AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster
Cocher la case souhaitée.

Stability and Site Occupancy of Selected TCP *A*15 Phases: Experimental and DFT Study

Chancel Mawalala Moundounga [1], A. Aissaoui[1], C. Barreteau[1], M. Forti[2], T. Hammerschmidt[2], J.-C. Crivello[3], Jean-Marc Joubert [1]
[1] *ICMPE, Thiais, 94320, France*
[2] *ICAMS, Ruhr-Universitat Bochum. Bochum, Germany*
[3] *LINK, Tsukuba, 305-0044, Japon*

Abstract
Our study focuses on the stability of the Frank–Kasper *A*15 phase (Cr_3Si-type) in several binary systems, some of which (V-Os, Mo-Tc, V-Re) deviate from the ideal A_3B composition. (Fig. 1). The experimental work focuses on the V-Re and V-Os systems, selected for their stability ranges deviating from the ideal composition. Samples are synthesized by arc melting, annealed under vacuum, and characterized by X-ray diffraction and electron microprobe analysis to precisely determine compositions and the occupancies of the 2*a* (CN12) and 6*c* (CN14) sites, complemented by Rietveld refinement. DFT calculations combined with SQS structures are used to evaluate the energy-composition relationship and identify stable ordered and disordered configurations. The combined experimental and theoretical results highlight the mechanisms governing the stability of Frank-Kasper *A*15 phase and provide an explanation for the stability ranges of the studied systems relative to the ideal A_3B composition.

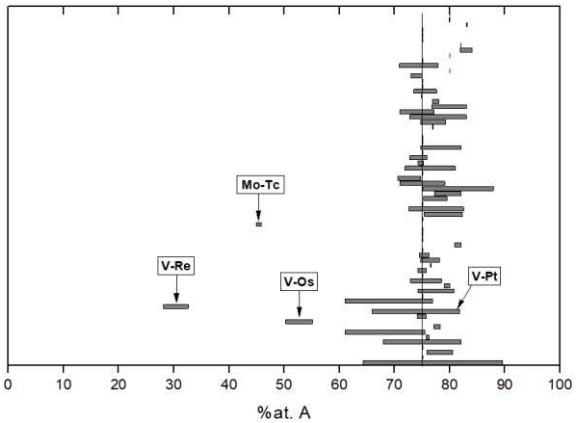

Fig 1. Homogeneity ranges of the *A*15 phase as a function of the concentration of the A element. Only V-Re and V-Os will be presented.

References
[1] Joubert, J. M., & Crivello, J. C. (2012). Non-stoichiometry and calphad modeling of Frank-Kasper phases. *Applied Sciences*, *2*(3), 669-681.
[2] Van Reuth, E. C., & Waterstrat, R. M. (1968). Atomic ordering in binary *A*15-type phases. *Structural Science*, *24*(2), 186-196.

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

Modélisation thermo-cinétique du système Ti-N

Enrica Epifano[1], Natalie Dupin[2], Damien Connetable[1], Tripti Gaur[1], Daniel Monceau[1], Aurélie Vande Put[1]

[1] CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP-ENSIACET, Toulouse, Cedex 4, France
[2] Calcul thermodinamique, Orcet, France

Résumé

Les alliages de titane sont d'excellents matériaux pour les moteurs aéronautiques. Cependant, leur utilisation est limitée à des températures inférieures à 650 °C, en raison de problèmes tels que la fragilisation environnementale et une faible résistance au fluage à plus haute température. Lorsque les alliages de titane sont exposés à des environnements oxydants à haute température, une couche de TiO_2 se forme, accompagnée d'une dissolution importante de l'oxygène (jusqu'à ~33 % at.) dans l'alliage [1]. Cette couche enrichie en oxygène est environ trois fois plus épaisse que l'oxyde lui-même et est responsable d'une perte de ductilité [2-3]. L'azote joue un rôle important [3-6]. Pour de nombreux alliages de titane, la cinétique d'oxydation est plus lente dans l'air que dans des atmosphères dépourvues d'azote [3], [5]. Cet effet a été attribué à la formation d'oxynitrures/nitrures entre l'oxyde et le métal et à la compétition entre la dissolution de l'oxygène et celle de l'azote [5].

