

Test d'un modèle quasi-chimique spécifique sur un verre d'oxyde avec le logiciel FactSage : $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Alexander Pisch

Laboratoire SIMaP – UGA/CNRS/INPG

Grenoble / France

Outline

- Petit historique : Le modèle quasi-chimique modifié
- $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ en quasi-chimique “classique”
- $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ nouveau modèle
- Discussion

Modèle quasi-chimique

Impact de liaison des espèces sur la configuration lors du mélange

- Fowler et Guggenheim (1939)
- Introduction du concept des paires : A-A, B-B, A-B dans un système binaire
- L'entropie configurationnelle et l'enthalpie de mélange sont dépendantes de l'énergie des liaisons (paires d'espèces)
- Permet d'évaluer l'ordonnement à courte distance d'une solution (écart à la distribution aléatoire de Bragg et Williams)
- Entropie configurationnelle est dérivé du modèle d'Ising

Modèle quasi-chimique

- L'entité de base est la paire et non pas l'atome

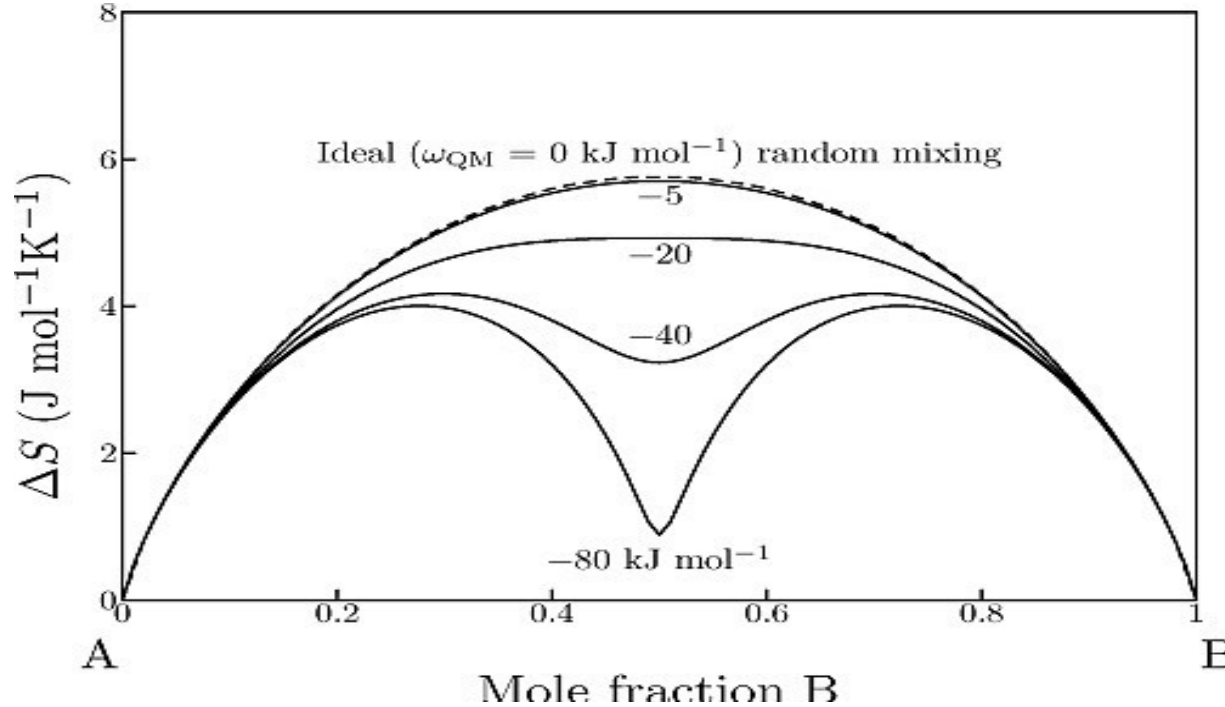
$$[A-A] + [B-B] = 2 [A-B] \quad \Delta g_{AB} = \omega_{AB} - \eta_{AB} * T$$

- L'entropie est décrite par rapport aux liaisons des paires

$$\Delta S^{config} = -R(n_A \ln(x_A) + n_B \ln(x_B)) - R(n_{AA} \ln\left(\frac{x_{AA}}{x_A^2}\right) + n_{BB} \ln\left(\frac{x_{BB}}{x_B^2}\right) + n_{AB} \ln\left(\frac{x_{AB}}{x_A x_B}\right))$$

- Si $\omega_{AB} = 0$, la valeur approche l'entropie idéal de Bragg & Williams (la quantité des paires est identique et le deuxième terme disparaît)

Modèle quasi-chimique

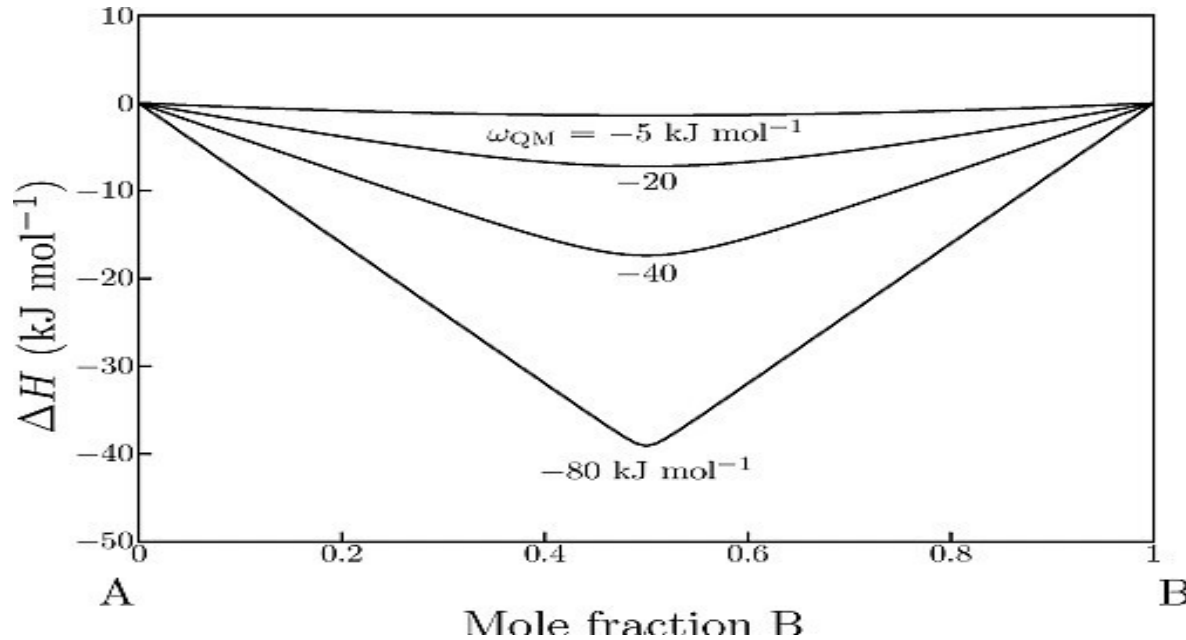


Entropie configurationnelle

Pour $\omega_{AB} = 0$, on obtient
l'entropie idéal classique

Pour ω_{AB} negative, la solution
devient ordonnée (formation
de paires AB) → minimum
prononcé à $x=0.5$

