

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Utilisation des données structurales des
verres et des liquides pour décrire les
paramètres d'interactions dans le modèle
du liquide ionique à deux sous-réseaux
par la méthode **Calphad**
(**Calculation of Phase Diagrams**)

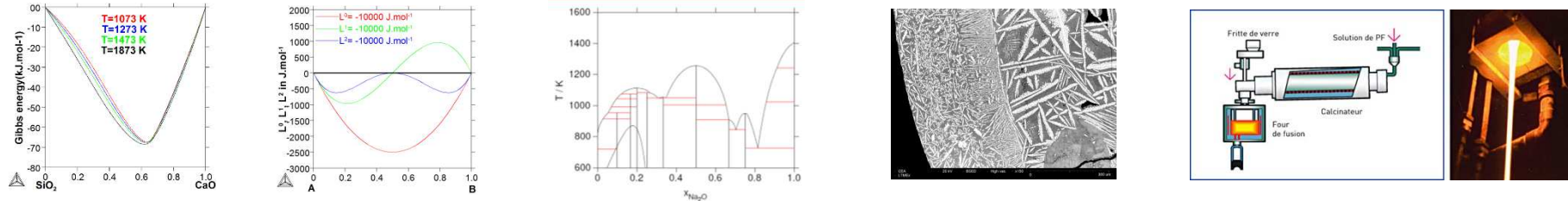
S.Gossé¹, G. Lelong², C. Guéneau¹

¹DPC, SCCME, LM2T – Université Paris-Saclay
91191 Gif-sur-Yvette

²IMPMC - UPMC, 4 place Jussieu
75005 Paris

JOURNÉE THÉMATIQUE DU GDR VERRES, PARIS

Contexte et objectifs



Journée thématique du GDR Verres (09/10/2017)

Utilisation des données structurales des verres et des liquides pour décrire les paramètres d'interactions dans le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux par la méthode

Cet exposé porte sur la modélisation thermodynamique Calphad des liquides oxydes selon le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux.

Comment faire le lien entre les données structurales (des liquides, du verre) et la modélisation thermodynamique Calphad ?

Deux objectifs contradictoires

1/ Du point de vue spectroscopique : une description fine de la structure locale

2/ Du point de vue thermodynamique : une description grossière des entités pour modéliser le comportement de la fonction d'enthalpie libre

Calphad

Introduction & Définitions

Méthode Calphad : Fonction à modéliser ➔ Enthalpie Libre

Du point de vue thermodynamique, la fonction à modéliser pour décrire les propriétés thermodynamiques des matériaux est l'**enthalpie libre** molaire du système G qui est une **fonction de l'enthalpie libre des phases α , G_m^α** pouvant se former dans ce système :

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})$$

↑
↑
↑

Nombre de moles de phase α
↑
↑
↑

Enthalpie libre molaire de phase α
↑

Fraction molaire du constituant i dans α

Pour trouver l'équilibre dans des conditions de température T , pression p et avec un nombre de moles de constituant $N_i = \sum_{\alpha} N^{\alpha} x_i^{\alpha}$ donné, il est possible d'utiliser un logiciel qui **minimise l'enthalpie libre G du système** en faisant **varier les quantités N^{α} des phases et les compositions x_i^{α}** des phases α

Calphad n'est pas un logiciel, c'est une méthode de calcul

Site internet : www.calphad.org

Elements: Les éléments du tableau périodique

Species: Un élément ou une combinaison d'éléments formant une entité : H_2O , Fe^{+2}

Constituents: Espèce présente dans une phase, **elle peut être réelle ou fictive**

Les grands principes

Chaque phase est modélisée de façon indépendante :

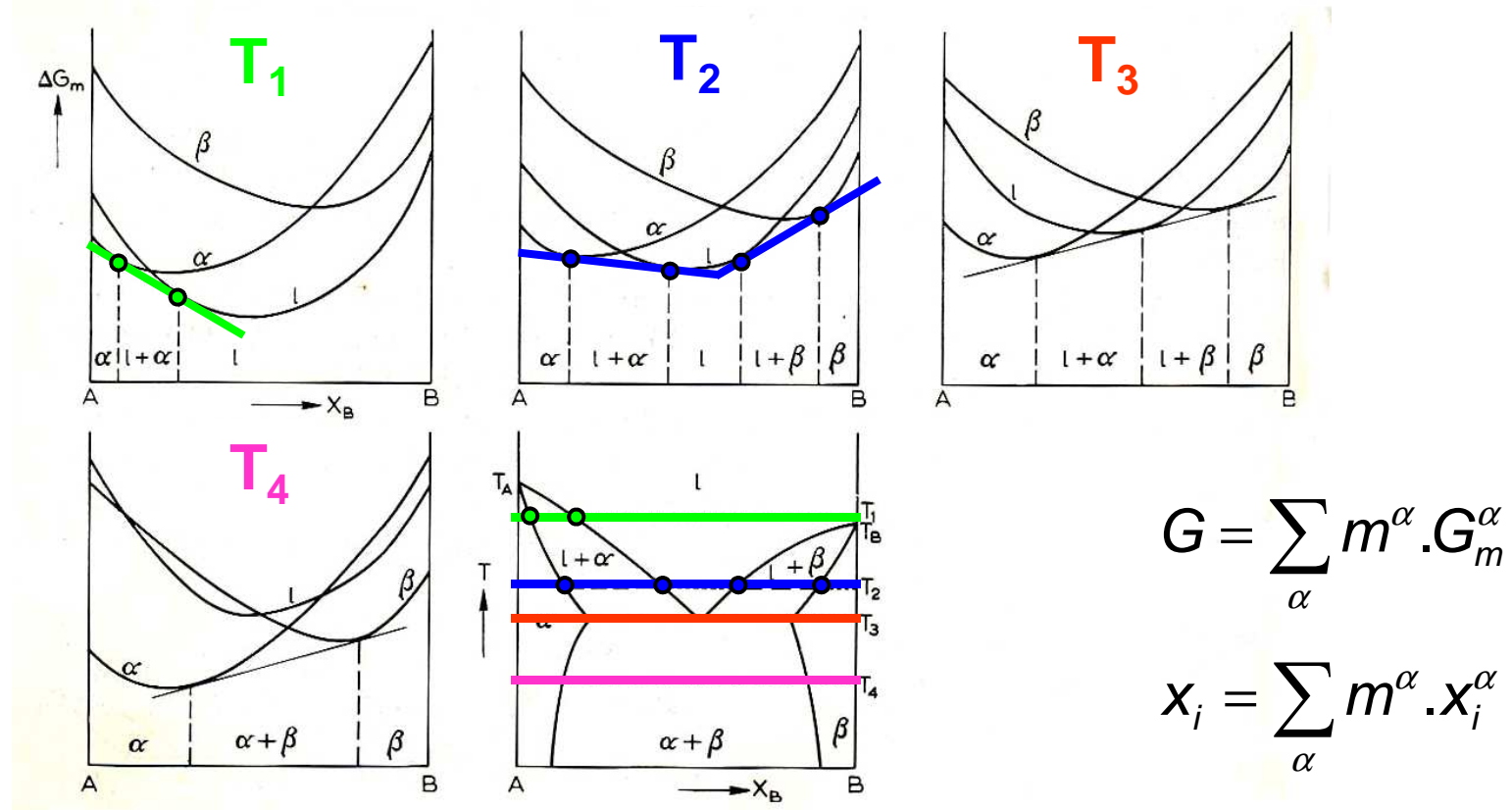
- Les phases sans variation de composition ont une simple expression $G(T,p)$
- Les phases avec de faibles variations de composition peuvent être difficiles à modéliser car il est nécessaire de considérer les différents types de défauts responsables de l'écart à la stœchiométrie (Lacunes, Interstitiels)

Logiciels : Factsage, MT Data, Open Calphad, Pandat, Thermocalc...

