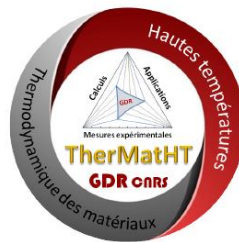


Revue bibliographique des modèles thermodynamiques de description des verres multiconstitués

Pierre Benigni

IM2NP – CNRS – Marseille



Atelier commun



GDR Verres
GDR 3338

« Thermodynamique des verres »

09 octobre 2017

Plan de l'exposé

- Modèles venant de la communauté verres d'oxydes
 - Approche constitutionnelle : Conrad
 - Modèles des solutions associées idéales : Vedishcheva, Shakhmatkin, Wright et al.
- Modèles venant de la communauté CALPHAD
 - Bormann et al.
 - Shao et al.
 - 2 state model : Agren et al.
 - Golczewski et al.

PARTIE I : MODÈLES ISSUS DE LA COMMUNAUTÉ « VERRES D'OXYDES »

APPROCHE CONSTITUTIONNELLE DE CONRAD

Bibliographie sélective

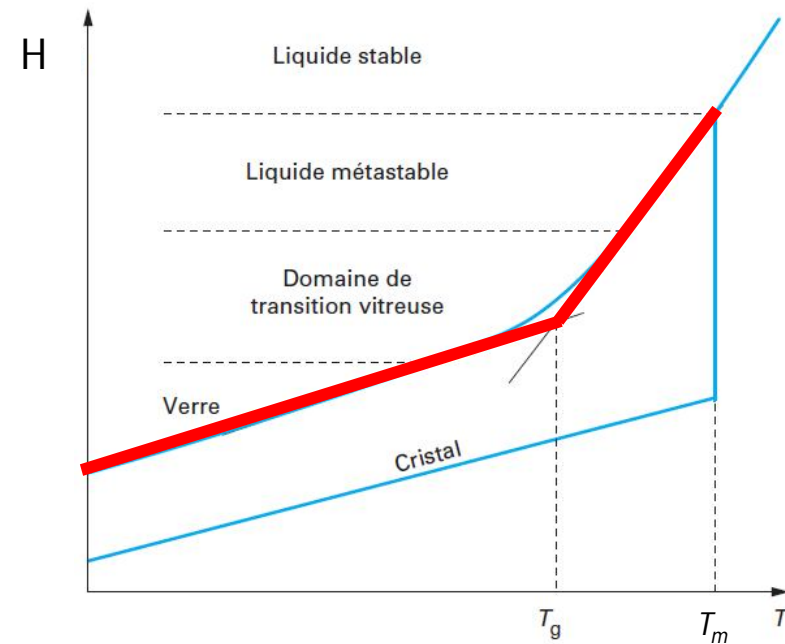
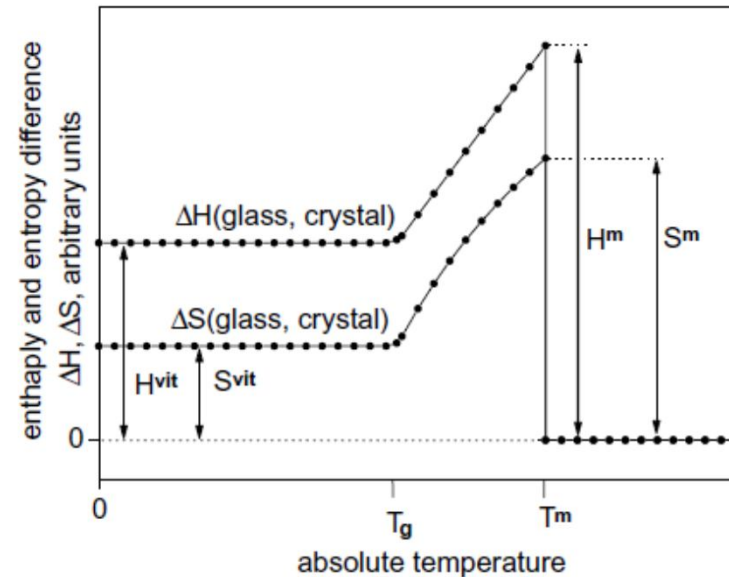
Conradt, R. (2001). Modeling of the thermochemical properties of multicomponent oxide melts. Zeitschrift Für Metallkunde, 92(10), 1158–1162

Conradt, R. (2004). Chemical structure, medium range order, and crystalline reference state of multicomponent oxide liquids and glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 345–346, 16–23

Conradt, R. (2008). The industrial glass melting process. In K. Hack (Ed.), The SGTE Casebook Thermodynamics at work (2nd ed., pp. 282-303). Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd, CRC Press

Description du verre unaire

- Cristal et verre de même composition
- Vitesse de refroidissement « typique » entraînant une transition vitreuse à T_g
- H_{vit} , S_{vit} constants de 0 K à T_g
 - Implique que $C_p(\text{glass}) \approx C_p(\text{crystal})$ à $T < T_g$
- Saut de C_p à $T_g = \Delta C_p$ cet écart reste constant de T_g à T_m
- Par rapport au cristal, le verre et le liquide sont donc décrits par **7 grandeurs** :
 - Liquide d'équilibre : enthalpie H_m , entropie S_m et température T_m de fusion
 - Verre et liquide surfondu: Enthalpie H_{vit} et entropie S_{vit} de vitrification, température T_g de transition vitreuse et saut de C_p à cette température ΔC_p



Description du verre unaire

- Parmi ces 7 grandeurs, seulement 4 sont indépendantes

$$\frac{H_m}{T_m} = S_m$$

$$S_C(T) = S_{vit} + \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = S_m - \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$S_m - S_{vit} \approx -\Delta C_p \ln \frac{T_g}{T_m}$$

$$H_C(T) = H_{vit} + \int_{T_g}^T \Delta C_p dT = H_m - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT$$

$$H_C(T) \approx H_{vit} + \Delta C_p (T - T_g) \approx H_m - \Delta C_p (T_m - T)$$

$$H_m - H_{vit} \approx \Delta C_p (T_m - T_g)$$

- Si l'on connaît H_m et T_m , alors, parmi les 4 grandeurs relatives au verre, seulement deux nécessitent d'être déterminées expérimentalement

Verre multiconstitué

- L'état de référence d'un verre multiconstitué appelé **CRS (= Crystalline Reference State)** est défini comme étant l'assemblage de phases minérales cristallines correspondant à l'état thermodynamique stable à la composition du verre
- Cet assemblage de phases peut être lu sur le diagramme de phases
- Dans les systèmes contenant de très nombreux oxydes, le diagramme de phases n'est en général pas connu
- Cependant :
 - les systèmes d'intérêt pratique qui forment des verres (verres industriels, géologiques, laitiers métallurgiques) peuvent généralement être représentés par un quaternaire prédominant qui contient de 85 à 95% des oxydes en fraction molaire
 - de plus on n'observe pas en général de composés stœchiométriques contenant plus de 3 oxydes

Procédure pour déterminer le CRS

- Basée sur la norme CIPW (Cross, Iddings, Pirsson, and Washington)
 - La procédure la plus utilisée pour calculer la composition en phases minérales d'une roche ignée sur la base de sa composition chimique
 - Procédure décrite dans *Philpotts, A. R., & Ague, J. J. (2009). Principles of Igneous and Metamorphic Petrology (2nd ed.). New York: Cambridge University Press*
 - Un programme de calcul pouvait être téléchargé sur le site du U.S. Geological Survey's Volcano Hazards Program
 - (http://volcanoes.usgs.gov/yvo/aboutus/jlowenstern/other/software_jbl.html) - lien obsolète
- Procédure utilisée par Conrad
 - 1) déterminer le quaternaire prédominant,
 - 2) enlever les phases minérales appartenant à ce quaternaire de la liste CIPW
 - 3) affecter les oxydes minoritaires aux phases minérales restantes de la liste CIPW
- Approche alternative : utilisation d'un programme de calcul thermodynamique comme MELTS (gratuit et open source)
 - <http://melts.ofm-research.org>
 - "MELTS is a software package designed to facilitate thermodynamic modeling of phase equilibria in magmatic systems. It provides the ability to compute equilibrium phase relations for igneous systems over the temperature range 500-2000 °C and the pressure range 0-2 GPa."

Exemple de quaternaire prédominant CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

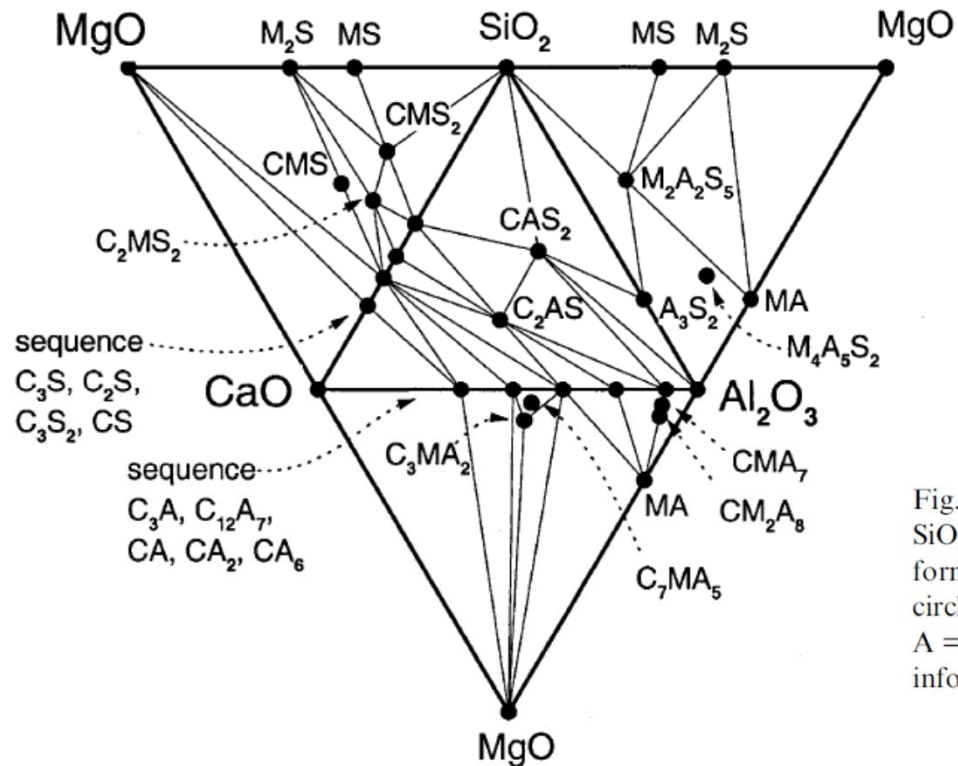


Fig. 2. Planar projection of the four ternary sub-systems CaO–MgO–SiO₂, CaO–Al₂O₃–SiO₂, MgO–Al₂O₃–SiO₂, and CaO–MgO–Al₂O₃ forming the boundaries of the quaternary CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂; full circles: positions of individual compounds (C = CaO, M = MgO, A = Al₂O₃, S = SiO₂); lines: boundaries of constitutional triangles; information collected and evaluated from [4].

Diagrammes de phases extraits du « Phase Diagrams for Ceramist »

Liste des oxydes j et des phases minérales k utilisées pour le calcul du CRS des systèmes formant des verres

A oxydes j	B minority phases k	C majority phases k , predominant quaternary CaO–MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂				D majority phases k , predominant quaternary Na ₂ O–CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂			
SiO ₂	P ₂ O ₅ · 3CaO	S	A ₃ S ₂	CAS ₂	M ₂ A ₂ S ₅	NS ₂	NC ₃ S ₆	NAS ₆	S
TiO ₂	Cr ₂ O ₃	S	CAS ₂	CMS ₂	MS	NC ₃ S ₆	CS	NAS ₆	S
ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	S	CAS ₂	CS	CMS ₂	NAS ₆	CS	CAS ₂	S
Al ₂ O ₃	FeO · Fe ₂ O ₃	S	CAS ₂	MS	M ₂ A ₂ S ₅	NAS ₆	CAS ₂	A ₃ S ₂	S
Fe ₂ O ₃	FeO · SiO ₂	CAS ₂	M ₂ S	M ₂ A ₂ S ₅	MA	NC ₂ S ₃	NC ₃ S ₆	NAS ₆	NS ₂
FeO	2FeO · SiO ₂	A ₃ S ₂	A	CAS ₂	MA	NAS ₆	NC ₃ S ₆	NC ₂ S ₃	CS
Cr ₂ O ₃	MnO · SiO ₂	A ₃ S ₂	CAS ₂	M ₂ A ₂ S ₅	MA	NS ₂	NC ₂ S ₃	NAS ₂	NAS ₆
P ₂ O ₅	2ZnO · SiO ₂	CAS ₂	M ₂ S	M ₂ A ₂ S ₅	MA	N ₂ CS ₃	NC ₂ S ₃	NAS ₂	NS ₂
MgO	ZrO ₂ · SiO ₂	CAS ₂	CS	CMS ₂	C ₂ MS ₂	NS	N ₂ CS ₃	NAS ₂	NS ₂
CaO	CaO · TiO ₂	CAS ₂	CMS ₂	MS	M ₂ S	NAS ₂	CS	CAS ₂	NAS ₆
BaO	BaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	CAS ₂	C ₂ AS	CS	C ₂ MS ₂	NAS ₂	CAS ₂	A	NAS ₆
MnO	BaO · 2SiO ₂	CAS ₂	C ₂ AS	C ₂ MS ₂	M ₂ S	NAS ₆	CAS ₂	A	A ₃ S ₂
ZnO	BaO · SiO ₂	CAS ₂	C ₂ AS	M ₂ S	MA	NAS ₂	C ₂ AS	CAS ₂	CS
Li ₂ O	Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	A	CAS ₂	C ₂ AS	MA	NAS ₂	C ₂ S	C ₂ AS	CS
Na ₂ O	Li ₂ O · 2SiO ₂	A	C ₂ AS	CA	MA	NAS ₂	C ₂ AS	CA ₆	CAS ₂
K ₂ O	Li ₂ O · SiO ₂	C ₂ AS	CA	C ₂ S	MA	NAS ₂	CA ₆	A	CAS ₂
	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	C ₂ AS	C ₂ S	M ₂ S	MA	NAS ₂	CA ₂	CA ₆	C ₂ AS
	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	C ₂ S	M ₂ S	M	MA	NAS ₂	C ₂ S	C ₂ AS	CS
	K ₂ O · 4SiO ₂	CAS ₂	MS	M ₂ S	M ₂ A ₂ S ₅	NC ₂ S ₃	CS	NAS ₂	NAS ₆
	K ₂ O · 2SiO ₂	CAS ₂	CMS ₂	C ₂ MS ₂	M ₂ S	NC ₂ S ₃	C ₂ S	NAS ₂	CS
	K ₂ O · SiO ₂	C ₂ AS	C ₂ S	C ₂ MS ₂	M ₂ S	N ₂ CS ₃	C ₂ S	NAS ₂	NC ₂ S ₃
						N ₂ CS ₃	C ₂ S	NAS ₂	NS
						N ₂ S	C ₂ S	NAS ₂	NS

Oxydes

Phases minérales

Column A: scope of oxides taken into consideration; column B: minority phases to be allotted in a fixed sequence (see [5]); columns C and D: constitutional sub-ranges for the predominant quaternaries CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ and Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂, respectively; each row in column C or D represents the corner compounds of an individual coexistence tetrahedron.