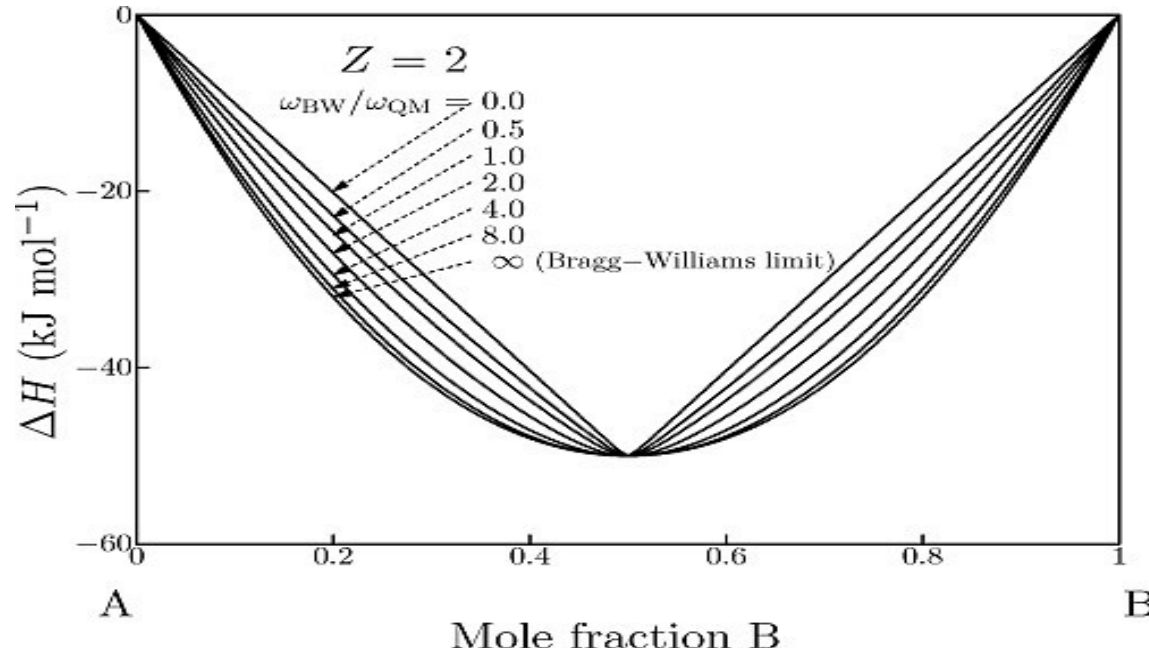
Modèle quasi-chimique



Enthalpie de mélange à 1000°C .

Pour $\omega_{AB} = -80 \text{ kJ/mol}$, on obtient une forme très différente en comparaison avec une solution régulière

Modèle quasi-chimique



Différence notable de la forme de l'enthalpie de mélange en fonction de la composition

- Solution régulière: arrondie
- Quasi-chimique: en V

La réalité expérimentale est souvent entre les deux extrêmes

Modèle quasi chimique modifié v.I

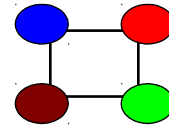
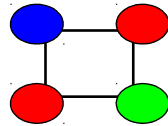
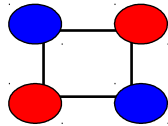
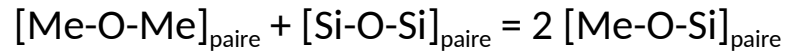
- **Modification de Pelton et Blander (1984, 1986)**
 - La composition du minimum de l'enthalpie (= maximum d'ordonnement / compléxation) peut être ajusté à des valeurs autre que $x=0.5$
 - des fractions équivalentes remplacent les fractions molaires des espèces
 - Conséquence: l'entropie configurationnelle d'Ising n'est plus exact et devient une approximation.
 - De plus, l'énergie de formation des paires peut devenir fonction de la composition → permet d'arrondir la forme de la courbe.

Modèle quasi-chimique modifié II

Modification de Pelton et Chartrand (2001)

- Introduction de deux sous-réseaux (un cationique, un anionique) pour permettre de décrire des interactions premier voisin FNN / second voisin SNN = quadruplet

Exemple: metal-Si-O



[Si-M-O-Cl]

- Permet de décrire des systèmes d'oxydes fondus constitués d'acides et de bases, des sels fondus ...

Modèle quasi-chimique modifié

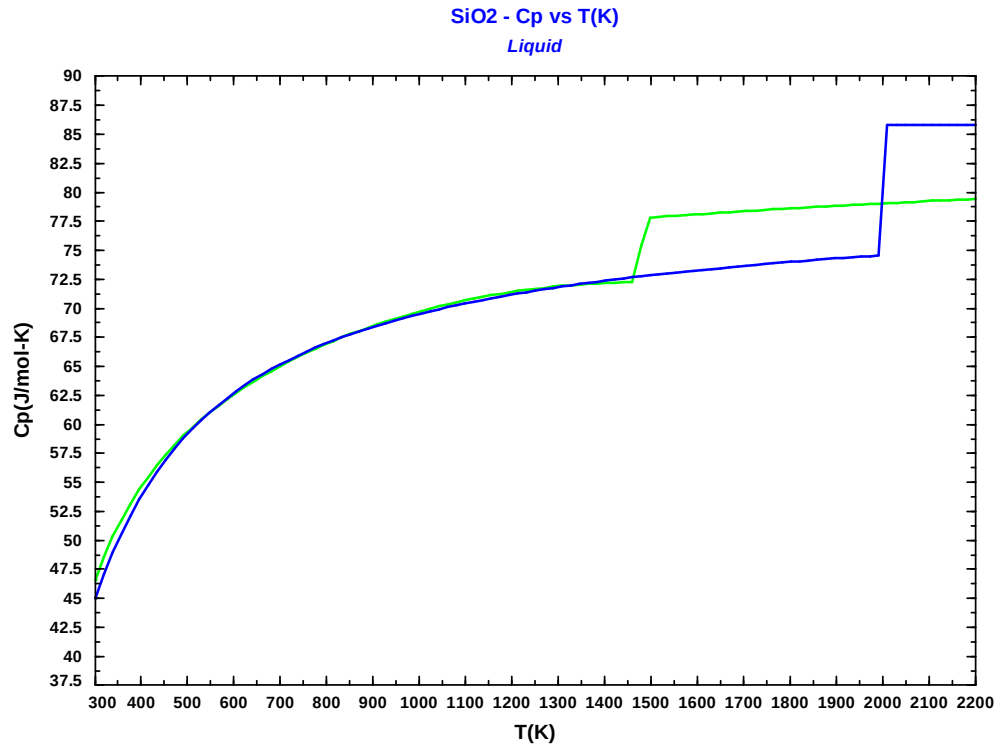
- **Les paramètres du modèle**

- Les end-members de la solution ($\text{Na}_2\text{O(l)}$, $\text{SiO}_2\text{(l)}$...) = FNN quadruplet
- Les nombres de coordination Z pour les quadruplets:
 - “Sous réseau” I: $\text{Na}^{(+)}$, $\text{Si}^{(4+)}$
 - “Sous réseau” II: $\text{O}^{(2-)}$
 - Quadruplets Na-Na-O-O, Si-Si-O-O, Na-Si-O-O
 - Minimum pour l’interaction à $x(\text{SiO}_2)=1/3$
- Termes d’interaction