Afin de prédire ces équilibres complexes et d'orienter la conception de nouveaux alliages, une compréhension approfondie des propriétés thermodynamiques et cinétiques du système Ti–N–O est essentielle. Les bases de données thermodynamiques actuelles ne parviennent pas à reproduire les observations expérimentales [5]. Ainsi, dans un premier temps, nous avons mené une étude approfondie des propriétés thermodynamiques et cinétiques du système Ti–N par des investigations expérimentales, des calculs DFT et une modélisation CALPHAD. Des expériences de couples de diffusion entre Ti et TiN ont été réalisées et complétées par plusieurs caractérisations, incluant la microsonde de Castaing, l'EBSD et le MET. Les nouvelles données ont été intégrées afin d'améliorer les précédentes évaluations thermodynamiques CALPHAD du système Ti–N [7-8]. Une base de données de diffusivité est en cours de développement à partir de coefficients de diffusion issus des expériences et des calculs DFT.

Références

[1] A. M. Chaze, C. Coddet, J. Mater. Sci., 22, 1987.
[2] C. Dupressoire, et al., Oxid. Met., 87, 2017.
[3] K. Gautier, et. al, Corros. Sci., 237, 2024.
[4] A. M. Chaze, C. Coddet, J. Common Met., 124, 1986.
[5] C. Dupressoire et al., 'Acta Mater., vol. 216, 2021.
[6] V. Optasanu et al., Corros. Sci., vol. 216, 2023.
[7] S. Jonsson, Int. J. Mater. Res., vol. 87, no. 9, 1996.
[8] K. Zeng, R. Schmid-Fetzer, Z Met., 1996.

Journées Annuelles 2026 – 22 - 23 janvier 2026 - Nancy

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral	☐ Poster	☐ Oral & Poster

Etude thermodynamique du système Zr-Ni-Al (pour la production d'AMA base Zr)

Manon BORNAND [1,a], Marc Fivel[1,b], Damien Tresallet[2,c], Alexis Lenain[2,d], Rémi Daudin[1,e], Guillaume Deffrennes[1,f], Annie Antoni[1,g]

[1] Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, Grenoble F-38000, France
[2] Vulkam Inc. Amorphous metal micro casting, Gières 38610, France

Résumé

Dans un contexte d'industrialisation, la société VULKAM, en pleine expansion, dirige le projet « VULBAM » financé par le BPI, auquel participent également BAUD Industry et deux laboratoires universitaires, le SIMAP (Grenoble, France) et le LAMPA (Angers, France). Ce projet vise à garantir la fiabilité des produits, à développer des techniques d'usinage innovantes et éco-efficaces, ainsi qu'à intégrer des stratégies de recyclage afin de réduire le gaspillage des sous-produits matériels.

Les travaux de thèse sur l'élaboration d'alliages métalliques amorphes base Zr s'inscrivent dans ce projet de 5 ans. La recherche de qualité matière et de fiabilité process sont au cœur du sujet pour produire les pièces fonctionnelles finales destinées à l'horlogerie de luxe. La qualité

Les caractérisations microstructurales et chimiques de l'alliage à différentes étapes du process permettent de déterminer la phase cristalline la plus stable. L'approche CALPHAD permet de modéliser et d'étudier le système ternaire. Un couplage thermodynamique/expérimental est donc envisagé pour comprendre et supprimer l'apparition de telles phases à l'intérieur des AMA.

Journées Annuelles 2026 – 22 - 23 janvier 2026 - Nancy

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ **Oral** ☐ **Poster** ☐ **Oral & Poster**

Cocher la case souhaitée.

Mesures thermodynamiques à haute température dans la partie métal-oxyde des systèmes U-Ce-O et U-Pu-O

Caroline DENIER [1,2], Marc BARRACHIN [1], Bénédicte MICHEL [1], Luka VLAHOVIC [2]

[1] *Autorité de Sûreté Nucléaire et Radioprotection (ASNR), PSN-RES/SAM/LETR, F-13115, Saint-Paul-lez-Durance, France*
[2] *European Commission, Joint Research Centre (JRC), P.O. Box 2340, 76125 Karlsruhe, Germany.*

