POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique : modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque AlF3-NaF-SiF4-Al2O3-Na2O-SiO2
Auteur: Author:	Guillaume Lambotte
Date:	2012
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Lambotte, G. (2012). Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique : modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque AlF3-NaF-SiF4-Al2O3-Na2O-SiO2 [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/793/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/793/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrice Chartrand
Programme: Program:	Génie métallurgique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR LE BAIN CRYOLITHIQUE : MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME QUATERNAIRE RÉCIPROQUE AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2

GUILLAUME LAMBOTTE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AVRIL 2012

© Guillaume Lambotte, 2012.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR LE BAIN CRYOLITHIQUE :

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME QUATERNAIRE RÉCIPROQUE AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2

présentée par: LAMBOTTE Guillaume

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. PELTON Arthur, Ph. D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. ROBELIN Christian, Ph.D., membre

M. CASSAYRE Laurent, Ph. D., membre

DÉDICACE

« La nature n'entreprend jamais aucun changement à moins que ses intérêts ne soient servis par une augmentation de l'entropie »

Max Planck

À mes Parents et ma Famille.

À M.K.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Prof. Patrice Chartrand, pour m'avoir donné l'opportunité de participer à un projet scientifique très intéressant, et de m'avoir aidé à développer mes connaissances scientifiques, en particulier en thermodynamique. Je voudrais aussi le remercier pour toutes les possibilités qu'il m'a offertes de présenter mes résultats dans des conférences ainsi que de participer aux ateliers de formation FactSage.

J'adresse aussi mes remerciements aux partenaires industriels du projet (Alcoa, Constellium, Norsk Hydro et Rio Tinto Alcan) qui, grâce à leur financement ainsi que celui du CRSNG et du FQRNT-Regal, m'ont permis de réaliser ce doctorat.

Pour ses conseils, et nos discussions très intéressantes, j'adresse mes remerciements à Prof. A.D. Pelton.

Je voudrais aussi remercier chaleureusement mes collègues du CRCT pour leur aide, nos discussions scientifiques ou non mais toujours très intéressantes, et pour tous les bons moments. Un merci particulier à Jean-Philippe, Christian, Catherine, Jacques, Matthias, Youn-Bae, Nicholas, Daniel, Ève, Aimen, Wan-Yi, Adarsh, Chris, Sergei, Evguenia, Denis et Viktoria.

Merci aussi à mes colocataires, Erica et Gabriel, et tous mes amis montréalais pour tous ces bons moments passés ensemble à Montréal et au Québec, merci aussi à mes amis français, notamment les anciens de l'EEIGM.

Un grand merci à mes parents, Jean et Marie-Christine, mes frères et sœurs, Damien, Sophie, Bertrand, Myriam et Florence, ma cousine et son mari, Violaine et Régis, pour leur soutien, leurs encouragements et tout ce qu'ils m'ont apporté tout au long de mon doctorat.

Finalement, je voudrais remercier Melanie et Freckert.

RÉSUMÉ

Dans l'industrie de l'aluminium, la corrosion des matériaux réfractaires est un problème important qui affecte la durée de vie des cuves d'électrolyse ainsi que différents fours (de cuisson d'anodes, de maintien, de traitements, etc.), mais reste relativement peu étudiée. La corrosion du garnissage réfractaire de la cathode dans une cuve d'électrolyse peut mener à un arrêt prématuré de la cuve et donc avoir un impact sur la production et entrainer des coûts importants de remplacement. La corrosion qui a lieu dans le garnissage réfractaire de la cathode est principalement due à des réactions chimiques entre les réfractaires aluminosiliceux et les solutions liquides présentes dans la cuve, le bain d'électrolyse cryolithique et l'aluminium produit, mais aussi avec des espèces de la phase gazeuse (sodium, espèces contenant du fluor, monoxyde de carbone…). Rendre possible le calcul des équilibres chimiques complexes impliqués dans la corrosion du garnissage réfractaire permettra de choisir des réfractaires mieux adaptés et ainsi augmenter la durée de vie des cuves d'électrolyse.

L'objectif principal de ce doctorat est la modélisation thermodynamique des solutions liquides et solides, des composés stœchiométriques et de la phase gazeuse du système chimique qui représente les espèces impliquées dans la corrosion du garnissage réfractaire de la cuve d'électrolyse. Ce système chimique est le système réciproque quaternaire AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 avec l'aluminium et le carbone. La modélisation du système complet n'a encore jamais été réalisée et est très compliquée du fait de la nature de la solution oxyfluorée. La modélisation thermodynamique est basée sur les fonctions d'énergie libre de Gibbs issues de la théorie des solutions. L'hypothèse centrale de ce projet est que, s'il est possible de reproduire le fort ordre à courte distance observé entre les ions de la solution liquide alors il est possible d'obtenir des résultats satisfaisants pour les équilibres de phases impliqués dans le système chimique. Le modèle thermodynamique utilisé dans ce doctorat est le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) qui prend en compte l'ordre à courte distance entre les premiers et aussi les seconds voisins, et constitue le modèle le plus adapté pour la solution liquide oxyfluorée.

Dans un premier temps, le système réciproque avec la variation d'énergie libre de Gibbs la plus négative pour la réaction d'échange entre les constituants limitants, NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2, a été modélisé, permettant ainsi de valider les modifications récentes du MQMQA destinées à

améliorer la modélisation des propriétés thermodynamiques des solutions réciproques présentant un ordre à courte distance très fort entre premiers voisins et aussi entre seconds voisins. Afin de modéliser ce système réciproque une estimation des propriétés thermodynamiques du liquide hypothétique SiF_4 a été nécessaire. Les données expérimentales dans les systèmes binaires NaF-SiF_4 et Na_2O-SiO_2 sont reproduites à l'intérieur des erreurs expérimentales. Dans le système réciproque, un groupe de données en conflit avec les autres n'a pas pu être reproduit. Les données considérées fiables sont, elles, très bien reproduites. Un seul jeu de paramètres du modèle est utilisé pour reproduire toutes les sections réciproques, et les extrapolations en dehors de ces sections doit être satisfaisant.

Par la suite le système réciproque AlF_3-SiF_4-Al_2O_3-SiO_2 a été optimisé principalement à partir des informations concernant les équilibres avec la fluor-topaze, $Al_2SiO_4F_2$. Ces équilibres sont relativement bien reproduits par le modèle, mais la présence d'eau dans la plupart des expériences influence les températures mesurées. Cela explique en partie les différences entre les données et la difficulté pour reproduire simultanément les données pour $Al_2SiO_4F_2$ et les données pour les équilibres dans le système réciproque.

Le système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et le système ternaire réciproque AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O ont été traités conjointement en raison du fait que des compromis étaient nécessaires pour l'optimisation du système commun aux deux systèmes, Al_2O_3-Na_2O, notamment pour la solution solide d'alumine β. Les nombreuses données expérimentales relatives aux propriétés thermodynamiques des composés stoechiométriques ou aux solutions solides dans le système ternaire ont été prises en compte pour la modélisation de $NaAlSiO_4$ et $NaAlSi_3O_8$. Par ailleurs, le cation $NaAl^{4+}$, utilisé dans la modélisation pour reproduire l'effet de compensation de charge (substitution de Si^{4+} par un Al^{3+} couplé à un Na^+ dans la région riche en SiO_2 du système ternaire d'oxydes), est présent dans ces deux systèmes et les propriétés des constituants limitants le faisant intervenir ($NaAlF_4$ et $NaAlO_2$) ont été ajustées pour reproduire les propriétés thermodynamiques de la phase liquide. L'absence ou l'insuffisance de données expérimentales dans certaines régions de composition, notamment dans la région riche en Na_2O dans le système d'oxyde ou la région riche en oxyde du système réciproque, rend difficile l'optimisation de ces deux systèmes.

Enfin, la modélisation du système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O a été réalisée en tenant compte principalement des données expérimentales disponibles dans les sections isoplèthes $NaF-NaAlSiO_4$, $NaF-NaAlSi_3O_8$, $Na_3AlF_6-NaAlSiO_4$ et $Na_3AlF_6-NaAlSi_3O_8$ et utilisant les paramètres du modèle permettant un ajustement des propriétés thermodynamiques de la solution liquide dans la région de composition concernée. Le peu de données disponibles ainsi que les conflits entre ces données, certainement liés aux difficultés expérimentales, rendent complexe la modélisation du système quaternaire réciproque.

Finalement, une série de calculs thermodynamiques a été réalisée afin de présenter les applications, pour la corrosion du garnissage réfractaire de la cathode, de la modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O obtenue dans le cadre de ce doctorat.

Le modèle permet le calcul de différentes grandeurs thermodynamiques telles que la solubilité d'un élément dans une solution, les températures de liquidus, les variations d'énergie libre de Gibbs des réactions de corrosion, les pressions partielles, les activités, etc. De plus la nature des produits de réactions est prédite, et donc, le comportement du garnissage réfractaire pendant l'électrolyse peut être simulé. Les calculs thermodynamiques sont rendus possible grâce à l'intégration des paramètres du modèle issus de l'optimisation thermodynamique dans une base de données intégrée au logiciel de calculs thermochimiques FactSage ™. Les résultats de la modélisation thermodynamique ont été transférés à l'industrie, en particulier les partenaires du projet « A Virtual Laboratory for the Aluminum Industry » dans lequel s'inscrit ce projet de doctorat.

ABSTRACT

In the aluminum industry, the corrosion of refractory materials is an important issue which affects the lifespan of the electrolysis cells and different furnaces (anode-baking, holding, treatment, etc.) but remains relatively unstudied. The corrosion of the refractory lining in the electrolysis cell can lead to an early shut off of the cell which has an impact on the production and involves important replacement costs. The corrosion that takes place in the cathode lining is mainly due to chemical reactions between aluminosilicate refractory materials and liquid solutions present in the cell, the cryolite electrolysis bath and the produced aluminum, but also with species of the gas phase (sodium, fluorine-containing species, carbon monoxide…). Enabling the calculation of complex chemical equilibria involved in the corrosion of the refractory lining will allow the choice of more suitable refractory materials and therefore increase the lifespan of the electrolysis cells.

The main objective of this thesis is the thermodynamic modeling of the liquid and solid solutions, the stoichiometric compounds and the gaseous phase of the chemical system which represent the species involved in the corrosion of the refractory lining of the electrolysis cell. This chemical system is the quaternary reciprocal system AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 with aluminum and carbon. The modeling of the entire reciprocal system has never been realized before and is very challenging due to the nature of the oxyfluoride solution. The thermodynamic modeling is based on Gibbs free energy functions coming from the theory of solutions. The central hypothesis of this project is that, if it is possible to reproduce the strong short-range ordering observed between the ions of the liquid solution, then reasonable results will be obtained for the phase equilibria involved in this chemical system. The thermodynamic model used in this thesis is the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) which takes into account the short-range ordering between first- and also second-nearest-neighbors, and is the best suited to model the oxyfluoride liquid solution.

First, the reciprocal system with the most negative Gibbs free energy change for the exchange reaction between the end-members, NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2, was modeled, allowing thus the validation of the recent modifications of the MQMQA aimed at improving the modeling of the thermodynamic properties of reciprocal solutions presenting a strong short-range order among first-nearest neighbors as well as second-nearest neighbors. In order to model this system,

an estimate of the thermodynamic properties of the hypothetical SiF_4 liquid was necessary. The experimental data in the binary systems NaF-SiF_4 and Na_2O-SiO_2 are reproduced within the experimental error limits. In the reciprocal system, a group of data in conflict with all others could not be reproduced. The data considered reliable are well reproduced. A unique set of parameters was used to reproduce all the reciprocal sections and extrapolations outside these sections should be satisfactory.

Thereafter, the reciprocal system AlF_3-SiF_4-Al_2O_3-SiO_2 was optimized mainly based on the data regarding equilibrium with fluor-topaz, $Al_2SiO_4F_2$. These equilibria are relatively well reproduced by the model, but the presence of water in most of the experiments influences the measured temperatures. This explains in part the differences among the data and the difficulty in simultaneously reproducing the data for $Al_2SiO_4F_2$ and the equilibrium data in the reciprocal system.

The ternary system Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 and the ternary reciprocal system AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O have been treated jointly due to the fact that compromises were necessary for the optimization of the system common to the two systems, Al_2O_3-Na_2O, in particular for the β-alumina solid solution. The numerous experimental data relative to the thermodynamic properties of the stoichiometric or the solid solutions in the ternary system have been taken into account for the modeling of $NaAlSiO_4$ and $NaAlSi_3O_8$. Furthermore, the cation $NaAl^{4+}$, used in the modeling to reproduce the charge compensation effect (substitution of Si^{4+} by Al^{3+} coupled to Na^+ in the SiO_2-rich region of the ternary oxide system), is present in both of these systems and the properties of the end-members related to it ($NaAlF_4$ and $NaAlO_2$) have been adjusted to reproduce the thermodynamic properties of the liquid phase. The absence or lack of experimental data in specific composition regions, in particular in the Na_2O-rich region in the oxide system or in the oxide-rich region of the reciprocal system, makes the optimization of these two systems difficult.

The modeling of the quaternary reciprocal system Al, Na, Si // F, O has been performed mainly by taking into account the experimental data available in the isoplethal sections NaF-$NaAlSiO_4$, NaF-$NaAlSi_3O_8$, Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ and Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ and by using the model parameters allowing the adjustment of the thermodynamic properties of the liquid solution in the composition region under consideration. The few available data and the conflict among them,

undoubtedly related to the experimental difficulties, make the modeling of the quaternary reciprocal system complex.

Finally, a series of thermodynamic calculations have been made to present applications, to the corrosion of the cathode refractory lining, of the thermodynamic modeling of the quaternary reciprocal system Al, Na, Si // F, O.

The model permits the calculation of different thermodynamic quantities such as solubility of elements within a solution, liquidus temperatures, Gibbs free energy changes for corrosion reactions, partial pressures, activities, etc. Moreover the nature of the products of the corrosion reactions occurring in the cell is predicted and, therefore, the chemical stability of the refractory lining during the electrolysis cell operation can be simulated. The thermodynamic calculations are made possible by the integration of the model parameters, obtained by thermodynamic optimization, in a database within the thermochemical calculation software FactSage™. The results of this modeling will be transferred to the aluminum industry, in particular to the partners of the project “A Virtual Laboratory for the Aluminum Industry” project within which this thesis project is included.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XVII

LISTE DES FIGURES XVIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXVII

LISTE DES ANNEXES XXXI

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 CORROSION DU GARNISSAGE RÉFRACTAIRE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE 5

1.1 Procédé d'électrolyse de l'alumine 5

1.2 Garnissage réfractaire de la cuve d'électrolyse 8

1.2.1 Réfractaires latéraux 8

1.2.2 Garnissage réfractaire de fond de cuve 9

1.3 Méthodes de tests et d'analyse de la corrosion 16

1.3.1 Tests en laboratoire 16

1.3.2 Autopsie d'une cuve d'électrolyse 19

1.4 Mécanismes possibles de corrosion des réfractaires aluminosilicates 20

CHAPITRE 2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA PROBLÉMATIQUE DE CORROSION 28

2.1 Système chimique équivalent 28

2.2 Modélisation thermodynamique 31

2.2.1 Modélisations thermodynamiques antérieures 34

2.2.2 Le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets 36

2.2.3 Définition des espèces 48

CHAPITRE 3 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE ET COHÉRENCE DES ARTICLES 50

3.1 Démarche scientifique 50

3.2 Présentation et cohérence des articles 51

3.2.1 Article 1 : Système ternaire réciproque Na, Si // F, O 51

3.2.2 Article 2 : Système ternaire réciproque Al, Si // F, O 52

3.2.3 Article 3 : Système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et système ternaire réciproque Al, Na // F, O 52

3.2.4 Système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O 53

3.2.5 Résultats additionnels : applications du modèle pour la corrosion du garnissage réfractaire des cuves d'électrolyse. 53

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : THERMODYNAMIC OPTIMIZATION OF THE (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) RECIPROCAL SYSTEM USING THE MODIFIED QUASICHEMICAL MODEL IN THE QUADRUPLET APPROXIMATION 54

4.1 Abstract 54

4.2 Introduction 54

4.3 The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation 56

4.4 Thermodynamic modeling of the reciprocal system 59

4.5 The (Na_2O + SiO_2) system 61

4.5.1 Thermodynamic data for the pure and intermediate compounds 61

4.5.2 Phase equilibrium and phase diagram data 65

4.5.3 Calorimetric data 71

4.5.4 Activity data 76

4.5.5 Optimized parameters 79

4.6 The (NaF + SiF_4) system 79

4.7 The ternary reciprocal system 87

4.8 Discussion 96

4.9 Conclusion 98

4.10 Acknowledgments 99

4.11 Appendix 99

4.12 References 102

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : THERMODYNAMIC EVALUATION AND OPTIMIZATION OF THE Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 RECIPROCAL SYSTEM USING THE MODIFIED QUASICHEMICAL MODEL 109

5.1 Abstract 109

5.2 Introduction 109

5.3 Thermodynamic Modeling 110

5.3.1 Mullite Solid Solution 110

5.3.2 Oxyfluoride Liquid Solution 111

5.3.3 Thermodynamic Properties of the Pure Components 113

5.4 Assessment of the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 Reciprocal System 113

5.4.1 Al_2O_3-SiO_2 Binary System 113

5.4.2 AlF_3-SiF_4, Al_2O_3-AlF_3 and SiO_2-SiF_4 Binary Systems 119

5.4.3 The Reciprocal System 120

5.5 Discussion 128

5.6 Conclusion 129

5.7 Acknowledgements 130

5.8 References 130

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : THERMODYNAMIC MODELING OF THE (Al_2O_3+Na_2O), (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) AND (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) SYSTEMS. 136

6.1 Abstract 136

6.2 Introduction 136

6.3 Thermodynamic modeling 137

6.3.1 Liquid solution model 137

6.3.2 Solid solutions 141

6.3.3 Thermodynamic properties of pure phases 153

6.4 Assessments 155

6.4.1 The (Al_2O_3+Na_2O) binary system 155

6.4.2 The (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system 168

6.4.3 The (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) reciprocal system 192

6.5 Discussion 199

6.6 Conclusion 202

6.7 Acknowledgments 202

6.8 Appendix: Cryolite solid solution model and model parameters for liquid phase in the (NaF+AlF_3) system from Chartrand and Pelton [1]. 203

6.9 References 204

CHAPITRE 7 MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME QUATERNAIRE RÉCIPROQUE Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 215

7.1 Modélisation 215

7.2 Système ternaire AlF_3-NaF-SiF_4 218

7.3 Système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 219

7.3.1 NaF-$NaAlSi_3O_8$ 219

7.3.2 Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ 223

7.3.3 NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ 225

7.3.4 NaF-$NaAlSiO_4$ 227

7.3.5 Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ 230

7.3.6 NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ 232

7.3.7 NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ 234

7.3.8 Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ 237

7.3.9 $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$ 241

7.3.10 Na_3AlF_6-Na_2SiO_3 245

7.3.11 Données expérimentales additionnelles d'équilibres de phases 247

7.3.12 Pressions partielles dans le système quaternaire réciproque 250

7.3.13 Équilibres de phases solide-solide à basse température 254

7.4 Discussion 255

CHAPITRE 8 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION DU GARNISSAGE RÉFRACTAIRE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE 257

8.1 Exposition au sodium 257

8.2 Pénétration d'aluminium liquide 259

8.3 Pénétration du bain et produits de corrosion 260

CHAPITRE 9 DISCUSSION 265

9.1 Choix du modèle et comparaison des modélisations 265

9.2 Validité et limites de la modélisation 267

9.3 Approche thermodynamique de la corrosion du garnissage réfractaire 271

CONCLUSION 274

BIBLIOGRAPHIE 277

ANNEXE 1 – MODIFICATIONS DU MODÈLE QUASICHIMIQUE MODIFIÉ DANS L'APPROXIMATION DES QUADRUPLETS 284

ANNEXE 2. A THERMODYNAMIC APPROACH TO THE CORROSION OF THE CATHODE REFRACTORY LINING IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELL: MODELLING OF THE Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 SYSTEM.....288

LISTE DES TABLEAUX

Table 4-1 : Thermodynamic properties of pure phases relative to the elements at 298.15 K. 62

Table 4-2 : Experimental and calculated melting and invariant points in the (Na + Si + F + O) reciprocal system. 70

Table 5-1 : Model Parameters of the Mullite Solid Solution after Swamy et al.[6] ($J.mol^{-1}$). 111

Table 5-2 : Thermodynamic Properties of Selected Phases at 1 bar 113

Table 6-1 : Solid solutions model parameters ($/J.mol^{-1}$). 152

Table 6-2 : Thermodynamic properties of selected phases at 0.1 MPa. 153

Table 6-3 : Selected invariant points in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system. 192

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Coupe transversale d'une cuve d'électrolyse 7

Figure 1-2 : Isothermes à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse : a. (Dupuis, 2002), b. (Dell, 1971) 10

Figure 1-3 : Couche de réfractaires isolants disposés au fond d'une cuve d'électrolyse (Promat-HTI, 2012) 11

Figure 1-4 : Pénétration du bain cryolithique en fonction de la porosité des réfractaires (redessiné d'après (Tabereaux & Bonadia, 2004)) 13

Figure 1-5 : Montages expérimentaux pour tester les interactions bain cryolithique - matériau réfractaire (redessiné d'après (Oprea, 1999)).....18

Figure 1-6 : Garnissage réfractaire d'une cuve d'électrolyse arrêtée après 1569 jours (Tschope et al., 2009) 19

Figure 1-7 : Brasquage d'une cuve d'électrolyse (ALMEQ, 2012).....21

Figure 2-1 : Système chimique représentant la problématique simplifiée de corrosion 29

Figure 2-2 : Système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O.....30

Figure 2-3 : Méthodes d'interpolation des paramètres binaires dans les systèmes multicomposants (redessiné d'après (Pelton & Chartrand, 2001)) 43

