



## Compte rendu de réunion du groupe thermodynamique des verres du GDR TherMatHT 04 février 2019 – Faculté des sciences St Jérôme

**Date et lieu :** Faculté des sciences de St Jérôme le 04 février 2019

**Participants en visioconférence :** Paul Fossati (CEA Saclay), Dominique de Ligny (Université de FAU) Daniel Neuville (IPGP)

**Participants en présentiel :** Pierre Benigni (IM2NP), Charles-André Gandin (CEMEF) Gildas Guillemot (CEMEF), Romain Le Tellier (CEA Cadarache), Franck Pigeonneau (CEMEF) Sophie Schuller (CEA Marcoule)

**Excusés :** Ekaterina Burov (SVI St Gobain Recherche), Laurent Cormier (Sorbonne Université), Gerald Lelong (Sorbonne Université), Stéphane Gossé (CEA Saclay), Lionel Montagne (Université de Lille), Mathis Plapp (Ecole polytechnique), Alexander Pisch (SIMAP), Jacques Rogez (IM2NP), Michel Vilasi (Institut Jean Lamour, Nancy)

### 1. Rappel de l'objectif de la réunion

Cette réunion est réalisée dans le cadre de l'action de recherche sur la thermodynamique des verres du groupe thermodynamique verre du GDR TherMatHT. Elle a pour but de définir les axes de travail à développer en 2019 et les sujets à aborder à l'occasion de l'atelier 2019. Lors de la réunion les acquis des précédents ateliers et les questions à instruire lors d'un prochain atelier ont été discutés.

**La date du prochain atelier thermodynamique des verres a été fixée au jeudi 10 octobre 2019 sur le site de la faculté des sciences de St Jérôme**, des exposés ont déjà été identifiés (intitulés à définir) d'autres restent à préciser.

### 2. Historique et rappel de l'objectif de l'action de recherche sur la thermodynamique des verres du GDR TherMatHT

Lors de la première réunion du groupe thermodynamique des verres à Marseille (2013), s'est dégagé parmi les membres présents un objectif qui devrait trouver son utilité dans l'optimisation des procédés comportant des phases vitreuses et vitrocéramiques. Il s'agit, de prédire le chemin de transformation au refroidissement d'un liquide verrier initialement homogène. En métallurgie, ce type de modélisation est réalisé à l'aide de logiciels de calculs d'équilibre thermodynamique, comme par exemple Thermocalc ou Pandat, couplés à des modules cinétiques spécifiques pour traiter les transformations contrôlées par la diffusion (DICTRA pour Thermo-Calc, PanDiffusion pour Pandat) ou la précipitation de phases secondaires dans une matrice (Module TC-Prisma pour Thermo-Calc ou PanPrecipitation pour Pandat). Les logiciels thermodynamiques permettent, en amont des modules cinétiques, de calculer l'équilibre local aux interfaces et les forces motrices des cinétiques de transformations. Cependant, les bases de données actuellement utilisées par ces logiciels n'incluent pas de description de la phase vitreuse. **L'ajout de la description de la phase vitreuse est donc une première étape indispensable. Une deuxième étape est l'introduction correcte des cinétiques de transformations qui peuvent être variées** : précipitation/cristallisation avec ou sans changement de composition, démixtion à l'état liquide ou vitreux. Une autre composante essentielle des phénomènes cinétiques est la mobilité dont l'évaluation repose sur les études de diffusion, de viscosité et de structure. Pour une première application, le choix du système chimique  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  s'est imposé car de nombreuses données sont disponibles sur ce système très étudié et il constitue de plus un système fondamental pour plusieurs industries verrières.

**Cette action "Recherche" se concrétise chaque année par des réunions de travail et des ateliers annuels depuis 2016 permettant des rencontres et des échanges d'idées entre les communautés du**



## Compte rendu de réunion du groupe thermodynamique des verres du GDR TherMatHT

### 04 février 2019 – Faculté des sciences St Jérôme

GDR TherMatHT, celle des verres (USTV et GDR Verres jusqu'en 2017) ainsi que la communauté du GDR SAM (Solidification Alliage Métallique), où une mise en commun des connaissances et des compétences est recherchée.