Résumé

Le combustible MOX (Mixed OXide fuel, mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium) permet une réutilisation partielle du combustible nucléaire ; il est actuellement utilisé dans une partie des réacteurs nucléaires en France et dans le monde. En conditions accidentelles, son comportement à haute température n'est que partiellement connu, notamment dans des conditions faiblement oxydantes, c'est-à-dire pour des compositions comprises dans la région délimitée par U, Pu, Pu_2O_3 et UO_2. Aujourd'hui, la modélisation thermodynamique fait l'hypothèse de la présence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide dans cette partie du diagramme ternaire ; cette séparation entre les phases uranifères et plutonifères pourrait être susceptible de conduire à des conditions favorables à un retour en criticité du cœur endommagé. Cette hypothèse n'est cependant que purement hypothétique puisqu'il n'existe actuellement aucune donnée permettant de la valider.

Dans cette étude, nous avons conduit des expériences visant à la détermination des températures de transition. Cela est réalisé grâce à un dispositif de chauffage laser [1], qui consiste à envoyer un pulse laser sur l'échantillon et à détecter sur le thermogramme, établi avec l'aide d'un pyromètre, les arrêts thermiques lors de la phase de refroidissement. En complément, un spectromètre permet d'obtenir des données sur l'émissivité et ainsi de calculer la température vraie à partir de la température radiante mesurée. Un faisceau laser à faible puissance est également employé pour détecter des modifications de réflectivité à la surface de l'échantillon, induites par les transitions de phase. En complément, des analyses par DRX et MEB-EDS permettent une meilleure estimation de la composition des échantillons. Dans un premier temps, le dioxyde de cérium, CeO_2, est utilisé pour simuler le dioxyde de plutonium, PuO_2, en raison de leurs propriétés chimiques similaires. Les compositions sélectionnées se situent aussi bien du côté métallique (U avec 20 at.% CeO_2) que du côté oxyde (CeO_2 avec 10 at. % U).

En parallèle, des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec la base thermodynamique NUCLEA [2] développée à l'ASNR et construite à partir de la méthode CALPHAD [3] . Ils permettent à la fois de préparer ces expériences en estimant les températures à atteindre et d'interpréter les résultats obtenus.

Références

[1] D. Manara, M. Sheindlin, W. Heinz, et C. Ronchi, « New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating », Review of Scientific Instruments, vol. 79, no 11, p. 113901, nov. 2008, doi: 10.1063/1.3005994.

[2] B. Cheynet, P. Chaud, P.-Y. Chevalier, E. Fischer, P. Mason, et M. Mignanelli, « NUCLEA "Propriétés Thermodynamiques et Equilibres de Phases dans les Systèmes d'intérêt Nucléaire" », J. Phys. IV France, vol. 113, p. 61-64, 2004, doi: https://doi.org/10.1051/jp4:20040014.

[3] P. J. Spencer, « A brief history of CALPHAD », Calphad, vol. 32, no 1, p. 1-8, mars 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2007.10.001.

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ **Oral**	☐ **Poster**	☐ **Oral & Poster**
	Cocher la case souhaitée.	

Vers un calcul précis du fractionnement isotopique du Ca à l'équilibre entre minéraux et solutions par des méthodes ab initio : comparaison multi-schéma pour la validation et la correction, et le contrôle des cations structuraux.

Merlin MÉHEUT [1]

[1] *Geosciences Environnement Toulouse, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse*

Résumé

Le calcul théorique du fractionnement des isotopes du Ca se révèle particulièrement difficile du fait des limites des schémas DFT pour reproduire fidèlement les propriétés vibrationelles concernées. C'est d'autant plus difficile pour l'équilibre minéral-solution, car les schémas adaptés aux minéraux ne reproduisent pas bien les structures des solutions. En s'appuyant sur une correction minutieuse des fréquences calculées par les fréquence expérimentales, un facteur de correction peut être proposé pour obtenir des valeurs universelles de lnβ pour 8 schémas théoriques différents, avec une incertitude entre 0.25‰ (fonctionelles PBEsol et PBE) et 0.75‰ (fonctionelle LDA, fonctionelles PBE et BLYP avec la correction Grimme-D2) à 300K. Les schémas les plus cohérents sur les données structurales (donnant des décalages cohérents sur les distances Ca-O) se montrent aussi plus cohérents sur les fractionnements isotopiques. Huit minéraux bien caractérisés (anhydrite, fluorite, diopside, grossulaire, calcite, dolomite, aragonite, chaux CaO) ont été utilisés pour la procédure de validation et correction, et six de plus (wollastonite, anorthite, huntite, monticellite, akermanite, gypse) ont été calculés pour déterminer les paramètres contrôlant le fractionnement isotopique du Ca et comparer aux données isotopiques naturelles ou expérimentales. En prenant la chaux CaO comme référence, on montre que le fractionnement des isotopes du Ca sont liées aux distances Ca-O, à la coordination de Ca et au type de cation autre que Ca présent dans la structure.