Exemple de calcul du CRS

Verre de type E pour fibres

Table II.24.2 Compositions of a reference E glass [003SEW] given in terms of both oxides j and normative compounds k ; M is the molar mass in kilograms per kilomole; m is the mass in kilograms per 100 kg of glass; n is the molar amount in kilomoles per 100 kg of glass

Oxide	M_j	m_j	n_j	Compound k	M_k	m_k	n_k
SiO ₂	60.084	55.15	0.9179	SiO ₂	60.084	18.77	0.3124
TiO ₂	79.898	0.57	0.0071	CaO · TiO ₂	135.977	0.97	0.0071
Al ₂ O ₃	101.961	14.42	0.1414	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	278.208	36.61	0.1316
B ₂ O ₃	69.619	6.86	0.0985	B ₂ O ₃	69.619	6.86	0.0985
Fe ₂ O ₃	159.691	0.44	0.0055	FeO · Fe ₂ O ₃	231.537	0.34	0.0015
FeO	71.846		0.0055	FeO · SiO ₂	131.930	0.15	0.0011
MgO	40.311	4.22	0.1047	CaO · MgO · 2SiO ₂	216.558	22.67	0.1047
CaO	56.079	17.73	0.3162	CaO · SiO ₂	116.163	8.45	0.0728
Na ₂ O	61.979	0.61	0.0098	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	524.444	5.16	0.0098
Sum		100.00				99.98	

Oxydes

Phases minérales

Données thermodynamiques des phases du CRS

Table II.24.3 Thermodynamic data of compounds *k* employed to represent the CRSs of industrial glasses. The superscripts have the following meanings: degree(°), standard state at 298.15 K and 1 bar; vit, vitrification. The subscripts have the following meanings: melt, liquid state; 1673, 1673.15 K. (Origin: multiple sources)

<i>k</i>	$-H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	H^{vit} (kJ mol ⁻¹)	S^{vit} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-H_{1673,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹)	$S_{1673,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$C_{p,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
P ₂ O ₅ ·3CaO	4117.1	236.0	135.1	51.5	3417.1	898.7	324.3
P ₂ O ₅	1492.0	114.4	18.2	9.5	1138.5	586.6	181.6
Fe ₂ O ₃	823.4	87.4	45.2	17.2	550.2	370.3	142.3
FeO·Fe ₂ O ₃	1108.8	151.0	82.8	31.4	677.8	579.9	213.4
FeO·SiO ₂	1196.2	92.8	36.7	13.8	962.3	342.7	139.7
2FeO·SiO ₂	1471.1	145.2	55.2	20.5	1118.8	512.1	240.6
MnO·SiO ₂	1320.9	102.5	40.2	15.1	1085.3	345.2	151.5
2ZnO·SiO ₂	1643.1	131.4	82.4	31.4	1261.1	494.5	174.5
ZrO ₂ ·SiO ₂	2034.7	84.5	86.6	32.6	1686.2	381.2	149.4
CaO·TiO ₂	1660.6	93.7	67.4	25.5	1365.7	360.2	124.7
TiO ₂	903.7	185.4	40.2	19.7	741.0	335.6	87.9
BaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4222.1	236.8	130.5	95.4	3454.3	1198.3	473.2
BaO·2SiO ₂	2553.1	154.0	81.6	26.8	2171.1	533.5	241.4
BaO·SiO ₂	1618.0	104.6	56.5	41.0	1349.8	361.1	146.4
Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	6036.7	308.8	184.1	12.1	5235.4	1173.2	498.7
Li ₂ O·SiO ₂	1648.5	79.9	16.7	6.3	1416.7	339.7	167.4
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	7914.0	439.3	106.3	29.3	6924.9	1559.4	765.7
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4217.1	266.1	80.4	22.1	3903.7	666.5	517.6
K ₂ O·4SiO ₂	4315.8	265.7	26.4	21.3	3697.8	983.7	410.0
K ₂ O·2SiO ₂	2508.7	190.6	12.6	23.9	2153.1	595.4	275.3
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	7841.2	420.1	125.0	28.4	6870.1	1512.5	648.1
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4163.5	248.5	92.0	27.9	3614.1	856.9	423.8
B ₂ O ₃	1273.5	54.0	18.2	11.3	1088.7	271.1	129.7
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·4SiO ₂	5710.9	270.0	42.7	21.1	4988.0	1090.2	637.6
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	5902.8	276.1	58.3	40.1	4986.7	1275.5	704.2
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	3284.9	189.5	48.8	26.6	2735.9	780.3	444.8

Données thermodynamiques des phases du CRS (suite)

Table II.24.3 (Continued)

<i>k</i>	$-H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	H^{vit} (kJ mol ⁻¹)	S^{vit} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-H_{1673,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹)	$S_{1673,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$C_{p,\text{melt}}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Na ₂ O·B ₂ O ₃	1958.1	147.1	43.6	19.5	1585.7	538.7	292.9
2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	9113.2	407.1	135.8	41.4	7994.8	1606.2	1031.8
MgO·SiO ₂	1548.5	67.8	46.6	13.6	1318.0	296.2	146.4
2MgO·SiO ₂	2176.9	95.4	61.4	11.0	1876.1	402.9	205.0
CaO·MgO·2SiO ₂	3202.4	143.1	92.3	25.7	2733.4	621.7	355.6
2CaO·MgO·2SiO ₂	3876.9	209.2	106.7	32.0	3319.2	775.3	426.8
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4223.7	202.5	103.0	37.7	3628.8	791.2	380.7
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3989.4	198.3	129.9	49.4	3374.0	787.8	299.2
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	6820.8	274.9	188.3	71.5	5816.2	1231.8	523.4
CaO·SiO ₂	1635.1	83.1	49.8	18.8	1382.0	329.7	146.4
2CaO·SiO ₂	2328.4	120.5	101.3	38.5	1868.2	509.2	174.5
Na ₂ O·2SiO ₂	2473.6	164.4	29.3	13.2	2102.5	588.7	261.1
Na ₂ O·SiO ₂	1563.1	113.8	37.7	9.8	1288.3	415.1	179.1
3Na ₂ O·8SiO ₂ *	9173.0	597.0	94.2	34.2	–	–	–
Na ₂ O·3CaO·6SiO ₂	8363.8	461.9	77.3	20.5	7372.6	1555.6	786.6
Na ₂ O·2CaO·3SiO ₂	4883.6	277.8	57.7	13.4	4240.9	990.4	470.3
2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂	4763.0	309.6	87.0	22.6	4029.6	1107.9	501.2
Na ₂ O·CaO·5SiO ₂ *	5934.0	349.0	63.3	30.4	–	–	–
SiO ₂	908.3	43.5	6.9	4.0	809.6	157.3	86.2

*Only found in highly pure ternary Na₂O–CaO–SiO₂.

Description du liquide et du verre multiconstitués

- Modèle additif :
 - calcul par une somme pondérée sur la base des composants du CRS

$$H_{\text{glass}}^{\circ} = \sum_k n_k (H_k^{\circ} + H_k^{\text{vit}})$$

$$H_{1673,\text{melt}}^{\circ} = \sum_k n_k H_{1673,\text{melt},k}^{\circ}$$

$$S_{\text{glass}}^{\circ} = \sum_k n_k (S_k^{\circ} + S_k^{\text{vit}})$$

$$S_{1673,\text{melt}}^{\circ} = \sum_k n_k S_{1673,\text{melt},k}^{\circ}$$

$$c_{P,\text{melt}} = \sum_k n_k c_{P,\text{melt},k}$$

$$H_{T,\text{melt}} = H_{1673,\text{melt}}^{\circ} + c_{P,\text{melt}} (T - 1673)$$

$$S_{T,\text{melt}} = S_{1673,\text{melt}}^{\circ} + c_{P,\text{melt}} \ln\left(\frac{T}{1673}\right)$$

Repose sur l'hypothèse que le liquide et le verre peuvent être décrits par des entités de même stœchiométrie que les phases cristallines du CRS

C'est donc un modèle de type associé dans lequel on néglige l'entropie de mélange idéale et le terme d'excès

Validation du modèle – calculs d'enthalpie

- Enthalpie du liquide

Enthalpies in molten equimolar mixtures of k = anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (an), diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (di), albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, and silica SiO_2 (S) at 985 K

Glass	H (mixture)	$\sum n_k \cdot H_k$ (kJ/mol)	$H^{\text{MIX}}(j)$ (kJ/mol)	$H^{\text{MIX}}(k)$ (kJ/mol)
An-di	-3456.0	-3449.2	-38.3	-6.8
An-ab	-3801.0	-3792.4	-45.8	-8.6
Ab-di	-3306.5	-3312.4	-66.3	+5.9
S-an	-2392.9	-2390.7	+6.7	-2.2
S-ab	-2253.9	-2253.9	-31.8	0.0
An-ab-di	-3523.2	-3518.0	-52.2	-5.2
S-an-ab	-2818.5	-2812.3	-26.2	-6.2

Compositions with $\sum n_k = 1$; n_k = molar amount of k , H_k = enthalpy of k , H^{MIX} = heat of mixing in the reference system of the oxides j or the compounds k , respectively; experimental error reported: ± 0.6 kJ/mol [7].

- Enthalpie de formation du verre

Heats of formation ΔH^f of N-C-S glasses from pure raw materials

SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CRS	ΔH^f (kJ per 100 g)	
				Calculated	Experimental [8]
74.1	10.1	15.8	N ₃ S ₈ -NCS ₅ -S	50.5	51.3 ± 0.8
75.3	11.7	13.0	NC ₃ S ₆ -NCS ₅ -S	47.5	49.3 ± 1.0
71.0	13.8	15.3	NS ₂ -NC ₃ S ₆ -NCS ₅	53.2	55.7 ± 1.0

N = Na₂O, C = CaO, S = SiO₂ from pure quartz, calcite, and soda ash; calculated and experimental data; for each glass, the corner compounds of the respective constitutional sub-ranges are given.

Validation du modèle – calcul d'activité

- Activité des oxydes j

$$\ln a_j = \sum_k A_{jk} \cdot (G_k/RT + \ln x_k) - G_j/RT$$

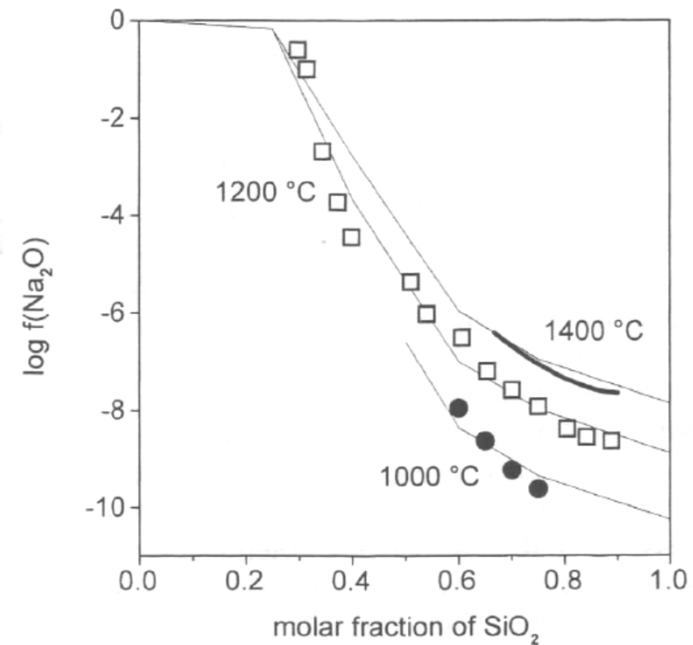
$$n_j = (v_{kj}) \cdot n_k \Rightarrow n_k = A_{jk} \cdot n_j$$

Table 1. Decadic logarithms of thermodynamic activities ($\log a$) of individual oxides (bold print) in different glass melts; compositions given in mol %.

Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	rest	T in K	$\log a$ [1, 24]	$\log a$ calc.
25.0	0.0	5.0	70.0	0.0	1300	-9.5**	-9.5
38.0	0.0	10.0	52.0	0.0	1300	-7.5**	-7.6
0.0	43.1	26.4	30.5	0.0	1873	-1.6	-1.7
0.0	38.9	28.3	32.8	0.0	1873	-1.9	-1.9
0.0	32.3	31.4	36.3	0.0	1873	-2.3	-2.2
0.0	25.2	34.6	40.2	0.0	1873	-2.5	-2.7
14.0	9.0	2.0	72.0	3.0 *	1300	-10.1**	-10.4
14.0	9.0	2.0	72.0	3.0 *	1350	-9.9**	-10.1

* Float glass composition; ** experimental values.

Fig. 1. Activity coefficients $f(\text{Na}_2\text{O})$ in the binary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ at 1000, 1200, and 1400 °C; thin lines: calculated values; ●, □: critical evaluation of experimental data from various sources by [22]; thick line: experimental results compiled by [23].



Conclusions

- Modèle de calcul des propriétés thermo-chimiques des liquides, liquides surfondus et des verres multiconstitués à partir de leur composition chimique
 - basé sur la détermination du CRS considéré comme représentatif de l'ordre à courte distance (SRO – Short Range Order) dans le liquide et le verre
 - Le calcul du CRS s'appuie sur la connaissance des diagrammes de phases quaternaires d'oxydes pour déterminer la nature et la quantité des phases minérales majoritaires et la procédure CIPW pour les phases minoritaires
 - Ne repose pas sur un calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs du système
- La précision du modèle est
 - Limitée par son extrême simplicité (et la qualité des données)
 - < 5 % pour les grandeurs intégrales (H, G)
 - < un facteur 2 pour les coefficients d'activité des oxydes individuels

MODÈLES DES SOLUTIONS ASSOCIÉES IDÉALES : VEDISHCHEVA, SHAKHMATKIN, WRIGHT ET AL.

Bibliographie sélective

Shakhmatkin, B. A., Vedishcheva, N. M., Shultz, M. M., & Wright, A. C. (1994). *The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure. Journal of Non-Crystalline Solids*, 177(C), 249–256.

Schneider, J., Mastelaro, V. R., Zanotto, E. D., Shakhmatkin, B. A., Vedishcheva, N. M., Wright, A. C., & Panepucci, H. (2003). *Qn distribution in stoichiometric **silicate glasses**: Thermodynamic calculations and ²⁹Si high resolution NMR measurements. Journal of Non-Crystalline Solids*, 325(1–3), 164–178.

Vedishcheva, N. M., Shakhmatkin, B. A., & Wright, A. C. (2004). *The structure of **sodium borosilicate glasses**: Thermodynamic modelling vs. experiment. Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346, 39–44.

Vedishcheva, N. M., Shakhmatkin, B. A., & Wright, A. C. (2005). *Thermodynamic modelling of the structure and properties of glasses in the systems **Na₂O–B₂O₃–SiO₂** and **Na₂O–CaO–SiO₂**. Phys. Chem. Glasses*, 46(2), 99–105.

Vedishcheva, N. M., Shakhmatkin, B. a., & Wright, A. C. (2008). *The Structure-Property Relationship in Oxide Glasses: A Thermodynamic Approach. Advanced Materials Research*, 39–40, 103–110.

Vedishcheva, Natalia M. Polyakova, I. G., & Wright, A. C. (2014). *Short and intermediate range order in **sodium borosilicate glasses**: a quantitative thermodynamic approach. Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 55(6), 225–236.