Pour plus d'information sur l'action verre du GDR TherMatHT et les différents événements consulter : <https://www.thermatht.fr/groupe-thermodynamique-des-verres/>

### 3. Les acquis depuis les premiers ateliers

- ❖ L'analyse critique des modèles permettant de décrire les propriétés thermodynamiques d'un verre a été réalisée
- ❖ Le two-state model (modèle à deux états permettant de considérer des propriétés continues entre le liquide et le solide vitreux) pourrait être utilisé en considérant ou pas un terme d'excès (Golczewski et al)
- ❖ Des données concernant les propriétés thermodynamiques ont été collectées, il sera nécessaire de les mettre en forme pour les implémenter dans une base thermodynamique
- ❖ Le two-state model peut être implémenté dans OpenCALPHAD ou dans ThermoCalc
- ❖ L'analyse des modèles et des modules ayant du potentiel pour rendre compte des cinétiques de transformation dans les verres a été réalisée. Différents modèles cinétiques 0D à 3D, utilisés pour décrire la cristallisation dans différents systèmes chimiques, ont été présentés et discutés en mettant en évidence leurs limites :
  - 0D intégraux (les modèles ne considèrent pas la diffusion et la spatialisation)
  - 1D intermédiaires (permet de prendre en compte la diffusion en considérant une géométrie simplifiée)
  - 3D résolus (modèle à champ de phase nécessite une bonne connaissance des énergies interfaciales, l'effort à fournir pour aboutir à un premier modèle simple est important).

Il a été statué que le choix d'un modèle intermédiaire prenant en compte la diffusion semblait plus opportun pour un premier modèle simplifié. Les modèles à champ de phase restent très intéressants pour le développement d'un modèle dans une version plus raffinée.

### 4. Les questions à instruire lors des prochaines réunions et du prochain atelier 2019

- ❖ Besoin de données thermodynamiques de composés peu vitrifiables, notamment  $\text{Na}_2\text{O}$  pur et  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  dans le domaine riche en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

*Deux exposés lors de l'atelier 2019 permettraient d'avoir un éclairage sur les calculs DFT et sur les simulations par dynamique moléculaire pour obtenir des propriétés thermodynamiques pour les phases à l'équilibre ainsi que pour les verres.*

1. Exposé calcul DFT ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) et simulation des propriétés thermodynamiques de phases à l'équilibre - Alexander Pisch (SIMAP)
2. Exposé calcul DFT des propriétés thermodynamiques pour des verres simples - Paul Fossati (CEA Saclay)



## Compte rendu de réunion du groupe thermodynamique des verres du GDR TherMatHT

### 04 février 2019 – Faculté des sciences St Jérôme

- ❖ Disposer de données physiques ( $T_g$ ,  $C_p$ , viscosité) issues des bases de données existantes (SCI glass, ...) ou de mesures complémentaires (tension de surface, densité, viscosité, données structurales)

*Deux exposés pourraient être réalisés concernant l'acquisition de données physiques*

- 3- Exposé sur les données existantes pour les verres borosilicates issues de bases de données - Damien Perret (CEA Marcoule)
- 4- Exposé concernant les données manquantes à implémenter dans le modèle simple testé (thermodynamique et cinétique) - Sophie Schuller (CEA Marcoule) ou autre intervenant

- ❖ Prendre en compte l'état initial du verre en fonction de sa vitesse de trempe

*Deux exposés pourraient être réalisés :*

- 5- Exposé dédié à l'influence de la vitesse de trempe sur la température fictive de verres borosilicates de sodium - Dominique de Ligny (Université de FAU)
- 6- Exposé concernant la validation d'un modèle de  $C_p$  par analyse DSC – Pierre Benigni (IM2NP)

- ❖ Quel modèle cinétique utiliser pour l'établissement d'une première version de modèle simplifié ?

- 7- Exposé dédié au modèle de cinétique de solidification 1D (en particulier au modèle PREC) et perspectives associées aux cas des verres – Gildas Guillemot (CEMEF)

- ❖ Quels paramètres liés à la diffusion prendre en compte pour modéliser la cinétique de cristallisation/démixtion d'un verre (matrice de diffusion, valeurs propres, coefficients) ?

- 8- Exposé concernant la diffusion dans les solides et les verres - Dominique Manginck (IM2NP) Une réunion de travail est à organiser entre mars et avril 2019 pour définir les paramètres pertinents à implémenter dans le modèle cinétique (CEA, SVI, IM2NP).

- ❖ Autres questions restant à discuter

En l'état actuel des développements, l'implémentation du two state model semble difficile dans Factsage. Une question reste ouverte concernant les développements envisageables pour décrire la thermodynamique des verres.

Des données thermodynamiques dans les systèmes binaires  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  et ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ont été collectées dans la littérature. Une analyse approfondie concernant les conditions d'élaboration des verres devra être faite afin de vérifier leurs caractères anhydres (surtout dans le cas des verres silicatés riches en  $\text{Na}_2\text{O}$ ) après élaboration.

Dans le cas où certaines données soient erronées, le recours à de nouvelles élaborations et caractérisations pourrait être nécessaire.



**Compte rendu de réunion du groupe thermodynamique des  
verres du GDR TherMatHT  
04 février 2019 – Faculté des sciences St Jérôme**

Une discussion est à envisager avec les industriels verriers (via l'USTV) afin de recueillir l'intérêt porté pour cette action et proposer une action de caractérisation de système vitreux de type silicates et borosilicates de sodium.