Cette étude montre l'importance de comparer plusieurs schémas, et aux données expérimentales vibrationnelles, afin d'aboutir à des prédictions théoriques de grandeurs thermodynamiques quantitatives et d'erreur estimée. Cette démarche est longue et minutieuse, et la faciliter est un enjeu déterminant pour sa facilitation. .

Références

[1] Meheut et al, submitted in 2022 to GCA (https://hal.science/hal-03450009) re-submitted to Chemical Geology in 2025: Towards accurate Ca isotope fractionation at equilibrium between minerals and solutions: theoretical schemes comparison for validation and correction, and the control of structural cations

Journées Annuelles 2026 – 22 - 23 janvier 2026 - Nancy

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

Effet du MgO sur la stabilité des phases dans le système $CaO-SiO_2-REO_{1,5}$

Louis SAINT-JEAN [1], Carine PETITJEAN [1], Pierre-Jean PANTEIX[1], Simon ARNAL[2], Michel VILASI[1]

[1] *Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54011 Nancy, France*

[2] *Safran Ceramics, 33700, Mérignac, France*

Résumé

L'utilisation de barrières environnementales / thermiques (E/TBC) est nécessaire afin de limiter la dégradation des aubes de turbines aéronautiques. Dans les deux cas, ces barrières sont constituées de composés céramiques à base de terres rares. Elles sont soumises à des dégradations thermomécaniques et thermochimiques dues à leur interaction avec des mélanges d'oxydes contenant principalement CaO, MgO, Al_2O_3 et SiO_2 (i.e. CMAS). Ces mélanges sont liquides à la température d'utilisation et s'infiltrent dans les porosités des barrières céramiques. Ces infiltrations entrainent la dissolution de la barrière dans le liquide suivant des processus acido-basiques, suivi de la précipitation de diverses phases à l'interface (notamment apatite ($Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$) et cyclosilicate ($Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$) (fig. 1). La nature des phases à l'équilibre et leurs compositions dépendent fortement de l'état initial, à savoir la composition du liquide silicaté et des matériaux en présence.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la présence de MgO dans les CMAS sur les mécanismes de mise à l'équilibre de ces systèmes à 1300°C. Ainsi, des C(M)AS contenant diverses proportions de 0 à 20 mol. % de MgO ont été préparés. Deux oxydes de terre rare (Nd_2O_3 et Yb_2O_3) possédant des rayons ioniques et des basicités différentes ont été sélectionnés. Les interactions des différents C(M)AS avec les deux oxydes (pris individuellement ou mélangés), et avec les phases d'intérêts apatite et cyclosilicate (mixtes et équimolaires en Nd et Yb) ont été caractérisées après 25h à 1300°C. L'influence de MgO sur l'étendue du domaine liquide du CMAS, et sur la basicité du milieu a été prise en compte. La morphologie, la composition et la stabilité (limite de solubilité) de ces phases sont discutées.

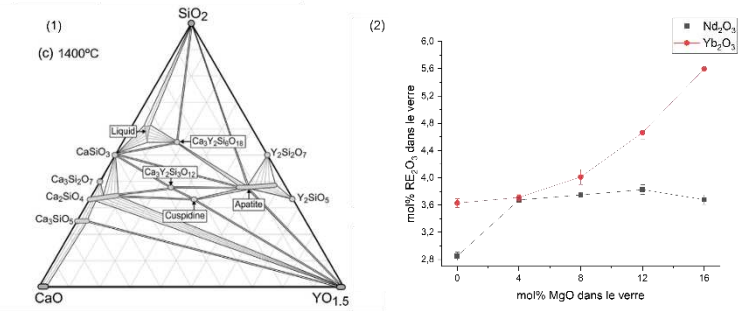

Diagramme ternaire $CaO-SiO_2-YO_{1.5}$ à 1400°C [1] et **limite de solubilité de différents RE_2O_3 en fonction du liquide silicaté [2]**

Références

[1] Poerschke et al. Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia–silica–yttria system 2016

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

Simulations AIMD de silicates liquides dans les conditions internes d'une super-Terre.