Hypothèses du modèle

- Le verre est considéré comme une **solution associée** dont les constituants sont les oxydes simples et les produits de leurs réactions
- Ces produits appelés **groupements chimiques** ont la **même stœchiométrie que les composés cristallins** du diagramme de phases. Ainsi, l'ensemble de groupements attendus dans un verre particulier sera choisi à partir de l'ensemble des composés cristallins du système en question
- Les groupements chimiques et les phases cristallines présentent une similarité en terme de structure au moins en ce qui concerne le rapport entre les unités structurales de base qui caractérisent l'ordre à courte distance dans les verres
- Les oxydes simples et les produits de leurs réactions constituent une **solution idéale**

Application au système chimique $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

- Liste des **groupements chimiques**

- 3 oxydes simples : Na_2O , B_2O_3 , SiO_2

- 5 silicates de sodium : $3\text{Na}_2\text{O}.8\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$,
 $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, $3\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$

- 8 borates de sodium : $\text{Na}_2\text{O}.9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}.4\text{B}_2\text{O}_3$,
 $\text{Na}_2\text{O}.3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3$,
 $2\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3$

- 2 oxydes ternaires : $\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O}.\text{B}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$

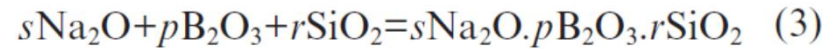
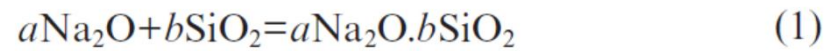
Description du modèle

- Réactions de formation des composés binaires et ternaires :
 - Les réactifs et les produits doivent être considérés à l'état liquide, mais en pratique les calculs sont parfois faits en prenant les composés à l'état cristallin
- Constantes d'équilibre des réactions (1) à (3)
 - Les activités sont assimilées aux concentrations
 - Les valeurs des K sont calculées en utilisant les enthalpies libres de formation $\Delta_f G$ des composés binaires et ternaires à partir des oxydes extraites des compilations de données thermodynamiques (FACT, JANAF, Barin)
 - Pas de paramètre ajustable
- Equations des bilans matières des oxydes

$$X_{\text{Na}_2\text{O}}^* = n_{\text{Na}_2\text{O}} + a n_{a\text{Na}_2\text{O}.b\text{SiO}_2} + k n_{k\text{Na}_2\text{O}.m\text{B}_2\text{O}_3} + s n_{s\text{Na}_2\text{O}.p\text{B}_2\text{O}_3.r\text{SiO}_2}$$

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3}^* = n_{\text{B}_2\text{O}_3} + m n_{k\text{Na}_2\text{O}.m\text{B}_2\text{O}_3} + p n_{s\text{Na}_2\text{O}.p\text{B}_2\text{O}_3.r\text{SiO}_2}$$

$$X_{\text{SiO}_2}^* = n_{\text{SiO}_2} + b n_{a\text{Na}_2\text{O}.b\text{SiO}_2} + r n_{s\text{Na}_2\text{O}.p\text{B}_2\text{O}_3.r\text{SiO}_2}$$



$$K_1 = \frac{X_{a\text{Na}_2\text{O}.b\text{SiO}_2}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}^a \cdot X_{\text{SiO}_2}^b}$$

$$K_2 = \frac{X_{k\text{Na}_2\text{O}.m\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}^k \cdot X_{\text{B}_2\text{O}_3}^m} \quad K_i = \exp(-\Delta G_i / RT)$$

$$K_3 = \frac{X_{s\text{Na}_2\text{O}.p\text{B}_2\text{O}_3.r\text{SiO}_2}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}^s \cdot X_{\text{B}_2\text{O}_3}^p \cdot X_{\text{SiO}_2}^r}$$

- Bouclage

$$\sum_{\text{oxy, bin, ter}} X_i = 1$$

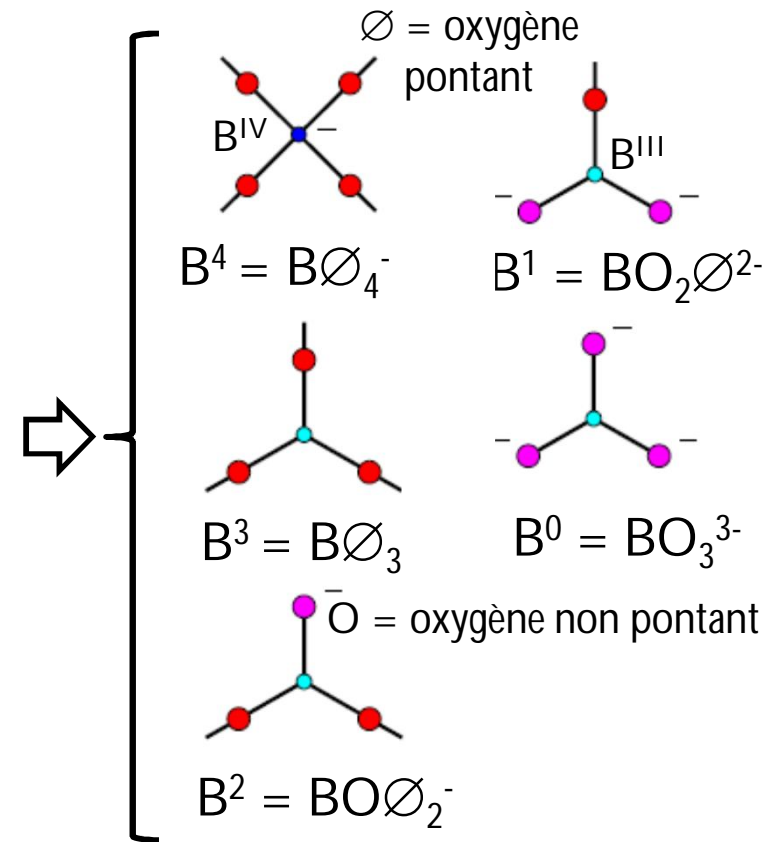
- Résolution numérique de ce système non linéaire

Validation du modèle

- Comparaison des prédictions du modèle par rapport à des résultats expérimentaux
 - Sur la structure des verres : DRX, RMN, IR, Raman, diffusion des neutrons
 - Sur les propriétés des verres
- Nécessité d'établir un lien entre
 - Les groupements chimiques (dont les concentrations sont prédites par le modèle)
 - L'ordre à courte distance (**SRO = Short-Range Order**)
 - Unités structurales élémentaires
 - L'ordre à moyenne distance (**MRO = Medium-Range Order**) 1-2 nm
 - Unités super-structurales (**SSU = Super-Structural Units**)

SRO dans les verres borosilicatés

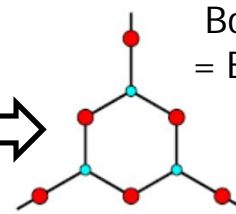
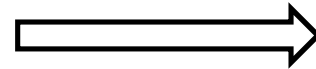
- Polyèdres B-O et Si-O
- Unités structurales élémentaires borates B^n
Wright, A. C. (2010). Borate structures: Crystalline and vitreous. Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B, 51(1), 1–39.
- Unités structurales élémentaires silicates Q^n
 - $Q^4 = Si\emptyset_4$
 - $Q^3 = Si\emptyset_3O^-$
 - $Q^2 = Si\emptyset_2O_2^{2-}$
 - $Q^1 = Si\emptyset O_3^{3-}$
 - $Q^0 = SiO_4^{4-}$



MRO dans les verres borosilicatés

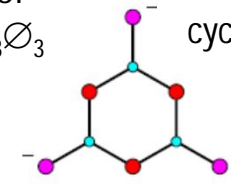
- Unités super-structurales borates

- SSU avec B^{III} uniquement

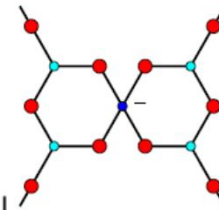
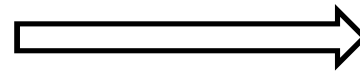


Boroxol
= B₃O₃Ø₃

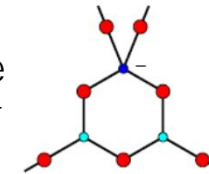
Anion métaborate
cyclique = B₃O₃³⁻



- SSU avec 1 B^{IV}

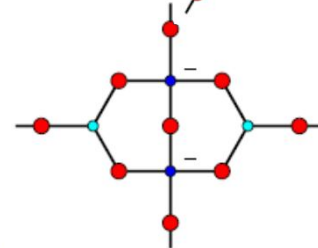
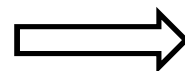


Pentaborate
= B₅O₆Ø₄⁻



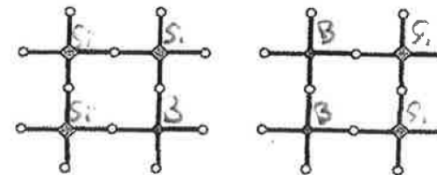
Triborate
= B₃O₃Ø₄⁻

- SSU avec 2 B^{IV}



Diborate
= B₄O₅Ø₄²⁻

- Anneaux borosilicates à 4 éléments : Reedmergnerite, Danburite



Vedishcheva, Natalia M. Polyakova, I. G., & Wright, A. C. (2014). Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 55(6), 225–236.

Wright, A. C. (2010). Borate structures: Crystalline and vitreous. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 51(1), 1–39.

Relations entre groupements chimiques, SRO et MRO

- Relations établies sur la base d'études expérimentales de la structure des verres et des phases cristallines par DRX, RMN...

Chemical groupings	Types and numbers of the basic structural units and superstructural units introduced into the glasses by 1 mole of each chemical grouping	
	Basic structural units	Superstructural units
B ₂ O ₃ Vitreux	2BØ ₃	Boroxol ring (½), BØ ₃ (½)
Na ₂ O.5B ₂ O ₃	2[BØ ₄] ⁻ , 8BØ ₃	Pentaborate rings (2)
Na ₂ O.4B ₂ O ₃	2[BØ ₄] ⁻ , 6BØ ₃	Pentaborate ring (1), Triborate ring (1)
Na ₂ O.3B ₂ O ₃	2[BØ ₄] ⁻ , 4BØ ₃	Triborate rings (2)
Na ₂ O.2B ₂ O ₃	2[BØ ₄] ⁻ , 2BØ ₃	Diborate ring (1)
Na ₂ O.B ₂ O ₃	2BØ ₂ O ⁻	Cyclic metaborate anion (⅔)
2Na ₂ O.B ₂ O ₃	2BØO ₂ ²⁻	None
Na ₂ O.B ₂ O ₃ .2SiO ₂	2[BØ ₄] ⁻ , 2Q ⁴	Danburite ring (1)
Na ₂ O.B ₂ O ₃ .6SiO ₂	2[BØ ₄] ⁻ , 6Q ⁴	Reedmergnerite rings (2)
SiO ₂ Vitreux	Q ⁴	None
3Na ₂ O.8SiO ₂	2Q ⁴ , 6Q ³	Hypothèse car structure du cristal inconnue
Na ₂ O.2SiO ₂	2Q ³	
Na ₂ O.SiO ₂	Q ²	

$$[\text{Boroxol rings}] = [\text{BO}_3] = \frac{0.5X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Pentaborate rings}] = \frac{2X_{\text{Na}_2\text{O}.5\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{Na}_2\text{O}.4\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Triborate rings}] = \frac{2X_{\text{Na}_2\text{O}.3\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{Na}_2\text{O}.4\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Diborate rings}] = \frac{X_{\text{Na}_2\text{O}.2\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Danburite rings}] = \frac{X_{\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Reedmergnerite rings}] = \frac{2X_{\text{Na}_2\text{O}.6\text{SiO}_2}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Cyclic metaborate anions}] = \frac{0.667X_{\text{Na}_2\text{O}.1\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{BØO}_2^{2-}] = \frac{2X_{2\text{Na}_2\text{O}.1\text{B}_2\text{O}_3}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

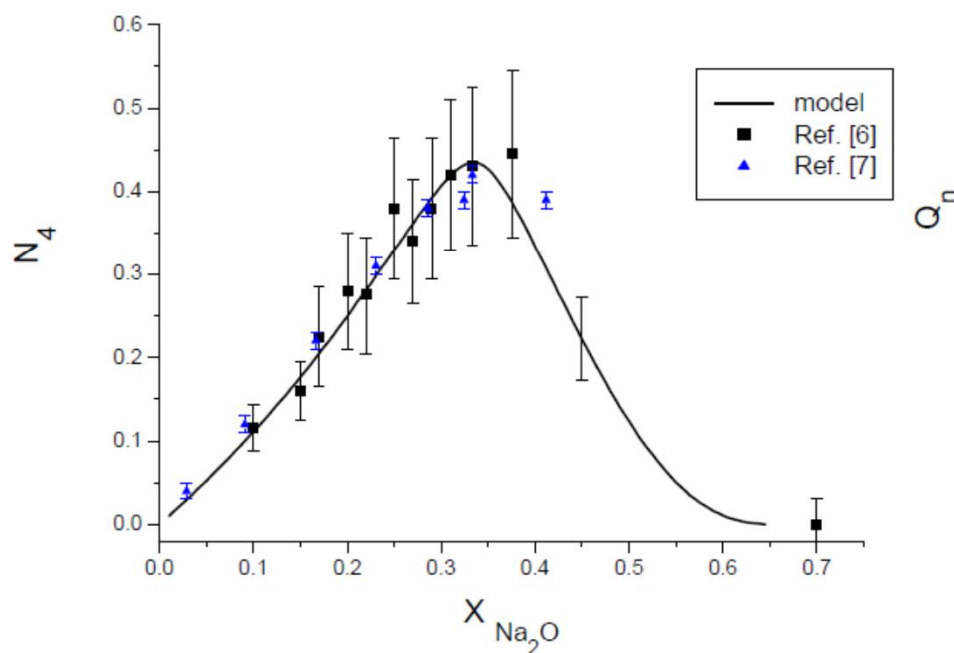
$$[\text{Q}^4] = \frac{X_{\text{SiO}_2} + 2X_{3\text{Na}_2\text{O}.6\text{SiO}_2}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

$$[\text{Q}^3] = \frac{6X_{3\text{Na}_2\text{O}.8\text{SiO}_2} + 2X_{\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

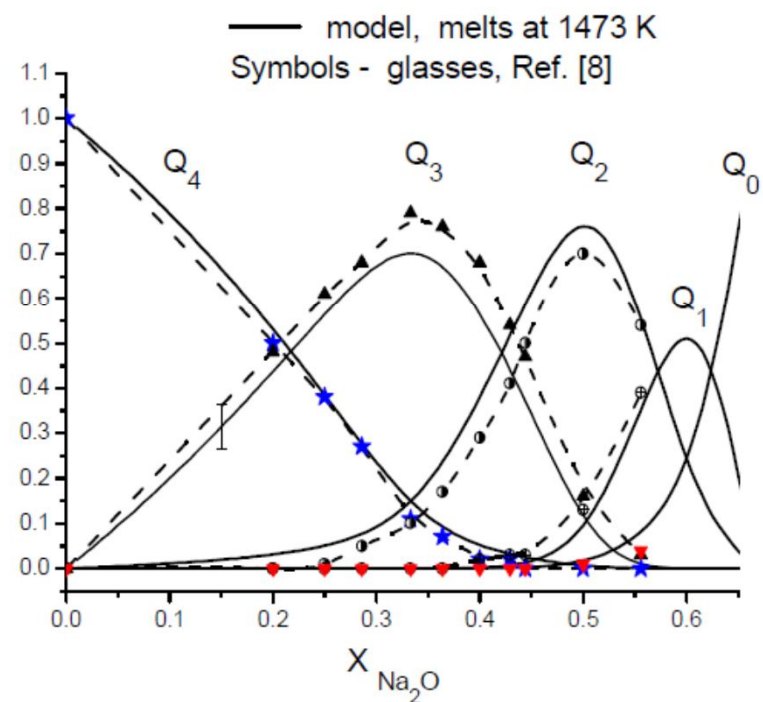
$$[\text{Q}^2] = \frac{X_{\text{Na}_2\text{O}.1\text{SiO}_2}}{\Sigma(\text{SSU} + \text{B}_n + \text{Q}^n)}$$