La méthode Calphad

Relation enthalpie libre/diagramme de phases

Dans un système chimique A-B, il existe un couplage entre les enthalpies libres des phases et la représentation du diagramme de phase



$$G = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot G_m^{\alpha}$$

$$x_i = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot x_i^{\alpha}$$

➔
$$\min(G) = \min \left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha} (T, p, x_i^{\alpha} \text{ or } y_k^{(l,\alpha)}) \right)$$

La méthode Calphad

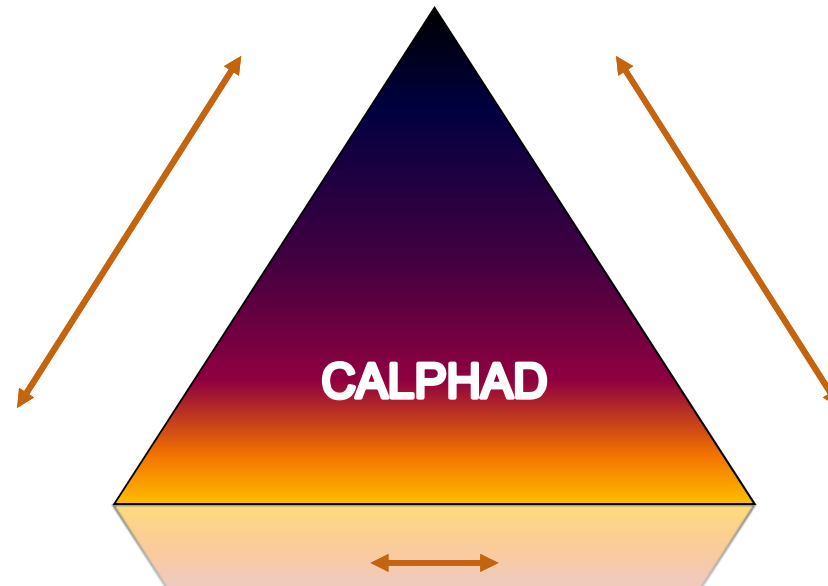
Principe de la modélisation thermodynamique

1^{ère} Etape : Revue critique des données de la littérature

Systemes Binaires
Systemes Ternaires



**CALPHAD NE PERMET PAS
DE PREDIRE L'EXISTENCE
DE PHASES INCONNUES**



2^{ème} Etape: Acquisition de données expérimentales

Transitions de phase par traitements thermiques, ATD

ΔH_f , $C_p(T)$, $H(T)-H(298K)$ par Calorimetrie DSC

Activités chimiques par SMHT (Knudsen Cell), EMF

$\Delta H (@ 0 K)$ par calculs ab initio

3^{ème} Etape : Modélisation



*Definition des modèles
Sélection des données
Procédure d'optimisation*

1^{ère} Modélisation : Les systèmes binaires

2^{ème} Modélisation: Les systèmes ternaires

➔ *Extrapolation des systèmes d'ordres supérieurs*

Applications: Diagrammes de phases & Calculs thermodynamiques

Calphad
Fonction d'enthalpie libre

Pour les éléments purs et les composés stoechiométriques, la fonction suivante est la plus communément utilisée :

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

Relation utilisée par le Scientific Group Thermodata Europ (SGTE)

Où $G_i - H_i^{SER}$ est la fonction d'enthalpie libre relative à l'état de référence de l'élément pur : Standard Element Reference state (SER)

H_i^{SER} est l'enthalpie de element dans son état stable à la température de 298.15 K et à la pression de 10^5 Pascal (1 bar).

a , b , c , et d_i sont les paramètres ajustables du modèle

La méthode Calphad

La fonction d'enthalpie libre (éléments, composés)

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

La fonction d'enthalpie libre permet de calculer les fonctions thermodynamiques $H(T)$, $S(T)$ et $C_p(T)$ issues de ses dérivées première et seconde

$$H(T) = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \int_0^T C_p dT = a + cT - \sum_2^n (n-1) d_n T^n \quad \text{Enthalpie}$$

$$S(T) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = b + c + c \ln T - \sum_2^n n d_n T^{n-1} \quad \text{Entropie}$$

$$C_p(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c - \sum_2^n n(n-1) d_n T^{n-1} \quad \text{Capacité calorifique}$$

Exemple de description de l'enthalpie libre de SiO₂ (Quartz stoechiométrique)

PHASE QUARTZ % 1 1 !
 CONSTITUENT QUARTZ : SiO2 : !
 PARAMETER G(QUARTZ,SiO2;0) 298.15 +GSiO2S; 6000 N Ref0 !

FUNCTION GSIO2S 298.15

-900936.64-360.892175*T+61.1323*T*Ln(T)-.189203605*T ² +4.9509742E-05*T ³ -854401*T ⁻¹ ;	540 Y	
-1091466.54+2882.67275*T-452.1367*T*Ln(T)+.428883845*T ² -9.0917706E-05*T ³ +12476689*T ⁻¹ ;		770 Y
-1563481.44+9178.58655*T-1404.5352*T*Ln(T)+1.28404426*T ² -2.35047657E-04*T ³ +56402304*T ⁻¹ ;	848 Y	
-928732.923+356.218325*T-58.4292*T*Ln(T)-.00515995*T ² -2.47E-10*T ³ -95113*T ⁻¹ ;		1800 Y
-924076.574+281.229013*T-47.451*T*Ln(T)-.01200315*T ² +6.78127E-07*T ³ +665385*T ⁻¹ ;	2960 Y	
-957997.4+544.992084*T-82.709*T*Ln(T);		6000 N !

Exemple de description de l'enthalpie libre du liquide $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

LIQUID

IONIC TWO-SUBLATTICE LIQUID MODEL

2 SUBLATTICES, SITES 16: 5

CONSTITUENTS: NA+1,SI+4 : O-2,SIO4-4,VA,O,SIO2

G(LIQUID,NA+1:O-2;0)- 2 H298(BCC_A2,NA;0)-H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0) = +GNA2OLIQ
G(LIQUID,SI+4:O-2;0)- 4 H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0)- 2 H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +2*GSIO2LIQ+2000000
G(LIQUID,NA+1:SIO4-4;0)- 4 H298(BCC_A2,NA;0)- 4 H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) =
+VVNS13+VVNS14*T+26973.368-19.5*T-2100000+1014.73*T-162.71009*T*LN(T)-.0370291119*T**2+10783.4481*T**(-1)
G(LIQUID,SI+4:SIO4-4;0)- 16 H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0)- 8 H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +8*GSIO2LIQ+2000000
G(LIQUID,NA+1:VA;0)-H298(BCC_A2,NA;0) = 200.00<T< 370.87:
-9408.414+253.596552*T-51.0393608*T*LN(T)+.072306633*T**2-4.3638283E-05*T**3+132154*T**(-1)-2.76132E-18*T**7
370.87<T< 2300.00: -8400.44+192.587343*T-38.1198801*T*LN(T)+.009745854*T**2-1.70664E-06*T**3+34342*T**(-1)
G(LIQUID,SI+4:VA;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +GLIQSI
G(LIQUID,B3O4.5;0)- 3 H298(BCC_A2,B;0)-4.5 H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0) = +1.5*GB2O3LIQ
G(LIQUID,O;0)-H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0) = +GHSEROO-2648.9+31.44*T
G(LIQUID,SIO2;0)- 2 H298(1/2_MOLE_O2(G),O;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +GSIO2LIQ
L(LIQUID,NA+1:O-2,SIO4-4;0) = +V-NS7+V-NS8*T
L(LIQUID,NA+1:O-2,SIO4-4;1) = +V-NS9+V-NS10*T
L(LIQUID,NA+1:O-2,SIO4-4;2) = +V-NS11+V-NS12*T
L(LIQUID,SI+4:O-2,VA;0) = -1482600+14.4*T
L(LIQUID,NA+1:SIO4-4,SIO2;0) = +V-NS1+V-NS2*T
L(LIQUID,NA+1:SIO4-4,SIO2;1) = +V-NS3+V-NS4*T
L(LIQUID,NA+1:SIO4-4,SIO2;2) = +V-NS5+V-NS6*T
L(LIQUID,SI+4:VA,SIO2;0) = +120000+55*T
L(LIQUID,O,SIO2;0) = +100000