Mathias DESSEAUX 1 [1], **François SOUBIRAN** [1], **Guillaume MORARD** [2], **Alessandra RAVASIO** [3]

[1] *CEA (DAM-DIF, 91297, Arpajon)*
[2] *Sorbonne Université (IMPMC, 75005, Paris)*
[3] *Ecole Polytechnique (LULI, 91128, Palaiseau)*

Résumé

Les super-Terres sont des exoplanètes rocheuses dont la masse peut atteindre jusqu'à 10 fois la masse terrestre. Les pressions atteignent le térapascal et les températures 10000K, impliquant la persistance de grands océans de magma et une inhibition des processus de solidification et de démixtion silicates/métaux. Il est admis qu'en fonction de leurs compositions et de leurs conductivités électriques, ces océans peuvent générer un champ magnétique susceptible de stabiliser une atmosphère [1], une caractéristique essentielle de l'habitabilité d'une exoplanète. Pour une composition donnée, il est possible d'étudier les propriétés thermo-physiques à de telles conditions grâce à des méthodes expérimentales (compression par choc laser) et aux calculs *ab initio* type DFT [2].

Ainsi, pour différentes proportions de fer dans le silicate $(Mg,Fe)SiO_3$, une série de simulations AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics) a été réalisée afin d'obtenir l'équation d'état de la phase liquide. Les équations d'états obtenues permettent ensuite, grâce aux relations de Rankine-Hugoniot, de retrouver les conditions thermodynamiques parcourues par les ondes de choc lors des expériences. Ces simulations permettent aussi d'obtenir la structure du liquide à l'échelle atomique (Fonction Radiale de Distribution) qui peut être comparée à des données expérimentales obtenues par diffraction des rayons-X *in situ*.

Ce travail de recherche met en avant une complémentarité forte entre l'expérience et le calcul à ces conditions extrêmes de pression et de température. Le calcul *ab initio* permet non seulement de reproduire les données expérimentales, mais permet aussi d'obtenir des propriétés supplémentaires.

Références

[1] Olson, P. (**2016**), *Geochem. Geophys. Geosyst*., 17, 1935–1956, doi:10.1002/2016GC006334
[2] Morard, G. et al. (**2024**) *Nat Commun* 15, 8483 . doi:10.1038/s41467-024-51796-7

Journées Annuelles 2026 – 22 - 23 janvier 2026 - Nancy

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

Noda, un logiciel libre pour simuler la diffusion dans les alliages

Thomas GHENO [1], Daniel MONCEAU [2], Clara DESGRANGES [3]

[1] *DMAS, ONERA, Université Paris Saclay, 92322 Chatillon, France*
[2] *CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France*
[3] *Université Paris-Saclay, CEA, SC2M, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

Résumé

Les propriétés d'usage des matériaux sont pilotées par leur composition chimique et leur microstructure, lesquelles sont susceptibles d'évoluer pendant l'élaboration et en service. Développer des matériaux et procédés, prédire la durée de vie des matériaux nécessite d'anticiper les cinétiques des transformations opérant par diffusion (croissance de précipités, changements de composition induits par l'oxydation, interactions alliage-revêtement…). Noda est un logiciel de simulation de la diffusion dans les systèmes multicomposants, distribué sous une licence libre (GPLv3) [1]. Il repose sur la modélisation des données thermodynamiques et de mobilité par la méthode Calphad, et sur la résolution du problème de la diffusion par différences finies, selon une dimension d'espace (coordonnées planaires, cylindriques ou sphériques). Le logiciel propose également des fonctions de visualisation des variables d'intérêt (potentiels chimiques, coefficients de diffusion) et des profils simulés (flux, concentrations).