Figure 2-4 : Représentation graphique en équivalent de charge du système ternaire réciproque A, B // X, Y avec les quadruplets présents dans la solution (redessiné d'après (Pelton et al., 2001)).....44

Figure 4-1 : Calculated (Na_2O + SiO_2) phase diagram. Experimental data: ◭ [52], ◒ [55], ◆ [49], ◥ [56], ◆ [58], ○ [50], ⬒ [27], ▽ [57],. ◨ [51], ✳ [59], ◐ heating [42], ◧ cooling [42]. Metastable miscibility gap: ◆ [65], + [61], ◭ [62], ◆ [67], ◥ [63], ◑ [64], □ [66]. 66

Figure 4-2 : Calculated enthalpy of mixing in the (Na_2O + SiO_2) system at 1450 K. Experimental data: ✳ SiO_2 glass, ○ SiO_2 crystal [77]. The following experimental data have been adjusted to an enthalpy of mixing of -127.2 kJ·mol^{-1} at 0.500 mole fraction SiO_2 (see text

for details): ⬒ [68], ◑ quenched [73], ◐ annealed [73], ▼ [74], ⬙ [75]. Enthalpy of mixing calculated from enthalpy of fusion (see text for details) ●.....73

Figure 4-3 : Calculated partial enthalpies of mixing of Na_2O and SiO_2 in the (Na_2O + SiO_2) system. Experimental data: ◇ 1465 K, ○ 1663 K [83]. 74

Figure 4-4 : Calculated Gibbs free energy of Na_2O in two-phase region. Experimental data: ◇ [43; 44].....77

Figure 4-5 : Calculated Na_2O activity in the liquid phase. Experimental data: EMF ◆1373 K, ■ 1573 K, ● 1773 K [102; 103], transpiration method × 1573 K, + 1673 K [104], chemical equilibrium □ 1373 K, ◇ 1473 K, ▽ 1573 K [110], Knudsen effusion mass spectrometry ⬙ 1273 K, ◧ 1373 K, ⬓ 1473 K, ⬖ 1573 K, ⬒1673 K [43; 44].....78

Figure 4-6 : Estimated trends (lines) in the plot of standard enthalpies of formation vs. cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: SnI_4: ⬙[32], ✳[118]; GeI_4: +[118] ; SiI_4: ⬓[31], ◑[32], ×[118]; $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒ [32], ◇[118]; $SnCl_4$: ▼[32], ■[118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆ [118]; SnF_4: ●[118]. Values estimated in the present assessment: □GeF_4, ○SiF_4.....80

Figure 4-7 : Estimated trends (lines) in the plot of standard entropies of formation vs. cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: SnI_4: ⬙[32], ✳[118]; GeI_4: +[118] ; SiI_4: ⬓[31], ◑[32], ×[118]; $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒ [32], ◇[118]; $SnCl_4$: ▼[32], ■[118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆ [118]; SnF_4: ●[118]. Values estimated in the present assessment: □GeF_4, ○SiF_4.....81

Figure 4-8 : Estimated trends (lines) in the plot of heat capacity vs cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒ [32], ◇[118]; $SnCl_4$: ▼[32], ■[118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆ [118]; SnF_4: ●[118]. Values estimated in the present assessment: □ GeF_4, ○ SiF_4, ✳ CF_4. 82

Figure 4-9 : Calculated (NaF + SiF_4) phase diagram with superimposed total pressure isobars in the liquid phase region. Experimental data: ■ [124], heating ◭, cooling ▼ [115].....84

Figure 4-10 : Calculated partial pressure of SiF_4. Experimental data : static method : ◒ Na_2SiF_6, ⬓ Na_2SiF_6 + NaF, dynamic method: ◑ [125], static method: □NaF + Na_2SiF_6, dynamic

method: ▽ Na_2SiF_6 [123], static method: ■ 100% Na_2SiF_6, ✳ 90% Na_2SiF_6, ◆ 30% Na_2SiF_6, × 20% Na_2SiF_6 [124], static method: ◭ heating, ◮ cooling [114]. 86

Figure 4-11 : Calculated (NaF + $Na_6Si_2O_7$) phase diagram. Experimental data: ◮ [11]. 88

Figure 4-12 : Calculated (NaF + Na_2SiO_3) phase diagram. Experimental data: ◮ [11], ● [57], ✳ heating, ▽ cooling [128], ▼ [130]. 89

Figure 4-13 : Calculated (NaF + $Na_2Si_{1.5}O_4$) phase diagram. Experimental data: ▼ [130]. 90

Figure 4-14 : Calculated (NaF + $Na_2Si_2O_5$) phase diagram. Experimental data: ◮ [11], ● [57], ✳ [129]. 91

Figure 4-15 : Calculated (NaF + $Na_2Si_{2.33}O_{5.66}$) phase diagram. Experimental data: ▼ [130]. 92

Figure 4-16 : Calculated (NaF + SiO_2) phase diagram. Experimental data: ◮ [11]. 93

Figure 4-17 : Calculated liquidus projection of the (Na + Si + F + O) ternary reciprocal system without the gas phase. 94

Figure 4-18 : Calculated isothermal section at 1250 K of the (Na + Si + F + O) reciprocal system with superimposed total pressure isobars in the liquid phase region. 95

Figure 5-1 : Calculated Al_2O_3-SiO_2 phase diagram. 114

Figure 5-2 : Details of the mullite region for the calculated Al_2O_3-SiO_2 phase diagram (plotted experimental data are phase boundary limits data, no single phase data are reproduced). .115

Figure 5-3 : metastable liquid-liquid miscibility gap in the Al_2O_3-SiO_2 system. 116

Figure 5-4 : Calculated SiO_2 activity (liquid reference state). 118

Figure 5-5 : Calculated heat capacity of $Al_2SiO_4F_2$. 121

Figure 5-6 : Calculated SiF_4 partial pressures. 122

Figure 5-7 : Calculated $Al_6Si_2O_{13}$-SiF_4 isoplethal section at 1 bar. 124

Figure 5-8 : Calculated Al_2O_3-SiF_4 isoplethal section at 1 bar. 125

Figure 5-9 : Calculated isothermal sections in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4: a) 250°C, b) 500°C, c) 750°C, d) 1000°C, e) 1250°C and f) 1500°C. 127

Figure 5-10 : Calculated liquidus projection in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system without the gas phase. 128

Figure 6-1. Calculated heat capacity for $NaAlO_2$. Experimental data: ○[101], ◧[102] (tabulated values). 156

Figure 6-2. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlO_2$. Experimental data: ◨[98].....156

Figure 6-3. Calculated heat capacity $NaAl_{11}O_{17}$ (β-Al_2O_3). Experimental data: ✳[120], ◇[118], ◒[119], - - -[121] (MD).....159

Figure 6-4. Calculated phase diagram for the (Na_2O+Al_2O_3) binary system. Experimental data: ◓[114], ⬓[26], ◆[98], +[99], □[100], ◒[264], ◆[24]; [23]: ▼(β-Al_2O_3+α-Al_2O_3), ◭β-Al_2O_3, ▼ (β-Al_2O_3+liquid), ⬓ (β-Al_2O_3+β''-Al_2O_3), ◧ (β''-Al_2O_3+α-Al_2O_3), ◆ β''-Al_2O_3, ◧ (β''-Al_2O_3+$NaAlO_2$); ● [22], ✳[48]; [63]: ◧ heating, ◨ cooling, ◐ heating (annealed sample), ◑ cooling (annealed sample). 162

Figure 6-5. Calculated partial Na_2O Gibbs energies ($Na_2O_{(\gamma)}$ reference state) in the Al_2O_3-Na_2O binary system. Experimental data: (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3): ◑[33], ■[130], ◆[128], ▲[127], ✳[124], ◓[135], ●[141], ◧[129], ◇[131], ▼[134], ×[132], ⬓[48], ◭[133], ▼[91], ◐[137], △[142], ▪[43]; (β-Al_2O_3): ◒[125], +[129]; (β-Al_2O_3+β''-Al_2O_3): ◆[141], ◧[129], ▽[131], □[126], ⬒[48], ◭[133], ∘[91], ◨[138], ◆[136]; (β''-Al_2O_3+$NaAlO_2$): ▼[141], ◧[48], ○[91]. 165

Figure 6-6. Calculated Na and O_2 partial pressure in the (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3) two-phase region. Experimental data: [142]: ⬒ $Na_{(g)}$, ◒ $O_{2(g)}$.....166

Figure 6-7. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlSiO_4$ (nepheline). Experimental data: ◨[153]. 169

Figure 6-8. Calculated heat capacity for $NaAlSiO_4$ (nepheline). Experimental data: [153]: ○ synthetic nepheline, ✳natural nepheline; ▲[154], ▽[155]. 170

Figure 6-9. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlSiO_4$ (carnegieite). Experimental data: ◒[153], ◨[165]; corrected data for the liquid (see text for details): ✳[168], △[167], ▽[165]. 172

Figure 6-10. Calculated heat capacity for $NaAlSiO_4$ (β-carnegieite). Experimental data: ○[165]. 173

Figure 6-11. Calculated heat content ($H_{(T)}$-$H_{(298.15K)}$) for $NaAlSi_3O_8$. Experimental data (see text for details concerning the allotropic forms of albite): ⬘ low-albite [181], ◒ low-albite [153], [173]: ◧ low-albite, ◨ high-albite; ✳ analbite [168], ● high-albite/liquid [182]; corrected data for the liquid (see text for details): □ [195], △ [196], ▽ [168], ○ [167].....176

Figure 6-12. Calculated heat capacity for $NaAlSi_3O_8$. Experimental data (see text for details concerning the allotropic forms of albite): ✳ low albite [153], [185]: ○ low-albite , △ analbite; [184]: ⧩ low-albite, ◭ analbite; ⬓ analbite [186], [176]: ◐ low-albite, ◑ analbite. 179

Figure 6-13. Calculated phase diagram for the ($NaAlO_2$+SiO_2) isoplethal section. Experimental data: [28]: ⬘ liquidus, ◐ solidus, ✳ nepheline-carnegieite transition; ● [26], ⬒ $NaAlO_2$-carnegieite solid solution [25], ▼ ◭ solubility limits of the intermediate solid solutions [61]. 183

Figure 6-14. Calculated phase diagram for the ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSi_3O_8$) isoplethal section. Experimental data: ● [26]. 184

Figure 6-15. Calculated phase diagram for the ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$) isoplethal section. Experimental data: ● [86]. 185

Figure 6-16. Calculated phase diagram for the (Na_2SiO_3+$NaAlSiO_4$) isoplethal section. [86]: ● liquidus, ○ nepheline-carnegieite transition. 185

Figure 6-17. Calculated phase diagram for the (Na_2SiO_3+$NaAlO_2$) isoplethal section. Experimental data: ● [26]. 186

Figure 6-18. Calculated phase diagram for the ($NaAlSi_3O_8$+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [26]. 186

Figure 6-19. Calculated phase diagram for the ($NaAlSiO_4$+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [26]. 187

Figure 6-20. Calculated liquidus curves for (($Na_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$+Al_2O_3) isoplethal sections. Experimental data: [26]: ▲ $(Na_2O)_{0.068}(SiO_2)_{0.932}$, ◓ $(Na_2O)_{0.092}(SiO_2)_{0.908}$, ■ $(Na_2O)_{0.117}(SiO_2)_{0.883}$, ⬙ $(Na_2O)_{0.129}(SiO_2)_{0.871}$, ▼ $(Na_2O)_{0.143}(SiO_2)_{0.857}$, ◭ $(Na_2O)_{0.171}(SiO_2)_{0.829}$, ◆ $(Na_2O)_{0.200}(SiO_2)_{0.800}$, ⬒ $(Na_2O)_{0.225}(SiO_2)_{0.775}$. 187

Figure 6-21. Calculated liquidus curves for $((Na_2O)_x(SiO_2)_{1-x}+Al_2O_3)$ isoplethal sections. Experimental data: [26]: ✳ $(Na_2O)_{0.244}(SiO_2)_{0.756}$, ⬓ $(Na_2O)_{0.269}(SiO_2)_{0.731}$, ○ $(Na_2O)_{0.294}(SiO_2)_{0.706}$, ■ $(Na_2O)_{0.313}(SiO_2)_{0.687}$, ▼ $(Na_2O)_{0.333}(SiO_2)_{0.667}$, ● $(Na_2O)_{0.394}(SiO_2)_{0.606}$. 188

Figure 6-22. Calculated isothermal section at 1873 K in the $(Al_2O_3+Na_2O+SiO_2)$ system. Experimental data: [25]: ⬓ (α-Al_2O_3+Liquid), ● (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3+Liquid), △ (β-Al_2O_3+Liquid); Calculated phase equilibria: A=α-Al_2O_3, B=β-Al_2O_3, L=liquid, M=mullite, NA=sodium aluminate (solid solution), S=$SiO_{2(\text{high-cristobalite})}$. 189

Figure 6-23. Calculated activity of Na_2O (liquid reference state) at 1400 K in the $(Al_2O_3+Na_2O+SiO_2)$ system. Experimental data (corrected see text for details): [200]: ● 0.05 mole fraction Al_2O_3, □ 0.10 mole fraction Al_2O_3, ⬘ 0.15 mole fraction Al_2O_3. 189

Figure 6-24. Calculated liquidus projection (every 50 K) in the $(Al_2O_3+Na_2O+SiO_2)$ system (selected invariant points are given in table 6-3). Primary phase field: A=α-Al_2O_3, B=β-Al_2O_3, C=carnegieite, hA=high-albite, mA=monalbite, M=mullite, NA=sodium aluminate (solid solution), $NA_{(g)}=NaAlO_{2(\gamma)}$, Ne=nepheline, $N_{(a)}=Na_2O_{(\alpha)}$, $N_{(b)}=Na_2O_{(\beta)}$, $N_5S=Na_{10}SiO_7$, $N_2S_{(a)}=Na_4SiO_{4(\alpha)}$, $N_2S_{(b)}=Na_4SiO_{4(\beta)}$, $N_3S_2=Na_6Si_2O_7$, $NS=Na_2SiO_3$, $NS_{2(g)}=Na_2Si_2O_{5(\gamma)}$, $N_3S_8=Na_6Si_8O_{19}$, $S_{(hq)}=SiO_{2(\text{high-quartz})}$, $S_{(ht)}=SiO_{2(\text{high-tridymite})}$, $S_{(hc)}=SiO_{2(\text{high-cristobalite})}$. 191

Figure 6-25. Calculated phase diagram for $(NaF+AlF_3)$ binary system. Experimental data: × [207], ✳[214], ◒ [219], ◐ [205], ▼[213], ⬙[12], ▲[211], ▽[215], □ [208], ⬘[204], ◇ [203], △[216], ◭[210], ◆[209], ＋[212], ○[206], ⬖[20], ⧩[218], ◓[217]. 193

Figure 6-26. Calculated phase diagram for the $(Na_3AlF_6+Al_2O_3)$ isoplethal section. Experimental data: ×[207], ▼[220], ◭[221], ◐ [222], ＋[223], ▽[224], ◑ [225], ▲[226], ○ [227], ● [228], ⬒ [229], ■ [230], ◇[231], ⧩[232], □ [233], ⬖[234], ◆[235], ⬙[236], △[217], ⬓ [238], ◭[237], ◧ [239].....195

Figure 6-27. Calculated phase diagram for the $(Na_3AlF_6+NaAlO_2)$ isoplethal section. Experimental data: ▼ [242], [240]: ○ thermal analysis, phase analysis: ◓ liquid, ◨ (β-Al_2O_3+liquid), ⧩(Cryolite+liquid), ⬙ (Cryolite+β-Al_2O_3+liquid), ✳(Cryolite+β-Al_2O_3+NaF). 195

Figure 6-28. Calculated phase diagram for the (Na_3AlF_6+Na_2O) isoplethal section. Experimental data: [240]: ○ thermal analysis, phase analysis: ◓ liquid, ◨ (β-Al_2O_3+liquid), ▼ (Cryolite+liquid), ● (Cryolite+β-Al_2O_3+liquid), ✳(Cryolite+β-Al_2O_3+NaF). 196

Figure 6-29. Calculated phase diagram for the (NaF+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [241]. 196

Figure 6-30. Calculated *emf* at 1285 K (see text for details) in the (Na_3AlF_6+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [244]. 197

Figure 6-31. Calculated *emf* at 1278 K and Al_2O_3 saturation for different CR (NaF/AlF_3 molar ratio) in the (NaF+AlF_3+Al_2O_3) system (see text for details). Experimental data: ✳[247], ⬓ [245], ▼[246]. 198

Figure 7-1: Section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$ avec isobares de pression totale 223

Figure 7-2: Section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ avec isobares de pression totale 225

Figure 7-3 : Estimation de la projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ basée sur les données disponibles dans les systèmes binaires et les données expérimentales de DTA dans le système ternaire (Rutlin, 1998) 226

Figure 7-4 : Projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ 227

Figure 7-5 : Section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ avec isobares de pression totale 229

Figure 7-6: Section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ avec isobares de pression totale 232

Figure 7-7 : Estimation de la projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ basée sur les données disponibles dans les systèmes binaires et les données expérimentales de DTA dans le système ternaire (Rutlin, 1998) 233

Figure 7-8 : Projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ 234

Figure 7-9 : Équilibres de phases estimés dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (α=Al_2O_3, β=alumine β, Al=albite, Cr=Cryolithe, l=liquide, Na=NaF, Ne=néphéline) d'après (Rutlin & Grande, 1997) 235

Figure 7-10 : Section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, $Alb_{l\text{-}a}$=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), $Alb_{h\text{-}a}$=high-albite, B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), B''=alumine β'' ($Na_2Al_{12}O_{19}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$

(Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF) 237

Figure 7-11 : Équilibres de phases observés dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ d'après (Siljan, 1990) 238

Figure 7-12 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$)) 241

Figure 7-13 : Équilibres de phases observés dans la section isoplèthe $((NaF)_{0.8202}(Na_3AlF_6)_{0.1798})$-$Al_6Si_2O_{13}$ d'après (Siljan, 1990).....242

Figure 7-14: Sections isoplèthes $((NaF)_{0.8202}$-$(Na_3AlF_6)_{0.1798})$-$Al_6Si_2O_{13}$ et $((NaF)_{0.7850}$-$(Na_3AlF_6)_{0.2150})$-$Al_6Si_2O_{13}$ (lignes pointillées) (A=Al_2O_3, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF) 244

Figure 7-15 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-Na_2SiO_3 avec isobares de pression totale (Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), L=liquide, 2 L=2 liquides, N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF, NS=Na_2SiO_3, $NS_{2(a)}$=$Na_2Si_2O_{5(\alpha)}$, $NS_{2(b)}$=$Na_2Si_2O_{5(\beta)}$) 246

Figure 7-16 : Pression partielle de SiF_4 pour différentes sections isoplèthes dans le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 254

Figure 7-17 : Équilibre de phases à 500°C pour les systèmes : a. NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, b. NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ et c. NaF-Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF).....255

Figure 8-1: Équilibre de phases en fonction de la pression partielle en sodium dans le système Al_2O_3-SiO_2 à 900°C et à saturation en carbone (A=Al_2O_3, AOC=Al_4O_4C, ACSi=Al_4C_4Si, Alb=albite, B=β-Al_2O_3, B"=β"-Al_2O_3, L=liquide, M=mullite, N=néphéline, $NA_{s.s.}$=solution solide $NaAlO_{2(\delta)}$, NA_{gamma}=$NaAlO_{2(\gamma)}$, NS=Na_2SiO_3, S=SiO_2, SiC=SiC, C=C).....258

Figure 8-2 : Équilibre de phases pour Al_2O_3 exposé au sodium.....259

Figure 8-3 : Teneur relative des principales phases minéralogiques (observées par XRD) en fonction de la distance par rapport à la cathode (axe des abscisses) (Siljan et al., 2001b)..261

Figure 8-4 : Distribution de phases (% mol.) dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ à 700°C à l'équilibre thermodynamique (lignes pleines) et pour un équilibre métastable (lignes pointillées, $Al_6Si_2O_{13}$, $Al_2SiO_4F_2$ et $Na_5Al_3F_{14}$ métastables) 262

Figure 8-5 : Distribution de phases en dessous de la température du solidus dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (Rutlin, 1998).....262

Figure 8-6 : Équilibres de phases lors de la réaction entre des matériaux réfractaires aluminosilicates et du NaF en fonction de la teneur en SiO_2 des matériaux réfractaires et de la quantité de NaF réagissant avec ces matériaux (Siljan et al., 2001a) 263

Figure 8-7 : Équilibre de phases à 700°C dans le système NaF-Al_2O_3-SiO_2 (A=Al_2O_3, Alb=albite ($NaAlSi_3O_8$), B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF, S=$SiO_{2(high\text{-}quartz)}$) 264

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Symbole	**Définition**
A, B, C,…	Espèce du sous-réseau cationique
X, Y, Z,…	Espèce du sous-réseau anionique
$(A\text{-}X)_{pair}$	Paire premiers voisins
$(A\text{-}[X]\text{-}B)_{pair}$	Paire seconds voisins
$[ABXY]_{quad}$	Quadruplet
C_p	Capacité calorifique à pression constante ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
F_i	Fraction modifiée de site en équivalent de coordination
G	Énergie libre de Gibbs (J)
$G_{système}$	Énergie libre de Gibbs du système (J)
g_i	Énergie libre de Gibbs molaire du composé *i* ($J \cdot mol^{-1}$)
g°_i	Énergie libre de Gibbs molaire standard du composé *i* ($J \cdot mol^{-1}$)
$g_{ij/kl}$	Énergie libre de Gibbs molaire du quadruplet *ij/kl* ($J \cdot mol^{-1}$)
$g^{\circ}_{ij/kl}$	Énergie libre de Gibbs molaire standard du quadruplet *ij/kl* ($J \cdot mol^{-1}$)
H	Enthalpie (J)
$H_{298.15K}$	Enthalpie à 298.15 K (J)
$N_{constituants}$	Nombre de constituants d'une solution
N_{phases}	Nombre de phases d'un système
n_i	Nombre de moles du composé *i* (mol)
$n_{i/k}$	Nombre de moles de paire *i/k* (mol)
$n^{*}_{i/k}$	Nombre de moles modifié de paire *i/k* (mol)
$n_{ij/kl}$	Nombre de moles de quadruplet *ij/kl* (mol)
q_i	Charge ionique du constituant *i*