Résultats et validation du modèle SRO dans les binaires

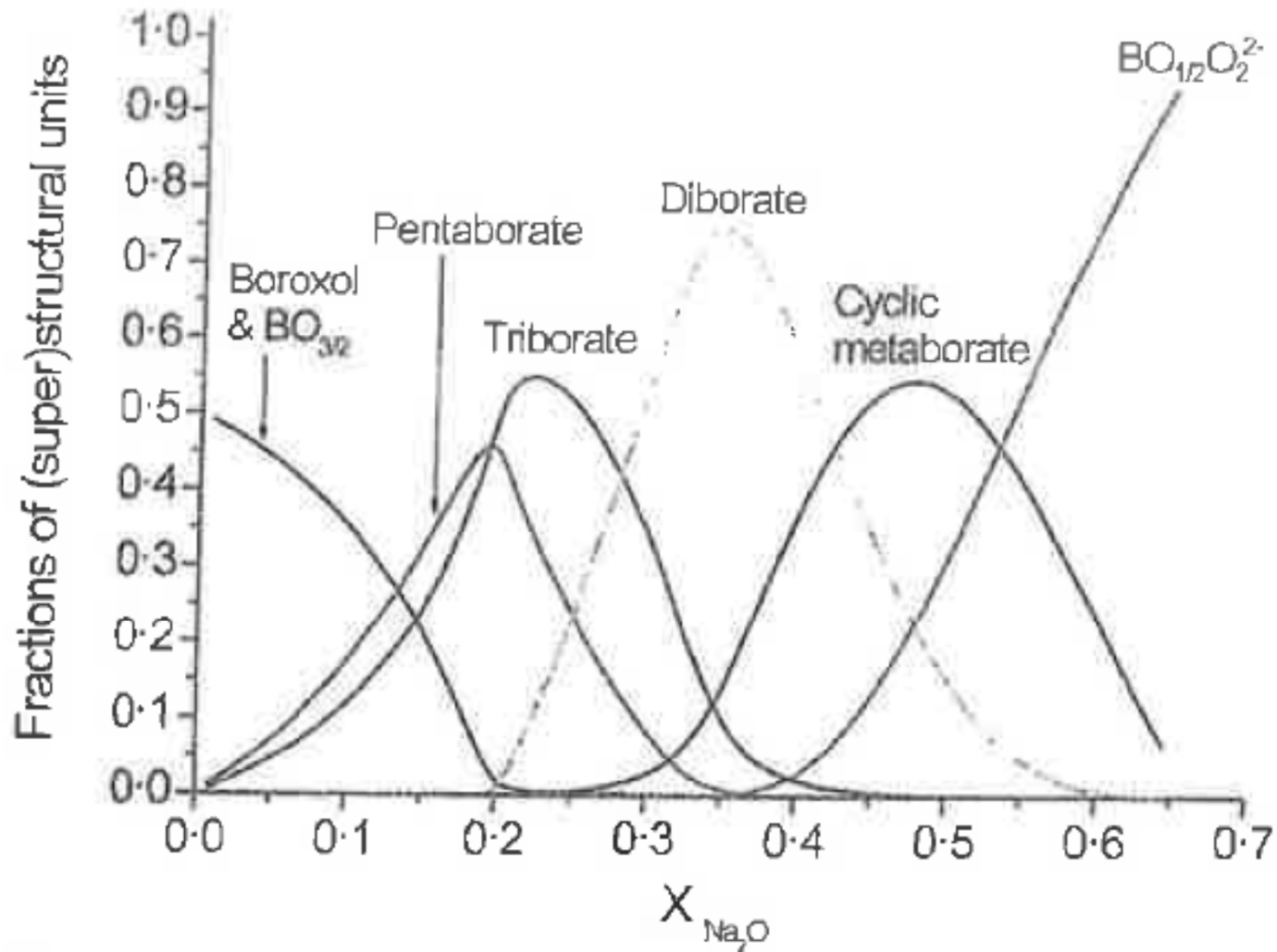
(a) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$



(b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



Résultats du modèle, MRO dans $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$



Résultats et validation du modèle, SRO dans le ternaire

Calculs à T = 600°C

Figure 6. Sodium borosilicate glasses in the cut with $X_{Na_2O} + X_{B_2O_3} = 0.5$. The distribution of four-fold co-ordinated boron atoms, B_4 , calculated for the independent borate and silicate subnetworks (solid line), together with the experimental data (filled squares and triangles)

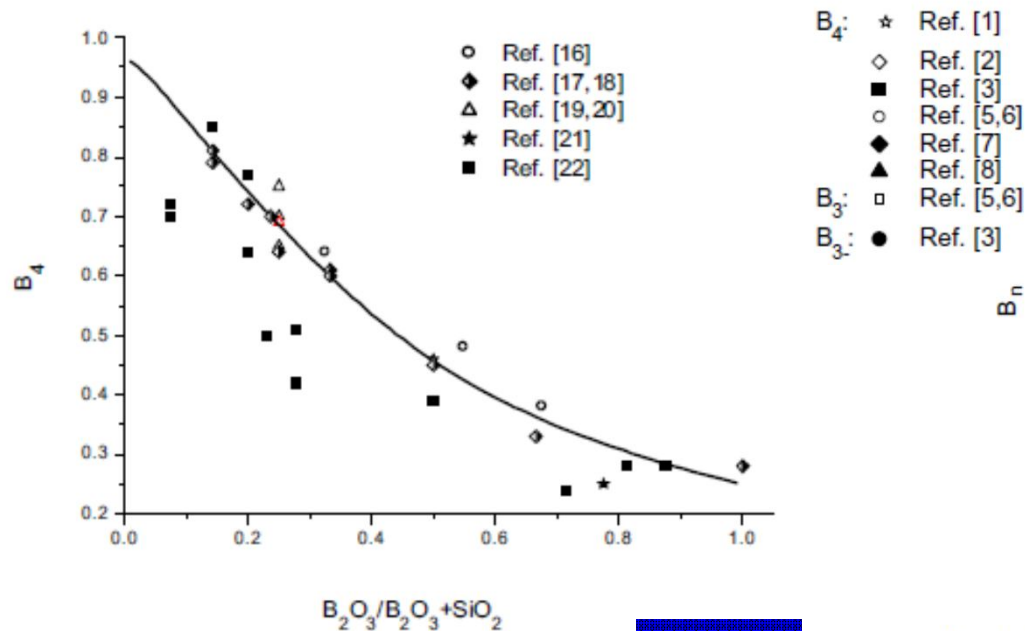
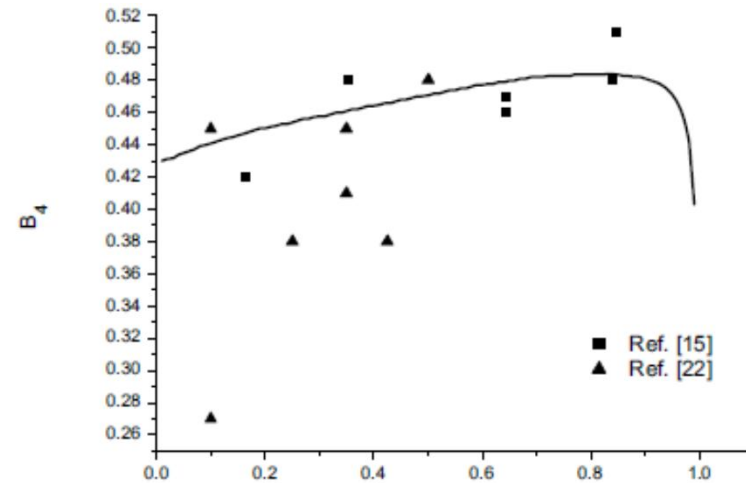


Figure 5. Sodium borosilicate glasses in the cut with $X_{Na_2O} + X_{B_2O_3} = 0.5$. The distribution of four-fold coordinated boron atoms, B_4 , calculated for the independent borate and silicate subnetworks (solid line), together with the experimental data (various symbols)

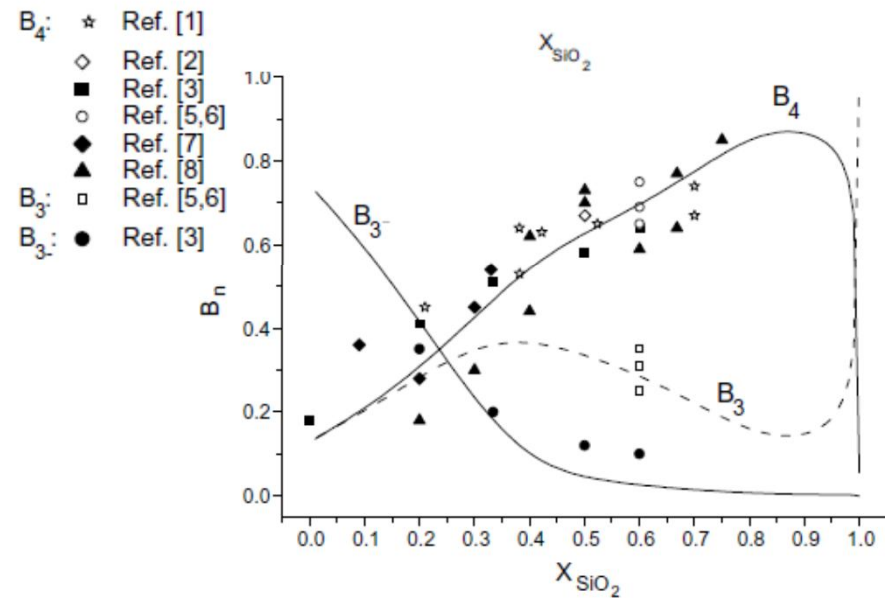


Fig. 2. Glasses in the cut with $X_{Na_2O} + X_{B_2O_3} = 0.5$. The distribution of the borate basic structural units, B_n , calculated for the independent borate and silicate sub-networks: model (solid and dashed lines) and experimental data for B_4 , B_3 and B_{3-} (various symbols).

Résultats et validation du modèle, densité des verres binaires et ternaires

- Volume molaire du verre est calculé par une somme pondérée des volumes molaires des phases cristallines

$$V_{\text{glass}} = \sum n_j \cdot V_j^0 \quad \text{Calculs à } T = 600^\circ\text{C}$$

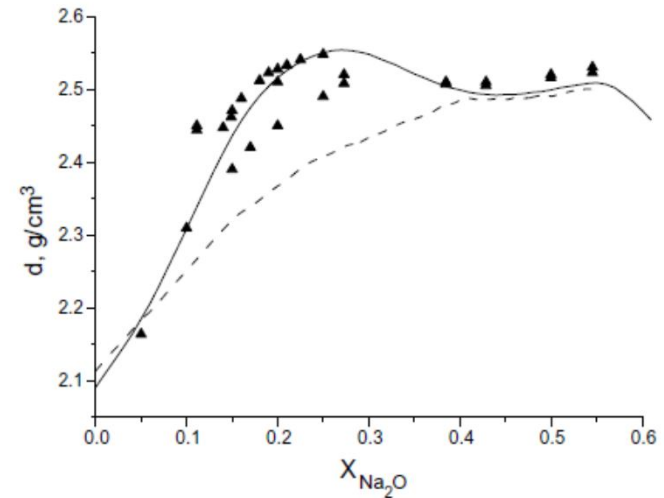
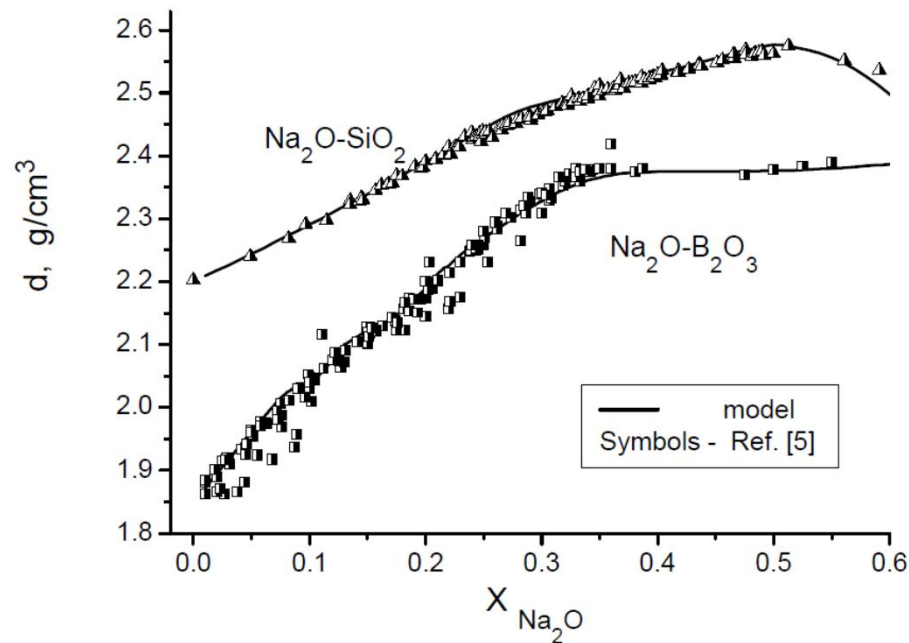


Fig. 5. The densities of glasses in the cut with $X_{\text{SiO}_2}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 3$: experimental data [14] (triangles), model from Ref. [15] (dashed line) and model from this work (solid line).

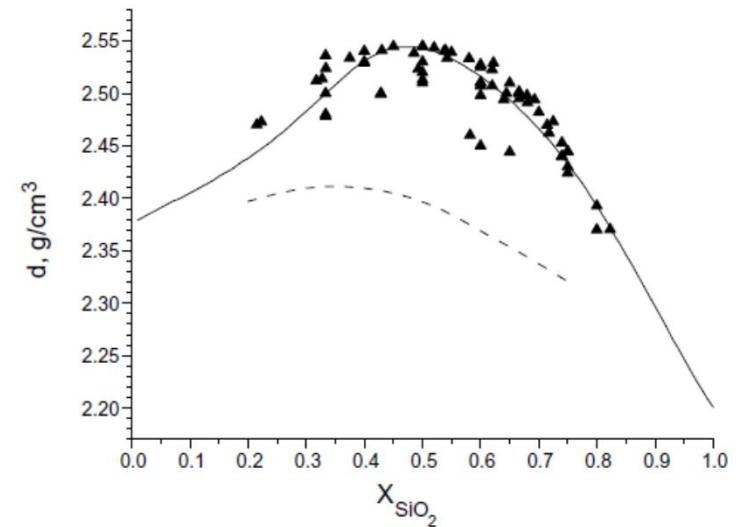


Fig. 6. The densities of glasses in the cut with $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1$: experimental data [14] (triangles), model from Ref. [15] (dashed line) and model from this work (solid line).