- **Deux versions**

- FTOxid
- Lambotte et Chartrand (2012)

Na₂O-SiO₂ : QC classique



Pas de transformation
vitreuse dans FTOxid

FTox vs. Schnurre et al

Na₂O-SiO₂ : QC classique

- **Nombre de coordination**

- FTOxid :

$$Z_{\text{NaO}}^{\text{Na}}=0.6887, Z_{\text{NaO}}^{\text{O}}= 1.3774 ; Z_{\text{SiO}}^{\text{Si}}=2.7549, Z_{\text{SiO}}^{\text{O}}= 1.3774 \rightarrow \text{minimum SRO at } 0.333$$

- Lambotte et Chartrand:

$$Z_{\text{Na}_2\text{O}_2}^{\text{Na}}=3, Z_{\text{Na}_2\text{O}_2}^{\text{O}}= 6 ; Z_{\text{Si}_2\text{O}_2}^{\text{Si}}=6, Z_{\text{Si}_2\text{O}_2}^{\text{O}}= 3 ; Z_{\text{NaSiO}_2}^{\text{Na}}= 3, Z_{\text{NaSiO}_2}^{\text{Si}}= 12 \rightarrow \text{minimum SRO at } 0.333$$

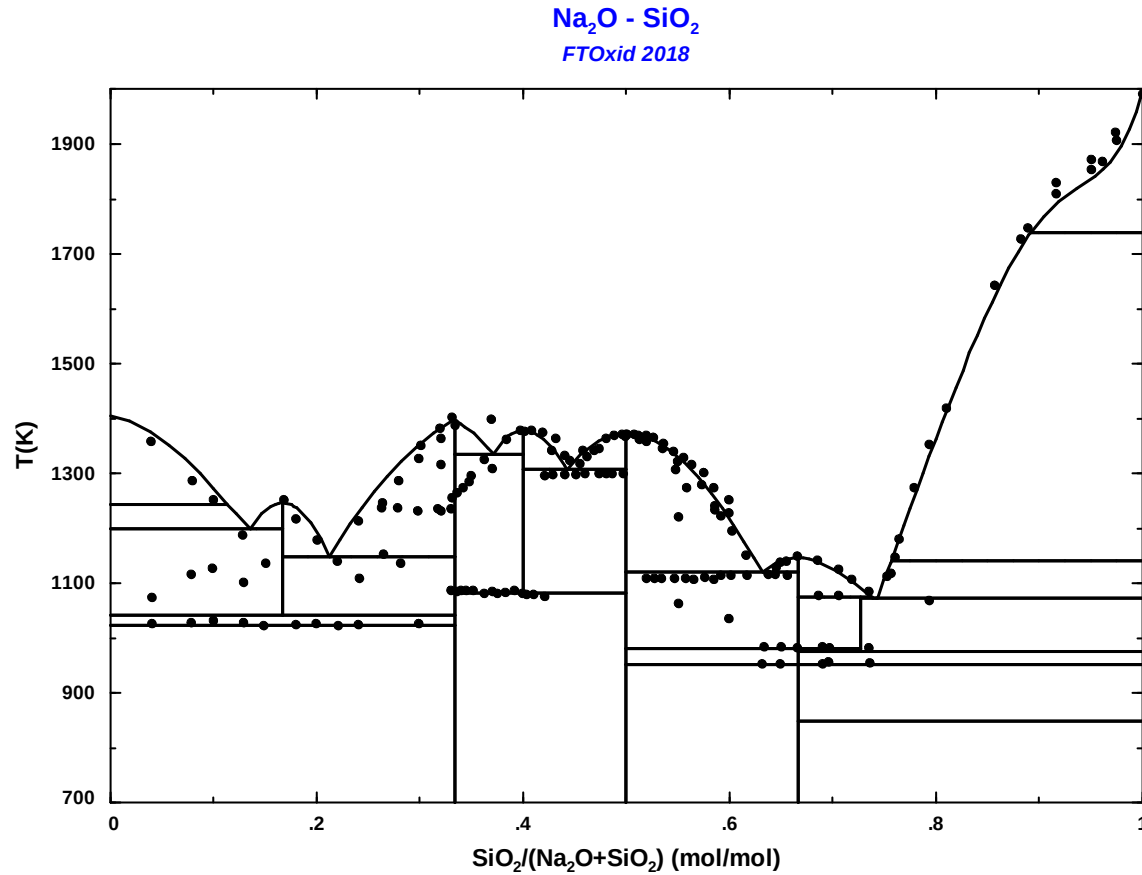
- **Energie d'interaction**

- Lambotte & Chartrand

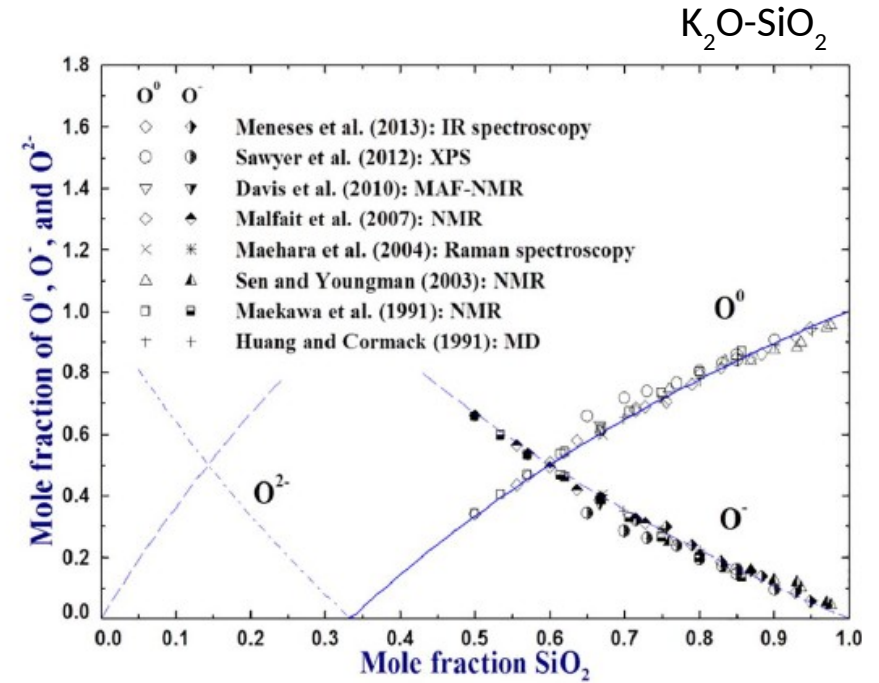
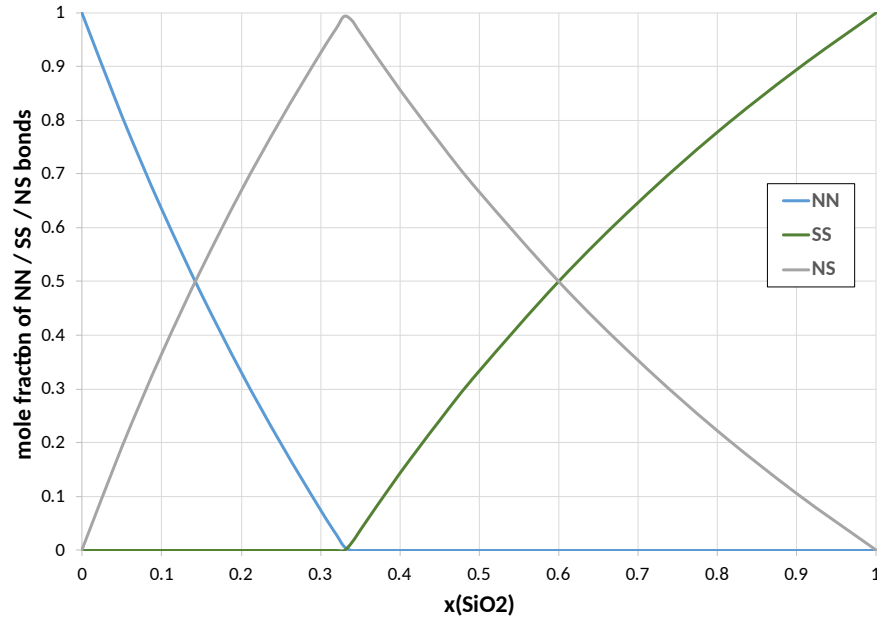