R	Constante des gaz parfaits (R=8.3145 J·mol^{-1}·K^{-1})
R_{Na}	Sodium ratio
S	Entropie (J·K^{-1})
$S_{298.15K}$	Entropie à 298.15 K (J·K^{-1})
T	Température (K ou °C)
V	Vacancy (lacune)
X_i	Fraction molaire du composé *i* (équivalent à la fraction de site du composé *i* sur un sous-réseau)
$X_{i/k}$	Fraction molaire de paire *i/k*
$X^*_{i/k}$	Fraction molaire modifiée de paire *i/k*
$X_{ij/kl}$	Fraction molaire de quadruplet *ij/kl*
Y_i	Fraction de site en équivalent de coordination
Y'_i	Fraction de site en équivalent de charge
Z_i	Nombre de coordination du constituant i
$Z^i_{ij/kl}$	Nombre de coordination second voisin du constituant *i* dans le quadruplet *ij/kl*
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs (J)
$\Delta G^{échange}$	Énergie libre de Gibbs d'échange dans un système réciproque (J)
$\Delta g^{exchange}_{ij/kl}$	Énergie libre de Gibbs molaire d'échange dans le système réciproque *i, j // k, l* (J·mol^{-1})
$\Delta g_{ij/kl}$	Énergie libre de Gibbs molaire de formation du quadruplet *ij/kl* (J·mol^{-1})
$\Delta g^{\circ}_{ij/kl}$	Énergie libre de Gibbs molaire standard de formation du quadruplet *ij/kl* (J·mol^{-1})
$\Delta G^{mélange}$	Énergie libre de Gibbs de mélange (J)
ΔH	Variation de l'enthalpie (J)
$\Delta H^{formation}$	Enthalpie de formation (J)

$\Delta H^{mélange}$	Enthalpie de mélange (J)
ΔS	Variation de l'entropie ($J.K^{-1}$)
$\Delta S^{configuration}$	Entropie de configuration ($J.K^{-1}$)
$\Delta S^{mélange}$	Entropie de mélange ($J.K^{-1}$)
ΔV	Variation de volume
α-, β-, γ-, δ-	Variété allotropique d'un solide (ex : δ-$NaAlO_2$)
ζ	Ratio du nombre de seconds voisins sur le nombre de premiers voisins
ζ_{ik}	Ratio modifié du nombre de seconds voisins sur le nombre de premiers voisins
$\xi_{ij/k2}$	Variable d'interpolation des paramètres d'un système binaire dans un système multicomposant
$\chi_{ij/kl}$	Variable d'interpolation des paramètres d'un système binaire dans un système multicomposant
ppm	partie par million
% pds	pourcentage massique
Abréviations	**Définition**
CALPHAD	**Cal**culation of **Pha**se **D**iagrams (calcul de diagrammes de phase)
CEF	**C**ompound **E**nergy **F**ormalism
CR	**C**ryolitic **R**atio (ratio cryolithique)
DSC	**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
DTA	**D**ifferential **T**hermal **A**nalysis (analyse thermique différentielle)
EDX	**E**nergy **D**ispersive **X**-ray analysis (analyse dispersive en énergie de rayons X)
EMF	**E**lectro**m**otive **F**orce (force électromotrice)
FNN	**F**irst-**N**earest **N**eighbor (premier voisin)

FQRNT-REGAL	**F**ond **Q**uébécois de la **R**echerche sur la **N**ature et les **T**echnologies-**Reg**roupement **Al**uminium
IR	**I**nfra**R**ed (infrarouge)
KEMS	**K**nudsen **E**ffusion **M**ass **S**pectrometry (spectromètre de masse couplé à une cellule effusion de Knudsen)
NBS	**N**ational **B**ureau of **S**tandards
NIST-JANAF	**N**ational **I**nstitute of **S**tandards and **T**echnology-**J**oint **A**rmy **N**avy **A**ir **F**orce
MQMQA	**M**odified **Q**uasichemical **M**odel in the **Q**uadruplets **A**pproximation (modèle quasichimique modifié dans l'approximation des quadruplets)
SEM	**S**canning **E**lectron **M**icroscope (microscope électronique à balayage)
SGTE	**S**cientific **G**roup **T**hermodata **E**urope
SNN	**S**econd-**N**earest **N**eighbor (second voisin)
SRO	**S**hort-**R**ange **O**rder (ordre à courte distance)
SSUB	**S**GTE **Sub**stance Database
TGA	**T**hermogravimetric **A**nalysis (analyse thermogravimétrique)
VLAB	« a **V**irtual **Lab**oratory for the Aluminum Industry » (un laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium, projet de recherche du Prof. P.Chartrand dans lequel s'inscrit ce doctorat)
XRD	**X**-**R**ay **D**iffraction (diffraction à rayons X)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – MODIFICATIONS DU MODÈLE QUASICHIMIQUE MODIFIÉ DANS L'APPROXIMATION DES QUADRUPLETS 284

ANNEXE 2 – A THERMODYNAMIC APPROACH TO THE CORROSION OF THE CATHODE REFRACTORY LINING IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELL: MODELLING OF THE Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 SYSTEM.....288

INTRODUCTION

Contexte

Dans un monde où la demande en énergie est en constante augmentation, l'utilisation de matériaux légers dans de nombreux domaines afin de réduire les coûts liés à ces dépenses énergétiques, notamment le transport routier et ferroviaire ainsi que l'aviation, est donc, elle aussi, croissante. L'aluminium et ses alliages font partie de ces matériaux légers dont la demande est croissante.

Afin de répondre à la demande, l'industrie de l'aluminium doit donc augmenter sa production, optimiser ses procédés, développer des nouvelles technologies plus efficaces... Dans le domaine de l'électrolyse, les cuves ont subi plusieurs évolutions de leur design afin de pouvoir accroître leur efficacité. En plus de ces innovations technologiques, il est nécessaire de développer les connaissances scientifiques liées aux procédés utilisés.

Le projet de laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium («A Virtual Laboratory for the Aluminum Industry » ou VLAB) du professeur P. Chartrand s'inscrit dans cette démarche de développement des connaissances scientifiques et a pour but principal la modélisation des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des phases (liquides, solides et gazeuses) impliquées dans les procédés employés par l'industrie de l'aluminium. Dans le cadre de ce projet, la problématique de la corrosion des matériaux réfractaires dans les cuves d'électrolyse a été étudiée pour ce doctorat suivant une approche thermodynamique.

Problématique

Dans l'industrie de l'aluminium, la corrosion des réfractaires est un sujet d'importance, tant pour la durée de vie des cuves d'électrolyse que pour les fours de traitement ou encore les fours de cuissons d'anodes, mais reste cependant relativement peu étudiée. Dans le cas des cuves d'électrolyse, la corrosion des revêtements réfractaires peut être la cause de l'arrêt prématuré d'une cuve, arrêt dont l'impact économique est non négligeable.

Cette corrosion implique des réactions entre le garnissage réfractaire de la cuve (généralement des matériaux aluminosilicates) et des solutions liquides, telles que le bain

d'électrolyse fluoré (cryolithe) ou l'aluminium produit, mais aussi avec des espèces de la phase gazeuse (sodium, espèces fluorées, monoxyde de carbone, etc.). Le calcul des équilibres chimiques complexes mis en jeu lors de la corrosion des réfractaires permettra le développement de réfractaires plus résistants face aux espèces corrosives. Cette approche constitue une des meilleures pistes pour augmenter la durée de vie des cuves d'électrolyse. Pour ce faire il est nécessaire de connaître les propriétés thermodynamiques des différentes espèces chimiques impliquées dans ce phénomène de corrosion. Celles-ci peuvent être obtenues par l'intermédiaire de la modélisation thermodynamique, objet de ce doctorat.

Objectifs

L'objectif principal de ce projet est de réaliser la modélisation des propriétés thermodynamiques des solutions liquides, des solutions solides, des solides purs et de la phase gazeuse du système chimique de base traduisant la problématique industrielle de corrosion du garnissage réfractaire. Ce système est constitué des composants relatifs aux réfractaires : Al_2O_3 et SiO_2 et de ceux relatifs au bain d'électrolyse AlF_3, NaF et de l'alumine (Al_2O_3) dissoute dans ce bain. À cause des réactions d'échanges (échange d'anions, ici F^- ou O^{2-}, entre les différents cations présents) entre les différents constituants du système ayant lieu dans un système réciproque, toutes les combinaisons possibles entre les différents éléments doivent être prises en compte. Pour atteindre cet objectif et pour pouvoir faire des calculs thermodynamiques dans ce système, il est nécessaire de modéliser intégralement le système quaternaire réciproque comprenant les éléments en présence : Al, Na, Si // F, O. De plus il faut prendre en compte dans la modélisation, le métal produit, Al (ainsi que les éléments en solution dans ce métal liquide), le sodium, Na, qui sature la cathode de carbone (sous forme gazeuse ou métallique), le silicium, Si, et le carbone, C (provenant de la cathode).

Cet objectif principal englobe des objectifs secondaires, notamment permettre de calculer la solubilité ainsi que l'activité de chacun des constituants dans les solutions, mais aussi le liquidus et les différents solidus ainsi que les énergies des réactions impliquées dans la corrosion des réfractaires, la pression partielle des différentes espèces gazeuses ou encore prédire la nature des produits des réactions de corrosion des réfractaires. Ces calculs seront rendus possibles par l'intégration des paramètres issus de l'optimisation dans les bases de données du logiciel de

calculs thermodynamiques FactSage™ développé à l'École Polytechnique (Bale et al., 2009; Bale et al., 2002).

Méthodologie

La modélisation thermodynamique s'effectue en utilisant des fonctions d'énergie libre de Gibbs issues de la théorie des solutions. A chaque phase du système est associée une fonction d'énergie libre de Gibbs, et c'est avec elles qu'il est possible de calculer l'équilibre entre les solutions liquides et solides, les solides purs et la phase gazeuse ainsi que d'autres propriétés (activités, enthalpies…) dérivées des énergies libres de Gibbs. La modélisation complète du système n'a encore jamais été réalisée et présente des défis. L'hypothèse principale sur laquelle repose ce projet est la suivante : s'il est possible de reproduire le comportement (fort ordonnancement) des espèces ioniques de la solution liquide alors la modélisation du système sera possible. Le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMQA), où la fonction d'énergie libre de Gibbs prend en compte l'ordre à courte distance, qui dépend des interactions premiers et seconds voisins ioniques, est le meilleur outil pour permettre de modéliser cet ordonnancement des ions de la solution liquide. Certaines hypothèses sont aussi nécessaires pour définir les ions de la solution liquide qui permettront de reproduire son comportement (complexation, polymérisation, effet de compensation de charges…).

Lors de la modélisation thermodynamique effectuée dans le cadre de ce doctorat, une approche de type CALPHAD (« Calculation of PHAse Diagrams ») a été adoptée. Cette méthode préconise une modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes les plus simples vers les systèmes multicomposants. Dans un premier temps, les propriétés des constituants limitants du système chimique considéré doivent être modélisées, ensuite les systèmes binaires, puis les systèmes non réciproques d'ordre supérieur. Finalement les systèmes réciproques peuvent être modélisés, là aussi de manière croissante dans la complexité des systèmes : système ternaire réciproque, quaternaire réciproque, etc.

La méthodologie utilisée pour la modélisation thermodynamique est la suivante :

- ✓ Revue des données expérimentales (littérature) nécessaires à l'optimisation des paramètres du modèle thermodynamique : diagrammes de phases, calorimétrie, activités chimiques, pressions partielles, etc.

- ✓ Construction du modèle thermodynamique en définissant les espèces ioniques présentes dans les solutions, leur nombre de coordination et leur état d'oxydation.
- ✓ Obtention des paramètres des fonctions d'énergie libre de Gibbs. Le modèle est valide lorsque les données expérimentales considérées les plus fiables sont reproduites à l'intérieur des erreurs expérimentales.

Les résultats de cette modélisation seront transférés à l'industrie sous forme de base de données thermodynamiques, notamment à Alcoa, Hydro Aluminium et Rio Tinto Alcan qui sont partenaires du projet VLAB. L'utilisation de ces résultats pourra donc avoir un impact sur le choix ou le renouvellement des réfractaires des cuves d'électrolyses actuellement en utilisation au Québec et dans le monde.

Organisation de la thèse

Dans le premier chapitre, la problématique de la corrosion du garnissage réfractaire est mise en contexte dans le cadre plus général du procédé d'électrolyse de l'aluminium. Une présentation succincte du procédé d'électrolyse et une description plus détaillée du garnissage réfractaire permettent de présenter d'un point de vue industriel la corrosion des matériaux réfractaires du garnissage de la cuve. Par la suite les différentes méthodes d'études de la corrosion sont présentées ainsi que les mécanismes possibles impliqués dans la corrosion des réfractaires aluminosilicates.

Le deuxième chapitre présente l'approche thermodynamique de la corrosion mise en œuvre dans le cadre de ce doctorat. Dans un premier temps, le système chimique équivalent au problème de corrosion dans les cuves d'électrolyse est détaillé. Par la suite, la modélisation thermodynamique, en particulier le MQMQA utilisé pour modéliser la solution liquide, est expliquée.

Les résultats de la modélisation thermodynamique sont présentés dans les chapitres suivants sous la forme d'articles soumis ou acceptés pour publication, ainsi que dans deux chapitres additionnels. Une discussion générale suit ces résultats.

CHAPITRE 1 CORROSION DU GARNISSAGE RÉFRACTAIRE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE

Hall, aux États-Unis, et Héroult, en France, déposèrent la même année (1886) un brevet concernant le procédé d'électrolyse de l'alumine. Depuis les cuves d'électrolyse n'ont pas fondamentalement changé. Elles sont encore de nos jours inspirées du montage expérimental original, où le bain cryolithique et l'aluminium produit sont contenus à l'intérieur de la cuve par des matériaux carbonés, car ils sont relativement inertes (formation d'un carbure Al_4C_3 protecteur sur la surface exposée à l'aluminium) face à ces deux liquides extrêmement corrosifs.

L'évolution des cuves d'électrolyse a d'abord concerné l'augmentation de l'efficacité du procédé, en augmentant la densité de courant, en améliorant la qualité de l'alumine, la chimie du bain. Les dimensions des cuves ont donc évolué en conséquence. Une meilleure compréhension de la magnétohydrodynamique a aussi permis une meilleure conception des cuves. La qualité des produits carbonés (anodes et cathodes) a aussi été améliorée afin de prolonger la durée de vie de la cuve.

Cependant l'accent n'a été mis sur le développement du garnissage réfractaire de la cuve que lorsque celui-ci est devenu problématique pour la durée de vie de la cuve. Il a alors fallu trouver les meilleurs compromis entre le coût des matériaux, leur résistance vis-à-vis des éléments susceptibles de les dégrader (vapeurs, aluminium liquide, bain cryolithique…), leur propriété d'isolant thermique, leur comportement mécanique. Le facteur économique ayant beaucoup d'importance, le développement ou l'utilisation d'un matériau présentant de bonnes performances pour chacune des problématiques liées à l'utilisation dans une cuve d'électrolyse n'est guère envisageable. Le meilleur compromis mis en place dans l'industrie est la superposition de couches présentant un intérêt particulier par rapport à l'une des caractéristiques voulues pour le revêtement intérieur de la cuve.

1.1 Procédé d'électrolyse de l'alumine

La production d'aluminium s'effectue grâce à la réduction électrolytique de l'alumine suivant la réaction globale suivante :

$$2Al_2O_{3(bain)} + 3C_{(anode)} = 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)} \tag{1.1}$$

L'alumine est dissoute (généralement ≈ 3 % pds) dans un bain d'électrolyse à base de cryolithe (Na_3AlF_6) avec un excès d'AlF_3 afin d'abaisser la température de fusion et donc la température d'opération de la cuve. D'autres additifs entrent aussi dans la composition, tels que CaF_2, LiF ou encore MgF_2, afin de contrôler les propriétés du bain d'électrolyse, ou proviennent de réactions entre le bain et des impuretés présentes dans l'alumine. La composition du bain est définie par le ratio cryolithique ou CR (de l'anglais « cryolitic ratio ») qui correspond au ratio molaire de NaF sur AlF_3. Généralement ce ratio est d'environ 2.2. Le courant nécessaire à la réduction de l'alumine circule entre les anodes, blocs constitués de matières carbonées plongées dans le bain électrolytique, et une cathode de carbone, constituant le fond de la cuve et au-dessus de laquelle s'accumule l'aluminium produit (cf. Figure 1-1). La réduction électrolytique de l'alumine entraîne la formation de CO_2 (cf. équation (1.1)), qui s'échappe de la cuve en passant à travers l'alimentation en alumine. La phase gazeuse qui s'échappe de la cuve, dont des espèces fluorées, réagit avec l'alumine et transfère aussi de la chaleur à l'alumine alimentée dans le bain. Les anodes sont consommées lors de la réaction et doivent donc être remplacées régulièrement. L'alimentation en alumine est semi-continue et se fait de manière automatisée par l'intermédiaire d'un dispositif situé entre les anodes. L'intensité du courant qui circule dans la cuve est actuellement d'environ 380 kA, et une nouvelle génération de cuves fonctionnant avec une intensité de 500 kA est en cours d'implantation, notamment au Québec. La différence de potentiel entre les anodes et la cathode, environ 4.2 V, dépend de plusieurs paramètres : la contribution liée à la réduction de l'alumine, la résistivité du bain, la distance entre les anodes et la surface de l'aluminium liquide, etc. L'effet Joule résultant du passage du courant est suffisant pour maintenir la température d'opération pour le bain d'électrolyse : environ 960°C. L'équilibre thermique de la cuve est très important, car il est nécessaire de maintenir une croûte de cryolithe solidifiée (cf. Figure 1-1), appelée « gelée » ou « talus » (composé principalement de cryolithe avec un excès de fluorure d'aluminium), sur les parties latérales de la cuve afin de les protéger de l'agressivité des liquides contenus dans la cuve. C'est aussi la raison pour laquelle le garnissage réfractaire du fond de la cuve doit résister aux espèces corrosives pour conserver ses propriétés mécaniques et d'isolation thermique, garantissant ainsi un transfert thermique sur les côtés de la cuve afin de maintenir la gelée. Ce transfert thermique permet aussi d'évacuer l'apport important de chaleur issu de l'effet Joule et de contrôler la température du bain d'électrolyse.

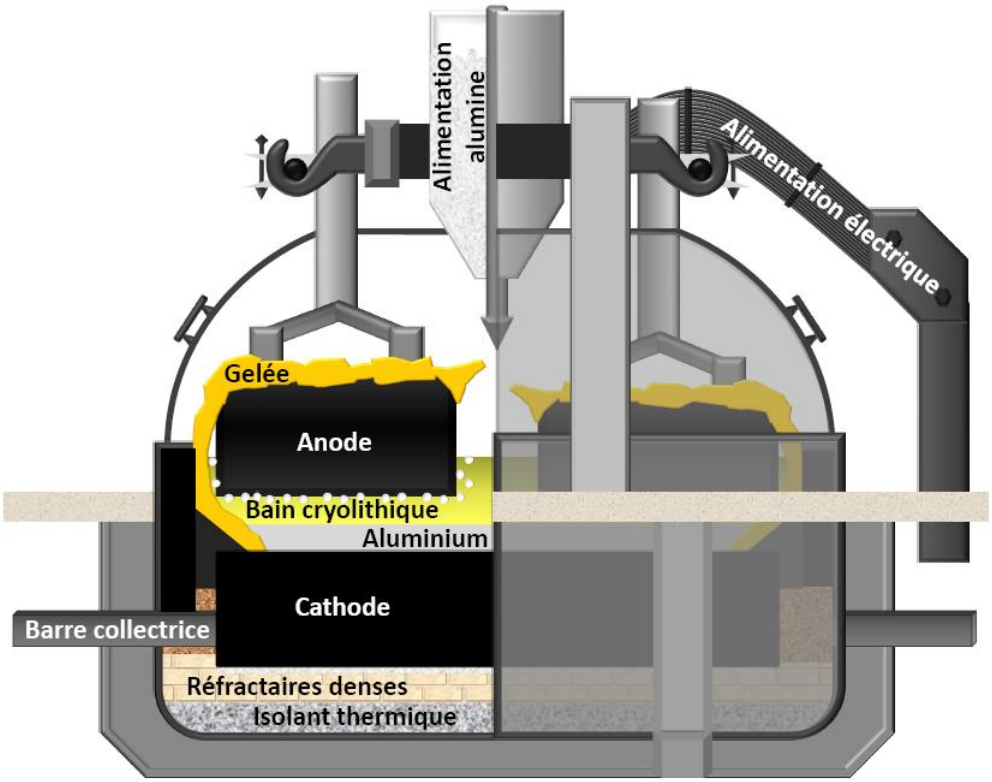


Figure 1-1 : Coupe transversale d'une cuve d'électrolyse

Bien qu'une cuve d'électrolyse moderne soit inspirée du montage expérimental original, de nombreuses améliorations ont eu lieu afin d'augmenter l'efficacité du procédé. Les densités de courant sont bien plus importantes de nos jours, la qualité de l'alumine est bien meilleure et la chimie du bain a évolué afin d'obtenir les propriétés désirées (conductivité, liquidus, solubilité d'alumine…). La qualité des produits carbonés a aussi permis d'augmenter le rendement électrique et la durée de vie de la cuve, liée en partie à l'état de la cathode. De plus une meilleure compréhension des phénomènes magnétohydrodynamiques a contribué à une meilleure conception des cuves.