12 paramètres pour fitter le liquide $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE POUR UN SYSTÈME A-B
Pour une solution, la fonction d'enthalpie libre (par mole) s'écrit :

$$G_m^\alpha = x_A \circ G_A + x_B \circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

x_A et x_B sont les fractions molaires des espèces A et B,

$x_A \circ G_A + x_B \circ G_B$ = Fonction d'enthalpie libre représentative du mélange mécanique entre les différents constituants d'une phase

$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ = Contribution de mélange idéal qui correspond à l'entropie de configuration

$x_A x_B L_{AB}$ = Terme d'excès, polynôme de Redlich-Kister ajusté dans le cadre de la méthode Calphad

Calphad

Compound Energy Formalism

Compound Energy Formalism

Développé en 1970 par Hillert & Staffanson pour un modèle à deux sous-réseaux
Généralisé à plus de deux sous-réseaux par Sundman et Ågren en 1981

Principe

Les phases sont décrites par des sous-réseaux

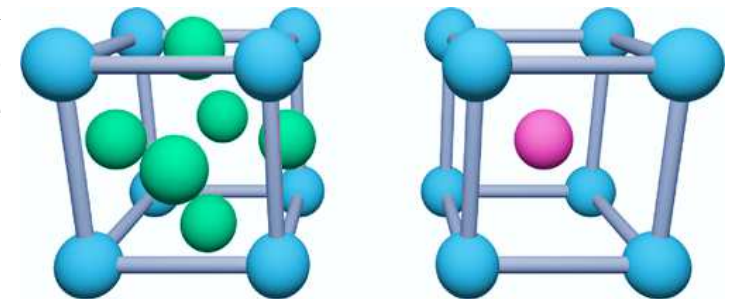
Chaque sous-réseau correspond à un site occupé par des constituants

Une phase est modélisée à l'aide de sous-réseaux correspondant à des sites sur lesquels plusieurs constituants peuvent se substituer. Ce modèle décrit des phases de composition variable : solutions solides ou liquides, composés non-stœchiométriques.

Exemples des structures FCC et BCC

Les sites sont préférentiellement occupés par les atomes :

- Verts ou bleus pour la structure FCC
- Roses ou bleus pour la structure BCC



Structure FCC et Structure BCC

Ce type de modèle peut être appliqué aux liquides ioniques

Il existe plusieurs modèles thermodynamiques pour décrire les propriétés thermodynamiques des liquides oxydes B_2O_3 - Na_2O - SiO_2 ainsi que la lacune de miscibilité :

- **Modèle ionique à deux sous-réseaux**

Les liquides oxydes sont modélisés selon le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux dans lesquels apparaissent un ordre supérieur par rapport à un liquide métallique traité selon une solution de substitution

A la différence du modèle associé dont l'entropie idéale considère un mélange aléatoire des espèces (réelles ou fictives), le modèle ionique définit deux sous-réseaux. Le premier est occupé par les cations et le second par les anions, les espèces neutres et les lacunes chargées négativement

Dans ce modèle, l'entropie de configuration idéale résulte du mélange aléatoire des différentes espèces dans chaque sous-réseau. Le mélange est alors défini selon une structure locale mieux ordonnée, son entropie sera moindre dans les systèmes multicomposés.

Pour assurer l'électroneutralité du liquide, le nombre de sites de ce modèle peut varier en fonction de l'occupation des sous-réseaux. Le nombre de site associé au sous-réseau cationique correspond à la valeur absolue de la charge moyenne des anions. La charge des lacunes est l'opposé de la celle des cations

La méthode Calphad

Le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux

Dans le “Compound Energy Formalism”, le modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux a été développé pour décrire des liquides à caractère ionique (oxydes, sels, fluorures) dans le but de tenir compte des phénomènes **d’ordre à courte distance**.

Ce modèle permet également de décrire les phases liquides de façon continue depuis les liquides métalliques jusqu’aux liquides oxydes (Laitiers, Corium).

Pour des teneurs nulles en oxygène (liquide métallique), ce modèle est équivalent à une solution de substitution

Modèle du liquide ionique : $(C_i^{v_i})_P (A_j^{v_j}, Va^{-Q}, B_k^0)_Q$

La charge (-Q) des lacunes Va^{-Q} et le nombre de sites des deux sous-réseaux cationique et anionique P et Q évoluent en fonction de la composition. P est la charge moyenne du 2nd sous-réseau et Q est la charge moyenne du 1er sous-réseau. Cette évolution de la charge des lacunes permet de maintenir l’électroneutralité de la solution.

$$P = \sum y_{A_j} (-v_j) + Q y_{Va} \qquad Q = \sum y_{C_i} v_j$$

Dans un système binaire, ce modèle peut être équivalent à un modèle associé

La fonction d'enthalpie libre du modèle liquide ionique s'écrit :

The Gibbs energy function defined by this model is:

$$G^{liq} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{ex}G^{liq} \quad (4)$$

$${}^{ref}G^{liq} = \sum_C \sum_A y_C y_A {}^\circ G_{(C)(A)}^{liq} + Q y_{Va} \sum_C y_C {}^\circ G_C^{liq} + Q \sum_B y_B {}^\circ G_B^{liq} \quad (5)$$

$${}^{id}G^{liq} = RT \left[P \sum_C y_C \ln y_C + Q \left(\sum_A y_A \ln y_A + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_B y_B \ln y_B \right) \right] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{liq} = & \sum_{C_1} \sum_{C_2} \sum_A y_{C_1} y_{C_2} y_A L_{(C_1, C_2)(A)}^{liq} + \sum_{C_1} \sum_{C_2} y_{C_1} y_{C_2} y_{Va}^2 L_{(C_1, C_2)(Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_{A_1} \sum_{A_2} y_C y_{A_1} y_{A_2} L_{(C)(A_1, A_2)}^{liq} + \sum_C \sum_A y_C y_A y_{Va} L_{(C)(A, Va)}^{liq} \\ & + \sum_C \sum_A \sum_B y_C y_A y_B L_{(C)(A, B)}^{liq} + \sum_C \sum_B y_C y_B y_{Va} L_{(C)(Va, B)}^{liq} \\ & + \sum_{B_1} \sum_{B_2} y_{B_1} y_{B_2} L_{(B_1, B_2)}^{liq} \end{aligned} \quad (7)$$

Thermodynamic description of the M₂O-SiO₂ (M = K, Na) systems

Ligang Zhang*, Clemens Schmetterer, Patrick J. Masset¹

Freiberg University of Mining and Technology, Centre for Innovation Competence Virtuhcon, Fuchsmühlengeweg 9, D-09596 Freiberg, Germany

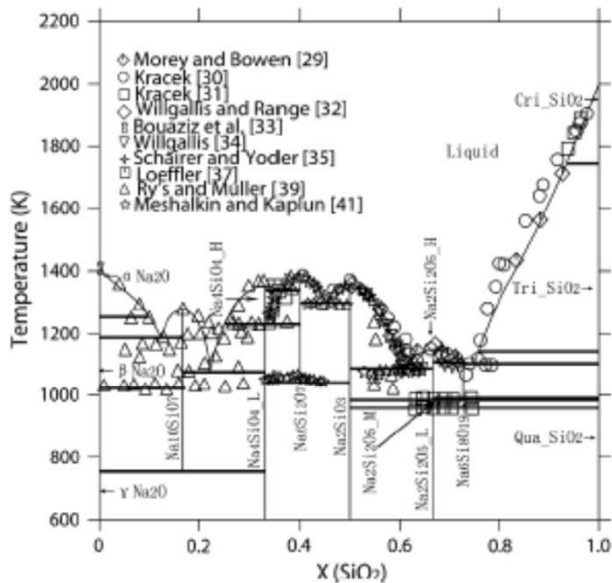


Fig. 7. Calculated Na₂O-SiO₂ phase diagram with experimental data [30-41].