$$\begin{aligned} & -71128+2.0920*T + (-68231.8+11.5897*T) \chi_{\text{SiNa/O}_2} + (64852.0+0.4184*T) \chi_{\text{SiNa/O}_2}^2 + 10041.6 \chi_{\text{SiNa/O}_2}^3 + \\ & -7.1128*T \chi_{\text{NaSi/O}_2} + 4154.0 \chi_{\text{SiNa/O}_2}^2 \end{aligned}$$

→ 9 paramètres ajustables

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: QC classique



Na₂O-SiO₂ : QC classique



Na₂O-SiO₂ : QC classique

- Passage fractions de paires → espèces Q

O total dans liquide: $n_t = \frac{1}{2} x(\text{NaO}_{0.5}) + 2x(\text{SiO}_2)$

O pontant n_o des paires Si-Si : $n_o = x(\text{Si-Si}) * n_t$

quantité de $x(\text{SiO}_2)$ dans 1 mol de liquide
 $2 n_o / x(\text{SiO}_2)$

Probabilité que O est un O pontant
 $p = (2 n_o / x(\text{SiO}_2)) / 4 = n_o / 2x(\text{SiO}_2)$

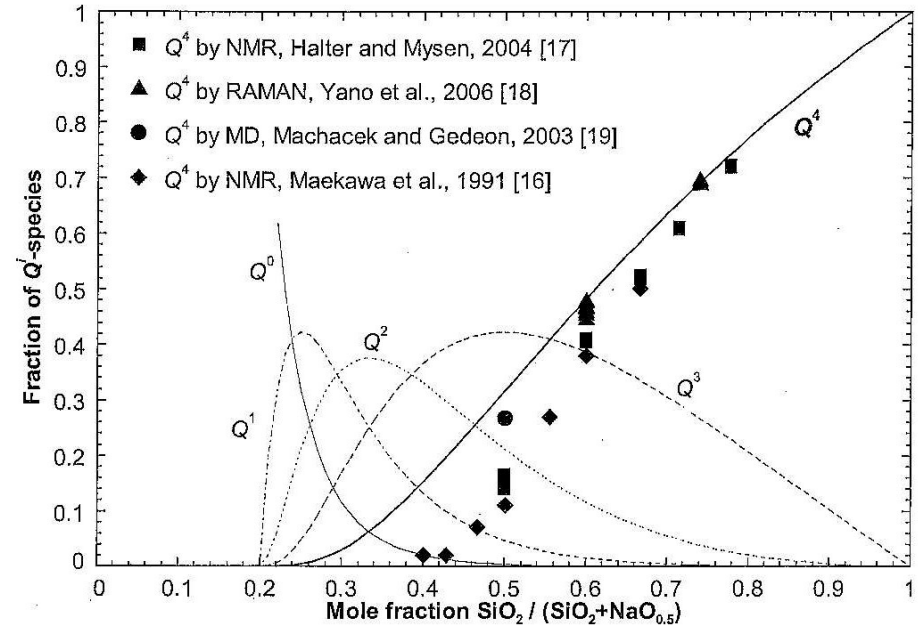
Fraction équivalente de SiO₂
 $Y(\text{SiO}_2) = 4 x(\text{SiO}_2) / (4x(\text{SiO}_2) + x(\text{NaO}_{0.5}))$

→ $p = x(\text{Si-Si}) / Y(\text{SiO}_2)$

Distribution binomiale pour calculer Qⁿ

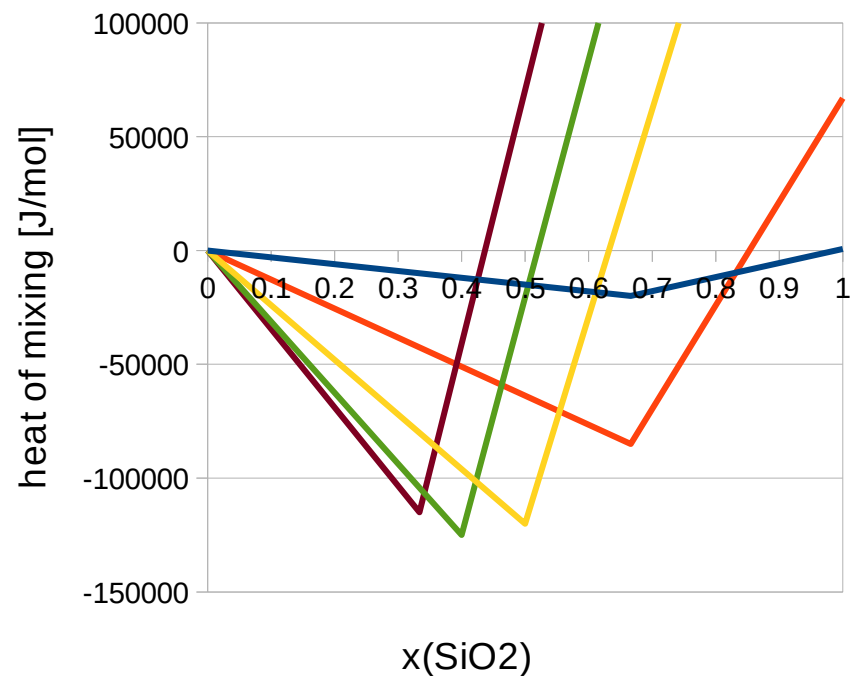
$Y(Q^4) = p^4$; $Y(Q^3) = 4p^3(1-p)$; $Y(Q^2) = 6p^2(1-p)^2$