Conclusions

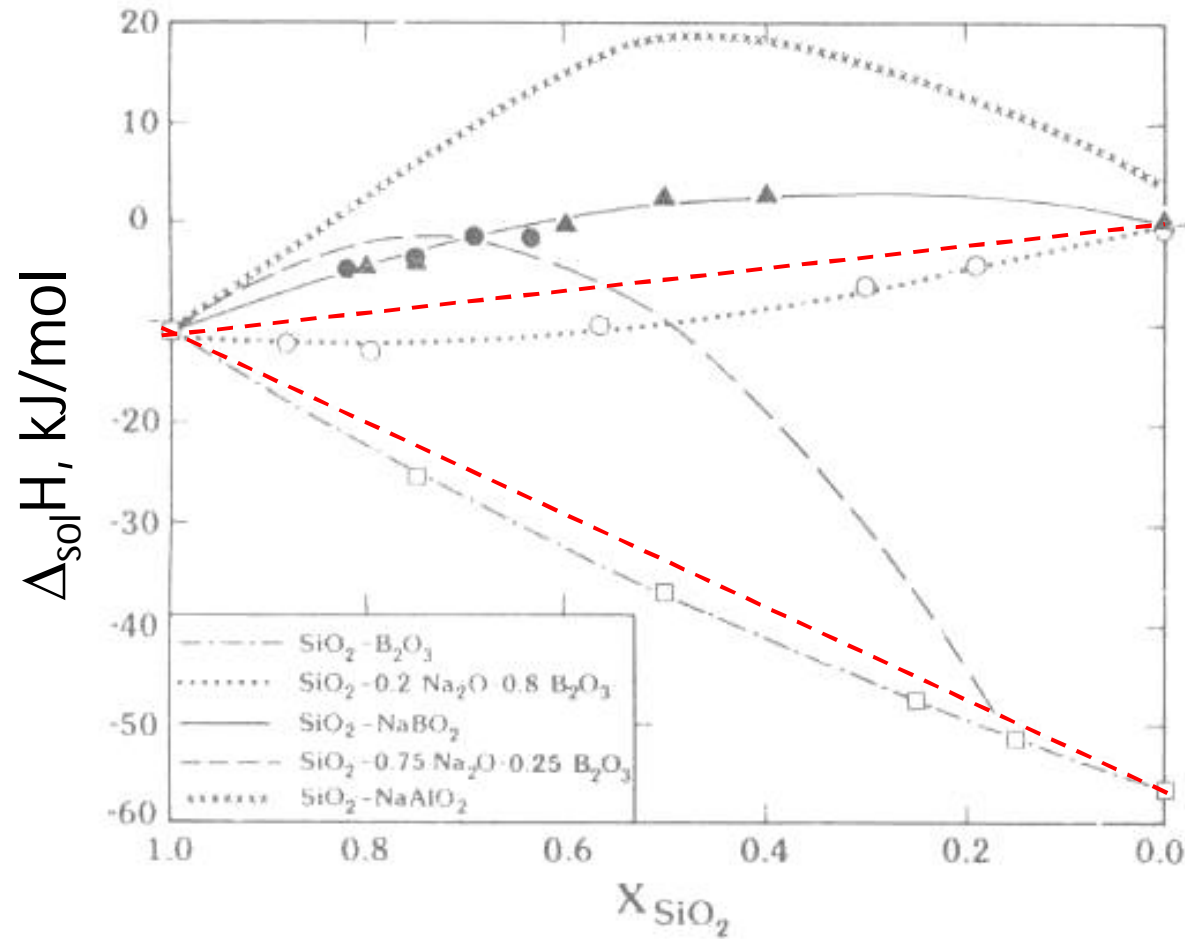
- Le verre/liquide est décrit comme dans l'approche de Conradt par un modèle associé,
 - l'existence d'associés dans le liquide ayant les mêmes compositions que les composés du diagramme de phases est postulée
- Un calcul thermodynamique plus rigoureux, à partir des enthalpies libres de formation des composés du système, remplace la procédure de détermination du CRS utilisée par Conradt (qui repose sur une connaissance *a priori* des diagrammes de phases)
- Les concentrations des SSU sont prédites avec une incertitude $< 2\%$
- Pas de distinction formelle entre le verre et le liquide
- Les données thermodynamiques utilisées ne sont pas référencées précisément
- Les écarts à l'idéalité sont négligés

Limites des modélisations en solution idéale

- Les enthalpies de mélange dans les liquides verriers et les verres
 - sont faibles (\approx quelques kJ/mol)
 - Voire parfois endothermiques (> 0), la solution liquide ou le verre ne sont alors stabilisés que par l'effet entropique de mélange
- Ces solutions peuvent être déstabilisées par une diminution de température entraînant des phénomènes de démixtion
- Une modélisation trop simpliste ne permettra pas de modéliser ces effets énergétiquement subtils

Enthalpie de mélange dans les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

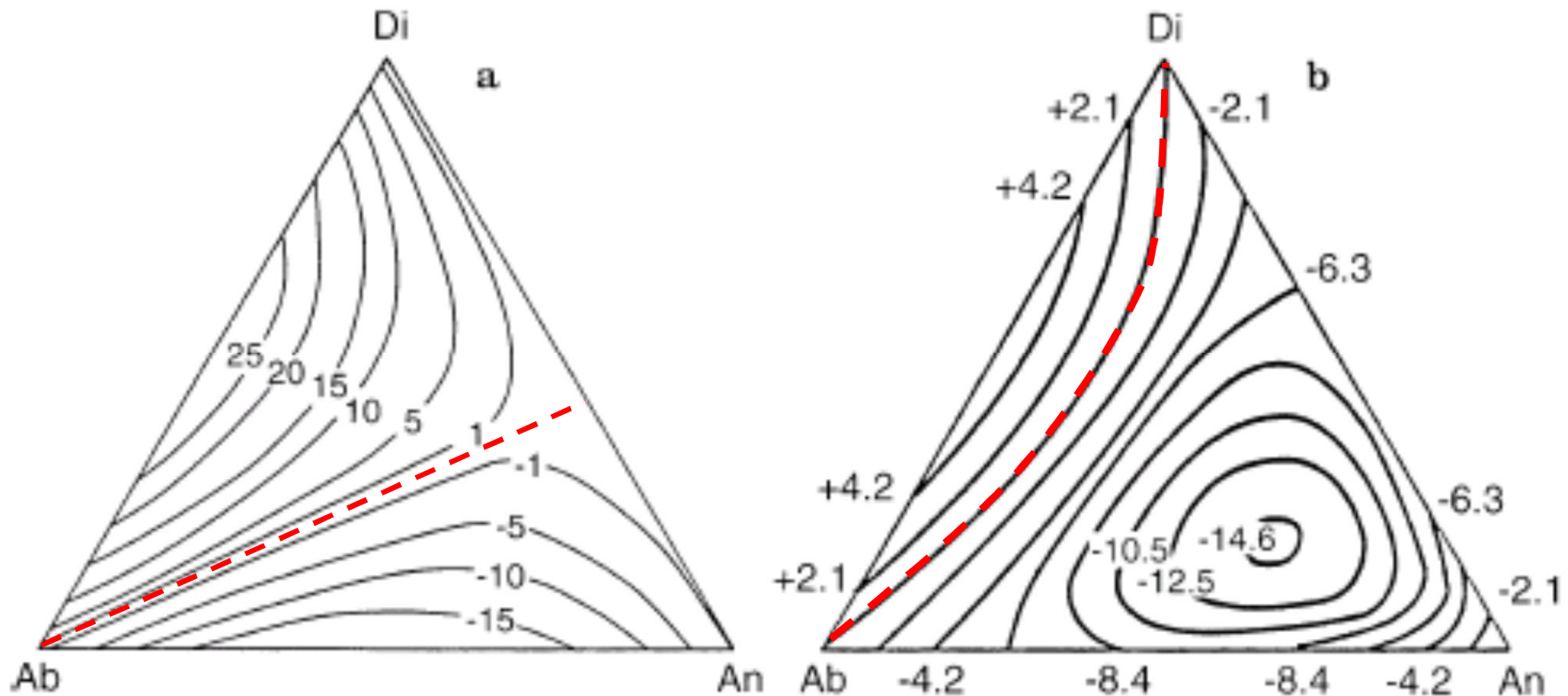
- Par calorimétrie de dissolution dans $2\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ à 974K
- D'après *Hervig and Navrotsky (1985)*



Enthalpies de mélange dans le liquide et le verre Ab-An-Di

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)

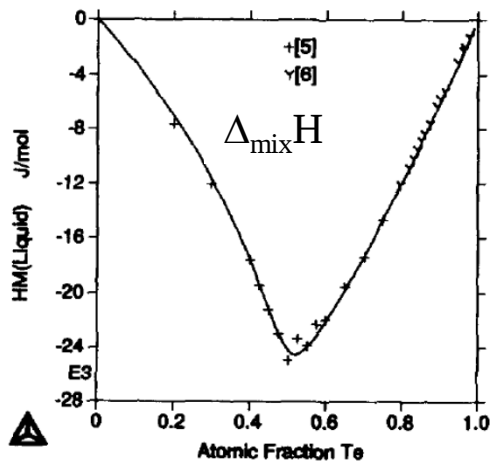
- Albite = $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Anorthite = $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- Diopside = $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$



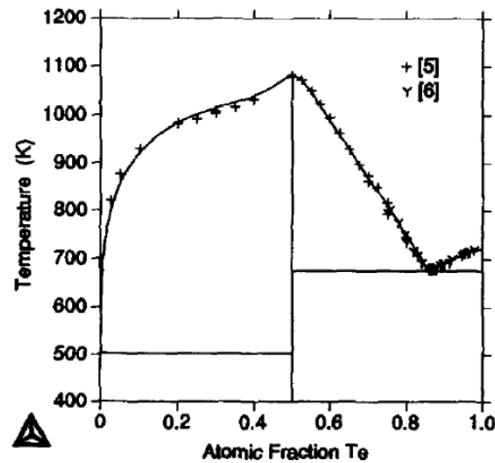
Réflexions sur les liquides associés

- L'hypothèse que la composition d'un associé dans le liquide correspond à celle d'un composé du diagramme de phases n'est pas vraie dans tous les types de systèmes chimiques

Système Sn-Te

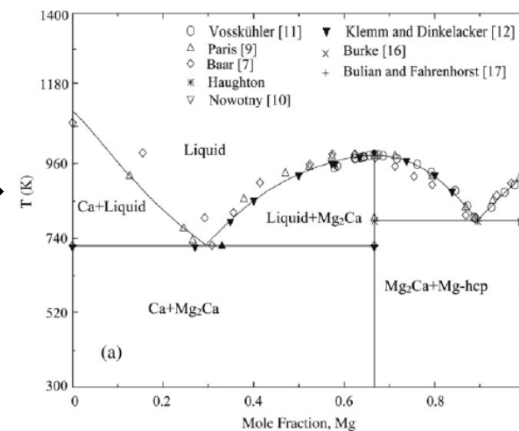
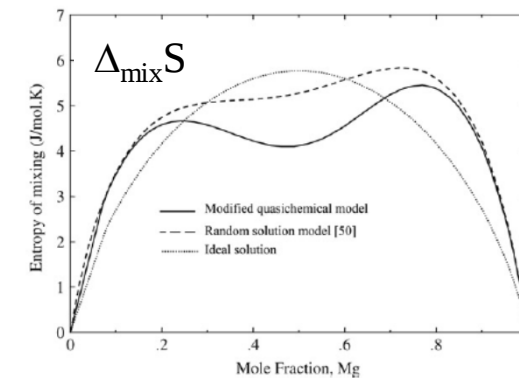
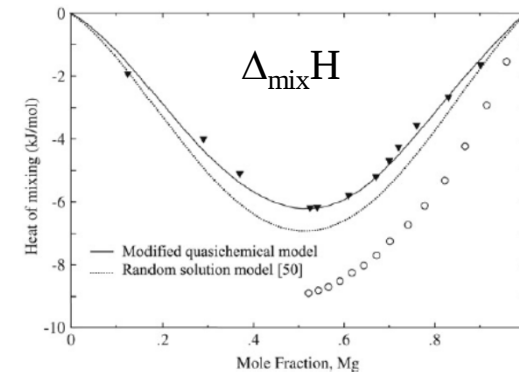


Clavaguera-Mora, M. T., Comas, C., & Clavaguera, N. (1994). Calculations of the tin-tellurium system. *Calphad*, 18(2), 141–155



Aljarrah, M., & Medraj, M. (2008). Thermodynamic modelling of the Mg-Ca, Mg-Sr, Ca-Sr and Mg-Ca-Sr systems using the modified quasichemical model. *Calphad*, 32(2), 240–251.

Système Ca-Mg



PARTIE II : MODÈLES ISSUS DE LA COMMUNAUTÉ CALPHAD

Revue bibliographique sur l'application de la méthode CALPHAD aux verres

- *Palumbo, M., & Battezzati, L. (2008). Thermodynamics and kinetics of metallic amorphous phases in the framework of the CALPHAD approach. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 32(2), 295–314.*
- *Becker, C. a., Ågren, J., Baricco, M., Chen, Q., Deckerov, S. a., Kattner, U. R., ... Selleby, M. (2014). Thermodynamic modelling of liquids: CALPHAD approaches and contributions from statistical physics. Physica Status Solidi (B), 52(1), 33–52.*
- Trois modèles recensés
 - Bormann et al.
 - Shao et al.
 - 2-state model (Ågren)

MODÈLE DE BORMANN ET AL.

Bibliographie sélective

- **Ni-Ti, Ni-Zr, Nb-Al** : Bormann, R., Gärtner, F., & Zöltzer, K. (1988). *Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation. Journal of The Less-Common Metals, 145(C), 19–29.*
- **Ni-Ti** : Bormann, R., & Zöltzer, K. (1992). *Determination of the Thermodynamic Functions and Calculation of Phase Diagrams for Metastable Phases. Phys. Status Solidi A, 131, 691–705.*
- **Al-Ce, Al-Nd** : Baricco, M., Gaertner, F., Cacciamani, G., Rizzi, P., Battezzati, L., & Greer, A. L. (1998). *Thermodynamics of homogeneous crystal nucleation in Al-RE metallic glasses. Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 2, 269–2, 553–558.*
- **Fe-B** : Palumbo, M., Cacciamani, G., Bosco, E., & Baricco, M. (2001). *Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system. Calphad, 25(4), 625–637.*

Description du modèle

- Expression CALPHAD de G d'une solution : $G^\varphi = {}^{\text{ref}}G^\varphi + {}^{\text{id}}G^\varphi + {}^{\text{ex}}G^\varphi$

- Avec : ${}^{\text{id}}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i.$

- Et : ${}^{\text{ex}}G^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v {}^v L_{ij}^\varphi (x_i - x_j)^v.$

- Soit pour une solution binaire : ${}^{\text{ex}}G^\varphi = x_A x_B \sum_v {}^v L_{A,B}^\varphi (x_A - x_B)^v$

- Pour un liquide binaire, Bormann et al. ont proposé d'exprimer la dépendance en T du coefficient d'ordre 0 sous la forme :

$${}^0 L_{A,B}^{\text{liq}} = A_0^{\text{liq}} + B_0^{\text{liq}} \cdot T + C_0^{\text{liq}} \cdot T^{-1}$$

- Et pour le verre, sous la forme : ${}^0 L_{A,B}^{\text{am}} = A_0^{\text{am}} + B_0^{\text{am}} \cdot T.$

Description du modèle (suite)

- $C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, n_i}$ on en déduit : ${}^{ex}C_p^{liq} = \frac{-2x_A x_B C_0^{liq}}{T^2}$
- A la température T_g de la transition vitreuse, considérée comme une transition du 2nd ordre, les dérivées 1^{ères} (H et S) de G restent continues :
 - $\Delta S^{am-liq} = 0$ implique $A_0^{am} = A_0^{liq} + 2 \cdot C_0^{liq} \cdot T_g^{-1}$
 - $\Delta H^{am-liq} = 0$ implique $B_0^{am} = B_0^{liq} - C_0^{liq} \cdot T_g^{-2}$.
- Le liquide et le verre sont considérés comme une **phase unique dont la capacité thermique a deux expressions analytiques distinctes** suivant que $T > T_g$ ou $T < T_g$
 - Discontinuité du C_p à T_g
 - La dépendance en composition de T_g n'est pas prise en compte, une valeur unique est choisie

Exemple d'application du modèle - système Fe-B

- Pour un alliage Fe₈₀B₂₀, T_g déterminée par DSC = 820 K
 - la dépendance en composition de T_g n'est pas connue
 - **dans l'optimisation, T_g a été prise constante = 800 K**
- Paramètres optimisés des phases solutions :