Essentiels à la tenue en service de la cuve, les différents types de garnissage réfractaire ont connu des améliorations des propriétés essentielles au fonctionnement de la cuve (tenue chimique, isolant thermique…). Cependant la défaillance des blocs constituant la cathode (entraînant l'augmentation de la teneur en fer de l'aluminium produit et la perte d'efficacité électrique) étant la principale raison d'arrêt pour les cuves d'électrolyses, le développement du garnissage réfractaire reste limité, et le coût des réfractaires reste le principal critère de choix.

1.2 Garnissage réfractaire de la cuve d'électrolyse

À l'intérieur du caisson métallique constituant l'enveloppe extérieure de la cuve d'électrolyse (cf. Figure 1-1), il existe deux catégories de réfractaires qui doivent remplir des fonctions différentes. Les réfractaires latéraux doivent être chimiquement inertes face au bain cryolithique et à l'aluminium liquide, et assurer une bonnne conduction thermique. Le garnissage réfractaire du fond de la cuve doit répondre à plusieurs besoins : isolation thermique, soutien mécanique et résistance à la corrosion.

Bien qu'ils puissent être perçus comme des éléments secondaires dans la technologie complexe d'une cuve, les réfractaires sont cependant garants de la stabilité thermique de la cuve et en grande partie responsables de la durée de vie de la cuve.

1.2.1 Réfractaires latéraux

Les réfractaires latéraux sont souvent constitués de matériaux carbonés, car ces derniers sont relativement inertes chimiquement face au bain électrolytique et bons conducteurs thermiques. C'est cette dernière propriété qui est très importante car le rôle principal de ces réfractaires est de permettre l'extraction de chaleur afin de contrôler l'équilibre thermique de la cuve et l'épaisseur de la gelée. La formation et le maintien de cette gelée sur les réfractaires latéraux permet de les isoler de l'agressivité du bain. En revanche ce revêtement latéral est en contact avec l'aluminium liquide et doit donc aussi être inerte chimiquement vis-à-vis de l'aluminium pour ne pas être corrodé ou dissoudre des impuretés dans l'aluminium liquide. C'est le cas du carbone qui forme un carbure avec l'aluminium, créant ainsi une couche protectrice sur les réfractaires latéraux, suivant la réaction :

$$4Al_{(l)} + 3C_{(s)} = Al_4C_{3(s)} \tag{1.2}$$

Afin de protéger le caisson métallique face à l'agressivité de l'aluminium liquide, il est aussi possible d'utiliser des réfractaires de type carbure, par exemple SiC qui a une très bonne conductivité thermique, ou à base de nitrure, notamment Si_3N_4. Avec ce type de matériau il est possible d'obtenir des réfractaires avec très peu de porosité résiduelle en les frittant à chaud avec une pression isostatique. L'absence de pores empêche la pénétration de l'aluminium à l'intérieur des réfractaires, limitant la corrosion, et augmente la conductivité thermique. Les blocs de SiC

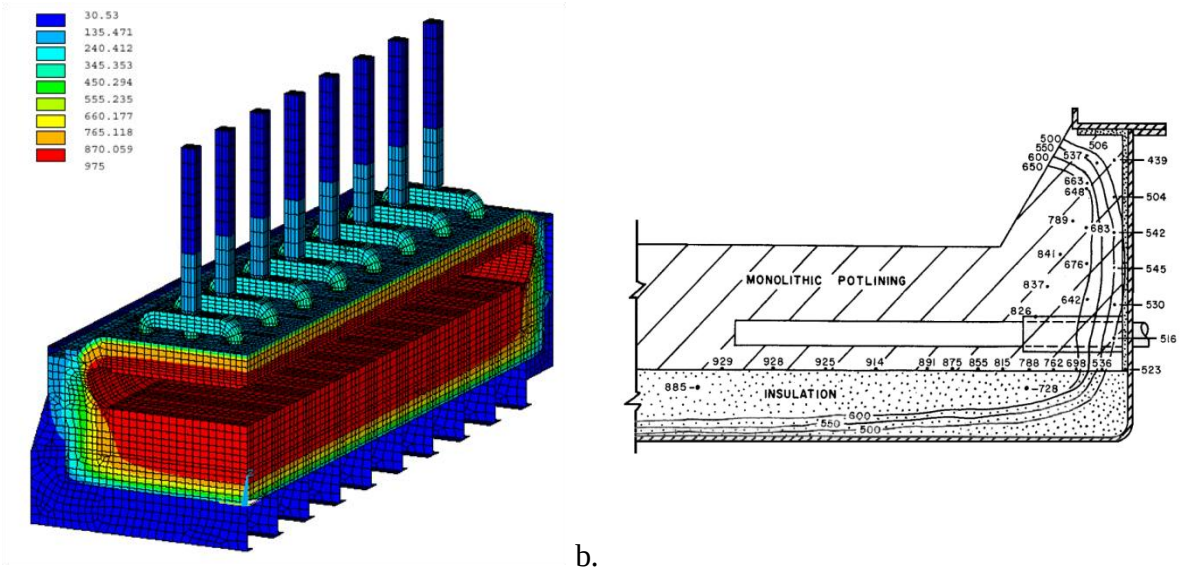
ont une conductivité 2.5 fois celle du carbone seul (Tabereaux & Bonadia, 2004). Pour ces deux types de matériaux, le carbone présent dans le matériau réfractaire va réagir avec l'aluminium pour former une couche de carbure et dissoudre une certaine quantité d'impuretés (du silicium par exemple) dans l'aluminium liquide. Cette couche uniforme de carbure évite une dissolution des réfractaires dans l'aluminium, qui est une forme de corrosion, et permet de conserver l'intégrité des réfractaires latéraux. Les travaux récents de El Ballaki (El Bakkali, 2009) présentent en détails les réfractaires latéraux et les problèmes de corrosion les concernant, en particulier SiC.

1.2.2 Garnissage réfractaire de fond de cuve

Le garnissage réfractaire du fond de la cuve doit contrairement aux blocs de côté remplir plusieurs fonctions qu'un seul matériau peut difficilement satisfaire. Afin de résoudre cette problématique, le garnissage réfractaire est composé de plusieurs éléments qui remplissent une fonction particulière. Ces différentes composantes sont disposées en couches successives sous la cathode suivant un ordre dicté par la fonction de chaque couche.

La couche isolante thermique est disposée directement sur le fond de la cuve et est constituée de matériaux isolants d'un point de vue thermique pour que le caisson ne soit pas soumis à des températures de service trop élevées et nécessite un acier avec des propriétés thermomécaniques exceptionnelles. Mais surtout, il ne faut pas qu'un flux de chaleur important s'établisse dans cette direction. La surface du fond est bien plus grande que celle des côtés; l'absence d'isolation thermique impliquerait d'importantes pertes de chaleur et il ne serait pas possible de maintenir le profil de gelée sur les côtés de la cuve. La seule source de chaleur dans une cuve d'électrolyse est l'énergie produite par effet Joule; il est donc difficile de contrôler l'équilibre thermique de la cuve. Une perte thermique vers le fond de la cuve peut entraîner une baisse de température du bain (donc une baisse de la solubilité en alumine synonyme de formation de boue sur la cathode) ou une diminution du transfert latéral donc une réduction de l'épaisseur de la gelée.

Le concept de la cuve ainsi que le choix des matériaux pour la barrière isolante sont donc très importants pour le bon fonctionnement et la tenue en service d'une cuve d'électrolyse. La couche de réfractaire isolant est disposée dans le fond de la cuve de façon à avoir une température d'environ 100°C (cf. Figure 1-2) au niveau du caisson métallique.



a. b.

Figure 1-2 : Isothermes à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse : a. (Dupuis, 2002), b. (Dell, 1971)

Les matériaux réfractaires isolants utilisés dans les cuves d'électrolyses sont caractérisés par un taux de porosité élevé (>40%) qui leur confère une très mauvaise conduction thermique, qui est ce que l'on désire. En revanche, il est primordial qu'il n'y ait pas de liquide qui pénètre aussi loin dans le garnissage réfractaire, car la diffusion d'un liquide dans ces réfractaires poreux serait très rapide et provoquerait une importante corrosion des réfractaires, modifiant leurs propriétés thermiques. Lorsque le bain d'électrolyse pénètre aussi loin et atteint le caisson de la cuve, ce dernier se dissout et force l'arrêt de la cuve. Lorsque l'aluminium produit pénètre dans les réfractaires, il les corrode. De plus lorsque l'aluminium se solidifie lorsque la température dans le garnissage réfractaire est inférieure à sa température de fusion, cela crée des veines très conductrices de chaleur qui deviennent des points chauds sous le caisson métallique et perturbent l'équilibre thermique.

Les principaux matériaux utilisés pour cette couche isolante sont à base de vermiculite (mica) ou de silicates de calcium hydratés. La nature laminaire de la vermiculite lui permet de s'exfolier lorsque soumise à de hautes températures. Cette exfoliation lui confère une certaine porosité et donc de bonnes propriétés d'isolation thermique. De plus ce matériau a une certaine résistance chimique en présence de cryolithe. Pour les silicates de calcium hydratés c'est la déshydratation sous l'effet de la chaleur qui va en faire un matériau laminaire présentant les propriétés requises pour en faire un isolant thermique. Ces matériaux ont généralement une

conductivité thermique plus faible que les matériaux à base de vermiculite. Cependant leur résistance chimique face à la cryolithe est faible.

Figure 1-3 : Couche de réfractaires isolants disposés au fond d'une cuve d'électrolyse (Promat-HTI, 2012)

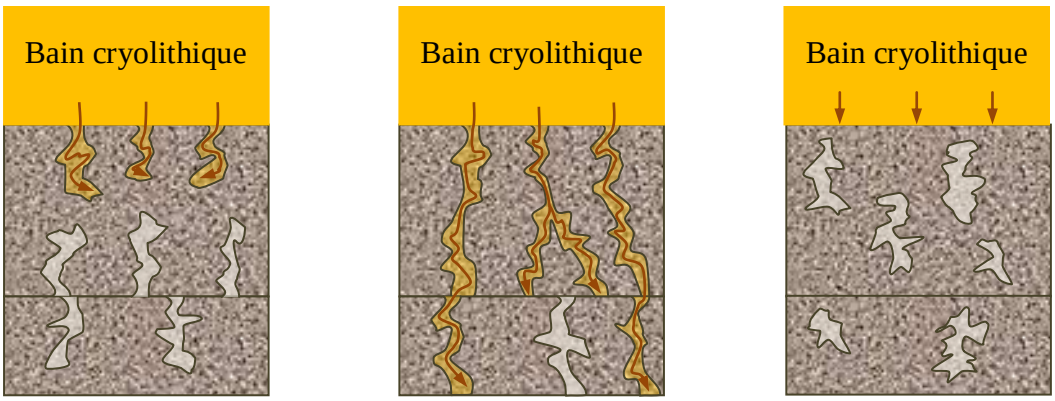
Une autre possibilité pour les réfractaires isolants est le Moler ou Kieselguhr, qui provient de sédiments marins et contient des coquilles de microorganismes appelés diatomées (constitués de silice diatomite). Les briques à base de Moler sont faites en mélangeant ce sédiment avec une argile (silicates de calcium hydratés précédemment mentionnés). Le sédiment est naturellement poreux car il est formé de ces petites coquilles vides, et la déshydratation de l'argile pour en faire un matériau laminaire, va conférer de très bonnes propriétés isolantes à ces briques.

Par ailleurs il est possible de disposer une couche de laine de roche isolante sous la couche de réfractaires isolants afin de garantir une température de service la plus basse possible pour le caisson métallique.

Un autre problème auquel sont confrontés ces matériaux, est la sollicitation thermomécanique à laquelle ils sont soumis pendant que la cuve est en service. Ces réfractaires sont en compression dans la cuve (Allaire, 1992), et de par leur structure laminaire, ils ont tendance à se contracter, affectant ainsi leurs propriétés thermiques. Il est donc nécessaire de s'assurer que la température maximale à laquelle ils sont exposés (partie supérieure en contact avec les réfractaires denses) est inférieure à 700°C (Tabereaux, 1992). En plus de la résistance chimique face aux espèces corrosives, le comportement thermomécanique de ces matériaux doit être pris en compte dans le choix du matériau pour cette couche isolante.

La couche de réfractaires denses, située au-dessus de la couche isolante thermique, a pour but de fournir une barrière à la diffusion du bain d'électrolyse ou de l'aluminium produit plus en profondeur dans la cuve, mais aussi de servir de support aux blocs de carbone constituant la cathode. C'est pourquoi ces matériaux doivent être le plus dense possible pour avoir de bonnes propriétés thermomécaniques, et surtout pour retarder la percolation des liquides qui pénètrent. Ils doivent en plus être le plus possible inertes chimiquement face aux agents de corrosion avec lesquels ils seront en contact : espèces gazeuses, aluminium liquide ou bain cryolithique.

Le contrôle de la position des isothermes à l'intérieur de la couche de réfractaires denses est essentiel afin de garantir la plus longue durée de service à la cuve. La température au niveau de la partie supérieure des réfractaires est fixée par la température d'opération de la cuve d'électrolyse car le carbone composant la cathode étant très conducteur, cette température avoisine les 920°C. En revanche en fonction des propriétés des réfractaires utilisés ainsi que de la conception de la cuve, il est possible de contrôler dans une certaine mesure le profil de température dans la couche de réfractaires denses. L'isotherme 850°C est très importante, car en dessous de cette température (Rutlin & Grande, 1997; Tabereaux & Bonadia, 2004) il n'y a pas de liquide oxyfluoré stable dans les conditions les plus courantes de corrosion (un bain cryolithique riche en NaF réagissant avec un matériau réfractaire aluminosilicate), comme semblent le confirmer les analyses de réfractaires corrodés (Allaire, 1992; Siljan et al., 2001a; Tschope et al., 2009). Il est donc important de s'assurer que cette isotherme est située à l'intérieur de la couche de réfractaires denses. Mais il est nécessaire de s'assurer que cette isotherme, en-dessous de laquelle aucun liquide n'est stable, est correctement positionnée afin de ne pas avoir une sur- ou sous-isolation (Tabereaux & Bonadia, 2004). Si l'isolation est insuffisante, alors les liquides corrosifs peuvent pénétrer plus profondément dans le garnissage réfractaire et compromettre la durée de vie de la cuve. De plus la couche isolante serait soumise à des températures plus élevées, compromettant son intégrité. Si l'isolation est trop importante alors les liquides solidifient rapidement sous la cathode et vont être soumis à des cycles fonte/cristallisation, induisant des contraintes mécaniques dans les blocs de la cathode. Ces contraintes vont contribuer à détériorer la cathode provoquant des fissures, et causant ainsi une diffusion plus importante de liquides vers le garnissage réfractaire.



a. Porosité ouverte b. Porosité connectée c. Porosité fermée

Figure 1-4 : Pénétration du bain cryolithique en fonction de la porosité des réfractaires (redessiné d'après (Tabereaux & Bonadia, 2004))

La porosité est aussi une propriété qui a beaucoup d'influence sur la résistance des réfractaires face à la pénétration de phases liquides. Il existe trois types de porosité, la porosité ouverte, la porosité connectée et la porosité fermée (cf. Figure 1-4). Dans le cas de la porosité ouverte, les pores sont présents à la surface du matériau et une certaine quantité de liquide peut pénétrer et va stagner dans les pores et réagir avec le réfractaire. Cette porosité favorise donc la corrosion. Ce phénomène est encore plus prononcé lorsque la porosité est connectée, car dans ce cas la phase liquide pénètre dans le réfractaire et peut diffuser de pore en pore plus profondément. Si la porosité est fermée en revanche alors la pénétration du liquide n'est pas permise et seule la surface extérieure du réfractaire est exposée aux espèces corrosives.

Le choix des matériaux se fait donc en essayant d'avoir le meilleur compromis entre la résistance à la corrosion, les propriétés thermomécaniques, le coût des matériaux et la facilité d'installation dans la cuve. La plupart des réfractaires sont à base de corindon (α-Al_2O_3), de mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) et contiennent généralement de la silice libre (SiO_2) sous différentes formes minéralogiques ou sous forme de phase vitreuse. Les réfractaires contiennent généralement une petite quantité d'autres oxydes : CaO, MgO et Fe_2O_3 (< 5-8%), ainsi que d'autres impuretés (Allaire, 1992; Bonadia et al., 2005).

Il existe deux possibilités d'envisager la protection des réfractaires face aux espèces corrosives qui pénètrent sous la cathode (Pelletier et al., 2001). L'une consiste à favoriser la formation, entre les réfractaires et le bain cryolithique, d'un liquide avec une viscosité élevée :

plus la viscosité est élevée (haute teneur en silice) moins le liquide progresse dans les réfractaires et plus les cinétiques de réaction sont lentes. L'autre consiste à favoriser la formation de produits de corrosion solides afin d'empêcher la présence d'un liquide dans les réfractaires denses (Pelletier et al., 2001). La teneur en silice libre du réfractaire est donc un élément important lors du choix du type de matériaux pour le garnissage réfractaire.

Les réfractaires les plus répandus dans l'industrie sont les briques à base d'argile (aluminosilicate) et dont les constituants minéralogiques sont principalement : la mullite, la silice libre et des phases vitreuses. La composition chimique en Al_2O_3 varie entre 20 et 40 % pds (Tabereaux & Bonadia, 2004). Leur utilisation est liée principalement au faible coût, car leur résistance chimique face à la cryolithe est relativement limitée notamment à cause de la présence de silice libre, qui a une solubilité assez élevée dans la cryolithe lorsque de l'alumine y est dissoute (Siljan, 1990). Cela permet cependant de favoriser la formation d'une phase liquide oxyfluorée avec une viscosité d'autant plus élevée que la teneur en silice est haute. Les joints entre ces briques sont un point faible face à la pénétration du bain ou de l'aluminium. Pour combler ces joints, un mortier réfractaire est généralement utilisé pour rendre cette couche du revêtement la plus « étanche » possible.

Les briques à haute teneur en corindon (55-60%), le reste étant de la mullite et de la silice sous forme de cristobalite, sont des réfractaires denses et relativement résistants chimiquement face aux phases liquides qui pénètrent. Il est possible d'obtenir des briques relativement denses : porosité apparente d'environ 10 %. Ces briques sont relativement résistantes par rapport à la cryolithe ainsi qu'aux vapeurs de sodium. Le fait qu'il n'y ait pas beaucoup de silice libre permet aussi de réduire sa réactivité, notamment par rapport à l'aluminium liquide. Cependant des matériaux à haute teneur en corindon et avec un faible taux de porosité ont un coût élevé qui ne favorise pas leur utilisation dans l'industrie.

Il existe aussi des briques de mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) qui constituent un compromis entre les briques à base d'argile et les briques à haute teneur en alumine, tant au niveau du coût que de la résistance chimique face aux liquides qui pénètrent. Ces briques contiennent malgré tout de la silice libre.

D'autres réfractaires denses peuvent être employés, entre autres : un mélange d'olivine, solution solide ($(Mg, Fe)_2SiO_2$), avec de la forstérite, (Mg_2SiO_4). Des réfractaires à base

d'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$ ou $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) et de gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$ ou $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) ont aussi été développés, car lors de la corrosion par une espèce fluorée les produits de la réaction sont solides (Seltveit, 1983) (formation de MgF_2 (1263°C) ou de CaF_2 (1423°C) qui ont des points de fusion plus élevés que le fluorure de sodium présent).

Un matériau granulaire est généralement employé afin de former un lit directement sous la cathode. Cette couche sert de support à la cathode et permet d'ajuster les blocs de carbone de telle manière que l'on puisse obtenir la surface la plus plane possible pour éviter d'avoir une différence du niveau d'aluminium liquide dans les cuves en opération. C'est pour cette raison qu'un lit constitué de matériau granulaire (facile à disposer et permettant d'égaliser le niveau) est utilisé. L'industrie de l'aluminium dispose de grandes quantités d'alumine (sous forme de poudre), ce qui en fait un candidat de choix pour cette application. Il est aussi possible d'utiliser des briques réfractaires ou du carbure de silicium (bloc de côté) réduits en poudre ou encore de la pâte à brasquer. Il existe aussi des mélanges ayant des compositions optimisées afin d'agir comme première barrière de protection lors de la pénétration de bain, notamment des poudres composées d'anorthite et de gehlénite (Seltveit, 1983).

Cette couche n'a pas pour but d'empêcher la pénétration de l'aluminium, du bain ou des vapeurs. Le critère de sélection du matériau se fait donc au niveau des coûts et pas forcément en fonction de l'inertie de celui-ci face aux différents agents de corrosion. L'alumine par exemple va être dissoute par le bain.

Des barrières de pénétration peuvent aussi être intercalées entre les différentes couches afin d'empêcher la diffusion de certaines espèces corrosives. Il faut distinguer deux types de barrières (Siljan, 1990). Les barrières physiques sont disposées dans le garnissage afin de s'opposer à la diffusion de phase liquide ou d'espèces gazeuses. Cependant ces barrières ne sont pas inertes chimiquement et vont se corroder, perdant leur utilité avec le temps. Nous pouvons entre autres citer l'utilisation de plaques d'acier jointes ensembles afin d'empêcher la percolation de liquides et la diffusion de sodium gazeux. Elles permettent aussi une distribution homogène de température car ces plaques sont thermiquement conductrices. Cependant l'acier va réagir avec toutes les espèces corrosives pénétrant dans le garnissage ainsi qu'avec le carbone de la cathode et l'air pénétrant dans la cuve. Ces barrières physiques ne sont cependant presque plus utilisées de nos jours.