$Y(Q^1) = 4p(1-p)^3$; $Y(Q^0) = (1-p)^4$

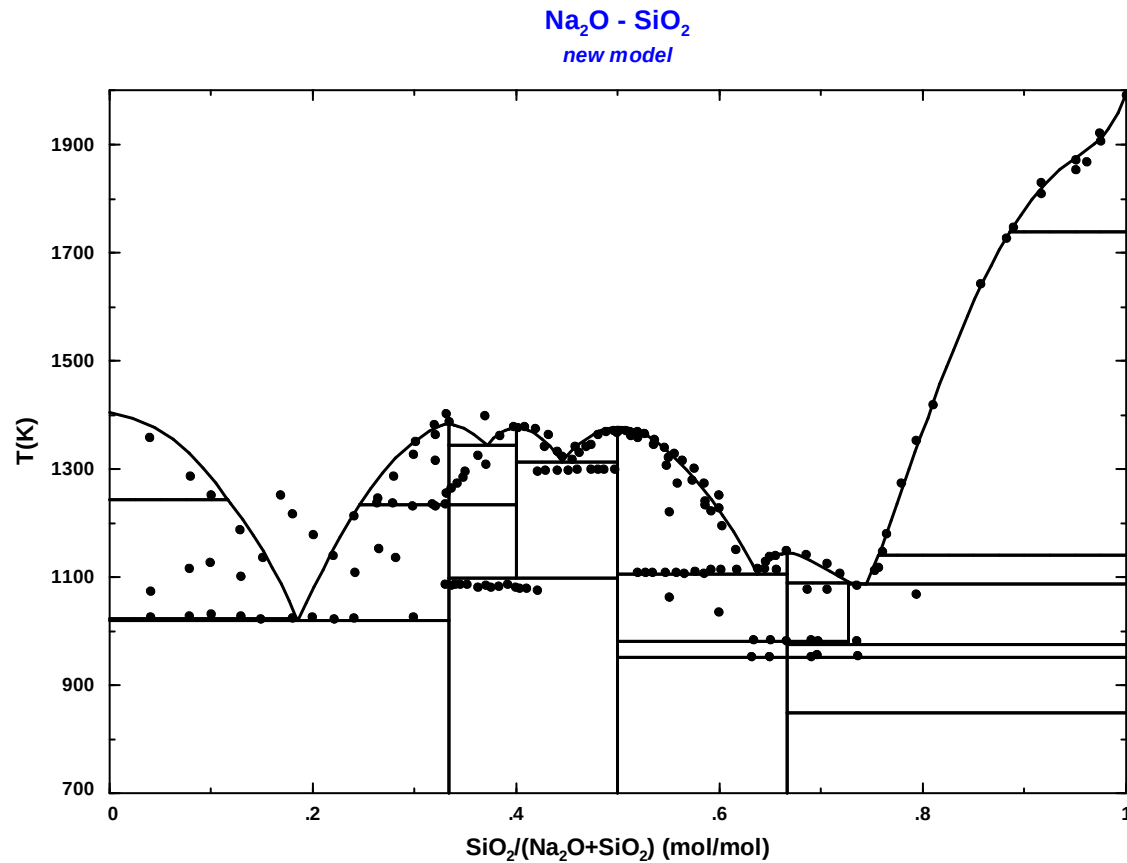


Na₂O-SiO₂ : QC modifié

- Utilisation de SiO₂ de Schnurre et al avec transition vitreuse
- SiO₂ liquide pur est une solution de 5 SiO₂ différents ("Q⁴", "Q³", "Q²", "Q¹", "Q⁰")
 - Entropie de mélange idéale entre les espèces
 - Enthalpie relative pour déstabiliser les espèces
SiO₂₋₄ = 753 J ; SiO₂₋₃ = 66944 J ;
SiO₂₋₂ = 334720 J ; SiO₂₋₁ = 502080 J ;
SiO₂₋₀ = 627600 J
- Z d'interaction en accord avec espèces Q
 - $Z_{Na_{Na2O2}}^{Na} = 4.8$, $Z_{Na_{Na2O2}}^{O} = 9.6$; $Z_{Si_{Si_n2O2}}^{Si} = 4.8$, $Z_{Si_{Si_n2O2}}^{O} = 2.4$;
 - $Z_{Na_{NaSi_3O2}}^{Na} = 4.8$, $Z_{Na_{NaSi_3O2}}^{Si} = 4.8$ (0.666)
 $Z_{Na_{NaSi_2O2}}^{Na} = 2.4$, $Z_{Na_{NaSi_2O2}}^{Si} = 4.8$ (0.5)
 $Z_{Na_{NaSi_1O2}}^{Na} = 1.6$, $Z_{Na_{NaSi_1O2}}^{Si} = 4.8$ (0.4)
 $Z_{Na_{NaSi_0O2}}^{Na} = 1.2$, $Z_{Na_{NaSi_0O2}}^{Si} = 4.8$ (0.333)
- Paramètres d'interaction
 - 9 paramètres d'interaction