Dans une première partie, nous présentons la structure du logiciel et ses fonctionnalités de base, à l'aide d'exemples qui pourront trouver un intérêt dans l'enseignement : construire une solution binaire idéale à diffusivité constante et comparer les profils simulés aux solutions analytiques, introduire des termes d'interaction et observer les effets sur un profil de concentration. Dans une deuxième partie, nous présentons le modèle de lacunes hors équilibre implémenté dans le logiciel [2] et son utilisation pour étudier l'effet Kirkendall [3]. Nous montrons en particulier l'importance des données de mobilité pour anticiper le développement de la porosité Kirkendall [4]. Enfin, la présentation pourra également être l'occasion d'échanger de manière générale sur l'opportunité du développement collaboratif de logiciels et de bases de données dans la communauté de la thermodynamique des matériaux.

Références

[1] https://onera.github.io/Noda/

[2] T. Gheno, V. Szczepan, C. Salsi, C. Desgranges, D. Monceau, Simulation of diffusion with non-equilibrium vacancies, Kirkendall shift and porosity in single-phase alloys, Computational Materials Science 215 (2022) 111785. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111785.
[3] C. Salsi, Etude de l'interdiffusion et de l'effet Kirkendall dans les alliages métalliques à base de nickel, These de doctorat, Toulouse, INPT, 2023. https://www.theses.fr/2023INPT0019.
[4] C. Salsi, J. Lesseur, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno, Time evolution of Kirkendall porosity in single-phase Ni-based diffusion couples, Acta Materialia 293 (2025) 121022. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121022.

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ **Oral** ☐ **Poster** ☐ **Oral & Poster**

Cocher la case souhaitée.

DATA-DRIVEN STUDY OF THE THERMODYNAMICS OF SUBSTITUTIONAL METALLIC SOLUTIONS

Guillaume DEFFRENNES[1], Quentin BIZOT[2], Runan XIE[1], Taichi ABE[3], Jean-Claude CRIVELLO[4], Evelyne FISCHER[1], Bengt HALLSTEDT[5], Jean-Marc JOUBERT[6], Kei TERAYAMA[7,8], Ryo TAMURA[9,10]

[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, Grenoble, France*
[2] *ICAMS Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany*
[3] *National Institute for Materials Science, Research Center for Structural Materials, Tsukuba, Japan*
[4] *CNRS-Saint-Gobain-NIMS, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), Tsukuba, Japan*
[5] *RWTH Aachen University, IWM, Aachen, Germany*
[6] *Univ. Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, Thiais, France*
[7] *Yokohama City University, Graduate School of Medical Life Science, Yokohama, Japan*
[8] *Tokyo Institute of Technology, MDX Research Center for Element Strategy, Yokohama, Japan*
[9] *National Institute for Materials Science, Center for Basic Research on Materials, Tsukuba, Japan*
[10] *The University of Tokyo, Graduate School of Frontier Sciences, Kashiwa, Japan*

Résumé

Knowledge of the thermodynamic properties of mixing is necessary to predict the stability of solution phases, which is important for the development of a wide variety of materials. We will present insights we are gaining into these properties from the data we are collecting, mainly on metallic elements. Our main focus will be on the enthalpy of mixing in the liquid phase. We will discuss the reliability of its extrapolation from the binary systems in multicomponent liquids, its temperature dependance, and our use of machine learning and *ab initio* calculations to estimate this property in binary systems [1,2]. We will also briefly discuss ongoing work on the prediction of the enthalpy of mixing in Fcc, Bcc and Hcp solid solutions, as well as on the entropy of mixing.

Références

[1] G. Deffrennes, B. Hallstedt, T. Abe, Q. Bizot, E. Fischer, J.-M. Joubert, K. Terayama, R. Tamura, Data-driven study of the enthalpy of mixing in the liquid phase, Calphad 87 (2024) 102745. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2024.102745

[2] Q. Bizot, R. Tamura, G. Deffrennes, Active Learning for Predicting the Enthalpy of Mixing in Binary Liquids Based on Ab Initio Molecular Dynamics, arXiv:2507.20885 (2025). https://doi.org/10.48550/arXiv.2507.20885

Journées Annuelles 2026 – 22 - 23 janvier 2026 - Nancy

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

Machine learning approaches for the determination of liquidus and eutectics

Katarina FIRDOVA[1], Ryo TAMURA[2,3], Guillaume DEFFRENNES[1]
[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, Grenoble, F-38000, France*
[2] *National Institute for Materials Science, Center for Basic Research on Materials, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan*
[3] *The University of Tokyo Graduate School of Frontier Sciences, Kashiwa, Chiba, 277-8561, Japan*

