CalPhaD (binaires disponibles)
- 2^{nde} étape : Etablissement d'un modèle thermodynamique pour considérer une phase amorphe dans le ternaire

Rappel : Un modèle Calphad, purement thermodynamique, ne considère pas les aspects cinétiques de la transition vitreuse

FIN
Merci de votre attention

Stéphane Gossé

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

T. +33 (0)1 69 08 97 39 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

DEN
DPC
SCCME
LM2T

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019