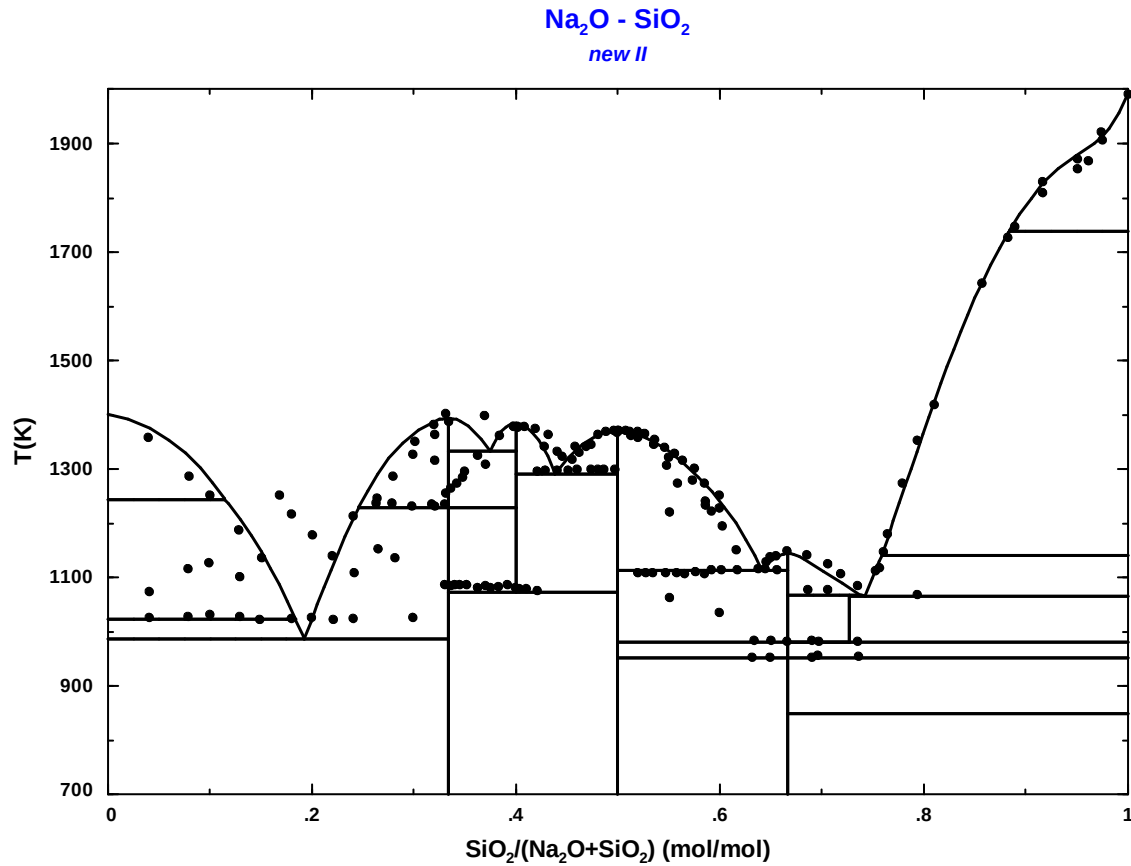


Na₂O-SiO₂ : QC modifié



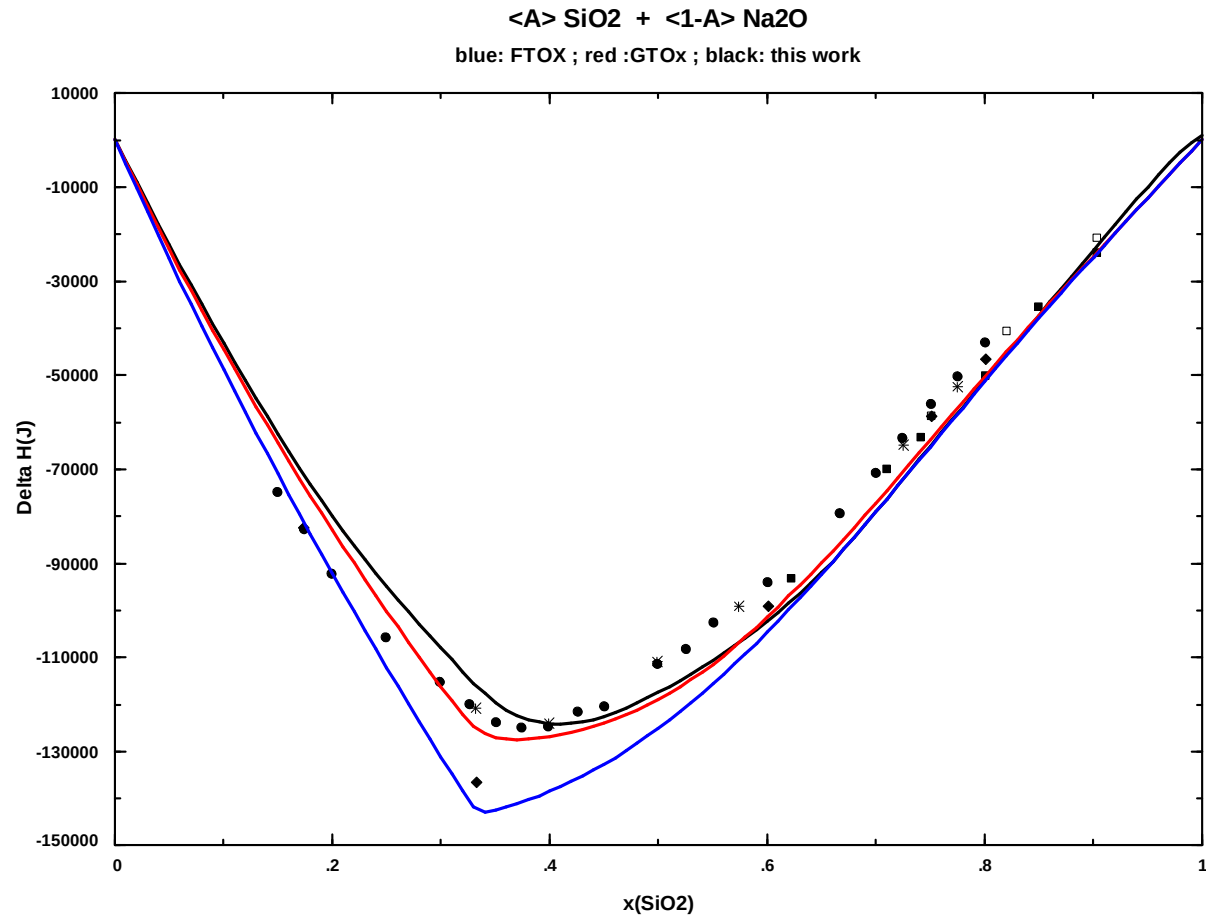
Energie de Gibbs pour
phases solide de FTOx