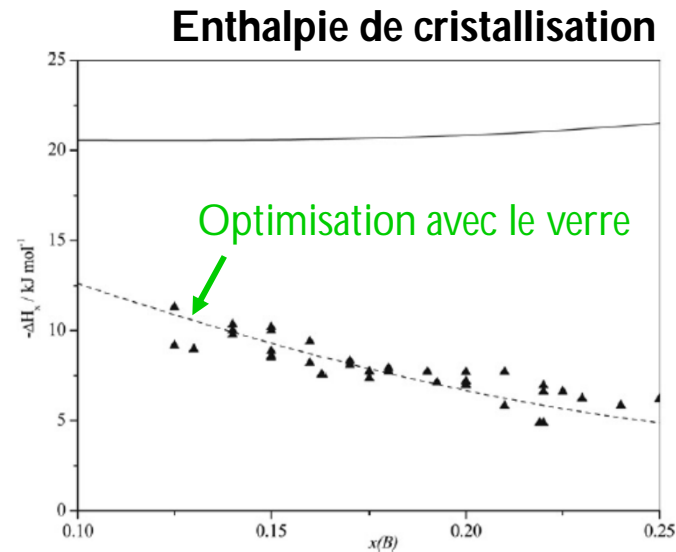
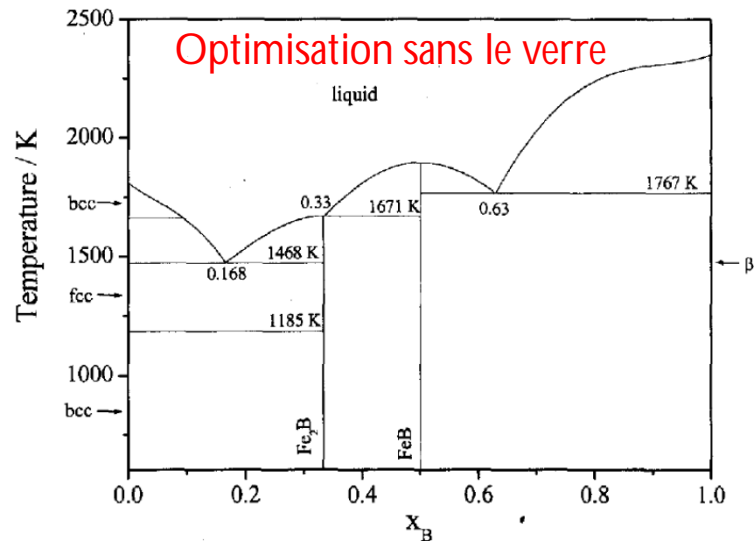
Phase	Parameters	
	Stable	Met1
liquid	${}^0L^{liq} = -106332 + 4.569 T$ ${}^1L^{liq} = 15844$ ${}^2L^{liq} = 46298$	${}^0L^{liq} = -47176 - 9.751 T - 5.929 \cdot 10^7 T^{-1}$ ${}^1L^{liq} = 15273$ ${}^2L^{liq} = 46567$
amorphous	not present	${}^0L^{am} = -195390 + 82.884 T$ ${}^1L^{am} = 15273$ ${}^2L^{am} = 46567$
Fe bcc (α)	${}^0L^\alpha = -15878 + 1.768 T$	${}^0L^\alpha = -22131 + 7.036 T$
Fe fcc (γ)	${}^0L^\gamma = -49827 + 33.618 T$	${}^0L^\gamma = -57794 + 40.432 T$

4 paramètres indépendants
à optimiser

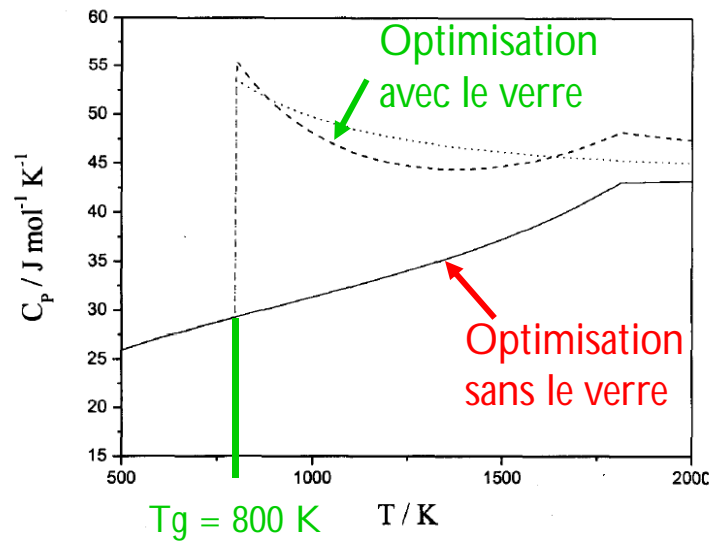
9 - 2 = 7 paramètres
indépendants à optimiser

Palumbo, M., Cacciamani, G., Bosco, E., & Baricco, M. (2001). Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system. *Calphad*, 25(4), 625–637

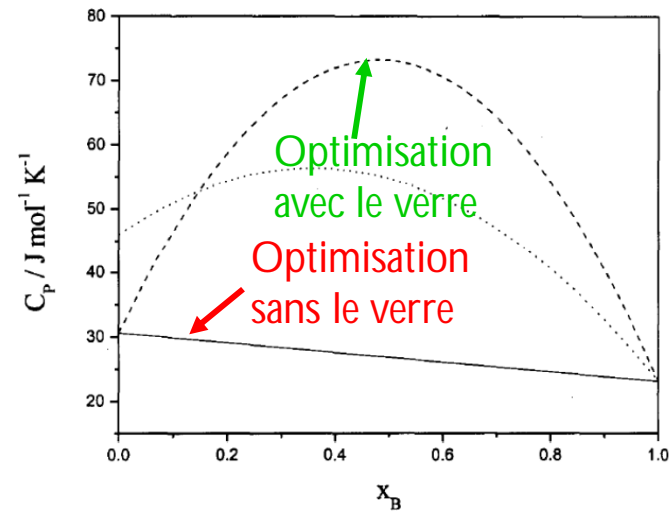
Exemple d'application du modèle - système Fe-B



C_p en fonction de T pour Fe₈₃B₁₇



C_p en fonction de x_B à 800 K



MODÈLE DE SHAO ET AL.

Bibliographie sélective

- **Cu-Zr, Ni-Zr** : Shao, G. (2000). Prediction of amorphous phase stability in metallic alloys. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 4443–4445.
- **Re-Si** : Shao, G. (2001). Thermodynamic analysis of the Re – Si system. *Intermetallics*, 9, 1063–1068.
- **Cu-Ti, Pd-Si, Ti-Zr-Ni** : Shao, G. (2003). Thermodynamic and kinetic aspects of intermetallic amorphous alloys. *Intermetallics*, 11(4), 313–324.
- **Fe-B, Fe-Si-B** : Shao, G., Lu, B., Liu, Y. Q., & Tsakirooulos, P. (2005). Glass forming ability of multi-component metallic systems. *Intermetallics*, 13(3–4), 409–414.

Description du modèle

- La transition vitreuse est assimilée à une transition du second ordre
 - Elle est traitée avec le modèle de Inden, Hillert et Jarl qui a été développé pour décrire la transition ferromagnétique-paramagnétique dans la méthode CALPHAD
 - $\Delta G^{L \rightarrow Am} = -RT \ln(1 + \alpha) f(\tau)$ avec $\tau = T/T_g$
 - La fonction f est un développement polynomial de la forme

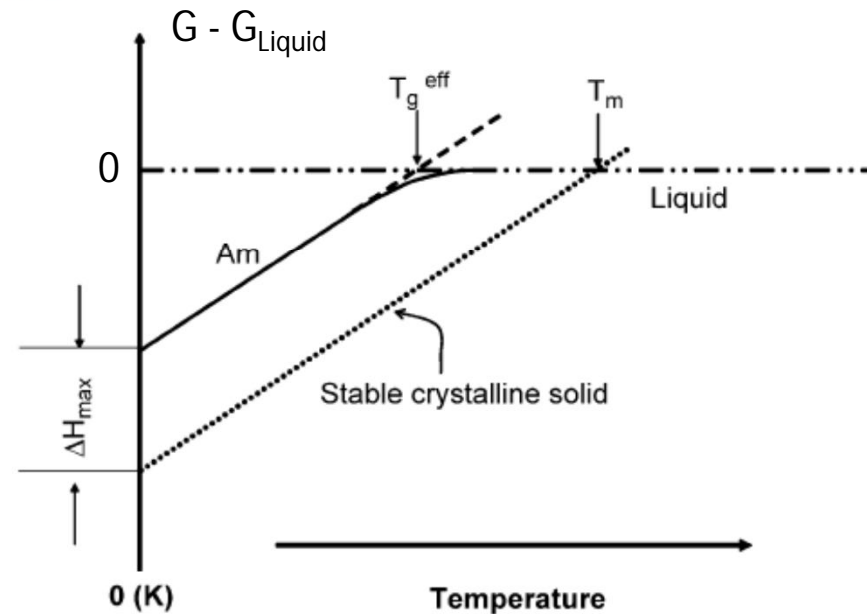
$$f(\tau) = 1 - 9.916\,728\,5 \times 10^{-1} \tau^{-1} - 1.117\,377\,79 \times 10^{-1} \tau^3 - 4.966\,123\,49 \times 10^{-3} \tau^9 - 1.117\,377\,79 \times 10^{-3} \tau^{15} \quad \text{for } \tau \leq 1, \text{ and}$$

$$= -1.054\,436\,89 \times 10^{-1} \tau^{-5} - 3.347\,418\,16 \times 10^{-3} \tau^{-15} - 7.029\,579\,24 \times 10^{-4} \tau^{-25} \quad \text{for } \tau > 1.$$

$$Tf(\tau) \rightarrow T_g \text{ at } T=0$$

$$\Delta H_{\max} = -RT_g \ln(1 + \alpha)$$

$$\Delta S_{\max} = -R \ln(1 + \alpha)$$



Description du modèle

- Pour un alliage binaire $i - j$, T_g et α sont développés en polynômes de Redlich-Kister :

$$T_g^{i,j} = x_i T_g^i + x_j T_g^j + x_i x_j [\Omega_0^{i,j} + \Omega_1^{i,j} (x_i - x_j) + \Omega_2^{i,j} (x_i - x_j)^2],$$

$$\alpha^{i,j} = x_i \alpha^i + x_j \alpha^j + x_i x_j [\Lambda_0^{i,j} + \Lambda_1^{i,j} (x_i - x_j) + \Lambda_2^{i,j} (x_i - x_j)^2].$$

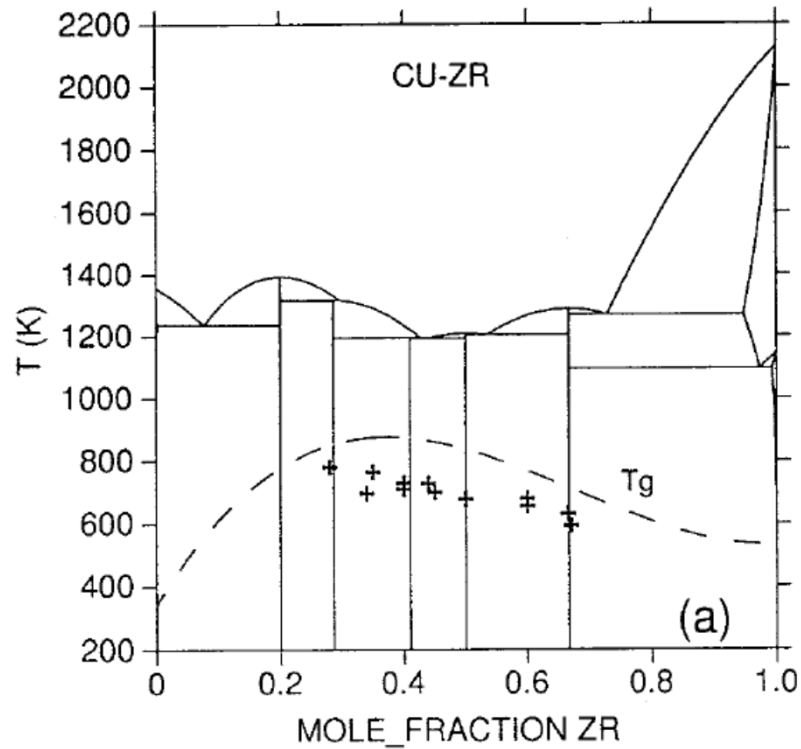
- Valeurs optimisées des paramètres dans les binaires Cu-Zr et Ni-Zr :

$T_g^{\text{Cu}} = 340 \text{ K}$	$\alpha^{\text{Cu}} = 2.183$	$\Omega_0^{\text{Cu,Zr}} = 1600$	$\Omega_1^{\text{Cu,Zr}} = 1500$	
$T_g^{\text{Zr}} = 532 \text{ K}$	$\alpha^{\text{Zr}} = 3.306$	$\Lambda_0^{\text{Cu,Zr}} = 32$	$\Lambda_1^{\text{Cu,Zr}} = -24$	$\Lambda_2^{\text{Cu,Zr}} = -35$
$T_g^{\text{Ni}} = 432 \text{ K}$	$\alpha^{\text{Ni}} = 2.416$	$\Omega_0^{\text{Ni,Zr}} = 1420$	$\Omega_1^{\text{Ni,Zr}} = 1400$	
		$\Lambda_0^{\text{Ni,Zr}} = 4.556$		$\Lambda_2^{\text{Ni,Zr}} = -20.$

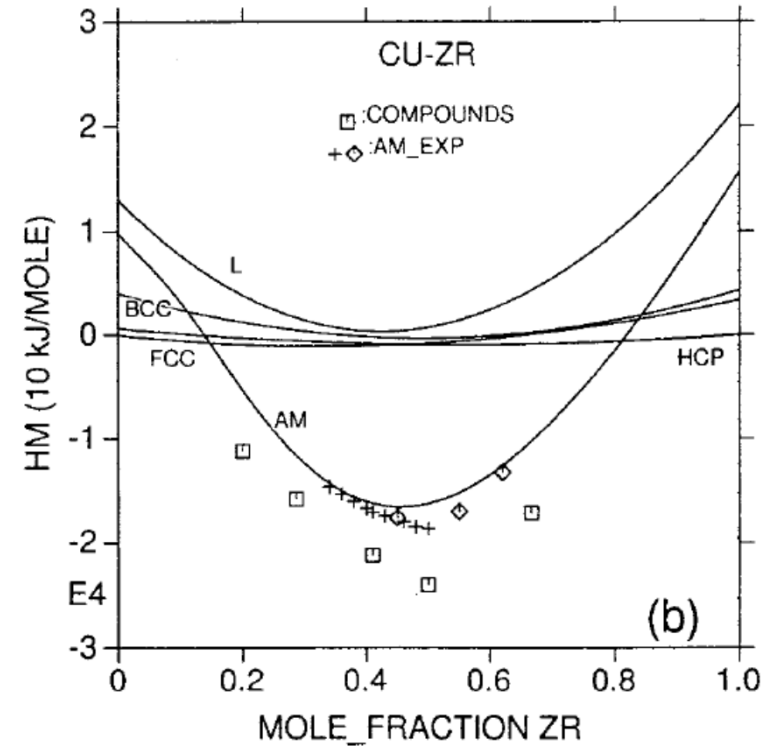
Shao, G. (2000). Prediction of amorphous phase stability in metallic alloys. Journal of Applied Physics, 88(7), 4443–4445.