Résumé

Knowledge of the liquidus is crucial for designing and processing a wide range of materials. Local minima in the liquidus correspond to the composition of the eutectics which are particularly important for the design of alloys such as metallic glasses, solders, cast alloys, or phase change materials for energy storage [1] due to their properties such as low melting points and the absence of a solidification range. Liquidus data can be obtained from Calphad-based thermodynamic calculations, however, two challenges arise. The first is to be able to efficiently screen for eutectics in the immense compositional space offered by multicomponent alloys, since Calphad databases can include dozens of elements. The second is the lack of liquidus data to improve and enlarge the reliability of the calculations, starting with the binary systems that are the building blocks of Calphad databases.

In recent years, machine learning (ML) algorithms have demonstrated their power in various applications. In our work, we examine how liquidus determination can benefit from ML's ability to extend the information gained from the training sample to new observations.
In the first part we focus on exploitation of the Calphad databases guided by active learning and the subsequent interpolation of retrieved data in order to accelerate acquisition of the liquidus. Eutectics are then identified as local minima in the liquidus representation. Benchmark of different approaches for eutectic identification is performed.
The second part of work addresses the challenge of shortage of liquidus data in many binary systems. Using properties of the pure elements as well as thermodynamic properties of mixing that were also obtained by ML models [2], a model is developed to predict the liquidus in binary systems generated by 70 elements.

Références

[1] G. Deffrennes, K. Terayama, T. Abe, E. Ogamino, R. Tamura, A framework to predict binary liquidus by combining machine learning and CALPHAD assessments, Mater. Des. 232 (2023) 112111. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112111.
[2] G. Deffrennes, B. Hallstedt, T. Abe, Q. Bizot, E. Fischer, J.-M. Joubert, K. Terayama, R. Tamura, Data-driven study of the enthalpy of mixing in the liquid phase, Calphad 87 (2024) 102745. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2024.102745.

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☒ Oral ☐ Poster ☐ Oral & Poster

SEARCH FOR METALLIC PHASE CHANGE MATERIALS USING HIGH-THROUGHPUT THERMODYNAMIC CALCULATIONS

Karoline ELERBROCK BOROWSKI [1], **Jean-Marc JOUBERT**[1]

[1] *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE-CNRS); 2-8, rue Henri Dunant 94320 THIAIS-FRANCE*

Résumé

Phase change materials (PCMs) undergo phase transitions at specific temperatures and are primarily studied for energy storage. They cycle between liquid and solid states, storing and releasing thermal energy as sensible and latent heat. While most PCM research focuses on concentrated solar energy storage, they also have domestic, electronic, and vehicle applications. Common PCM materials include salt hydrates, organic compounds, and metallic alloys (MPCMs). Though not as widely used, MPCMs are appealing due to higher thermal conductivity and greater enthalpy of fusion, which reduce the need for complex heat transfer systems [1]. In order to maximize the thermal energy that can be stored in a PCM and avoid chemical segregation, isothermal transformations are ideal, such as eutectic and congruent [2]. This work aims to identify suitable MPCMs for solar energy storage in multi-component systems using the CALPHAD approach and high-throughput calculations to select compositions for synthesis and characterization. A method for calculating eutectic and congruent compositions was developed using TC-Python® with single equilibria module and optimized increase/decrease of temperature. Over 2500 eutectic compositions in binary, ternary, quaternary and quinary systems have been identified within 51 elements, and over 800 congruent binary and ternary compositions. Future work focuses on alloy synthesis for experimental validation.

Références

[1] Kumar, N. *et al.* (2019) 'Review of stability and thermal conductivity enhancements for salt hydrates', *Journal of Energy Storage*, 24, p. 100794. Available at: https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100794.

[2] Tamme, R., Laing, D. and Steinmann, W.-D. (2004) 'Advanced Thermal Energy Storage Technology for Parabolic Trough', *Journal of Solar Energy Engineering*, 126(2), pp. 794–800. Available at: https://doi.org/10.1115/1.1687404.