Les barrières chimiques sont l'autre type possible de barrières de pénétration et leur but est de réagir avec les liquides qui pénètrent à travers la cathode afin de protéger le garnissage réfractaire. Il s'agit généralement de barrières sèches granuleuses et elles peuvent, comme nous l'avons mentionné, être employées pour former le lit sous la cathode.

1.3 Méthodes de tests et d'analyse de la corrosion

Afin d'étudier la corrosion des réfractaires pour comprendre les mécanismes mis en jeu et essayer de développer des réfractaires plus adaptés il existe deux possibilités. La première consiste à tester en laboratoire différents types de réfractaires, mortier ou matériau granulaire afin de connaître leur comportement notamment face au bain cryolithique. L'autre manière est d'analyser les réfractaires après l'arrêt d'une cuve afin de vérifier quel a été le comportement des matériaux utilisés dans des conditions réelles d'électrolyse.

1.3.1 Tests en laboratoire

Les tests en laboratoire permettent d'avoir des informations quant au comportement des matériaux susceptibles d'être utilisés pour le garnissage réfractaire. Il s'agit donc d'une méthode intéressante pour comparer et prédire les performances de différents matériaux dans une phase de conception du garnissage réfractaire pour de futures cuves d'électrolyses.

Ces tests en laboratoire consistent à exposer différents types de matériaux réfractaires à un bain cryolithique afin d'étudier leur résistance chimique face à cette phase liquide, en grande partie responsable de la corrosion dans une cuve d'électrolyse. Les conditions expérimentales (température, conception du test, basicité du bain, etc.) peuvent varier d'un test à l'autre. L'idéal serait de pouvoir reproduire les conditions réelles de corrosion à l'intérieur d'une cuve d'électrolyse. Cependant ces conditions ne sont pas connues avec certitude, vont évoluer en fonction de la durée de service de la cuve et apparaissent très complexes à reproduire de manière expérimentale. La grande disparité dans le choix des paramètres expérimentaux ainsi que les différentes analyses possibles des résultats obtenus entraînent parfois des conclusions contradictoires (Siljan, 1995). Ces tests permettent cependant d'avoir une idée avant la mise en service d'un matériau de sa résistance chimique face au bain cryolithique.

Le test le plus commun est le test du creuset (Oprea, 1999). Il consiste à remplir un creuset formé par le matériau réfractaire que l'on souhaite tester. Généralement une brique du matériau testé est percée afin de former une cavité destinée à recevoir le bain cryolithique (cf. Figure 1-5). Une certaine quantité de bain cryolithique solidifié est ajouté dans le creuset sous forme de poudre. Ce bain a un CR proche de celui d'un bain industriel ou parfois plus basique car cela correspond plus aux conditions auxquelles sont soumis les réfractaires. Ensuite l'ensemble est porté à une température proche des conditions réelles d'opération (entre 900 et 1000°C). Le temps de maintien à cette température est une autre variable du test, et peut varier de quelques heures à plusieurs jours. L'atmosphère pour ces tests est généralement réductrice (haute teneur en monoxyde de carbone) pour reproduire les conditions sous la cathode où la composition de la phase gazeuse est contrôlée par l'interaction du carbone de la cathode exposé à l'air s'infiltrant dans la cuve. Cette atmosphère peut aussi être oxydante reproduisant ainsi des conditions à l'intérieur du garnissage réfractaire après un certain temps de service et où les réfractaires sont isolés de la cathode. Il est aussi possible de tester des matériaux sous forme de poudre en les tassant à l'intérieur d'un creuset et en formant une cavité destinée à recevoir le bain cryolithique (cf. Figure 1-5). Le mode opératoire est ensuite identique aux autres tests. Il est aussi possible de réaliser ce test du creuset dans un creuset en carbone où est insérée une portion circulaire de brique de même diamètre que le diamètre intérieur du creuset ou encore un matériau granulaire tassé. Du bain est ensuite ajouté sur le réfractaire testé et l'ensemble est porté à la température du test. De par l'utilisation d'un creuset en carbone, l'atmosphère doit être réductrice.

Dans une étude comparative très détaillée par Oprea (Oprea, 1999), plusieurs montages et plusieurs types de matériaux ont été testés en faisant varier les conditions expérimentales afin de pouvoir comparer les résultats, décrire les avantages et inconvénients des différentes méthodes. Les différents tests utilisés sont représentés à la Figure 1-5. Le montage a) permet de tester la résistance intrinsèque d'un type de brique par rapport au bain cryolithique. Les montages b) et c) permettent de tester à la fois le mortier de scellement et la brique dans des conditions représentant des situations de mise en œuvre dans le garnissage de la cuve (assemblage entre différentes briques). Finalement, le montage d) permet de tester les barrières sèches granulaires. Dans cette étude (Oprea, 1999), Oprea propose un critère de corrosion calculé à partir de mesures effectuées sur l'échantillon après réaction avec le bain cryolithique (pénétration du bain

dans la direction gravitationnelle, surface corrodée, diamètre après corrosion à différentes hauteurs, etc.). Il est ainsi possible de comparer le comportement des différents matériaux testés sur une même échelle.

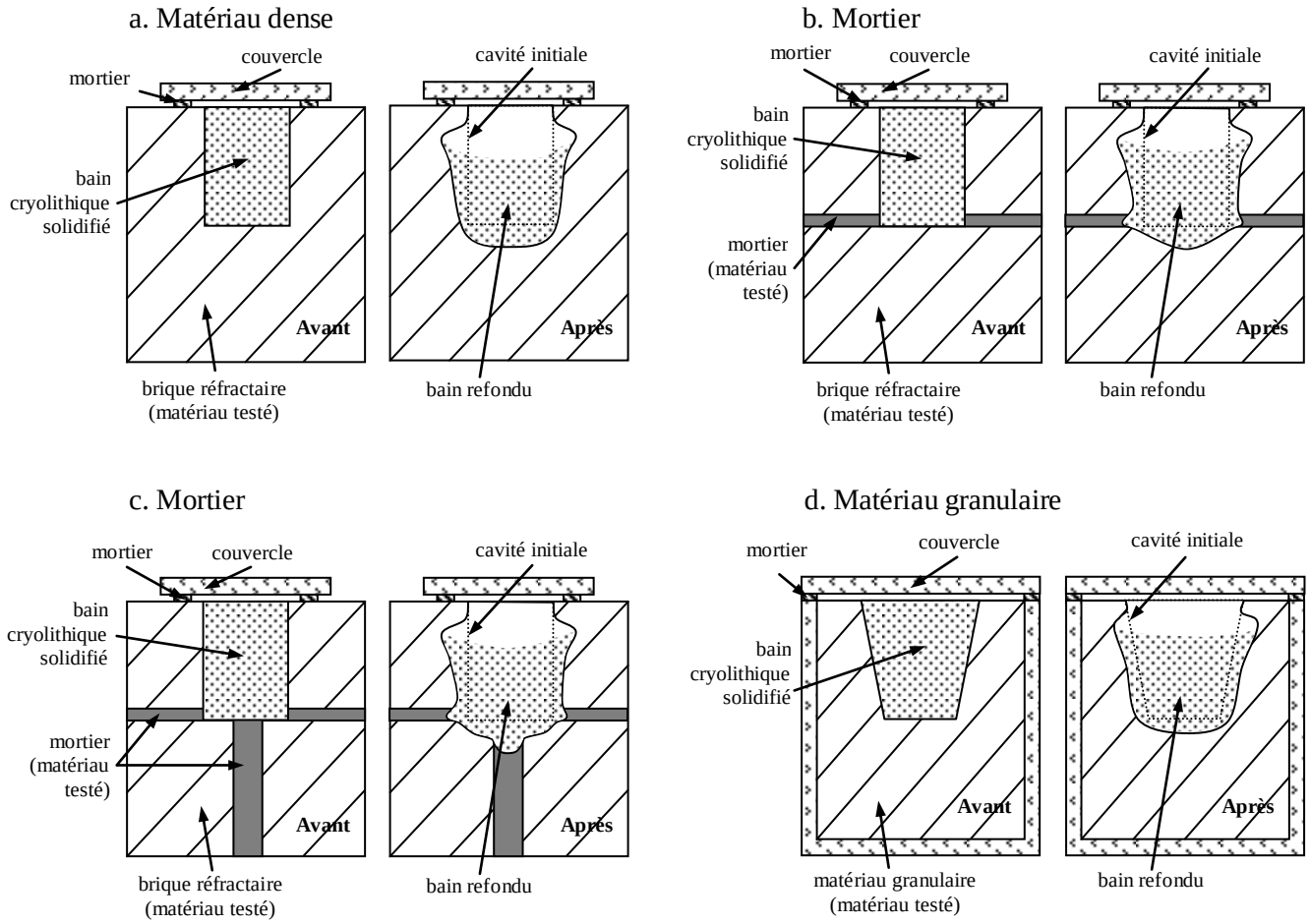


Figure 1-5 : Montages expérimentaux pour tester les interactions bain cryolithique - matériau réfractaire (redessiné d'après (Oprea, 1999))

Il est aussi possible d'effectuer des tests dans des conditions réelles d'électrolyse, tel que rapporté par Allaire (Allaire, 1992), mais la mise en œuvre est plus complexe. Dans ce cas l'échantillon de matériau réfractaire est situé dans un creuset en carbone plongé dans un bain d'électrolyse lui aussi contenu dans un creuset en carbone. Un courant d'une intensité de 30 ampères passe dans le bain; les deux creusets en carbone jouent le rôle d'électrodes. Dans ce cas, la corrosion a lieu suivant des mécanismes proches de ceux observés dans les cuves d'électrolyses, tel que la diffusion du sodium et de NaF jusqu'au matériau réfractaire à travers le

carbone. Ce test est effectué à 950°C pendant 24 heures. L'échantillon de matériau réfractaire est ensuite analysé afin de caractériser les phases présentes dans l'échantillon après corrosion ainsi que la température de ramollissement de l'échantillon. Ce test peut aussi se conduire sans imposer de courant (Oprea, 1999; Proshkin et al., 2008) afin de simplement tester la résistance d'un matériau réfractaire face à une exposition indirecte (séparation par du carbone) à un bain cryolithique.

Finalement la résistance de matériaux réfractaires face aux vapeurs de sodium peut aussi être testée (Schoening & Grande, 2006; Siljan, 1990), notamment pour savoir comment se comportera la première couche de réfractaire sous la cathode.

1.3.2 Autopsie d'une cuve d'électrolyse

Afin d'obtenir des informations quant à la tenue des matériaux utilisés pour le garnissage réfractaire face aux espèces corrosives, les producteurs d'aluminium procèdent parfois à des autopsies sur les cuves d'électrolyses à la fin de leur vie (Jeltsch, 2009). Il s'agit d'une analyse de l'état de dégradation des composants de la cuve après que celle-ci ait été arrêtée. Grâce aux informations obtenues sur des cuves défectueuses ou sur des cuves ayant eu une importante durée de vie, il est possible pour les producteurs de développer une expertise basée sur l'observation du comportement des réfractaires dans des conditions industrielles d'électrolyse.

Figure 1-6 : Garnissage réfractaire d'une cuve d'électrolyse arrêtée après 1569 jours (Tschope et al., 2009)

Généralement une excavation transversale est effectuée de manière à pouvoir observer les couches qui se sont formées sous la cathode semblables à des strates géologiques (cf. Figure 1-6). Trois zones distinctes sont identifiables (Siljan, 1990) et peuvent être décrites de la manière suivante :

- Zone très corrodée : située directement sous la cathode, elle est constituée de bain solidifié ayant dissous le lit et la partie supérieure des réfractaires. Cette zone a une forme de lentille.
- Zone moyennement corrodée : il est possible de distinguer la forme initiale des réfractaires bien qu'ils soient corrodés et la quantité de phase liquide ayant pénétré est bien moins importante. Cette zone se situe dans la couche de réfractaires denses et s'étend parfois jusqu'à la barrière isolante.
- Zone apparemment non corrodée : il n'y a pas de signes apparents de corrosion; les réfractaires présentent uniquement des variations dues aux sollicitations thermomécaniques. Cette zone correspond généralement à la couche de réfractaires isolants.

Afin de pouvoir comprendre les mécanismes de corrosion ayant lieu dans une cuve d'électrolyse, des analyses chimiques sont réalisées à différentes hauteurs dans les couches citées précédemment. Cela permet de connaître les phases en présence en fonction de l'état de corrosion de la couche analysée.

Il existe cependant un désavantage majeur pour cette analyse de la corrosion, du fait qu'elle s'effectue après l'arrêt de la cuve mais surtout une fois que la cuve a refroidi. Cela signifie que l'équilibre de phases observées lors de l'autopsie ne correspond pas forcément à celui qui s'établit à plus haute température pendant l'utilisation de la cuve (Siljan et al., 2001a; Tschope et al., 2009; Tschope et al., 2012). Il est cependant possible d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes de corrosion pouvant expliquer la présence des phases observées lors de l'autopsie.

1.4 Mécanismes possibles de corrosion des réfractaires aluminosilicates

Bien qu'ils soient situés sous la cathode, les réfractaires formant le garnissage du fond de la cuve d'électrolyse vont pendant l'utilisation de la cuve être en contact avec des phases liquides

normalement présentes au-dessus de la cathode. La corrosion des réfractaires, que l'on pourrait définir comme la dégradation des matériaux réfractaires et de leurs propriétés, est due à des réactions chimiques avec les différentes espèces corrosives qui pénètrent jusqu'au garnissage réfractaire.

La cathode n'est pas constituée d'un bloc monolithique de carbone mais de plusieurs blocs disposés côte à côte. Les joints entre les blocs ainsi que l'espace entre la cathode et les réfractaires latéraux sont comblés avec de la pâte à brasquer (ou brai, cf. Figure 1-7). Ce matériau nécessite une étape de traitement thermique avant la mise en service de la cuve. Lors de ce traitement, destiné à évaporer les espèces volatiles de la pâte à brasquer, un mauvais contrôle des paramètres (vitesse de chauffe, température, etc.) peut entraîner la formation d'une importante porosité (qui peut être ouverte), voire de fissures. De plus les contraintes thermomécaniques qui s'exercent dans les blocs même de la cathode peuvent aussi provoquer la formation de fissures.

Figure 1-7 : Brasquage d'une cuve d'électrolyse (ALMEQ, 2012)

Lors du démarrage de la cuve, du bain liquide est généralement introduit dans la cuve afin de la mettre en service. Ainsi dès le début du service d'une cuve, il y a pénétration de liquide dans les porosités et fissures et la possibilité de diffusion plus profondément dans la cuve au cours de son utilisation. Ce phénomène est favorisé par la faible viscosité des liquides susceptibles de pénétrer dans la cathode. L'aluminium liquide ainsi que le bain cryolithique ont une viscosité de l'ordre du $mPa.s^{-1}$ à la température d'opération de la cuve. De plus l'effet magnétohydrodynamique, qui met l'aluminium en mouvement à cause de la présence d'un champ magnétique, favorise l'érosion des fissures et peut conduire à la formation de véritables « nids de poule » et permet une diffusion non négligeable de liquide en direction des réfractaires. La présence d'aluminium liquide au niveau du garnissage du fond de la cuve s'explique donc par

la présence de ces fissures et surtout à cause du fait que pour des raisons de différence de densité entre le bain cryolithique et l'aluminium liquide, l'aluminium repose directement sur la cathode.

En revanche le bain cryolithique est en contact avec la cathode seulement lors du démarrage de la cuve; par la suite le bain flotte sur l'aluminium produit. Cependant lors de l'opération de la cuve, la croûte qui se forme au-dessus du bain entre les anodes doit être régulièrement cassée pour introduire de l'alumine dans le bain d'électrolyse. Ce bain solidifié tombe dans la cuve et peut atteindre la cathode avant de fondre. La présence d'alumine non-dissoute sur la cathode peut favoriser la fusion de ce bain solidifié et permettre ainsi sa pénétration dans la cathode.

Le bain cryolithique ainsi que l'aluminium liquide, impliqués dans la corrosion, atteignent donc le garnissage réfractaire à cause de la présence de porosité ouverte dans les joints ou les brasques, ou par les fissures dans la cathode, les joints ou les brasques.

Une autre espèce corrosive présente est le sodium. L'aluminium liquide peut dissoudre un peu de sodium suivant la réaction :

$$3NaF_{(bain)} + Al_{(métal)} = AlF_{3(bain)} + 3Na_{(métal)} \tag{1.3}$$

Dans l'aluminium liquide produit dans une cuve d'électrolyse, la teneur en sodium est comprise entre 60 et 160 ppm en fonction du type de cuve (Brisson et al., 2005). Cependant la cathode (composée en majorité de graphite) ainsi que les brasques et les joints vont se saturer en sodium dès les premières heures de service de la cuve. Ce sodium diffuse dans la cathode et atteint les réfractaires où il réagit chimiquement avec eux sous forme métallique, gazeuse ou encore sous forme oxydée (Na_2O dû à la présence d'air pénétrant dans la cuve le long des barres collectrices de courant).

Finalement, différentes espèces présentes dans la phase gazeuse peuvent aussi réagir avec les réfractaires aluminosilicates. Parmi les espèces possibles, il y a entre autres Na, $NaAlF_4$ et SiF_4. Chacune de ces espèces ont une pression partielle qui va dépendre des conditions locales d'équilibres.

Différents mécanismes de corrosion ont été proposés afin de tenter d'expliquer la présence des différentes phases observées dans le garnissage réfractaire lors de l'autopsie des cuves d'électrolyses. Dans le cas du bain cryolithique, les analyses montrent que le bain présent

sous la cathode est basique (Rutlin & Grande, 1997), c'est-à-dire avec un excès de NaF. Ceci s'explique par le fait que le bain qui pénètre dans la cathode s'enrichit en NaF au contact du sodium présent dans le carbone. Si nous considérons un bain ayant un CR de 3 (composition chimique équivalente à la stœchiométrie de la cryolithe), la réaction suivante peut avoir lieu :

$$12Na_{(cathode)} + 3C_{(cathode)} + 4Na_3AlF_{6(bain)} = Al_4C_{3(cathode)} + 24NaF_{(bain)} \quad (1.4)$$

Les bains industriels ont un CR plus faible, donc un excès d'AlF_3 ce qui tend à déplacer la réaction encore plus vers la droite. Cet enrichissement en NaF déplace la composition du bain vers l'eutectique entre NaF et Na_3AlF_6 qui est de 888°C (Rutlin & Grande, 1999); si des oxydes y sont dissous cela diminue la température du liquidus (par exemple l'eutectique NaF + Na_3AlF_6 + $NaAlSiO_4$, T = 873°C (Siljan et al., 2002)) permettant la présence du liquide plus bas dans les réfractaires.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment dans le cas des réfractaires à base d'aluminosilicates, le ratio alumine/silice va favoriser la formation de certaines phases plutôt que d'autres lors de réactions avec les fluorures qui pénètrent. En présence d'alumine, par exemple disposée sous forme de poudre sous la cathode, ou de matériaux réfractaires à haute teneur en alumine, l'alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$: β-Al_2O_3) peut se former suivant la réaction suivante :

$$6NaF_{(bain)} + 17Al_2O_{3(s)} = 3NaAl_{11}O_{17(s)} + Na_3AlF_{6(bain)} \quad (1.5)$$

Pour des raisons de cinétique, l'aluminate de sodium, $NaAlO_2$, peut se former à la place de β-Al_2O_3. Dans les deux cas, la transformation de Al_2O_3 s'accompagne d'une variation de volume non négligeable de la phase solide (Rutlin, 1998; Siljan et al., 2001a). Cette variation de volume induit des contraintes mécaniques internes qui peuvent, par exemple, provoquer des fissures et rendre donc perméables ces réfractaires denses. Cela signifie aussi que le bain s'enrichit en AlF_3, et pourrait de nouveau réagir avec le sodium de la cathode si la réaction a lieu sous la cathode.

En présence de mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), différents mécanismes sont envisageables en fonction de la proportion des réactifs (Rutlin & Grande, 1999). Dans des conditions de corrosion où le bain qui pénètre dans les réfractaires est basique (riche en NaF), si la quantité de bain qui pénètre est importante alors la formation de néphéline peut être privilégiée :

$$78NaF_{(bain)} + 17Al_6Si_2O_{13(s)} = 13Na_3AlF_{6(bain)} + 34NaAlSiO_{4(s)} + 5NaAl_{11}O_{17(s)} \quad (1.6)$$

Si la quantité de bain est moins importante, alors l'albite peut se former de manière préférentielle :

$$12NaF_{(bain)} + 9Al_6Si_2O_{13(s)} = 2Na_3AlF_{6(bain)} + 6NaAlSi_3O_{8(s)} + 23Al_2O_{3(s)} \quad (1.7)$$

Il est possible d'avoir une situation intermédiaire et donc la formation conjointe de néphéline et d'albite :

$$24NaF_{(bain)} + 10Al_6Si_2O_{13(s)} = 4Na_3AlF_{6(bain)} + 8NaAlSiO_{4(s)} + 4NaAlSi_3O_{8(s)} + 22Al_2O_{3(s)} \quad (1.8)$$

Toute l'alumine contenue dans le réfractaire n'est pas impliquée dans la réaction. Cela permet d'expliquer les deux écoles de pensée en manière de protection des réfractaires (Pelletier et al., 2001). L'une consiste à limiter la présence de silice afin de favoriser la présence de solides lors de la réaction avec le bain, néphéline et α-Al_2O_3 ou β-Al_2O_3. L'autre est de favoriser la formation d'un liquide de type albite en augmentant le pourcentage de SiO_2 dans les réfractaires.

Le fait de vouloir limiter le taux de silice libre dans les réfractaires est sûrement motivé par le fait que c'est dans le système NaF-Na_3AlF_6-Al_2O_3 que le solidus reste le plus haut en comparaison avec l'eutectique du système NaF-Na_3AlF_6. Par ailleurs dans le système d'oxydes Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, si le ratio alumine/silice (en poids) est supérieur à 0.85, il est alors possible de ne pas avoir de liquide pour des températures inférieures à 915°C (Siljan et al., 2002).