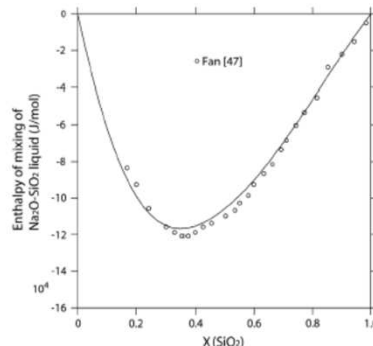


Fig. 8. Calculated enthalpy of mixing of Na₂O-SiO₂ binary liquid alloys with experimental data at 1773 K [47].

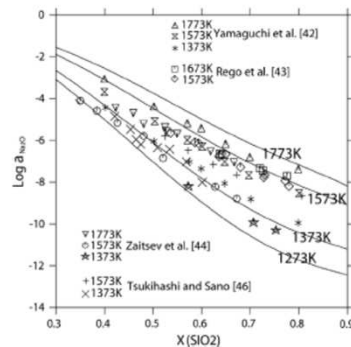
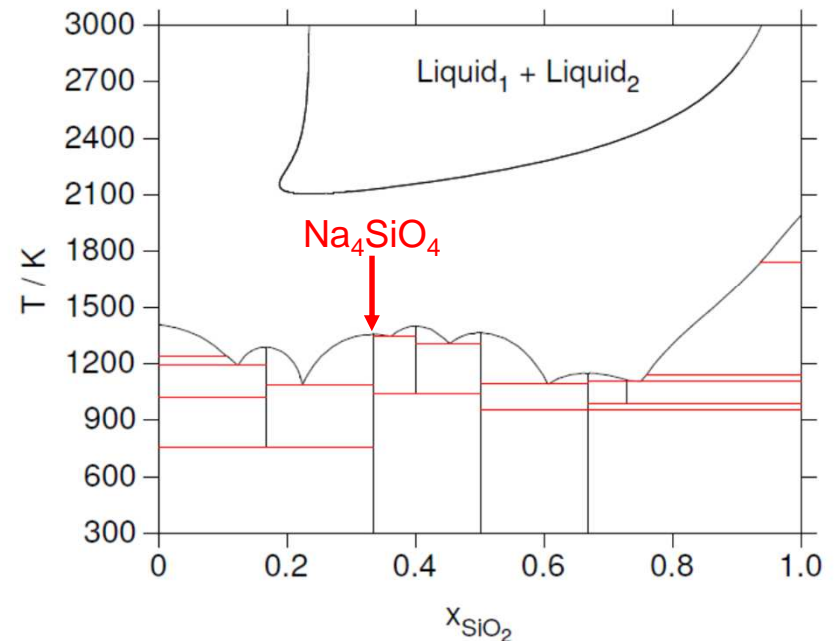


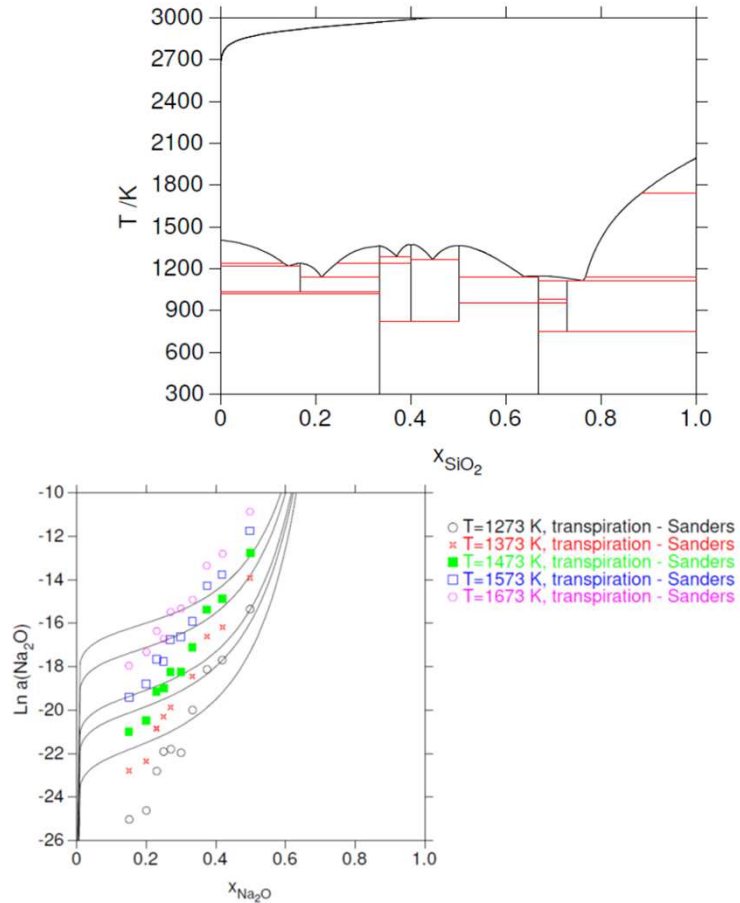
Fig. 9. Calculated activities of Na₂O in liquid Na₂O-SiO₂ solution with experimental results [42-44,46].

Utilisation de la base de données
Na₂O-SiO₂ selon Zhang et al.



Le liquide ionique à deux sous-réseaux est décrit avec le modèle : (Na⁺)_p (O²⁻, SiO₄⁴⁻, SiO₂)_q
Les espèces SiO₂ représentent la structure polymérisée constituée de tétraèdres de SiO₂ liquide.
Le mélange SiO₂ + SiO₄⁴⁻ représente le niveau variable de polymérisation