Na₂O-SiO₂ : QC modifié

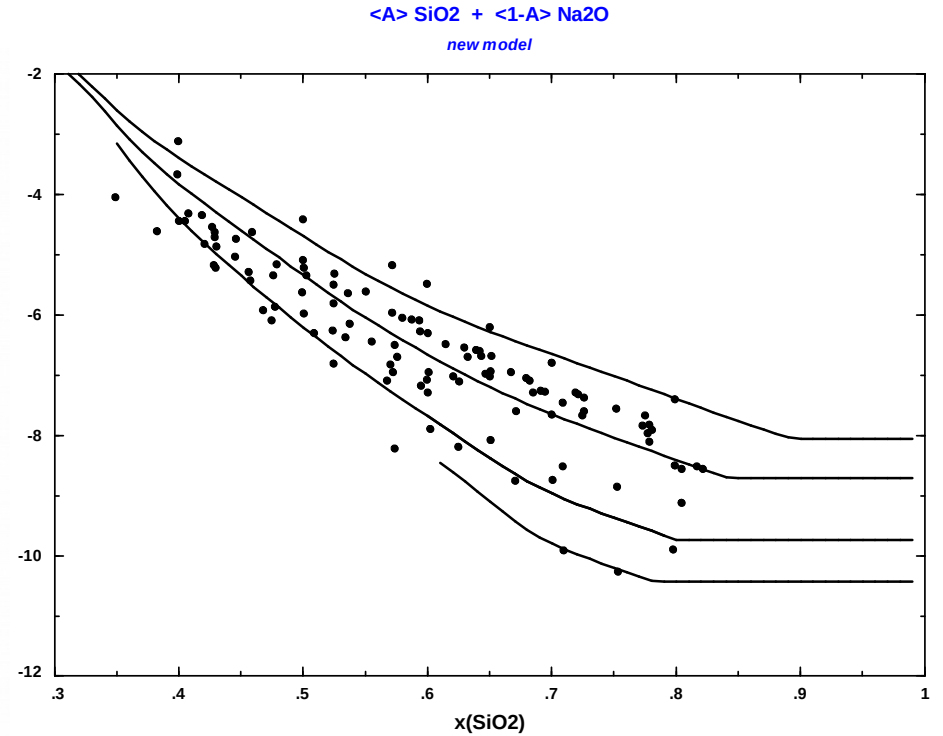
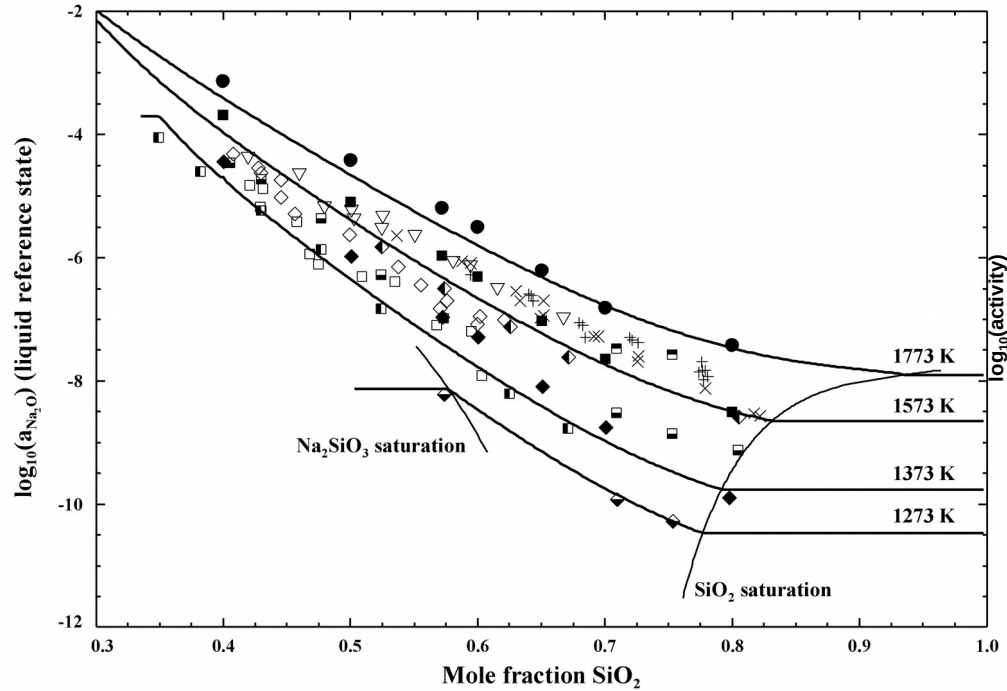


Energie de Gibbs pour
phases solide de GTOx

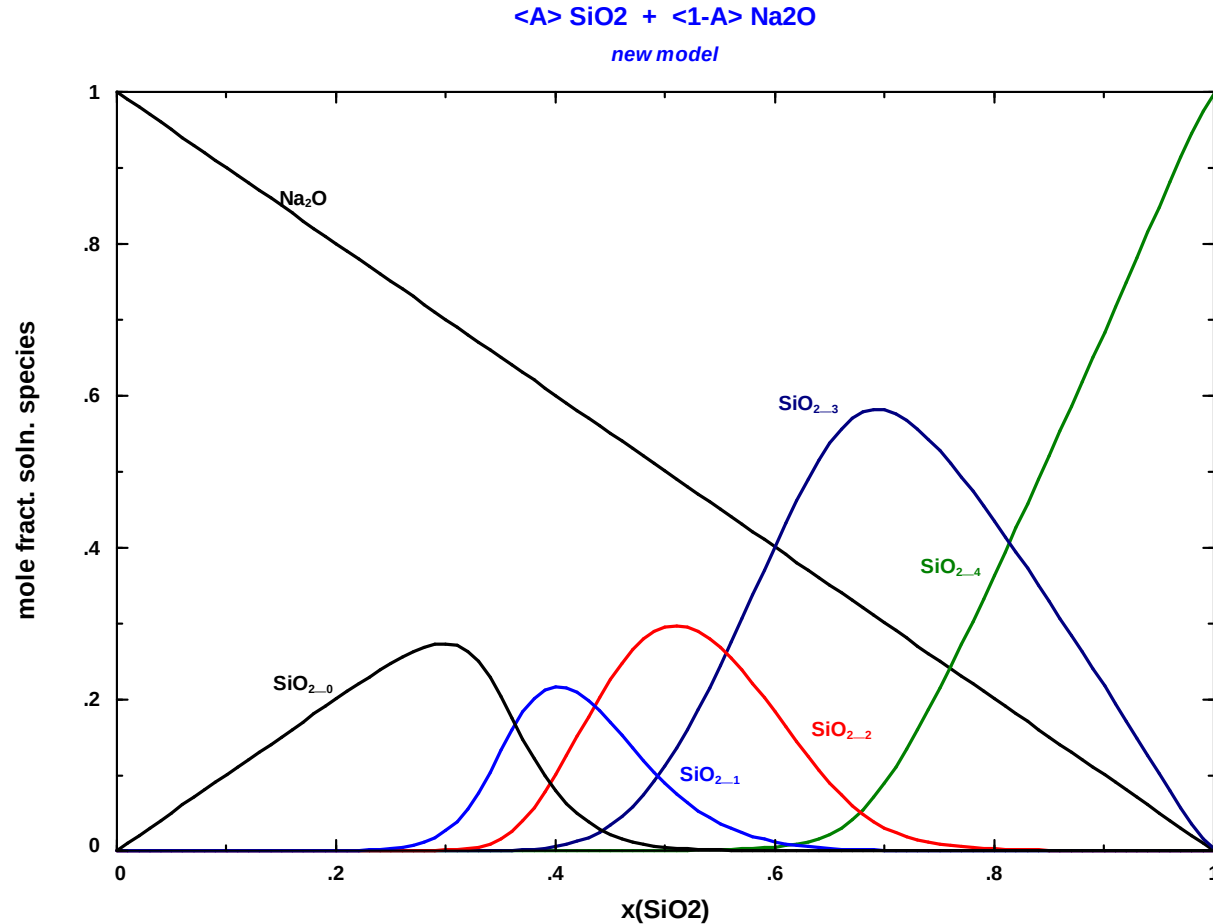
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: QC modifié