Résultats du modèle Cu-Zr

Température de transition vitreuse



Enthalpie de formation



2-STATE MODEL

Bibliographie

- **Sn, Glycérol** : Ågren, J. (1988). *Thermodynamics of Supercooled Liquids and their Glass Transition. Physics and Chemistry of Liquids*, 18, 123–139.
- **Ag-Cu** : Jönsson, B., & Ågren, J. (1988). *Thermodynamic and kinetic aspects of crystallization of supercooled AgCu liquids. Journal of The Less-Common Metals*, 145(C), 153–166.
- **Cu, Sn, Cu_{0.5}Sn_{0.5}** : Agren, J., Cheynet, B., Clavaguera-mora, M. T., Hack, K., Hertz, J., Sommer, F., & Kattner, U. (1995). *Workshop on thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions. Calphad*, 19(4), 449–480.
- **Fe-B** : Tolochko, O., & Ågren, J. (2000). *Thermodynamic properties of supercooled Fe-B liquids—A theoretical and experimental study. Journal of Phase Equilibria*, 21(1), 19–24.
- **Fe** : Chen, Q., & Sundman, B. (2001). *Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amorphous Iron. Journal of Phase Equilibria*, 22(6), 631–644.
- **Au-Si** : Chen unpublished 2013.
- **Au, Ga** : Becker, C. a., Ågren, J., Baricco, M., Chen, Q., Deckerov, S. a., Kattner, U. R., ... Selleby, M. (2014). *Thermodynamic modelling of liquids: CALPHAD approaches and contributions from statistical physics. Physica Status Solidi (B)*, 52(1), 33–52.
- **Sn, Pb, Bi and Bi-Sn** : *Thermodynamic descriptions of pure Sn, Pb, Bi and Bi-Sn system from 0K using two state model for the liquid phase. Khvan Alexandra, Dinsdale Alan, Phiri Albina, Calphad Conference juin 2017.*

Cas-test intéressant Fe-B

- Système traité par les 3 approches CALPHAD
 - **2-state model** : Tolochko, O., & Ågren, J. (2000). *Thermodynamic properties of supercooled Fe-B liquids—A theoretical and experimental study. Journal of Phase Equilibria*, 21(1), 19–24.
 - **Modèle Bormann et al.** : Palumbo, M., Cacciamani, G., Bosco, E., & Baricco, M. (2001). *Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system. Calphad*, 25(4), 625–637.
 - **Modèle Shao et al.** : Shao, G., Lu, B., Liu, Y. Q., & Tsakirooulos, P. (2005). *Glass forming ability of multi-component metallic systems. Intermetallics*, 13(3–4), 409–414.
- Cependant les trois optimisations ne sont pas basées sur les mêmes données expérimentales
 - Tolochko et al. n'ont pas pris en compte les données expérimentales d'enthalpies de cristallisation datées de 1984 et utilisées par les autres auteurs
 - Seul Shao et al. a pris en compte la dépendance de T_g avec la composition

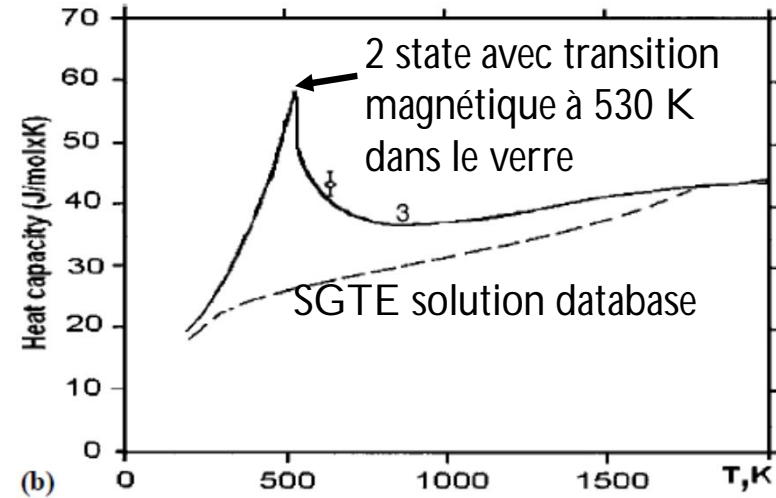
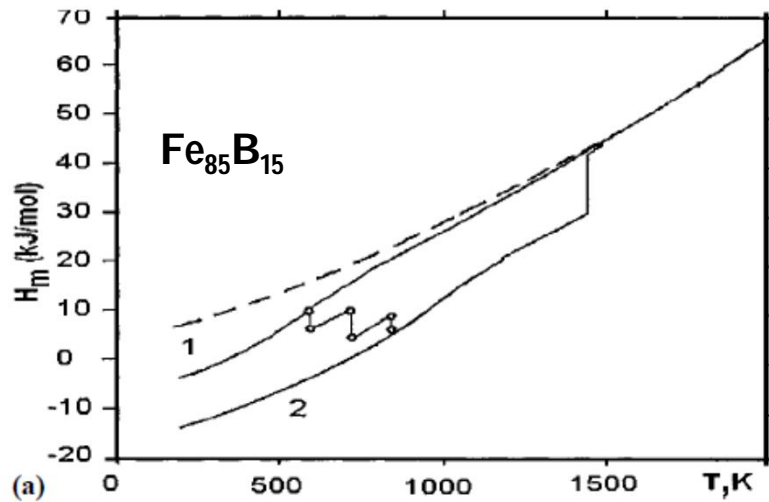
Comparaison des modèles sur le système Fe-B

Enthalpie en fonction de T

Cp en fonction de T

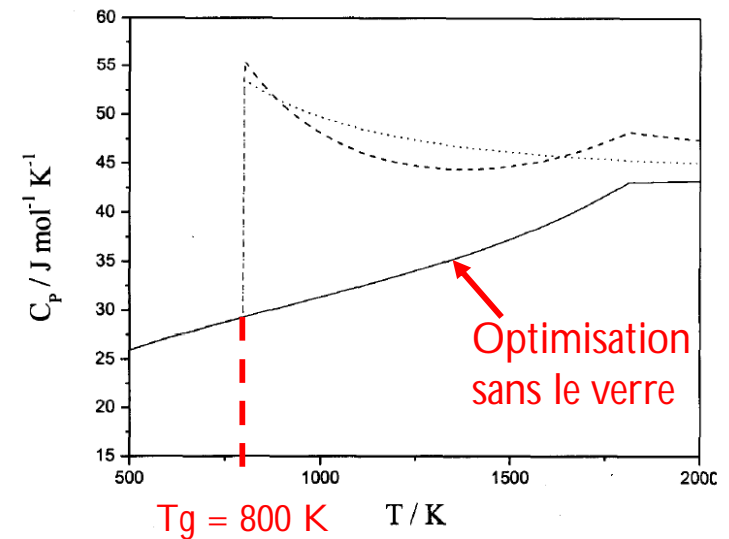
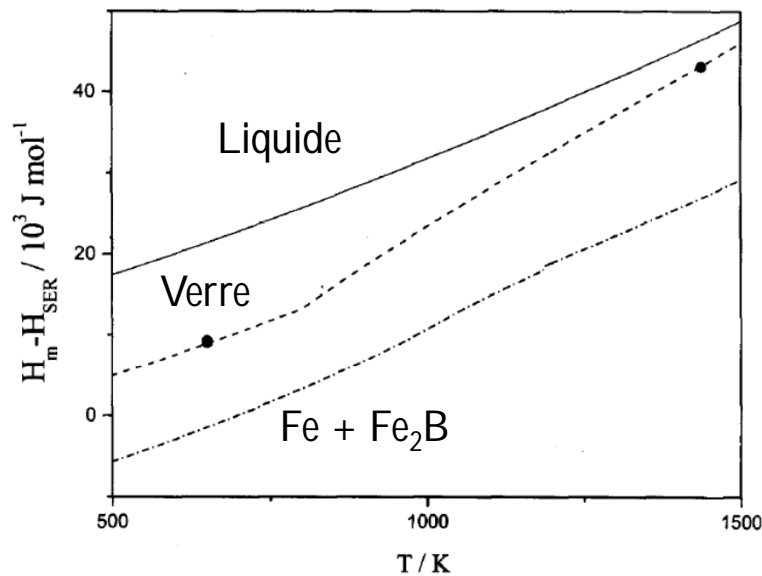
Tolochko et al. (2001)

Fe₈₅B₁₅



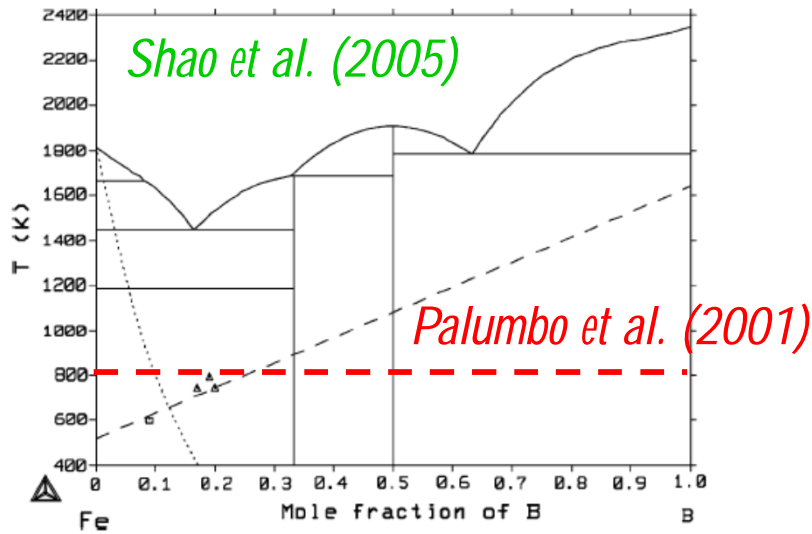
Palumbo et al. (2001)

Fe₈₃B₁₇

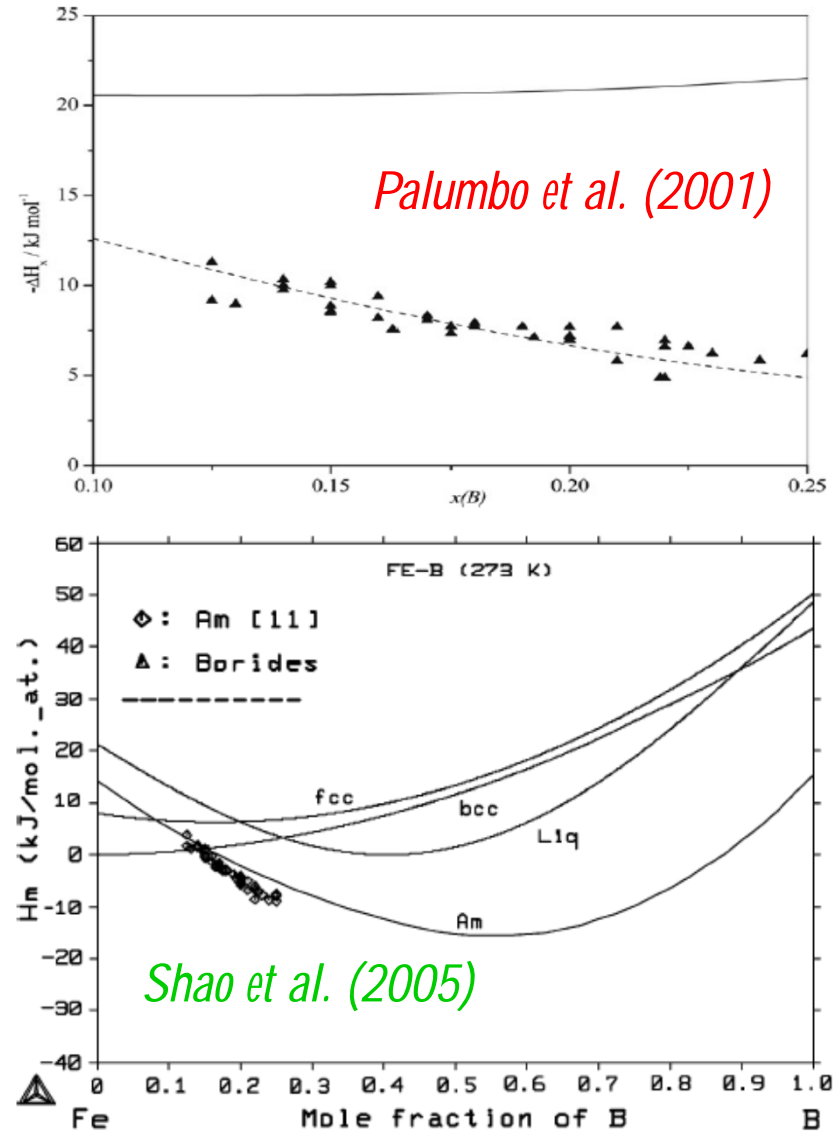


Comparaison des modèles sur le système Fe-B

Température de transition vitreuse



Enthalpie de formation



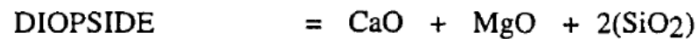
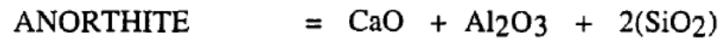
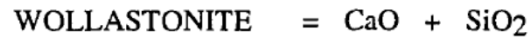
MODELE DE GOLCZEWSKI ET AL.

Description du modèle

- **SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO** : *Golczewski, J. A., Seifert, H. J., & Aldinger, F. (1998). A Thermodynamic Model of Amorphous Silicates. Calphad, 22(3), 381–396.*
- Estimation des données thermodynamiques des oxydes simples vitreux hypothétiques Al₂O₃, CaO, MgO
 - à partir des données connues sur SiO₂, la wollastonite, l'anorthite, le diopside à l'état vitreux
- Proposition d'un modèle d'enthalpie libre pour les oxydes simples vitreux
- Calcul des données enthalpiques de la cordiérite et du pyrope à l'état vitreux

Estimation de $H(T) - H(298)$ et T_g des oxydes simples à l'état vitreux hypothétique

- Silicates binaire et ternaires à l'état vitreux



$$H_{am}(T) - H_{am}(298 \text{ K}) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i/T$$

- Hypothèse d'idéalité : somme pondérée des oxydes simples

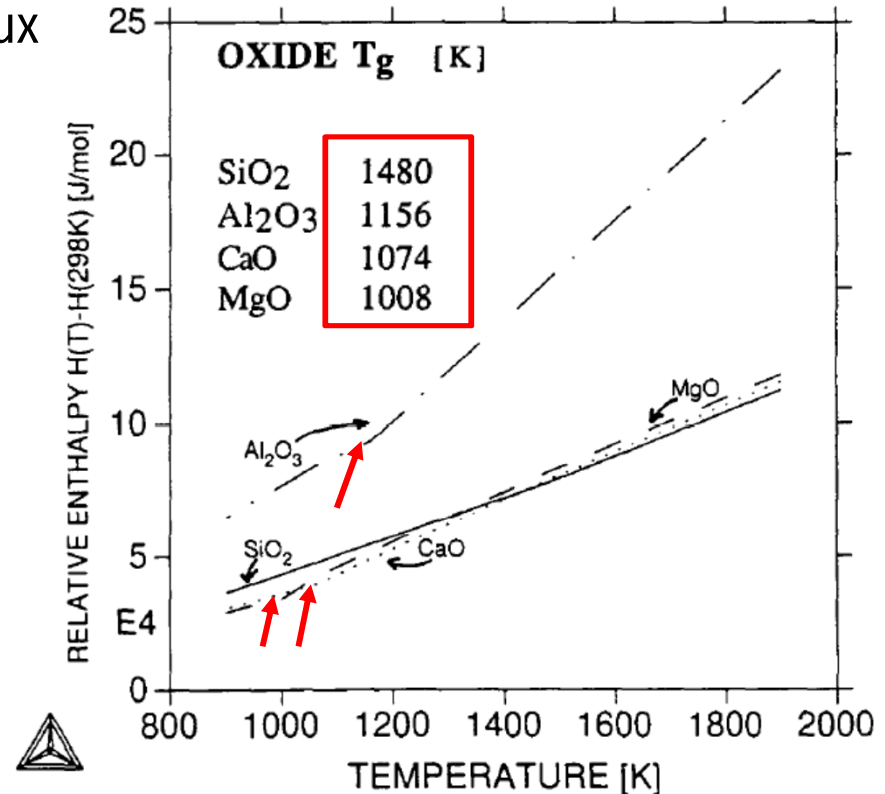
$$[H_{Ox}^{am}(T) - H_{Ox}^{am}(298K)]_i = \sum_j n_{ij} [H_{am}(T) - H_{am}(298K)]_j$$