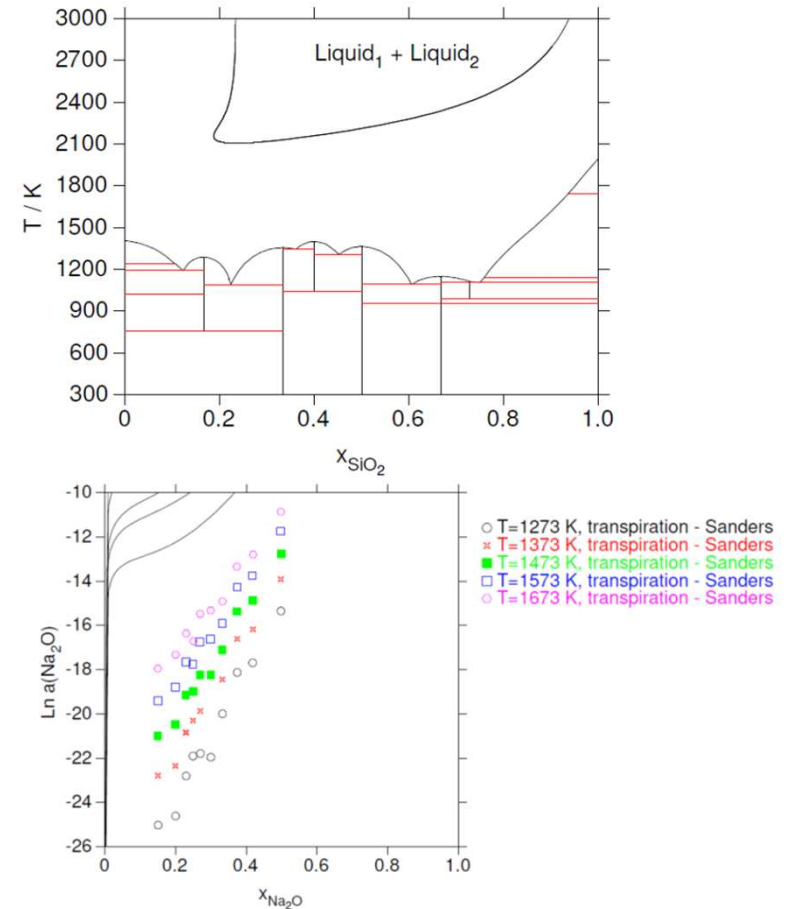
Modélisation Na₂O-SiO₂ CEA/LM2T



Thermodynamic description of the M₂O-SiO₂ (M = K, Na) systems

Ligang Zhang*, Clemens Schmetterer, Patrick J. Masset¹

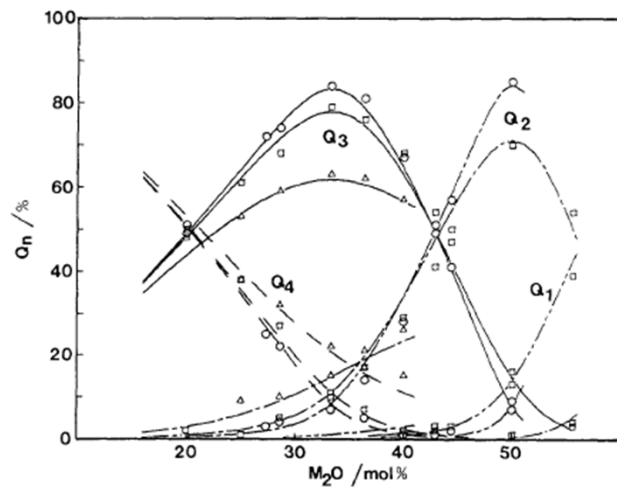
Freiberg University of Mining and Technology, Centre for Innovation Competence Virtuhcon, Fuchsmühlenweg 9, D-09596 Freiberg, Germany



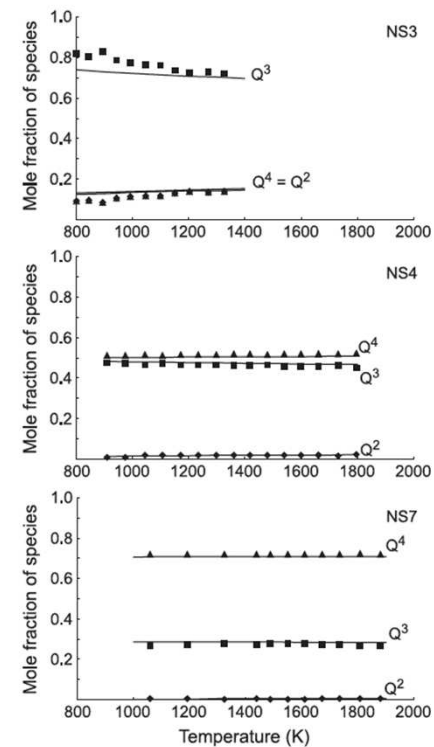
La description est réalisée selon le même modèle : (Na⁺)_P (O²⁻, SiO₄⁴⁻, SiO₂)_Q

Quelques différences sur la lacune de miscibilité à haute température et sur les activités de Na₂O

Evolution des Q^n vs Na_2O content
(Maekawa, JNCS1991)



Evolution en température...
(Halter, Chem. Geol. 2004)



« silicate melts are a combination of a relatively small number of species and that changes in physical and thermodynamic properties of melts mainly reflect a change in their relative abundance »

Espèces considérées $(\text{Na}^+)_P (\text{O}^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{SiO}_2)_Q$

Melt speciation in the system Na₂O–SiO₂

Werner E. Halter^{a,*}, Bjørn O. Mysen^b



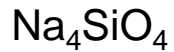
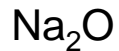
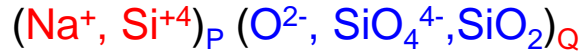
Chemical Geology 213 (2004) 115–123



www.elsevier.com/locate/chemgeo

Comparaison entre le calcul thermodynamique et les données RMN par Halter et Mysen

Espèces du modèle thermodynamique



Espèces retenues dans Halter et al

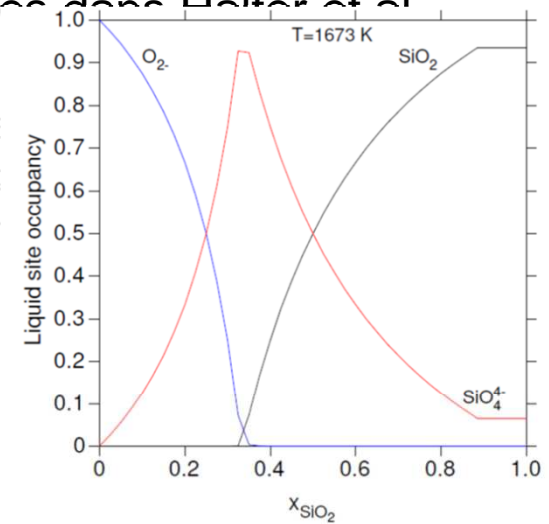
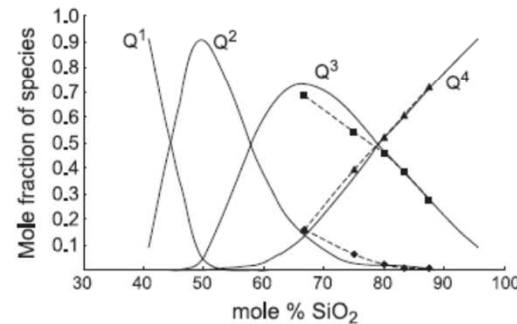
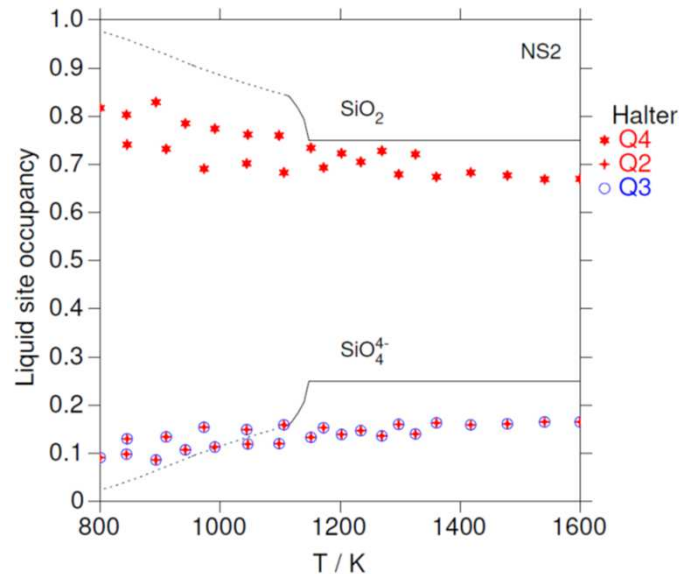
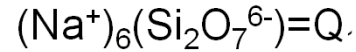
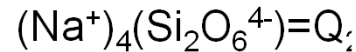
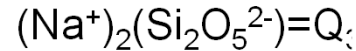
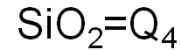
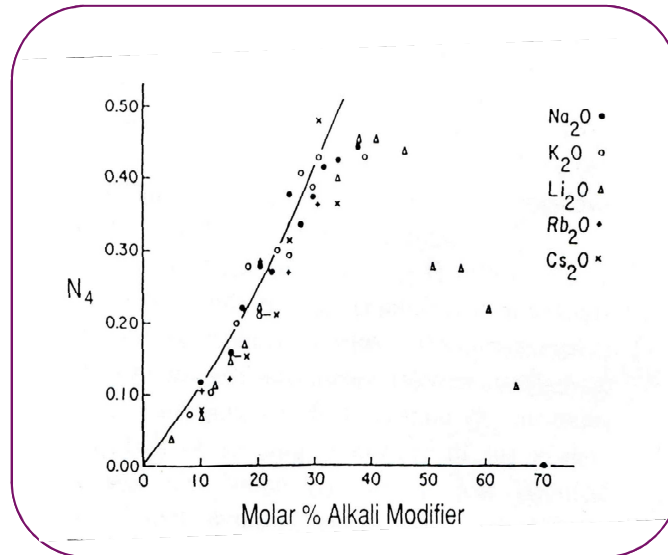
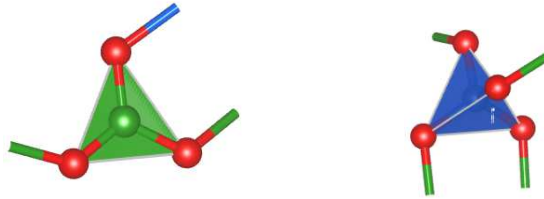