Conception numérique et validation expérimentale d'alliages à haute entropie pour application aux échangeurs de chaleur de réacteurs à sels fondus

Loïc Videau[a], Caroline Toffolon[b], James Braun[c], Romain Malacarne[b], Clara Desgranges[c]

[a] Université Paris-Saclay, Service de Recherche en Matériaux et procédés Avancés, CEA, 91191 Gif-sur-Yvette, France

[b] Université Paris-Saclay, Service de recherche en Corrosion et Comportement des Matériaux, CEA, 91191 Gif-sur-Yvette, France

[c] CEA, DAM, Le Ripault, 37260 Monts, France

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires à sels fondus, le développement de nouveaux matériaux pour les échangeurs de chaleur capables de résister aux conditions extrêmes de corrosion et de température tout en conservant des propriétés thermiques et mécaniques requises, constitue un défi majeur. Dans cette optique, une méthode de conception numérique basée sur une approche d'optimisation multicritère a été mise en place, intégrant des critères thermodynamiques, microstructuraux, thermiques et mécaniques. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide de la base de données TCHEA5 pour évaluer des alliages concentrés dans les systèmes quinaires Al-Cr-Cu-Fe-Ni et Cr-Cu-Fe-Mo-Ni. Un modèle de conductivité thermique amélioré a été spécifiquement développé lors de cette étude. Il s'est révélé bien mieux adapté en particulier aux plus hautes températures que celui proposé dans le module *Property Model Calculator* de *ThermoCalc.* Les calculs d'optimisation utilisant un algorithme par force brute intégrant l'évaluation d'environ 3000 compositions ont permis de sélectionner des compositions à élaborer parmi les plus prometteuses. Les alliages élaborés et testés ont montré une conductivité thermique équivalente ou supérieure à celle de l'alliage de référence, l'Inconel 617. Leur résistance à la corrosion dans un sel NaCl-$MgCl_2$ à 600°C s'est avérée, pour certaines compositions, comparable à celle de l'Inconel 625, alliage de référence pour les essais en sels chlorures. Toutefois, les propriétés mécaniques des alliages développés, testées en traction à l'ambiante et en température, restent en deçà de celles des nuances commerciales. Au global, la méthode de conception numérique proposée a démontré son efficacité pour sélectionner rapidement des compositions de CCA d'intérêt, permettant ainsi d'accélérer l'étude et le développement de nouveaux alliages. Cependant une amélioration des critères de performances en particulier pour la tenue à la corrosion et des modèles associés seront nécessaires pour les futurs développements.

AFTherMat
Association Française de Thermodynamique des Matériaux

☐ **Oral** ☒ **Poster** ☐ **Oral & Poster**

Thermodynamic modeling of a metallic system for high entropy refractory alloys

Bipin VENKATESWARAN [1], **Cyril CONDOLF**[2], **Jean-Marc JOUBERT**[1]

[1] *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE-CNRS); 2-8, rue Henri Dunant 94320 THIAIS-France*

[2] *SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 41 quai Lucien Lefranc – 93303 AUBERVILLIERS CEDEX*

Résumé

High-entropy refractory alloys (HEAs) show promise for the metallic part involved in the fabrication of glass fibres due to their mechanical strength and high-temperature corrosion resistance. These alloys offer exceptional mechanical strength and resistance to high-temperature oxidation [1] and corrosion. This PhD project focuses on improving thermodynamic calculations for HEAs by enhancing the TCHEA6 database through the CALPHAD approach. CALPHAD modelling based on existing and targeted experimental data will be coupled with Density Functional Theory (DFT) and Machine Learning [2] to establish correlations between phase stability in quinary systems with their mechanical strength and oxidation resistance. Experimental validation will include alloy synthesis, microstructural characterization, and high-temperature oxidation tests. The outcome will be a robust thermodynamic database enabling accurate simulations and design of High Entropy alloys of the quinary system, and thus improving lifetime of the metallic part, and reinforcing anti-corrosive and anti-oxidation properties.

Références

[1] Lo, K. C., Murakami, H., Yeh, J. W., & Yeh, A. C. (2020). Oxidation behaviour of a novel refractory high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*, *119*, 106711.

[2] Dong, Z., Sun, A., Yang, S., Yu, X., Yuan, H., Wang, Z., ... & Kang, Y. (2023). Machine learning-assisted discovery of Cr, Al-containing high-entropy alloys for high oxidation resistance. *Corrosion Science*, *220*, 111222.