- On en déduit

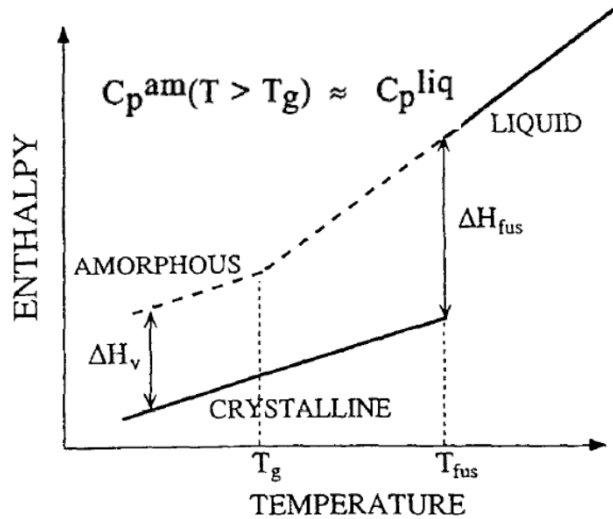
$$\Delta H_{am}(CaO) = \Delta H_{am}(WOLL) - \Delta H_{am}(SiO_2)$$

$$\Delta H_{am}(MgO) = \Delta H_{am}(DIOP) - \Delta H_{am}(WOLL) - \Delta H_{am}(SiO_2)$$

$$\Delta H_{am}(Al_2O_3) = \Delta H_{am}(ANOR) - \Delta H_{am}(WOLL) - \Delta H_{am}(SiO_2)$$



Estimation des enthalpies de vitrification des oxydes simples à l'état vitreux hypothétique



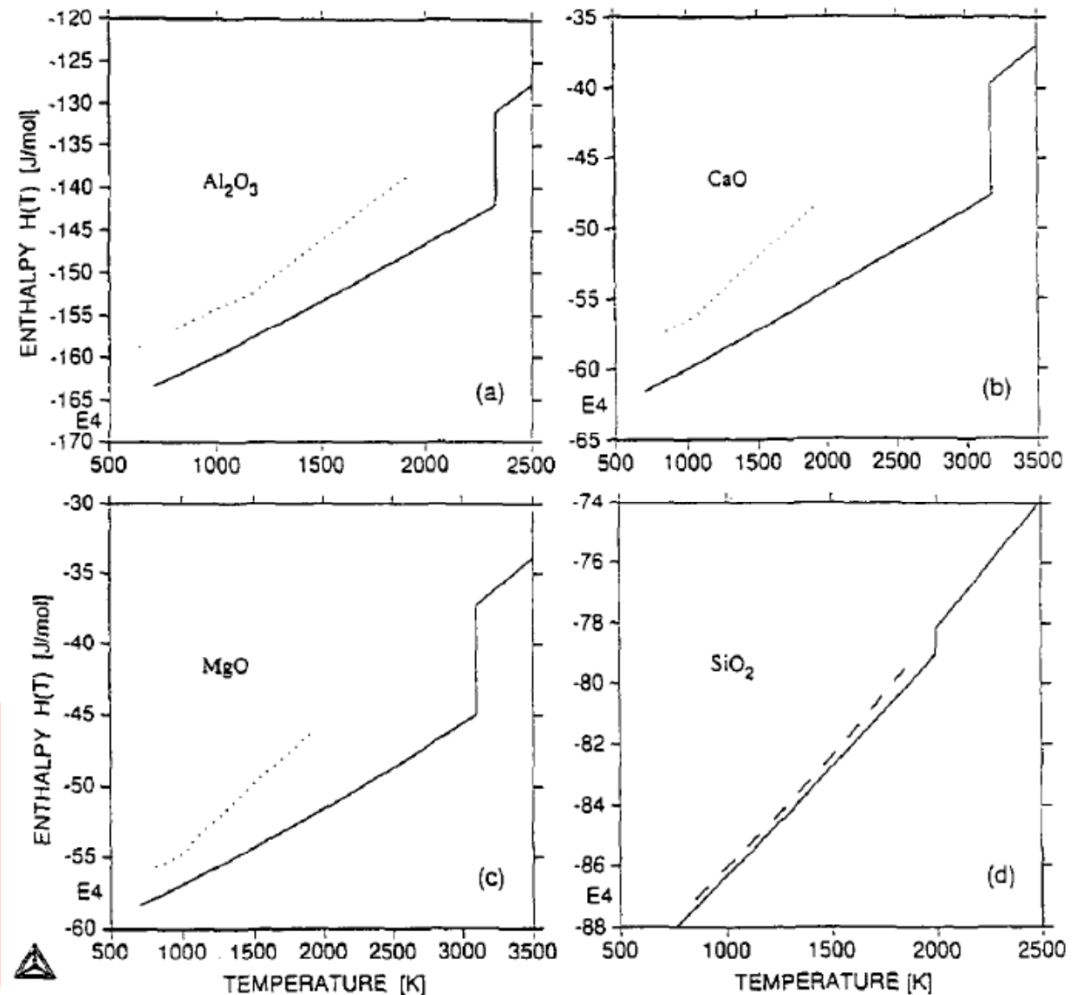
$$H_{am}(298K) = H_{cr}(298 K) + \Delta H_v$$

$$\Delta H_v = \Delta H_f - (C_p^{liq} - C_p^{cr})(T_{fus} - T_g)$$

- On en déduit :

OXIDE	T _{fus} [K]	ΔH _{fus} [kJ/mol]	T _g [K]	ΔH _v [kJ/mol]
SiO ₂	1996	8.9	1480	4.3
Al ₂ O ₃	2327	111.1	1156	57.1
CaO	3172	80.0	1074	19.2
MgO	3100	77.0	1008	20.5

Courbes d'enthalpies des oxydes simples vitreux



Modèle d'enthalpie libre des oxydes simples vitreux

- Introduction d'un **composant virtuel sans masse appelé SF (Structural Fluctuation)** analogue à un défaut

- 4 contributions à l'enthalpie libre de l'oxyde simple vitreux :

$$G_{OX}^{am} = G_{OX}^{id} + y_{SF}G_{SF} + RT[(1-y_{SF})\ln(1-y_{SF}) + y_{SF}\ln(y_{SF})] + G^{ex}$$

- Terme idéal : A, B et C sont des paramètres ajustables

$$G_{OX}^{id} = G_{OX}^{cr} + A + BT + CT\ln T + \dots$$

- Terme de référence du composant SF

- Hyp 1 : $P(1000K) \leq 0.001$

and estimated $\Delta E \approx 60000$ [J/mol]

- Hyp 2 : $\Delta S = R$ entre état S1 et S2

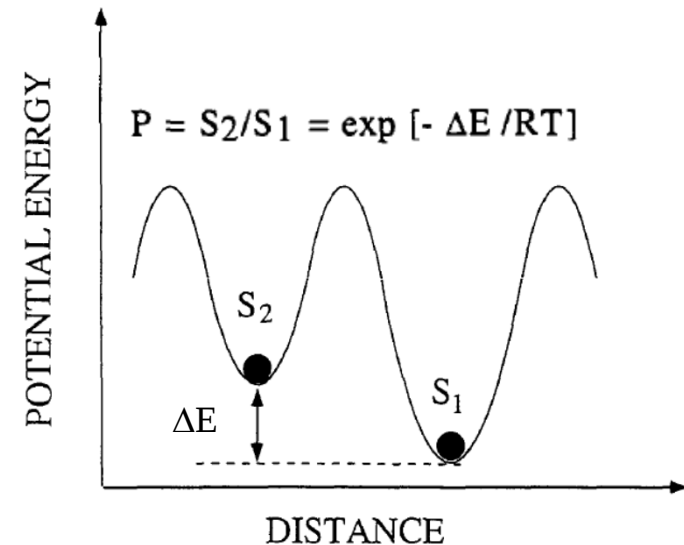
$$G_{SF} = \Delta E - RT = 60000 - RT$$

- Entropie de mélange idéal liée à la présence de fluctuations structurales

- Terme d'excès lié pour un oxyde particulier :

$$G^{ex} = (1 - y_D)y_D[L_0 + L_1(1 - 2y_D)] \quad L_0, L_1 \text{ ajustables}$$

- Calcul de la fraction de SF : minimisation de G $\partial(G_{OX}^{am})/\partial y_{SF} = 0$



Données thermodynamiques optimisées des oxydes simples vitreux

AMORPHOUS SiO₂

$$G^{\text{id}}(\text{SiO}_2) = G^{\text{cr}}(\text{SiO}_2) + 5219.1293 - 37.25216 T + 4.8831 T \ln T$$

$$G^{\text{cr}}(\text{SiO}_2) \quad 543 < T < 3300$$

$$= -943127.51 + 493.26056 T - 77.5875 T \ln T + 0.003040245 T^2 - 4.63118 \cdot 10^{-7} T^3 + 2227.125 T^{-1}$$

$$L0(\text{SiO}_2, \text{SF}) = + 59837.817 - 463.76576 T + 55.090386 T \ln T$$

$$L1(\text{SiO}_2, \text{SF}) = - 24666.399 + 30.098861 T$$

AMORPHOUS CaO

$$G^{\text{id}}(\text{CaO}) = G^{\text{cr}}(\text{CaO}) + 33845.948 + 3.3242126 T$$

$$G^{\text{cr}}(\text{CaO}) \quad 298.14 < T < 3172$$

$$= -6536531.356 + 315.22123 T - 51.8583 T \ln T - 0.0012193 T^2 - 2.4 \cdot 10^{-11} T^3 + 468307 T^{-1}$$

$$L0(\text{CaO}, \text{SF}) = + 22428.434 - 25.718148 T$$

$$L1(\text{CaO}, \text{SF}) = + 43433.021 - 40.566514 T$$

AMORPHOUS Al₂O₃

$$G^{\text{id}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = G^{\text{cr}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 48563.527 - 11.440365 T$$

$$G^{\text{cr}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad 600 < T < 1500$$

$$= -1724886.06 + 754.856573 T - 116.258 T \ln T - 0.0072257 T^2 + 2.78532 \cdot 10^{-7} T^3 + 2120700 \cdot T^{-1}$$

$$1500 < T < 3000$$

$$= -1772163.19 + 1053.4584 T - 156.058 T \ln T - 0.00709105 T^2 - 6.29402 \cdot 10^{-7} T^3 + 12366650 \cdot T^{-1}$$

$$L0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SF}) = + 54238.1106 - 44.7859297 T$$

$$L1(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SF}) = + 20453.0983 - 11.4831808 T$$

AMORPHOUS MgO

$$G^{\text{id}}(\text{MgO}) = G^{\text{cr}}(\text{MgO}) + 20138.433 + 11.276341 T$$

$$G^{\text{cr}}(\text{MgO}) \quad 298 < T < 1700$$

$$= -619428.502 + 298.25357 T - 47.4817 T \ln T - 0.0023268 T^2 + 4.5043 \cdot 10^{-8} T^3 + 516900 \cdot T^{-1}$$

$$1700 < T < 3100$$

$$= -655489.818 + 528.597187 T - 78.3772 T \ln T - 0.0097344 T^2 - 8.60338 \cdot 10^{-7} T^3 + 8591550 \cdot T^{-1}$$

$$L0(\text{MgO}, \text{SF}) = + 22235.5298 - 35.2135226 T$$

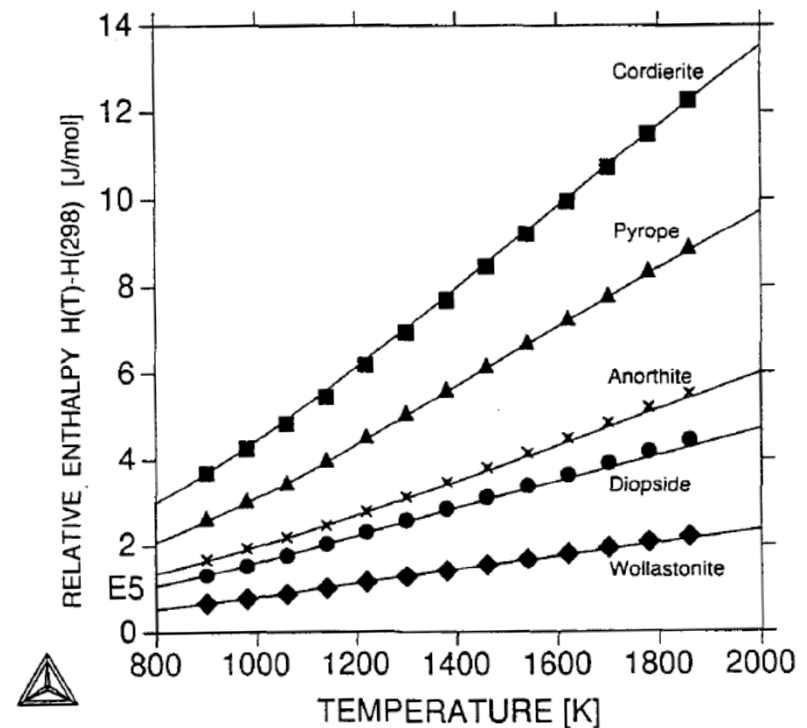
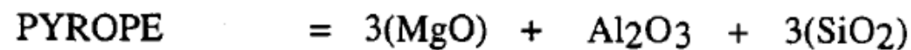
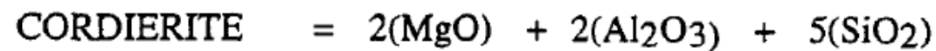
$$L1(\text{MgO}, \text{SF}) = + 42916.4083 - 37.6042046 T$$

Modèle d'enthalpie libre du verre multiconstitué

- Solution idéale des oxydes simples vitreux :

$$G_{\text{glass}} = \sum_j [n_j (G_{\text{Ox}}^{\text{am}})_j + RT n_j \ln(n_j)]$$

- Prédications du modèle pour deux silicates ternaires :



Conclusions

- Aucun de ces modèles, purement thermodynamiques, n'intègre les aspects cinétiques de la transition vitreuse
- Le choix du modèle dépend de l'objectif
 - Les modèles simples développés dans les oxydes peuvent être appliqués dès à présent dans des systèmes à de nombreux composants pour des calculs de génie des procédés ou des comparaisons avec des données structurales mais ils ne permettent pas de simuler des effets de démixtion dans les liquides
 - Le développement d'un modèle de type CALPHAD est un projet de plus long terme car il nécessite des optimisations nouvelles
- Dans les modèles CALPHAD de type « 1-state » de Bormann et al. ou Shao et al., la transition vitreuse est assimilée à une transition du 2nd ordre :
 - Ces 2 modèles sont compatibles avec la description SGTE actuelle des unaires
 - 2 expressions analytiques distinctes sont utilisées pour lisser les évolutions du C_p du verre et du liquide de part et d'autre de T_g ce qui introduit une discontinuité à T_g
 - Le modèle de Bormann et al. ne prend pas en compte la dépendance en composition de T_g
 - Le modèle de Shao et al. prend en compte cette dépendance (sous forme d'un polynôme de Redlich-Kister) ce qui introduit un plus grand nombre de paramètres ajustables ; son application nécessite plus d'informations expérimentales pour optimiser tous les paramètres
- Le « 2-state » model permet d'éviter l'inconvénient qui consiste à introduire une discontinuité dans la description du C_p mais nécessite une ré-optimisation des unaires avant de pouvoir aborder les multi-constitués
 - sa transposition dans les systèmes d'oxydes n'a jamais été testée : quelle est la nature des entités solid-like et liquid-like à prendre en compte ?
- Un modèle CALPHAD un peu analogue au 2-state a été développé pour les silicates