Fig. 3. Change in the abundance of melt species as a function of the composition at the mineral–melt equilibrium temperatures. Open symbols represent measured values and solid lines are calculated using thermodynamic properties for melt species obtained by fitting phase equilibria.

Ordre local: [3]B – [4]B

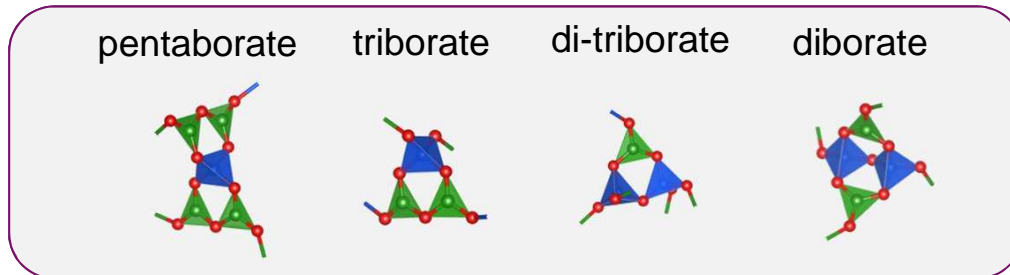


Na ₂ O-B ₂ O ₃	
Stoichiometry	Crystal cell
Na ₃ BO ₃ 3Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₄ B ₂ O ₅ 2Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₆ B ₄ O ₉ 3Na ₂ O:2B ₂ O ₃	?
NaBO ₂ Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₂ B ₄ O ₇ Na ₂ O:2B ₂ O ₃	
Na ₃ B ₇ O ₁₂ 3Na ₂ O:7B ₂ O ₃	
NaB ₃ O ₅ Na ₂ O:3B ₂ O ₃	
Na ₂ B ₈ O ₁₃ Na ₂ O:4B ₂ O ₃	

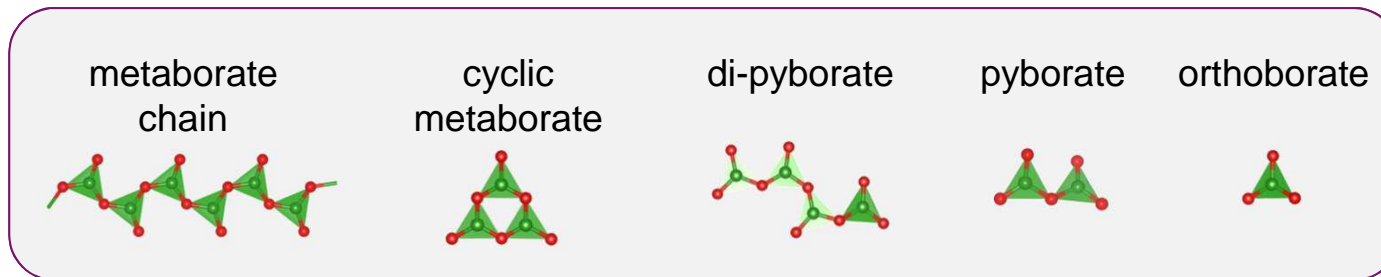
Unités superstructurales

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.

- Examples of units containing [3]B and [4]B

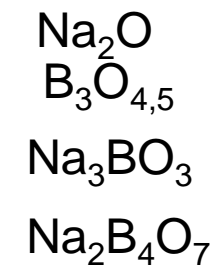
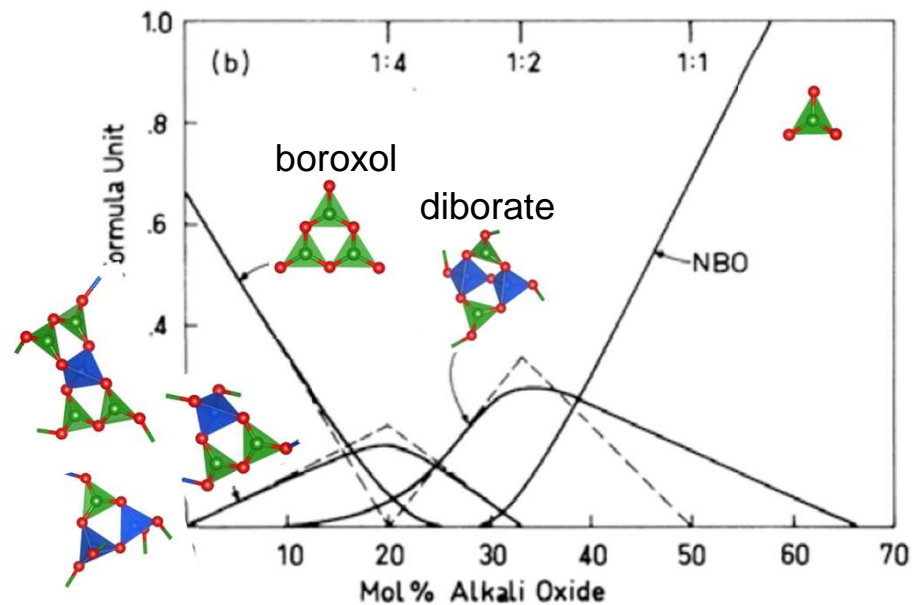