L'autre approche est de favoriser la formation d'un liquide de type albite, et pour cela il faut plus de 53% pds de SiO_2 (Tabereaux & Bonadia, 2004), mais moins de 75% pds (Siljan et al., 2001a). L'intérêt de la formation de ce liquide est lié à sa viscosité; or cette dernière augmente avec le taux de silice de même que la fraction de liquide formée lors de la réaction avec les réfractaires. Et la diminution de la température du solidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-aluminosilicates n'est que d'environ 30°C avec l'augmentation du taux de silice. Par ailleurs c'est l'albite qui a la plus grande solubilité dans le mélange NaF-Na_3AlF_6 entre les produits de réaction possibles (albite, néphéline, α-Al_2O_3, β-Al_2O_3) (Siljan et al., 2002).

De plus si ce liquide pénètre plus loin dans les réfractaires, le NaF réagit pour former de la cryolithe. Le mélange NaF-Na_3AlF_6 devient donc plus acide, mais surtout la solubilité de l'albite dans ce liquide diminue. Le fait de pénétrer plus profondément dans les réfractaires signifie aussi que la température est plus faible. Par ailleurs, plusieurs lacunes de miscibilité ont

été rapportées dans ces systèmes (Bragina & Anfilogov, 1980; Delitsina & Melent'ev, 1969; Delitsyn et al., 1986; Kogarko, 1967; Kogarko & Krigman, 1970; Prutskov et al., 1990; Rutlin, 1998), et en fonction de la composition une démixtion peut avoir lieu et un liquide riche en oxyde et un autre riche en fluorure vont se former. La différence de densité force le mélange de fluorure à être repoussé en direction de la cathode et le liquide « vitreux » (de type albite) forme, en dessous du liquide riche en fluorure, une couche très visqueuse empêchant une propagation de la corrosion des réfractaires.

Une autre espèce corrosive est l'aluminium liquide qui pénètre à travers la cathode. La première réaction que l'on pourrait envisager avec l'aluminium est la réduction de la silice qui est rapide et exothermique :

$$4Al_{(l)} + 3SiO_{2(s)} = 3Si_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)} \tag{1.9}$$

Cette réaction est une explication possible quant à la présence de silicium observé dans le garnissage lors d'autopsie de cuve. Mais la silice n'est pas la seule phase non stable vis-à-vis de l'aluminium; l'albite et la néphéline peuvent aussi réagir :

$$4Al_{(l)} + 3/2\, NaAlSi_3O_{8(s)} = 3Si_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)} + 3/2\, NaAlSiO_{4(s)} \tag{1.10}$$

$$4Al_{(l)} + 3NaAlSiO_{4(s)} = 3Si_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)} + 3NaAlO_{2(s)} \tag{1.11}$$

L'alumine formée peut réagir avec le sodium comme nous l'avons précédemment montré. Là encore une variation volumique est possible et peut contribuer à la détérioration des réfractaires.

Par ailleurs, l'aluminium liquide n'est quasiment pas soluble dans le bain cryolithique ou dans le mélange plus riche en NaF; il serait donc possible que celui-ci s'oxyde au contact du liquide de type albite, mentionné précédemment, et réduise ainsi le taux de silice. Cela nuirait à l'efficacité de cette barrière visqueuse, car la viscosité est fonction de la proportion de silice.

Un autre agent de corrosion présent est le sodium qui va réagir soit sous forme oxydée soit sous forme gazeuse. Le sodium, ayant plus d'affinité que l'aluminium pour le fluor, peut réagir avec la cryolithe (ou l'AlF_3 du bain qui pénètre) :

$$3Na_2O_{(s)} + 2Na_3AlF_{6(bain)} = 12NaF_{(bain)} + Al_2O_{3(s)} \tag{1.12}$$

Sous la cathode, de la cryolithe peut être présente, car c'est un des produits de réaction entre le fluorure de sodium et les réfractaires, et peut aussi réagir avec le sodium (sous forme oxydée, équation (1.12), ou sous forme métallique, équation (1.4)) et le NaF produit va contribuer à la corrosion des réfractaires. Le Na_2O peut aussi réagir directement avec les réfractaires aluminosilicates, et en fonction de la teneur en silice libre peut conduire à la formation d'un liquide à des températures bien inférieures à 850°C.

Par ailleurs la cathode étant saturée en sodium, il est plus que probable que la pression partielle du sodium ne soit pas nulle (Brisson et al., 2005) et ce sodium gazeux peut aussi agir comme un agent de corrosion s'il diffuse à travers les pores vers la cathode. D'un point de vue thermodynamique peu d'oxydes formant les réfractaires aluminosilicates sont stables par rapport aux vapeurs de sodium; il en est de même pour les produits de réaction entre NaF et les réfractaires (Schoening & Grande, 2006). Le sodium gazeux est capable de réduire l'alumine, la silice, la néphéline, l'albite ou la mullite :

$$Na_{(g)} + 17/3\, Al_2O_{3(s)} = NaAl_{11}O_{17} + 1/3\, Al_{(l)} \tag{1.13}$$

$$Na_{(g)} + 2/3\, Al_2O_{3(s)} = NaAlO_{2(s)} + 1/3\, Al_{(l)} \tag{1.14}$$

$$Na_{(g)} + 5/4\, SiO_{2(s)} = 1/2\, Na_2Si_2O_{5(s)} + 1/4\, Si_{(s)} \tag{1.15}$$

$$Na_{(g)} + 27/52\, Al_6Si_2O_{13(s)} = 41/52\, NaAlSiO_{4(s)} + 11/52\, NaAl_{11}O_{17(s)} + 13/52\, Si_{(s)} \tag{1.16}$$

$$Na_{(g)} + 3/4\, NaAlSiO_{4(s)} = 3/4\, NaAlO_{2(s)} + 1/2\, Na_2SiO_{3(s)} + 1/4\, Si_{(s)} \tag{1.17}$$

$$Na_{(g)} + 3/8\, NaAlSi_3O_{8(s)} = 3/8\, NaAlSiO_{4(s)} + 1/2\, Na_2SiO_{3(s)} + 1/4\, Si_{(s)} \tag{1.18}$$

L'aluminium formé lors de la réduction de l'alumine (équations (1.13) et (1.14)) est liquide à la température à laquelle a lieu la corrosion, et il peut donc aussi contribuer à la dégradation des réfractaires. Les réactions (1.16) à (1.18) peuvent aussi expliquer la présence de silicium métallique dans le garnissage réfractaire des cuves arrêtées (Siljan et al., 2001c). Par ailleurs la réaction entre le sodium gazeux et un matériau réfractaire riche en silice libre peut conduire à la formation d'un liquide si la pression partielle de sodium est suffisamment élevée.

Finalement, parmi les espèces gazeuses fluorées qui pourraient intervenir, entre autres SiF_4 (Siljan, 1990) et $NaAlF_4$ (Proshkin et al., 2008), le $NaAlF_4$ devrait être l'espèce gazeuse fluorée principale à cause de la réaction de dissociation de la cryolithe :

$$Na_3AlF_{6(bain)} = NaAlF_{4(g)} + 2NaF_{(s)} \tag{1.19}$$

Bien que la pression partielle de $NaAlF_4$ soit assez faible, cette espèce gazeuse peut diffuser dans le garnissage réfractaire à cause de la porosité et réagir avec les réfractaires et le NaF (Siljan, 1990) suivant la réaction :

$$2NaAlF_{4(g)} + 2Al_2O_{3(s)} + 9SiO_{2(s)} + 4NaF_{(bain)} = 6NaAlSiO_{4(s)} + 3SiF_{4(g)} \tag{1.20}$$

Cette réaction est favorisée par la présence de silice libre et entraîne la formation de SiF_4. La pression partielle de cette espèce gazeuse est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5}atm entre 950 et 900°C (Siljan, 1990). Le SiF_4 peut ensuite diffuser et réagir avec les matériaux du garnissage réfractaire, notamment dans la couche de réfractaires isolants, pour donner de l'AlF_3 solide (sous forme de poudre (Siljan et al., 2001c)) et de la silice.

$$9SiF_{4(g)} + 2Al_6Si_2O_{13(s)} = 13SiO_{2(s)} + 12AlF_{3(s)} \tag{1.21}$$

$$3SiF_{4(g)} + 2Al_2O_{3(réfractaire)} = 3SiO_{2(réfractaire)} + 4AlF_{3(s)} \tag{1.22}$$

Une approche unifiée pour prendre en compte les différentes espèces impliquées dans la corrosion des réfractaires a été envisagée, (Pelletier et al., 2001); elle permet de regrouper tous les mécanismes de réactions en une seule « équation de corrosion » :

$$\begin{aligned} &Na_2O + NaF + AlF_3 + Aluminosilicates = \\ &\qquad Composés\left[Na - Al - F\right] + Composés\left[Al - Si - Na - O\right] \end{aligned} \tag{1.23}$$

Afin de prédire le comportement des réfractaires dans la cuve d'électrolyse en service, les auteurs ont développé des « cartes de la corrosion » qui sont fonction d'un paramètre unique, R_{Na} ou ratio de sodium et qui permettent d'estimer les changements minéralogiques liés à la corrosion dans le garnissage réfractaire de la cuve d'électrolyse.

CHAPITRE 2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA PROBLÉMATIQUE DE CORROSION

La corrosion du garnissage réfractaire de la cathode peut être analysée de différentes manières. Par exemple suivant une approche expérimentale, qui consiste à comprendre les phénomènes de corrosions grâce à des expériences en laboratoire et par les analyses effectuées dans le cadre des autopsies. Cette approche cherche à relier les observations expérimentales à des mécanismes possibles de corrosion. Une autre possibilité est une approche thermodynamique, adoptée dans le cadre de ce doctorat, qui consiste à relier la corrosion de ces réfractaires aux réactions chimiques possibles entre les différentes phases présentes sous la cathode pendant que la cuve est en service. Cette approche est rendue possible par le développement d'un modèle thermodynamique pour le système chimique correspondant à la problématique industrielle de corrosion du garnissage réfractaire. L'intérêt de cette approche est de pouvoir prédire les équilibres de phase qui s'établissent en fonction de la composition et de la température et donc de prédire la stabilité chimique d'un matériau réfractaire. L'utilisation de contraintes (sur les phases participant à l'équilibre ou sur l'activité de certaines espèces) lors des calculs thermodynamiques peut aussi permettre de comprendre des phénomènes locaux comme par exemple en fixant l'activité du sodium pour reproduire les conditions au niveau de l'interface entre la cathode et le garnissage réfractaire. Un des avantages de cette approche est aussi de prédire l'équilibre thermodynamique à la température d'intérêt, contrairement aux analyses expérimentales qui sont effectuées sur des échantillons refroidis à température ambiante. Une limite des calculs thermodynamiques vient du fait que les effets cinétiques ou les phénomènes de transport ne peuvent pas être pris en compte. Ce modèle thermodynamique pourrait toutefois être couplé à une simulation par éléments finis afin de prendre en compte tous les aspects liés à la corrosion des réfractaires. Le fait que la modélisation thermodynamique puisse permettre de connaître la stabilité chimique d'un réfractaire face à des espèces corrosives en fait un outil de prédiction et de conception pour le garnissage réfractaire des cuves d'électrolyse.

2.1 Système chimique équivalent

La corrosion du garnissage réfractaire de la cuve concerne des matériaux réfractaires dont les principaux constituants chimiques sont l'alumine et la silice. Dans le cadre de ces travaux, les

réfractaires ont, pour des raisons de simplification, une composition chimique comprise dans le système binaire Al_2O_3-SiO_2 et les impuretés présentes ne sont pas prises en compte. Le bain d'électrolyse est quant à lui composé principalement de cryolithe avec un excès de fluorure d'aluminium et de l'alumine dissoute, ainsi que quelques autres espèces mineures (additifs et impuretés). Pour ce projet de doctorat, l'étude des interactions impliquant les réfractaires et le bain d'électrolyse sera restreinte à un bain ayant une composition dans le système binaire AlF_3-NaF et qui dissout de l'alumine, Al_2O_3. Cette représentation simplifiée des interactions entre les réfractaires aluminosilicates et le bain d'électrolyse définit le système chimique d'intérêt (cf. Figure 2-1) pour cette approche thermodynamique de la corrosion du garnissage réfractaire.

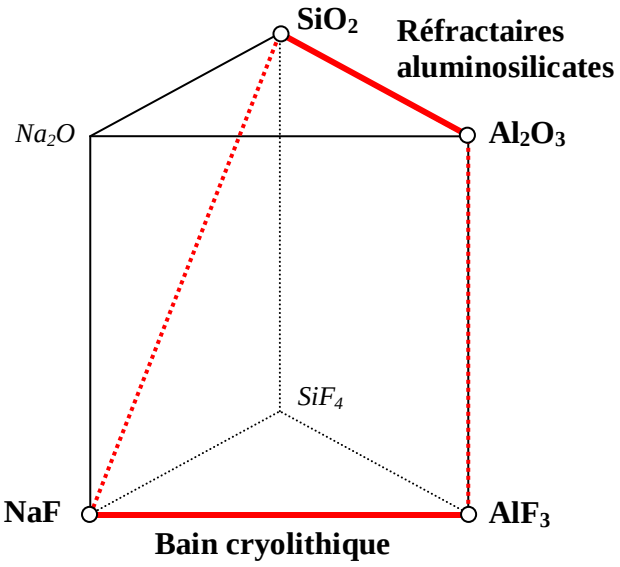


Figure 2-1 : Système chimique représentant la problématique simplifiée de corrosion

L'autre liquide impliqué dans la corrosion des réfractaires est l'aluminium liquide produit. Un modèle thermodynamique pour la solution liquide métallique (Al avec entre autres Na, Si et C) a été développé pour le projet VLAB. Nous utiliserons donc les paramètres thermodynamiques de cette solution ainsi que les propriétés thermodynamiques d'autres composés modélisées pour le projet VLAB (Al_4C_3, SiC) pour les calculs thermodynamiques.

Finalement le carbone présent dans la cathode intervient aussi dans les interactions chimiques qui ont lieu dans la couche du garnissage réfractaire. Il peut être impliqué dans la formation de composés solides ou être présent dans la phase gazeuse. La solubilité possible du carbone (carbures, carbonates…) dans la solution liquide oxyfluorée n'a pas été prise en compte.

Il existe cependant une contrainte pour la modélisation thermodynamique permettant de représenter les interactions dans le système AlF_3-NaF-Al_2O_3-SiO_2. En effet il est nécessaire de prendre en compte tous les constituants du système chimique faisant intervenir les éléments Al, Na, Si, F et O pour être en mesure de calculer les équilibres thermodynamiques. Le système qu'il est donc nécessaire de modéliser est le système quaternaire réciproque : Al, Na, Si // F, O. Pour ce faire, il faut évaluer les propriétés thermodynamiques de tous les solides stœchiométriques, des solutions solides, de la solution liquide ainsi que des espèces de la phase gazeuse compris dans ce système. Ce système est représenté à la Figure 2-2 en équivalent de charge, c'est-à-dire que l'on considère un multiple de chaque constituant limitant du système de telle manière à avoir la même charge électrique (ici de 12) pour les cations et anions de chaque constituant. Les espèces constituant la solution liquide du système sont en effet des espèces ioniques qui peuvent être regroupées en deux catégories, les cations Na, Al et Si et les anions F et O. Par ailleurs chaque cation peut être associé avec l'un ou l'autre des deux anions; nous avons donc un système d'oxydes et un système de fluorures pour les trois cations et il va y avoir des échanges d'anions entre les cations lorsque l'équilibre va s'établir dans le système. On parle alors de système réciproque.

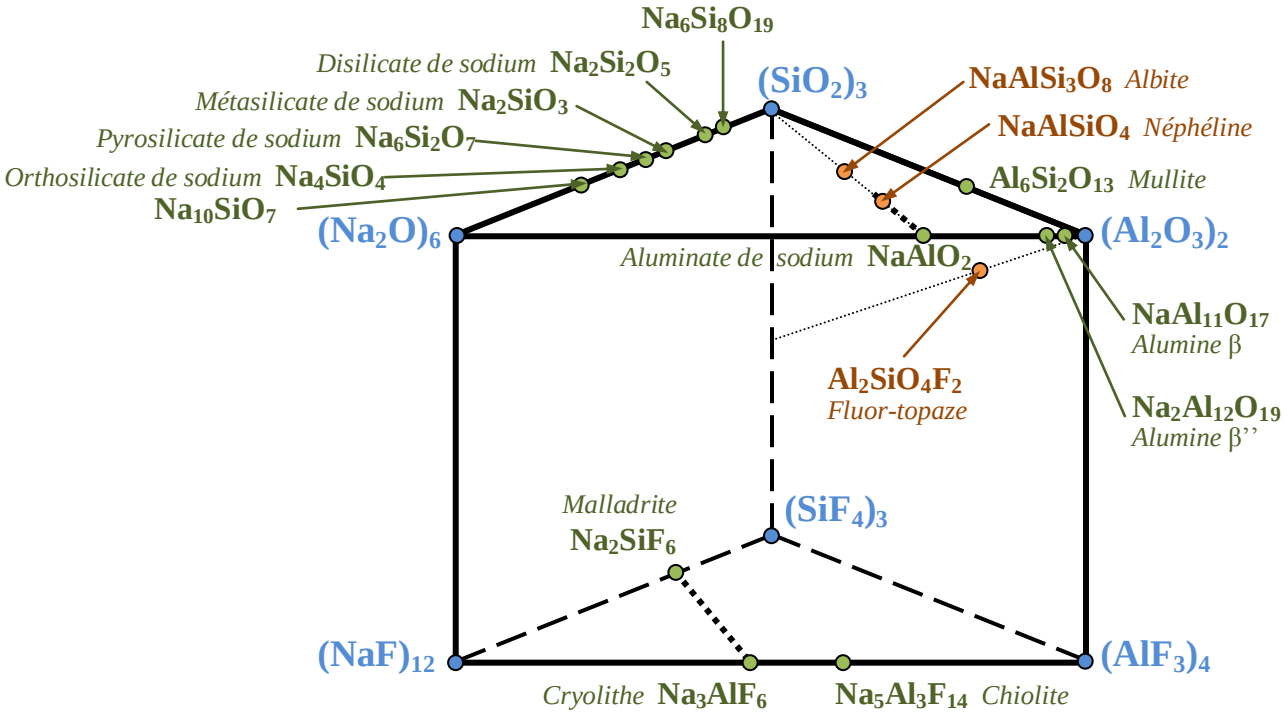


Figure 2-2 : Système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O

Les réactions d'échanges entre les constituants limitants du système s'établissent en fonction de l'affinité des cations pour l'un ou l'autre des anions. Par exemple pour un système réciproque A^{2+}, B^{3+} // X^-, Y^{2-} (où A et B sont les cations, X et Y les anions) si le cation B^{3+} a plus d'affinité pour l'anion X^-, alors nous aurons la réaction d'échange suivante :

$$3AX_2 + B_2Y_3 = 3AY + 2BX_3 \tag{2.1}$$

Plus cette affinité entre les différents cations et anions est prononcée plus la réaction est favorisée entraînant la réorganisation des espèces pour tenir compte des couples de premiers voisins (cation et anion) les plus stables. Lorsque cette réaction d'échange prend place dans la solution liquide et qu'elle est très favorisée, il peut y avoir démixtion et formation de deux liquides, chaque liquide s'enrichissant de l'un des couples cation-anion. Dans les différents systèmes réciproques formant le système d'intérêt, les réactions d'échanges sont :

$$2Na_2O + SiF_4 = 4NaF + SiO_2 \tag{2.2}$$

$$3Na_2O + 2AlF_3 = 6NaF + Al_2O_3 \tag{2.3}$$

$$2Al_2O_3 + 3SiF_4 = 4AlF_3 + 3SiO_2 \tag{2.4}$$

Le système chimique représentant la problématique simplifiée de corrosion du garnissage réfractaire par un bain cryolithique est donc un système quaternaire réciproque composé de trois systèmes binaires d'oxydes (Al_2O_3-Na_2O, Al_2O_3-SiO_2 et Na_2O-SiO_2) formant un système ternaire d'oxydes, de trois systèmes binaires de fluorures (AlF_3-NaF, AlF_3-SiF_4 et NaF-SiF_4) formant un système ternaire de fluorures, de trois systèmes ternaires réciproques (Al, Na // F, O; Al, Si // F, O et Na, Si // F, O) délimitant le système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O où les cations Na, Al et Si s'échangent les anions F et O en fonction de leur affinité respective pour ces anions. Par ailleurs les interactions avec l'aluminium liquide et la présence du carbone sont aussi prises en compte afin de représenter les conditions de corrosion des matériaux aluminosilicates les plus proches de celles d'une cuve d'électrolyse en service.

2.2 Modélisation thermodynamique

La modélisation thermodynamique s'effectue en utilisant des fonctions d'énergie libre de Gibbs issues de la théorie des solutions. Cette fonction permet de décrire l'énergie d'une phase en fonction de l'enthalpie et de l'entropie suivant la relation :

$$G = H - TS \tag{2.5}$$

où T est la température absolue. Par ailleurs l'énergie libre de Gibbs permet de caractériser un changement de phase en considérant la variation entre l'état initial et l'état final de l'énergie :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.6}$$

où ΔG, ΔH et ΔS sont respectivement la différence d'énergie libre de Gibbs, d'enthalpie et d'entropie. A l'équilibre entre les phases, ΔG est égal à zéro. Par ailleurs dans ce projet, les effets de la pression sont relativement négligeables pour les phases condensées et la contribution de la pression à l'énergie libre de Gibbs n'a pas été prise en compte.