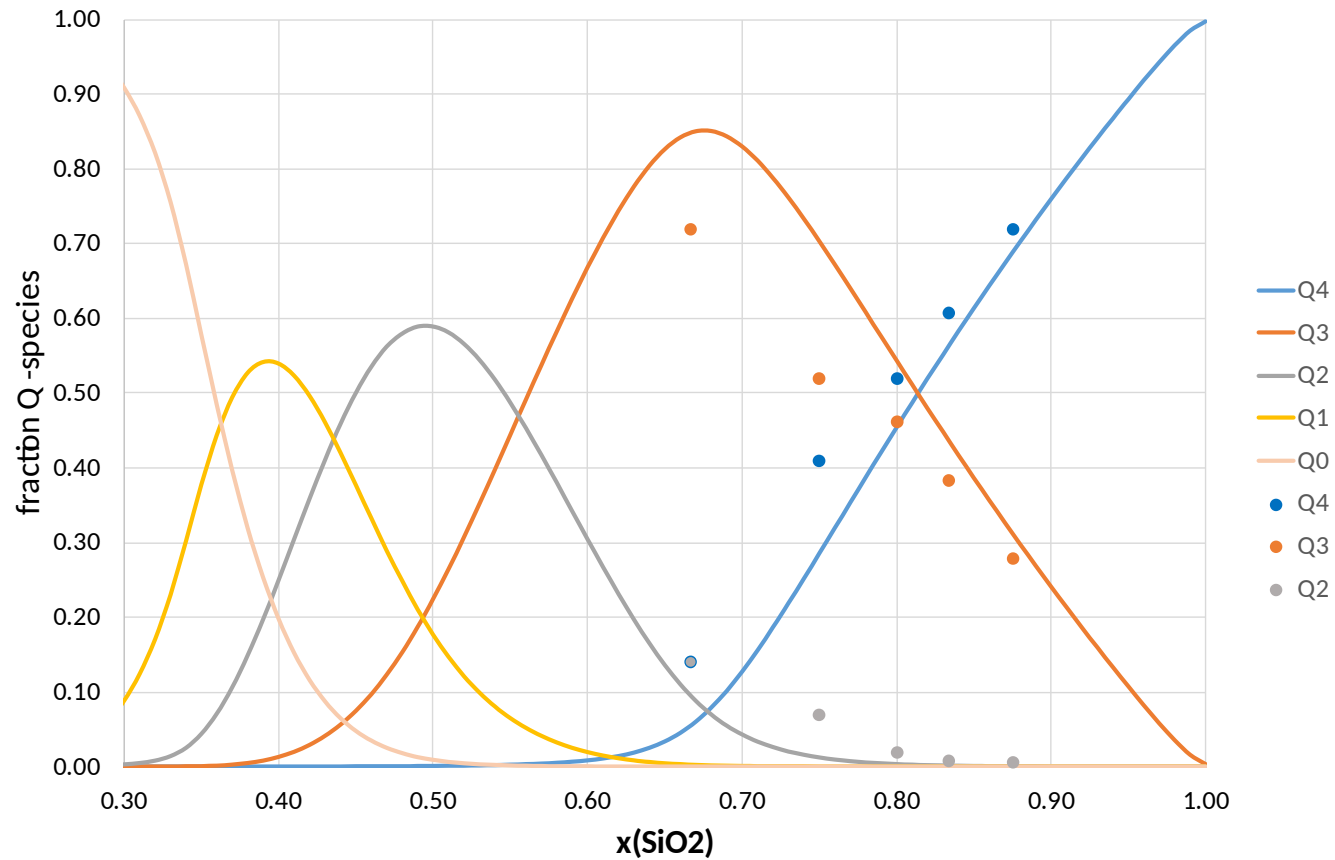
Na₂O-SiO₂ : QC modifié



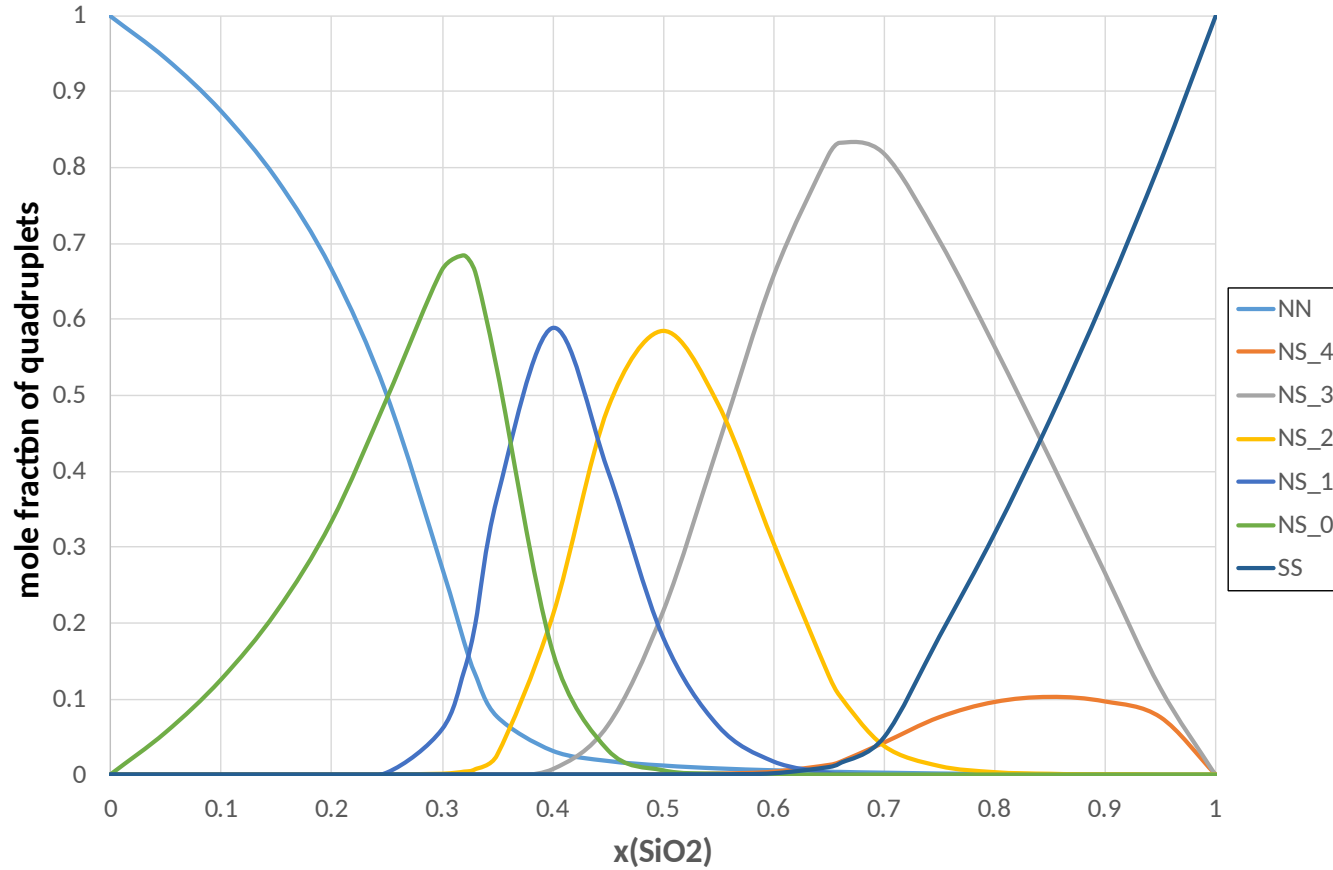
Na₂O-SiO₂ : QC modifié



Na₂O-SiO₂ : QC modifié



$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: QC modifié



Discussion

- Quasi-chimique classique
 - O, O⁻, O²⁻ et Qⁿ avec modèle statistique
 - SiO₂(l) pas réaliste → pas de transition vitreuse
 - nombre de paramètres d'interaction élevé
- Quasi-chimique modifié
 - Espèces Qⁿ directement sans traitement ultérieur
 - Transition vitreuse pour SiO₂, mais pas en fonction de la composition
 - Nombre de paramètres d'interaction reste élevé
 - Beaucoup de libertés pour modéliser l'interaction, peut-être trop