- Examples of units containing only [3]B



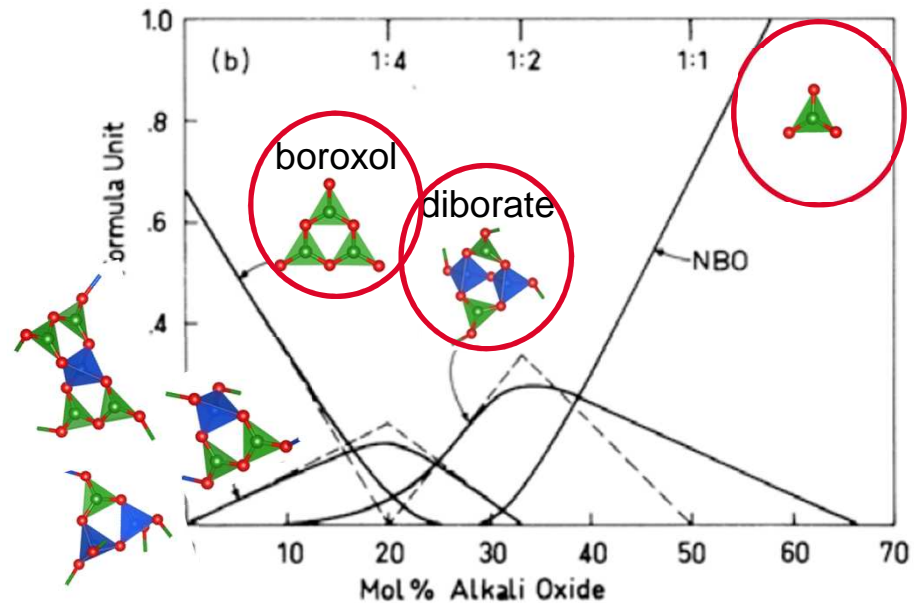
Na ₂ O-B ₂ O ₃	
Stoichiometry	Crystal cell
Na ₃ BO ₃ 3Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₄ B ₂ O ₅ 2Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₆ B ₄ O ₉ 3Na ₂ O:2B ₂ O ₃	?
NaBO ₂ Na ₂ O:B ₂ O ₃	
Na ₂ B ₄ O ₇ Na ₂ O:2B ₂ O ₃	
Na ₃ B ₇ O ₁₂ 3Na ₂ O:7B ₂ O ₃	
NaB ₃ O ₅ Na ₂ O:3B ₂ O ₃	
Na ₂ B ₈ O ₁₃ Na ₂ O:4B ₂ O ₃	

- ^{11}B NMR / Raman: prediction of the distribution of superstructural units.



Espèces du modèle thermodynamique : $(\text{Na}^+)_p (\text{O}^{2-}, \text{BO}_3^{3-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{B}_3\text{O}_{4.5})_q$

- ^{11}B NMR / Raman: prediction of the distribution of superstructural units.



Espèces du modèle thermodynamique : $(\text{Na}^+)_p (\text{O}^{2-}, \text{BO}_3^{3-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{B}_3\text{O}_{4.5})_q$

Structural investigation of sodium borate glasses and melts
by Raman spectroscopy. II. Conversion between
BO₄ and BO₂O⁻ units at high temperature



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Journal of Non-Crystalline Solids 321 (2003) 147–156

www.elsevier.com/locate/jnoncrsol

Tetsuji Yano *, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane

Espèces du modèle thermodynamique

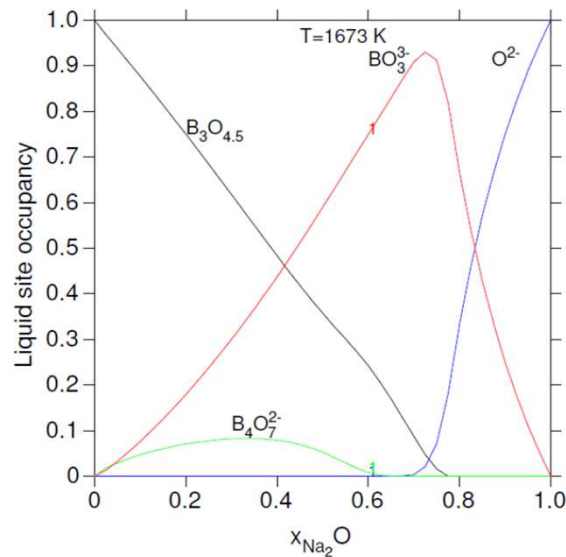
(Na⁺)_P (O²⁻, BO₃³⁻, B₄O₇²⁻, B₃O_{4.5})_Q

Na₂O

B₃O_{4.5}

Na₃BO₃

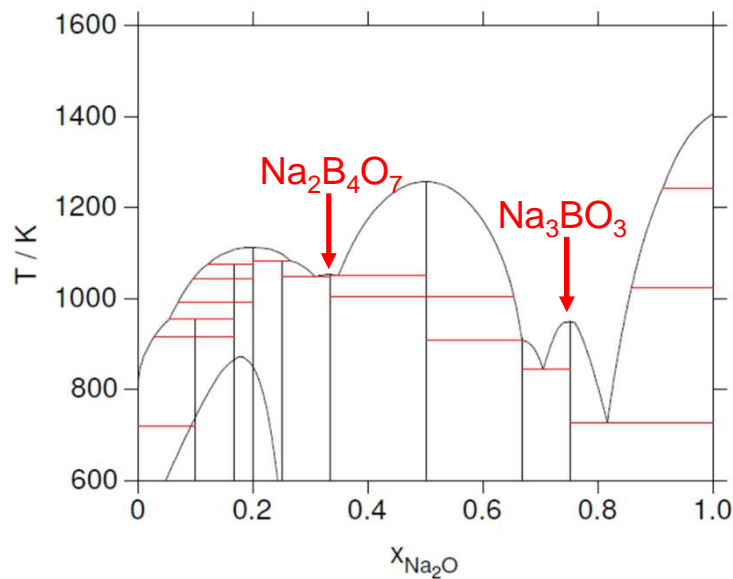
Na₂B₄O₇



Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Pseudo-Binary System

Chong Wang, Hao Yu, Huashan Liu, and Zhanpeng Jin

Modèle issu de l'article de Wang et al.



Subliquidus immiscibility (Shaw et al.)

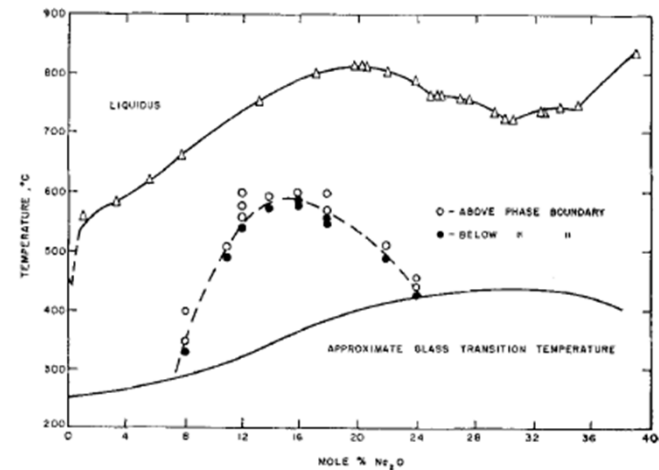


Fig. 4. Phase diagram showing subliquidus miscibility gap in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Liquidus curve from Ref. 10; approximate glass transition curve from Refs. 28 and 29.

Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Pseudo-Binary System

Chong Wang, Hao Yu, Huashan Liu, and Zhanpeng Jin

Modèle issu de l'article de Wang et al.