Depuis que Gibbs a proposé cette expression de l'énergie libre, plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés afin de pouvoir exprimer H et S en fonction de la température et de la composition. La connaissance de cette fonction permet d'obtenir toutes les informations nécessaires pour décrire les propriétés thermodynamiques d'une phase ou d'un constituant d'une solution.

Pour un composé stœchiométrique pur, la dépendance en température de la fonction d'énergie libre de Gibbs s'exprime de la manière suivante :

$$G = \left(H_{298.15K} + \int_{298.15K}^{T} C_p dT \right) - T \left(S_{298.15K} + \int_{298.15K}^{T} \frac{C_p}{T} dT \right) \tag{2.7}$$

où C_p est la capacité calorifique à pression constante (généralement modélisée par une fonction polynômiale de la température), $H_{298.15K}$ et $S_{298.15K}$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie à 298.15K, température de référence en thermodynamique. $H_{298.15K}$ correspond à l'enthalpie de formation, c'est-à-dire $\Delta H^{formation}$, à partir des éléments dans leur état standard (état stable à 298.15K). $S_{298.15K}$ est issue de la troisième loi de la thermodynamique qui stipule que l'entropie à O K est nulle. Afin de pouvoir effectuer des calculs d'équilibre thermodynamique dans le système quaternaire réciproque, il est donc nécessaire d'avoir l'expression de la fonction d'énergie libre de Gibbs pour chacune des phases. Pour les composés stœchiométriques, l'équation (2.7) est utilisée et la fonction de la température la plus adaptée pour reproduire les données expérimentales est choisie. Les paramètres pour cette expression sont obtenus lors de la modélisation des sous-systèmes respectifs, pris dans la littérature ou encore provenant des bases

de données du logiciel FactSage™. Les paramètres pour les espèces de la phase gazeuse sont principalement issus de la base de données Fact53 (Bale et al., 2009).

Dans le cas d'une solution, l'expression de l'énergie libre de Gibbs est plus complexe car elle doit tenir compte des interactions entre les différents composants de la solution. À chaque constituant limitant de la solution considérée est associée une fonction d'énergie libre de Gibbs ayant la forme de l'équation (2.7). Si la solution est idéale alors il n'y a pas de différences entre les interactions entre deux constituants identiques ou entre deux constituants différents et le mélange se fait aléatoirement. De même que pour les changements de phase il est possible de relier ce mélange à une variation d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G^{mélange} = \Delta H^{mélange} - T\Delta S^{mélange} \tag{2.8}$$

où le $\Delta H^{\text{mélange}}$ est nul car il n'y a pas de différences dans les interactions entre les constituants et où le $\Delta S^{\text{mélange}}$ traduit la variation d'entropie (ou désordre) due à la distribution aléatoire des constituants dans la solution. Pour une solution idéale, cette variation de l'entropie lors du mélange est équivalente à la variation de l'entropie de configuration (la contribution vibrationnelle à l'entropie est négligée). Cette variation d'entropie peut s'exprimer grâce au dénombrement des différentes configurations possibles et en utilisant l'équation de Boltzmann avec l'approximation de Stirling, de la manière suivante :

$$\Delta S^{\text{mélange}} = -R\left(\sum_{i=1}^{N_{constituants}} n_i \ln X_i\right) \tag{2.9}$$

où R est la constante des gaz parfaits et n_i est le nombre de mole d'un constituant i de la solution, X_i la fraction molaire d'un constituant i et $N_{\text{constituants}}$ le nombre total de constituants de la solution.

En revanche lorsque la solution s'éloigne de l'idéalité, il faut en tenir compte dans les équations (2.8) et (2.9) et il est nécessaire d'ajouter des termes en excès afin de reproduire la non-idéalité de la solution et de reproduire ses propriétés thermodynamiques. Différents modèles ont été développés pour différents types de solution; une revue détaillée a été effectuée par Chartrand (Chartrand, 2000). La solution liquide du système quaternaire réciproque d'intérêt est, comme nous l'avons mentionné, de nature ionique. Les interactions entre cations et anions étant très fortes, il n'y a pas de premiers voisins qui soient de la même nature ionique, cela n'exclut cependant pas les interactions entre seconds voisins (cation-cation ou anion-anion). Pour des

raisons pratiques il est donc possible de considérer que la solution liquide est composée de deux sous-réseaux, l'un occupé par les anions et l'autre par les cations. Par ailleurs la définition des espèces présentes dans la solution liquide est importante afin de reproduire la coordination et la nature des constituants. Pour les solutions solides le modèle à employer dépend de la structure de la solution et de la manière dont les espèces se distribuent dans cette structure.

Pour reproduire les données de diagramme de phase (analyse thermique, propriété de mélange, limite de solubilité, etc.) ainsi que les données thermodynamiques disponibles (C_p, activité, pression partielle, énergie de formation, etc.), les paramètres des fonctions d'énergie libre de Gibbs des différentes phases du système sont optimisées de manière itérative. Les propriétés des constituants sont évaluées en premier, ensuite les paramètres pour les systèmes binaires sont optimisés, et ainsi de suite jusqu'à ce que le système de plus haut degré (système quaternaire réciproque dans le cadre de ce doctorat) soit optimisé. Ce type d'optimisation est généralement qualifiée de type CALPHAD, et une description de cette méthode est donnée par Schmid-Fetzer et al. (Schmid-Fetzer et al., 2007).

L'énergie du système peut s'écrire de la manière suivante :

$$G_{système} = \sum_{i=1}^{N_{phases}} n_i g_i \tag{2.10}$$

où $G_{\text{système}}$ est l'énergie du système, N_{phases} le nombre de phases du système, n_i le nombre de moles de la phase i et g_i son énergie libre de Gibbs. Lors de la minimisation les n_i ainsi que la composition interne des phases doivent respecter le bilan de matière. L'assemblage de phases le plus stable est celui qui permet d'avoir l'énergie libre du système la plus négative possible. L'optimisation est valide lorsque l'équilibre calculé et les propriétés de chaque phase reproduisent les données disponibles en tenant compte des erreurs expérimentales.

2.2.1 Modélisations thermodynamiques antérieures

Plusieurs sous-systèmes du système quaternaire réciproque présentent un intérêt pour différents domaines scientifiques ou industriels, et ils ont donc déjà été modélisés. Le système ternaire d'oxydes Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 est certainement celui qui a le plus été étudié car c'est un système fondamental pour les laitiers métallurgiques, l'industrie du verre, les céramiques et la géologie. Des optimisations sont disponibles pour les différents sous-systèmes. En revanche peu de modélisations (Chartrand & Pelton, 2002; Jak et al., 2009; Yazhenskikh, 2005) du système

ternaire ont été réalisées car sa complexité ainsi que la présence d'un phénomène de compensation de charge (substitution d'un cation de silice par un aluminium accompagné d'un sodium dans le réseau formé par la silice) rendent la modélisation difficile. Un autre type de modélisation pour ce système est celui effectué pour des applications géologiques (Holland & Powell, 2001; White et al., 2001) mais ces modèles sont destinés pour des calculs en pression et en prenant en compte la présence d'eau.

Dans le cas du système de fluorures, seul un des sous-systèmes, NaF-AlF_3 présente vraiment un intérêt et ce principalement pour l'industrie de l'aluminium. La modélisation de ce système n'a cependant été réalisée sur toute la gamme de composition et pour toute température que par Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002). Il n'y a actuellement pas de modélisation thermodynamique pour le système ternaire AlF_3-NaF-SiF_4 dans la littérature.

Pour les systèmes réciproques, très peu de travail a été réalisé dans le domaine de la modélisation thermodynamique et les modèles proposés sont généralement limités en composition ou en température. Deux approches ont été privilégiées qui mettent en avant la présence dans la solution liquide d'espèces qui sont différentes des constituants limitants du système. La première approche utilise un modèle d'associés, par exemple $NaAlF_4$ ou encore $Na_2Al_2O_2F_4$, caractérisés par leur énergie de formation et se mélangeant dans la solution. Il est ensuite possible de modéliser les interactions entre les associés dans la solution liquide. L'autre modèle considère le mélange idéal d'espèces anioniques (modèle de Temkin (Temkin, 1945)) sur un sous réseau avec un cation commun occupant l'autre. Afin de modéliser la solution des espèces anioniques complexées ou polymérisées, par exemple AlF_4^- (Sterten, 1980), $Al_2O_2F_4^{2-}$ (Sterten, 1980) ou encore $Si_3O_8F_2^{6-}$ (Suito & Gaskell, 1976) avec Na^+ comme cation commun. La distribution des espèces dans la solution correspond à des réactions de complexation ou polymérisation que l'on peut caractériser par une constante de réaction.

Suito & Gaskell (Suito & Gaskell, 1976) ainsi que Dolejš & Baker (Dolejs & Baker, 2005) ont modélisé certaines sections du système NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2. Le système AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O correspond à la dissolution de l'alumine dans le bain cryolithique pour l'électrolyse de l'aluminium, c'est pour cette application que plusieurs modélisations thermodynamiques ont été faites, parmi lesquelles (Chartrand & Pelton, 2002; Robert et al., 1997; Sterten & Maeland, 1985; Zhang et al., 2002). Cependant là encore les modèles se limitent à une zone de

composition et sont limités en température. Seule la modélisation effectuée par Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002) n'utilise pas un modèle de solution ionique idéale (modèle de Temkin (Temkin, 1945)). Cette modélisation est la seule permettant de reproduire la plupart des données expérimentales disponibles pour une gamme de températures allant de la température ambiante jusqu'à 1100°C et pour une gamme de composition allant jusqu'à la saturation en alumine (alpha ou beta) pour un CR compris entre 5 et 1.

Finalement, aucune modélisation complète du système quaternaire réciproque n'a encore été effectuée, seuls Dolejš & Baker (Dolejs & Baker, 2005) (NaF-$NaAlSi_3O_8$) et Siljan (Siljan, 1990) (Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2) ont proposé une modélisation pour certaines sections du système quaternaire réciproque.

L'originalité de ce travail est donc de proposer un modèle capable de reproduire l'équilibre thermodynamique pour toute composition et température pour le système quaternaire réciproque. De plus, ce modèle permet de reproduire le comportement de la solution liquide d'un mélange de sels fondus (système Al, Na, Si // F) à un mélange d'oxydes (système Al, Na, Si // O) dans des systèmes réciproques où la réaction d'échange entre constituants limitants est très négative, rendant complexe la modélisation des interactions thermodynamiques.

2.2.2 Le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets

La modélisation de la solution liquide du système quaternaire réciproque nécessite un modèle qui permette de prendre en compte le caractère ionique de cette solution et donc la différenciation des constituants de la solution en deux types d'espèces. Bien que les interactions les plus fortes soient entre premiers voisins (cation et anion), il est nécessaire de pouvoir modéliser les interactions observées entre seconds voisins, c'est-à-dire les interactions cation-cation ou anion-anion. Dans le cadre de ce doctorat, le modèle utilisé est le Modèle Quasichimique Modifié avec l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) (Pelton et al., 2001), mais en tenant compte des récentes modifications (Pelton et al., 2009) présentées en ANNEXE 1. Ce modèle est un modèle à deux sous-réseaux et considère le mélange de quadruplets dans la solution. Les espèces cationiques se mélangent sur un des sous-réseaux et les espèces anioniques sur l'autre et un quadruplet est constitué de deux cations et deux anions. Pour le système

réciproque le plus simple A, B // X, Y comprenant les cations A et B, les anions X et Y les quadruplets peuvent être entre autres $[AAXX]_{quad}$ (noté $[A_2X_2]_{quad}$ par la suite), $[ABXX]_{quad}$ (noté $[ABX_2]_{quad}$ par la suite) ou encore $[ABXY]_{quad}$. Il est à noter que les quadruplets $[ABX_2]_{quad}$ et $[BAX_2]_{quad}$ sont identiques; il n'y a pas de différence énergétique entre les deux configurations. Les interactions cation-anion représentent les interactions entre premiers voisins (il y a quatre paires de premier voisin dans un quadruplet), et les interactions cation-cation ou anion-anion permettent de modéliser les interactions entre seconds voisins (soit 2 paires de seconds voisins par quadruplet). Grâce à la modélisation des interactions entre seconds voisins, il est possible de modéliser l'arrangement à courte distance observé dans la solution liquide.

Lors de la description du MQMQA, n_i fera référence au nombre de mole d'un ion i, $n_{i/k}$ représentera le nombre de moles de paires de premiers voisins (i représentant un cation situé sur le premier sous-réseau et k un anion situé sur le second) et $n_{ij/kl}$ le nombre de moles de quadruplets (constitué de deux cations, qui peuvent être identiques, et de deux anions, qui peuvent aussi être identiques).

Il est possible de définir différentes fractions utilisées dans le MQMQA grâce aux différents nombre de coordination et aux nombres de moles des différentes entités constituant les quadruplets de la solution. La fraction molaire globale (ou fraction de site sur un des sous-réseaux) d'un élément, X_i, la fraction molaire de paires, $X_{i/k}$, et la fraction molaire de quadruplets, $X_{ij/kl}$, sont respectivement définies de la manière suivante :

$$X_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \tag{2.11}$$

$$X_{A/X} = \frac{n_{A/X}}{\sum_i \sum_k n_{i/k}} \tag{2.12}$$

$$X_{AB/XY} = \frac{n_{AB/XY}}{\sum_i \sum_j \sum_k \sum_l n_{ij/kl}} \tag{2.13}$$

Les constituants limitants du système sont représentés par un quadruplet comprenant deux cations et deux anions identiques (quadruplet unaire). Plusieurs quadruplets pouvant émaner d'un même ion, il est donc nécessaire de définir le nombre de coordination d'un ion pour fixer le nombre de seconds voisins qui l'entourent. Ce nombre de coordination de seconds

voisins est noté Z_i (pour chaque ion i). Un quadruplet comprend une seule liaison entre seconds voisins de même nature; cela signifie que le nombre de quadruplets contenant l'espèce A peut être obtenu à partir du nombre de moles de l'espèce A et du nombre de coordination de seconds voisins (qui est égal au nombre de quadruplets émanant d'un ion A) :

$$Z_A n_A = 2n_{A_2/X_2} + 2n_{A_2/Y_2} + 2n_{A_2/XY} + n_{AB/X_2} + n_{AB/Y_2} + n_{AB/XY} + ... \quad (2.14)$$

L'expression est identique pour un anion X; le coefficient pour les nombres de moles des différents quadruplets dépendant de la stœchiométrie de l'ion considéré dans chaque quadruplet. A partir des nombres de coordinations de seconds voisins, il est possible de définir une fraction de site en équivalent de coordination où les nombres de moles des différents ions sont multipliés par le nombre de coordination de chaque ion :

$$Y_A = \frac{Z_A n_A}{\sum_i Z_i n_i} = X_{A_2/X_2} + X_{A_2/Y_2} + X_{A_2/XY} + 1/2\, X_{AB/X_2} + 1/2\, X_{AB/XY} + ... \quad (2.15)$$

Cette fraction est similaire à une fraction en équivalent de charge où les nombres de moles sont multipliés par les charges des différents ions (q_i) :

$$Y_A^{'} = \frac{q_A n_A}{\sum_i q_i n_i} \quad (2.16)$$

Dans une solution solide, les ions d'un même sous-réseau (qui sont seconds voisins) doivent avoir le même nombre de coordination. En revanche dans un liquide il n'y a pas de sites comme dans une structure cristallographique et les nombres de coordination des ions d'un même sous-réseau peuvent être différents. De plus le nombre de seconds voisins d'un ion peut évoluer en fonction de la composition, c'est-à-dire en fonction des ions (premier et second voisins) qui l'entourent. Afin de tenir compte de cette dépendance en composition le nombre de coordination d'un ion est défini pour chaque quadruplet. Par exemple pour un quadruplet unaire tel que celui représentant SiO_2 le nombre de coordination du silicium pour le quadruplet $[Si_2O_2]_{quad}$ est noté :

$$Z^{Si}_{Si_2/O_2} \quad (2.17)$$

Grâce aux différents nombres de coordination des espèces constituant le quadruplet, il est possible de définir la relation du point de vue de bilan de matière entre un quadruplet et le constituant limitant qu'il représente. Pour le quadruplet unaire représentant la silice si le nombre

de coordination du silicium est de 6 et celui de l'oxygène est de 3, nous avons la relation suivante :

$$\left[Si_2O_2\right]_{quad} \rightarrow Si_{\frac{1}{Z^{Si}_{Si_2/O_2}}} Si_{\frac{1}{Z^{Si}_{Si_2/O_2}}} O_{\frac{1}{Z^{O}_{Si_2/O_2}}} O_{\frac{1}{Z^{O}_{Si_2/O_2}}} = Si_{\frac{2}{Z^{Si}_{Si_2/O_2}}} O_{\frac{2}{Z^{O}_{Si_2/O_2}}} = Si_{\frac{2}{6}}O_{\frac{2}{3}} = \frac{1}{3}SiO_2 \tag{2.18}$$

De plus le nombre de coordination de seconds voisins d'un ion que nous avons précédemment défini, Z_i, peut s'exprimer à partir des différents nombres de coordination d'un ion dans les différents quadruplets auxquels il participe grâce à la relation :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{2\frac{n_{A_2/X_2}}{Z^A_{A_2/X_2}} + 2\frac{n_{A_2/Y_2}}{Z^A_{A_2/Y_2}} + 2\frac{n_{A_2/XY}}{Z^A_{A_2/XY}} + \frac{n_{AB/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}} + \frac{n_{AB/Y_2}}{Z^A_{AB/Y_2}} + \frac{n_{AB/XY}}{Z^A_{AB/XY}} + \ldots}{2n_{A_2/X_2} + 2n_{A_2/Y_2} + 2n_{A_2/XY} + n_{AB/X_2} + n_{AB/Y_2} + +n_{AB/XY} + \ldots} \tag{2.19}$$

Cette dépendance en composition permet d'avoir une relation simple pour la contrainte sur le nombre de moles de quadruplets par rapport au bilan de matière pour un ion :

$$n_A = 2\frac{n_{A_2/X_2}}{Z^A_{A_2/X_2}} + 2\frac{n_{A_2/Y_2}}{Z^A_{A_2/Y_2}} + 2\frac{n_{A_2/XY}}{Z^A_{A_2/XY}} + \frac{n_{AB/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}} + \frac{n_{AB/Y_2}}{Z^A_{AB/Y_2}} + \frac{n_{AB/XY}}{Z^A_{AB/XY}} + \ldots \tag{2.20}$$

Par ailleurs le nombre de coordination de seconds voisins et de premiers voisins d'un élément sont reliés par l'expression suivante :

$$\frac{Z_A}{z_A} = \frac{\zeta}{2} \tag{2.21}$$

Le paramètre ζ est donc le ratio du nombre de seconds voisins sur le nombre de premiers voisins. Ce paramètre du MQMQA peut être optimisé, mais il est constant pour tous les éléments de la solution. En plus du paramètre ζ, il y a un paramètre ζ_{ik}, où i et k sont deux espèces n'appartenant pas au même sous-réseau et formant une paire de premier voisin, qui représente le nombre de quadruplets émanant d'une paire de premiers voisins. Ce paramètre est défini pour chaque quadruplet unaire de la manière suivante :

$$\zeta_{AX} = 2\frac{Z^A_{A_2/X_2} Z^X_{A_2/X_2}}{Z^A_{A_2/X_2} + Z^X_{A_2/X_2}} \tag{2.22}$$

Le nombre de moles de paires premiers voisins peut être relié au nombre de moles de quadruplets grâce à ce paramètre :

$$n_{A/X} = \frac{1}{\zeta}\left(4n_{A_2/X_2} + 2n_{AB/X_2} + 2n_{A_2/XY} + n_{AB/XY} + \ldots\right) \tag{2.23}$$

Par ailleurs il y a une contrainte sur les nombres de coordination des ions formant un quadruplet de telle manière que l'électro-neutralité soit respectée. Pour un quadruplet $[ABXY]_{quad}$ la condition d'électro-neutralité s'écrit :

$$\frac{q_A}{Z^A_{AB/XY}} + \frac{q_B}{Z^B_{AB/XY}} = \frac{q_X}{Z^X_{AB/XY}} + \frac{q_Y}{Z^Y_{AB/XY}} \tag{2.24}$$

Si les deux espèces sur le premier sous-réseau sont identiques alors il suffit de sommer deux fois la contribution du terme correspondant à cette espèce. Il en va de même s'il y a une seule espèce sur le second sous-réseau.

Après avoir défini les différents paramètres et notations utilisés dans le MQMQA, nous pouvons désormais décrire les fonctions d'énergie libre de Gibbs. L'énergie de formation d'un quadruplet unaire est reliée à la fonction d'énergie libre de Gibbs du constituant limitant suivant la relation :

$$g^{\circ}_{A_2/X_2} = \left(2\frac{q_A}{Z^A_{A_2/X_2}}\right) g^{\circ}_{A_{1/q_A}/X_{1/q_X}} = \left(2\frac{q_X}{Z^X_{A_2/X_2}}\right) g^{\circ}_{A_{1/q_A}/X_{1/q_X}} \tag{2.25}$$

Le terme $g^{\circ}_{A_{1/q_A}/X_{1/q_X}}$ représente la fonction d'énergie libre de Gibbs du composant limitant par équivalent de charge. Pour la silice qui est le constituant limitant représenté par le quadruplet Si_2/O_2, l'énergie de formation serait donc :

$$g^{\circ}_{Si_2/O_2} = \left(\frac{8}{Z^{Si}_{Si_2/O_2}}\right) g^{\circ}_{Si_{1/4}/O_{1/2}} = \left(\frac{4}{Z^{O}_{Si_2/O_2}}\right) g^{\circ}_{Si_{1/4}/O_{1/2}} \tag{2.26}$$

où $g^{\circ}_{Si_{1/4}/O_{1/2}}$ est égal à un quart de la fonction d'énergie libre de Gibbs standard pour SiO_2 et $g^{\circ}_{Si_2/O_2}$ représente l'énergie libre de Gibbs molaire standard du quadruplet $[Si_2O_2]_{quad}$.