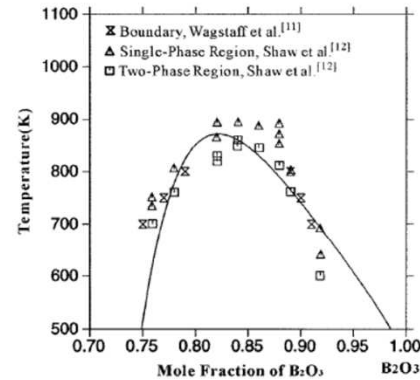
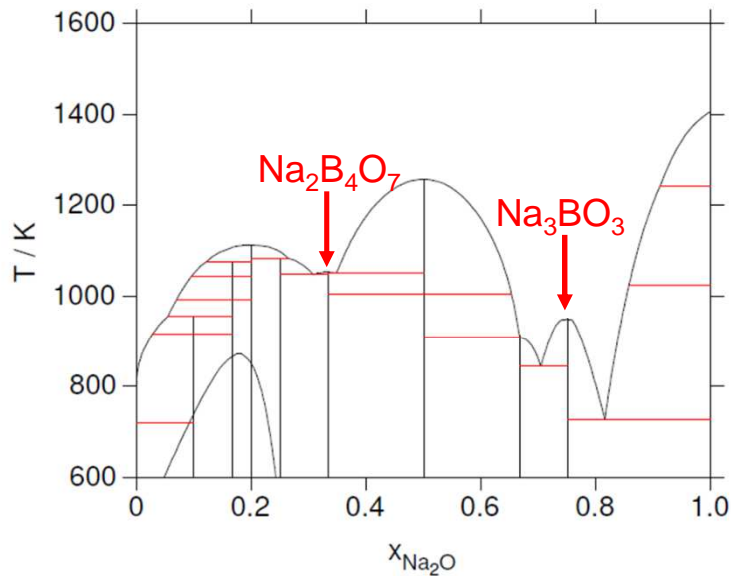


Fig. 4 Calculated metastable miscibility gap together with experimental data^[11,12]

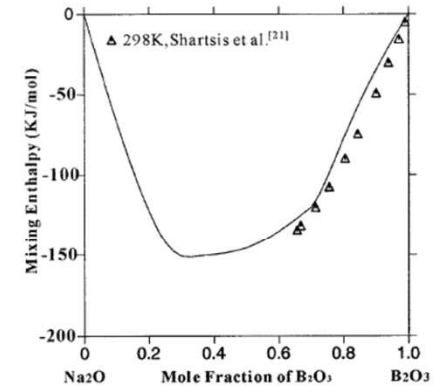


Fig. 6 Calculated mixing enthalpy of liquid at 298 K along with experimental data^[21] of glass phase (reference state: pure Na_2O and B_2O_3 liquid at 298 K)

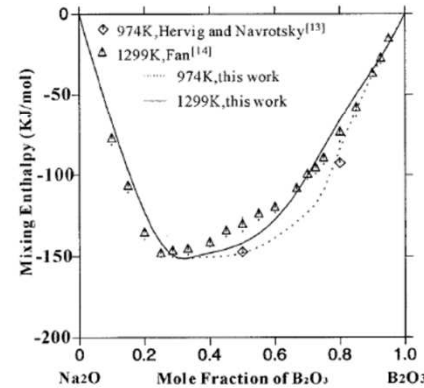


Fig. 5 Calculated mixing enthalpies of liquid at 1299 K (reference state: pure Na_2O and B_2O_3 liquid at 1299 K)

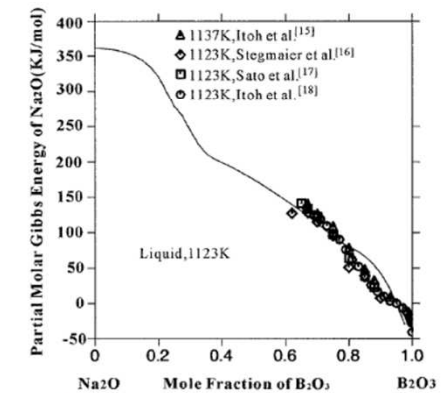


Fig. 7 Calculated partial molar Gibbs energy of Na_2O in liquid together with experimental data^[15-18] (reference state: 95 at.% B_2O_3 at 1123 K)

Problème: N_4 évolue avec la température au delà de T_g

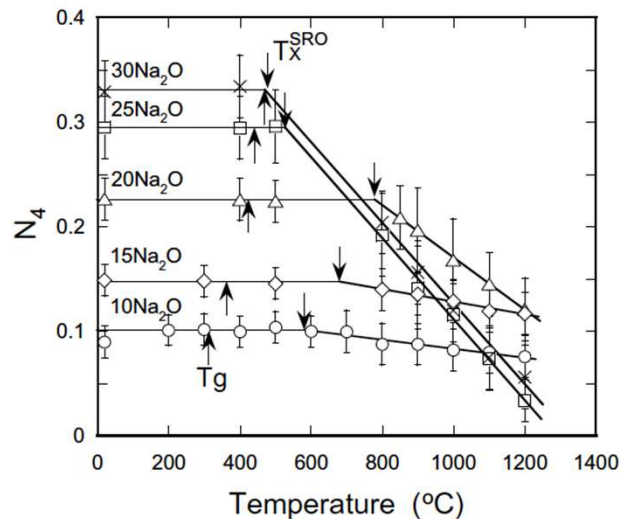


Fig. 4. Plots of N_4 of the glasses and melts as a function of temperature. T_g of the respective composition is shown by upward arrow. Downward arrows represent the reflection point of N_4 of the respective denoted by T_X^{SRO} .

- Conversion $[4]\text{B} > [3]\text{B}$ avec la température
- Modification des unités superstructurales avec la température.
- Apparition de nombreux NBOs lors de la conversion $[4]\text{B} > [3]\text{B}$

→ Cas plus complexe que SiO_2

Problème: N_4 évolue avec la température au delà de T_g

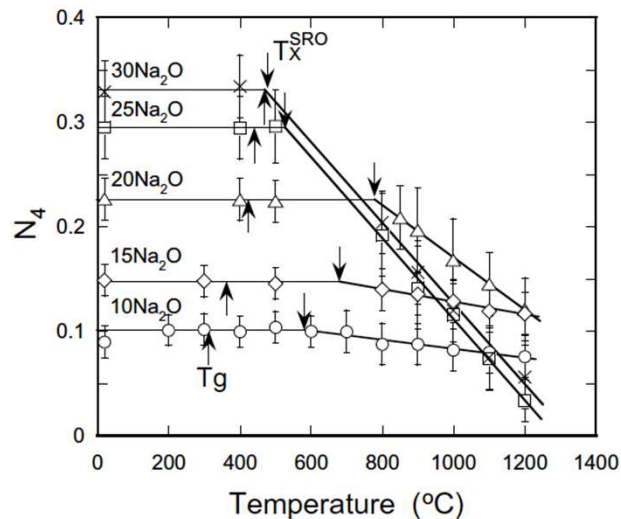


Fig. 4. Plots of N_4 of the glasses and melts as a function of temperature. T_g of the respective composition is shown by upward arrow. Downward arrows represent the reflection point of N_4 of the respective denoted by T_X^{SRO} .

- Conversion $[4]B > [3]B$ avec la température
- Modification des unités superstructurales avec la température.
- Apparition de nombreux NBOs lors de la conversion $[4]B > [3]B$
- Doit on considérer des « briques moléculaires » supplémentaires avec l'accroissement de T ?
- Comment cela influe-t-il sur le calcul CALPHAD ?

CONCLUSION

Calphad : Méthode de calcul THERMODYNAMIQUE par minimisation de l'enthalpie libre d'un système chimique complexe

L'objectif est de développer une base de données de fonctions d'enthalpie libre ΔG

Calphad calcule des diagrammes de phases, mais pas uniquement

Cette méthode trouve son intérêt dans la prédiction de systèmes complexes

Les fonctions d'enthalpie libre des phases solide, liquide, gaz sont indépendantes les unes des autres

Possibilité de comparer les modèles avec des données structurales expérimentales ou calculées

Permet de comparer les différents types de données expérimentales et de vérifier leur cohérence

Lien important entre les expérimentateurs et la modélisation thermodynamique

Les modèles des liquides sont de plus en plus physiques car ils cherchent à décrire les structures locales observées expérimentalement

Ces données structurales pourraient être utilisées pour modéliser les liquides

Mais, l'addition de nombreuses espèces rend les extrapolations de plus en plus complexes

FIN
Merci de votre attention

Stéphane Gossé
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 97 39 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

DEN
DPC
SCCME
LM2T

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

cea den SYSTÈME $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