Dans les systèmes binaires les deux constituants, représentés par leurs quadruplets unaires respectifs, vont réagir suivant une réaction quasichimique pour former un quadruplet binaire ayant un ion commun sur un sous-réseau et deux ions différents sur l'autre.

$$\left[A_2X_2\right]_{quad} + \left[B_2X_2\right]_{quad} = 2\left[ABX_2\right]_{quad} \tag{2.27}$$

La composition d'ordonnancement dans un système binaire, correspondant au maximum d'ordre à courte distance, est fixée par le ratio des nombres de coordination de seconds voisins des deux espèces qui se mélangent sur l'un des sous-réseaux. Dans un système binaire hypothétique A, B // X avec q_A = +1, q_B = +4 et q_X = -2, si la composition d'ordonnancement se situe par exemple à la composition A_4BX_4, alors le ratio des nombres de coordination est le suivant :

$$\frac{Z^B_{AB/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}} = 4 \tag{2.28}$$

Les nombres de coordination de seconds voisins sont donc des paramètres du MQMQA à optimiser afin de reproduire le comportement de la solution.

La réaction quasichimique de formation d'un quadruplet binaire peut aussi s'écrire en équivalent de coordination :

$$\left(\frac{Z^A_{A_2/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}}\right) A_{2/Z^A_{A_2/X_2}} X_{2/Z^X_{A_2/X_2}} + \left(\frac{Z^B_{B_2/X_2}}{Z^B_{AB/X_2}}\right) B_{2/Z^B_{B_2/X_2}} X_{2/Z^X_{B_2/X_2}} = 2A_{1/Z^A_{AB/X_2}} B_{1/Z^B_{AB/X_2}} X_{2/Z^X_{AB/X_2}} \tag{2.29}$$

À cette réaction quasichimique est associée une variation d'énergie libre de Gibbs, $\Delta g_{AB/X_2}$, qui correspond à l'énergie de formation du quadruplet binaire. Lorsque $\Delta g_{AB/X_2}$ est nul alors le système est idéal et nous avons la relation suivante :

$$2g_{AB/X_2} = \left(\frac{Z^A_{A_2/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}}\right) g^{\circ}_{A_2/X_2} + \left(\frac{Z^B_{B_2/X_2}}{Z^B_{AB/X_2}}\right) g^{\circ}_{B_2/X_2} \tag{2.30}$$

En revanche si le système n'est pas idéal alors $\Delta g_{AB/X_2}$ est différent de zéro, et est utilisé comme un paramètre empirique du MQMQA défini de la manière suivante :

$$\Delta g_{AB/X_2} = \Delta g^{\circ}_{AB/X_2} + \left(\Delta g_{AB/X_2} - \Delta g^{\circ}_{AB/X_2}\right) \tag{2.31}$$

Cette forme permet de mettre en évidence un terme indépendant de la composition, $\Delta g^{\circ}_{AB/X_2}$, et un terme développé de manière polynomiale en fonction des fractions des quadruplets ($X_{ij/kl}$), $\left(\Delta g_{AB/X_2} - \Delta g^{\circ}_{AB/X_2}\right)$. En plus des nombres de coordination, ce sont les deux paramètres à optimiser pour reproduire les propriétés thermodynamiques d'un système binaire. Ces paramètres d'interaction permettent de modifier la stabilité du quadruplet binaire en fonction de la température et de la composition. Il est alors possible de définir l'énergie libre de Gibbs molaire standard pour un quadruplet binaire, ici $[AB/X_2]_{quad}$:

$$2g^{\circ}_{AB/X_2} = \left(\frac{Z^A_{A_2/X_2}}{Z^A_{AB/X_2}}\right) g^{\circ}_{A_2/X_2} + \left(\frac{Z^B_{B_2/X_2}}{Z^B_{AB/X_2}}\right) g^{\circ}_{B_2/X_2} + \Delta g^{\circ}_{AB/X_2} \tag{2.32}$$

Dans un système multicomposant où l'un des sous-réseaux est occupé par une espèce commune à tous les systèmes binaires, les différents quadruplets (unaires et binaires) se mélangent dans la solution liquide et c'est la distribution de ces quadruplets qui contrôle les propriétés de la solution. Les paramètres empiriques du MQMQA à optimiser pour reproduire les propriétés thermodynamiques de la solution sont la méthode d'interpolation des paramètres binaires dans le système multicomposant ainsi que les paramètres traduisant l'influence d'une troisième espèce (appartenant au même sous-réseau) sur la stabilité de la paire de seconds voisins formée par les deux espèces différentes de l'espèce commune dans le quadruplet binaire. Ces paramètres correspondent à des paramètres d'interactions ternaires. Ces paramètres d'interaction ont la forme générale suivante pour l'exemple du système binaire A, B // X :

$$\begin{aligned}\Delta g_{AB/X_2} &= \Delta g^{\circ}_{AB/X_2} \\ &+ \sum_{(i+j)\geq 1} \chi^i_{AB/X_2} \chi^j_{BA/X_2} g^{ij}_{AB/X_2} + \sum_{\substack{i,j\geq 0 \\ k\geq 1}} \chi^i_{AB/X_2} \chi^j_{BA/X_2} \left(\sum_l g^{ijk}_{AB(l)/X_2} Y_l \left(1 - \xi_{AB/X_2} - \xi_{BA/X_2}\right)^{k-1} \right. \\ &\left. + \sum_m g^{ijk}_{AB(m)/X_2} \left(\frac{Y_m}{\xi_{BA/X_2}}\right)\left(1 - \frac{Y_B}{\xi_{BA/X_2}}\right)^{k-1} + \sum_n g^{ijk}_{AB(n)/X_2} \left(\frac{Y_n}{\xi_{BA/X_2}}\right)\left(1 - \frac{Y_A}{\xi_{AB/X_2}}\right)^{k-1} \right)\end{aligned} \tag{2.33}$$

Les termes χ^i_{AB/X_2} et ξ_{AB/X_2} sont liés aux méthodes d'interpolation des termes binaires dans les systèmes multicomposants. Dans le MQMQA deux méthodes d'interpolation des paramètres binaires sont envisagées : une méthode symétrique, où l'interpolation des paramètres de chaque système binaire est identique, et une méthode asymétrique, où l'un des constituants du système

se comporte différemment et l'interpolation des paramètres des systèmes binaires impliquant ce constituant diffère des autres systèmes (cf. Figure 2-3).

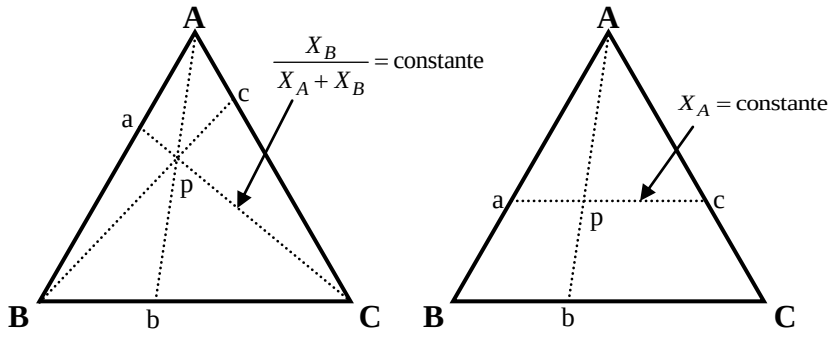


Figure 2-3 : Méthodes d'interpolation des paramètres binaires dans les systèmes multicomposants (redessiné d'après (Pelton & Chartrand, 2001))

Afin d'étendre cette méthode d'interpolation dans les systèmes multicomposants en conservant la possibilité de traiter chaque système ternaire comme symétrique ou asymétrique les variables suivantes ont été définies :

$$\xi_{ij/k_2} = Y_i + \sum_m Y_m \tag{2.34}$$

où la sommation est faite pour tous les constituants *m* dans les systèmes ternaires *i-j-m* où *j* est le constituant asymétrique et *k* le constituant commun sur le deuxième sous-réseau. Un exemple détaillé de l'interpolation des paramètres du MQMQA dans les systèmes multicomposants a été présenté par Pelton & Chartrand (Pelton & Chartrand, 2001). La variable χ_{ij/k_2} est analogue au ratio $\xi_{ij/k_2} \Big/ \left(\xi_{ij/k_2} + \xi_{ji/k_2}\right)$ et définie de la manière suivante :

$$\chi_{ij/k_2} = \frac{\sum_{i=A,m} \sum_{j=A,m} \left(X_{ij/k_2} + 0.5 \left(\sum_l X_{ij/kl} \right) \right)}{\sum_{i=A,B,m,n} \sum_{j=A,B,m,n} \left(X_{ij/k_2} + 0.5 \left(\sum_l X_{ij/kl} \right) \right)} \tag{2.35}$$

où *m* représente les constituants *m* dans les systèmes ternaires *i-j-m* où *j* est le composant asymétrique, où *n* représente les constituants *n* dans les systèmes ternaires *i-j-n* où *i* est le composant asymétrique et *l* représente les différents constituants présents sur le deuxième sous-

réseau. L'équation (2.35) tient compte des récentes modifications du MQMQA (Pelton et al., 2009). Afin de rendre l'interpolation des paramètres dans les systèmes multicomposants plus pratique, il est possible d'associer les différentes espèces ioniques présentes dans la solution à un groupe d'espèces (trois groupes d'espèces peuvent être utilisé dans le modèle). Si trois espèces appartiennent au même groupe ou à trois groupes différents, alors l'extrapolation des paramètres se fait de manière symétrique. Si deux espèces appartiennent à un groupe et la troisième espèce à un deuxième groupe, alors dans le système ternaire correspondant, l'espèce n'appartenant pas au même groupe sera considérée comme un constituant asymétrique pour l'extrapolation des paramètres.

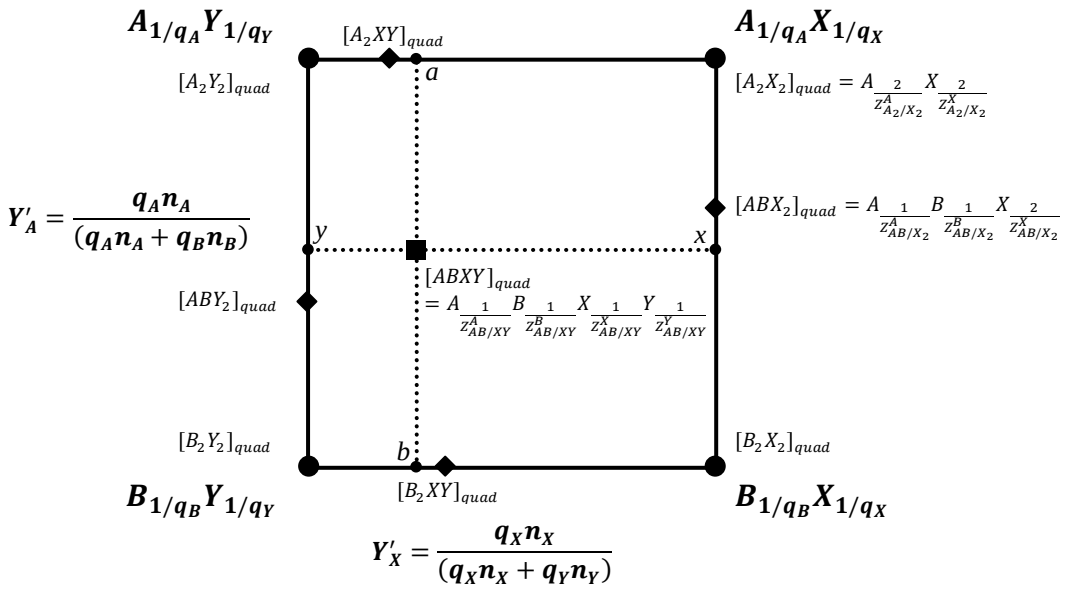


Figure 2-4 : Représentation graphique en équivalent de charge du système ternaire réciproque A, B // X, Y avec les quadruplets présents dans la solution (redessiné d'après (Pelton et al., 2001))

Dans les systèmes réciproques, il faut tenir compte des différents quadruplets réciproques. Ces quadruplets sont constitués par quatre espèces différentes réparties sur les deux sous-réseaux. Dans un système réciproque hypothétique A, B // X, Y il est possible de fixer la composition d'ordonnancement du quadruplet réciproque en choisissant adéquatement les nombre de coordination de seconds voisins des différentes espèces tout en respectant l'équation (2.24). En revanche s'il n'y a pas de tendance à l'ordre à courte distance pour une composition particulière dans le système réciproque, il est alors possible de fixer les nombres de coordination de seconds voisins des espèces du quadruplet réciproque comme une « moyenne » des nombres

de coordination de seconds voisins de ces espèces dans les différents quadruplets binaires. Pour ce faire, la composition par « défaut » du quadruplet réciproque est située à la moyenne des valeurs de la fraction Y'_A pour les quadruplets $[ABY_2]_{quad}$ et $[ABX_2]_{quad}$ et de la fraction Y'_X pour les quadruplets $[A_2XY]_{quad}$ et $[B_2XY]_{quad}$ comme représenté à la Figure 2-4. La valeur « par défaut » des nombres de coordination de seconds voisins se calcule suivant l'expression suivante :

$$\frac{1}{Z^{A}_{AB/XY}} = \left(\frac{Z^{X}_{AB/X_2}}{q_X Z^{A}_{AB/X_2}} + \frac{Z^{Y}_{AB/Y_2}}{q_Y Z^{A}_{AB/Y_2}} \right) \times \frac{1}{8} \left(\frac{q_A}{Z^{A}_{A_2/XY}} + \frac{q_B}{Z^{B}_{B_2/XY}} + \frac{q_X}{Z^{X}_{AB/X_2}} + \frac{q_Y}{Z^{Y}_{AB/Y_2}} \right) \tag{2.36}$$

$$\frac{1}{Z^{X}_{AB/XY}} = \left(\frac{Z^{A}_{A_2/XY}}{q_A Z^{X}_{A_2/XY}} + \frac{Z^{B}_{B_2/XY}}{q_B Z^{X}_{B_2/XY}} \right) \times \frac{1}{8} \left(\frac{q_A}{Z^{A}_{A_2/XY}} + \frac{q_B}{Z^{B}_{B_2/XY}} + \frac{q_X}{Z^{X}_{AB/X_2}} + \frac{q_Y}{Z^{Y}_{AB/Y_2}} \right) \tag{2.37}$$

À partir de la représentation géométrique proposée à la Figure 2-4, nous voyons que la composition du quadruplet réciproque peut être exprimée à partir d'une combinaison linéaire des différents quadruplets binaires. De même que pour les quadruplets binaires nous pouvons écrire une réaction quasichimique de formation d'un quadruplet réciproque :

$$\frac{1}{2}\left(\left[ABX_2 \right]_{quad} + \left[ABY_2 \right]_{quad} + \left[A_2XY \right]_{quad} + \left[B_2XY \right]_{quad} \right) = 2\left[ABXY \right]_{quad} \tag{2.38}$$

À cette réaction quasichimique nous pouvons associer une variation de l'énergie libre de Gibbs équivalente à l'expression pour les quadruplets binaires :

$$\Delta g_{AB/XY} = \Delta g^{\circ}_{AB/XY} + \left(\Delta g_{AB/XY} - \Delta g^{\circ}_{AB/XY} \right) \tag{2.39}$$

où $\Delta g_{AB/XY}$ est un paramètre empirique du MQMQA qui doit être optimisé afin de reproduire les données thermodynamiques disponibles dans le système réciproque. $\Delta g^{\circ}_{AB/XY}$ est un terme indépendant de la composition tandis que $\left(\Delta g_{AB/XY} - \Delta g^{\circ}_{AB/XY} \right)$ permet d'exprimer l'évolution de la stabilité d'un quadruplet réciproque en fonction de la composition. A partir des informations de la Figure 2-4 nous voyons que l'énergie de Gibbs molaire standard du quadruplet réciproque peut être exprimée par une combinaison linéaire (en équivalents de charge) des quadruplets unaires à la composition du quadruplet réciproque (situé entre a et b, et x et y) à laquelle s'ajoute la contribution des quadruplets binaires (toujours sur une base d'équivalence de charge) et finalement le terme indépendant de la composition de la variation de l'énergie libre de Gibbs

pour la réaction de formation du quadruplet réciproque. Si le système réciproque est idéal ($\Delta g_{AB/XY} = 0$) alors l'énergie libre de Gibbs molaire standard est définie comme suit :

$$\begin{aligned} g^{\circ}_{AB/XY} = & \left(\frac{q_X}{Z^X_{AB/XY}} + \frac{q_Y}{Z^Y_{AB/XY}} \right)^{-1} \left(\frac{q_X Z^A_{A_2/X_2}}{2 Z^A_{AB/XY} Z^X_{AB/XY}} g^{\circ}_{A_2/X_2} + \frac{q_X Z^B_{B_2/X_2}}{2 Z^B_{AB/XY} Z^X_{AB/XY}} g^{\circ}_{B_2/X_2} \right. \\ & \left. + \frac{q_Y Z^A_{A_2/Y_2}}{2 Z^A_{AB/XY} Z^Y_{AB/XY}} g^{\circ}_{A_2/Y_2} + \frac{q_Y Z^B_{B_2/Y_2}}{2 Z^B_{AB/XY} Z^Y_{AB/XY}} g^{\circ}_{B_2/Y_2} \right) \\ & + \frac{1}{4} \left(\frac{Z^X_{AB/X_2}}{Z^X_{AB/XY}} \Delta g^{\circ}_{AB/X_2} + \frac{Z^Y_{AB/Y_2}}{Z^Y_{AB/XY}} \Delta g^{\circ}_{AB/Y_2} + \frac{Z^A_{A_2/XY}}{Z^A_{AB/XY}} \Delta g^{\circ}_{A_2/XY} + \frac{Z^B_{B_2/XY}}{Z^B_{AB/XY}} \Delta g^{\circ}_{B_2/XY} \right) + \Delta g^{\circ}_{AB/XY} \end{aligned} \tag{2.40}$$

Quant au paramètre $\Delta g_{AB/XY}$ il est développé en fonction des fractions de quadruplets unaires :

$$\begin{aligned} \Delta g_{AB/XY} = & \Delta g^{\circ}_{AB/XY} \\ & + \sum_{i \geq 1} \left(X^i_{A_2/X_2} g^i_{AB/XY(AX)} + X^i_{B_2/X_2} g^i_{AB/XY(BX)} + X^i_{A_2/Y_2} g^i_{AB/XY(AY)} + X^i_{B_2/Y_2} g^i_{AB/XY(BY)} \right) \end{aligned} \tag{2.41}$$

où $\Delta g^{\circ}_{AB/XY}$ est le terme indépendant de la composition de la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction de formation du quadruplet réciproque et les $g^i_{AB/XY(AX)}$ sont des paramètres traduisant l'influence d'un quadruplet unaire, dans ce cas $[A_2X_2]_{quad}$, sur le quadruplet réciproque $[ABXY]_{quad}$. Ces paramètres empiriques peuvent être optimisés grâce aux données expérimentales afin de reproduire les propriétés thermodynamiques de la solution dans le système réciproque.

Finalement après avoir défini tous les quadruplets intervenant dans la solution ainsi que la fonction d'énergie libre de Gibbs associée à chacun d'entre eux, ainsi que la manière dont les paramètres de ces fonctions sont extrapolés dans le système multicomposant, nous pouvons décrire l'énergie libre de Gibbs de la solution du MQMQA :

$$\begin{aligned} G = & \left(n_{A_2/X_2} g^{\circ}_{A_2/X_2} + n_{B_2/X_2} g^{\circ}_{B_2/X_2} + n_{A_2/Y_2} g^{\circ}_{A_2/Y_2} + \ldots \right) \\ & + \left(n_{AB/X_2} g_{AB/X_2} + n_{AB/Y_2} g_{AB/Y_2} + n_{A_2/XY} g_{A_2/XY} + \ldots + n_{B_2/XY} g_{B_2/XY} + \ldots \right) \\ & + \left(n_{AB/XY} g_{AB/XY} + \ldots \right) - T \Delta S^{configuration} \end{aligned} \tag{2.42}$$

En substituant les expressions des fonctions d'énergie libre de Gibbs des quadruplets binaires et réciproques, la fonction d'énergie libre de Gibbs de la solution devient :

$$
\begin{aligned}
G = & \left(n_{A_2/X_2} g^{\circ}_{A_2/X_2} + \ldots + n_{AB/X_2} g^{\circ}_{AB/X_2} + \ldots + n_{AB/XY} g^{\circ}_{AB/XY} + \ldots \right) \\
& + \frac{1}{2}\left(n_{AB/X_2} + \frac{Z^{X}_{AB/X_2}}{2}\left(\frac{n_{AB/XY}}{Z^{X}_{AB/XY}} + \frac{n_{AB/XZ}}{Z^{X}_{AB/XZ}} + \ldots \right)\right)\left(\Delta g_{AB/X_2} - \Delta g^{\circ}_{AB/X_2} \right) + \frac{1}{2}\ldots \\
& + \frac{1}{2}\left(n_{A_2/XY} + \frac{Z^{A}_{A_2/XY}}{2}\left(\frac{n_{AB/XY}}{Z^{A}_{AB/XY}} + \frac{n_{AC/XY}}{Z^{A}_{AC/XY}} + \ldots \right)\right)\left(\Delta g_{A_2/XY} - \Delta g^{\circ}_{A_2/XY} \right) + \frac{1}{2}\ldots \\
& + \frac{1}{2}\left(n_{AB/XY}\left(\Delta g_{AB/XY} - \Delta g^{\circ}_{AB/XY} \right) + n_{AB/XZ}\left(\Delta g_{AB/XZ} - \Delta g^{\circ}_{AB/XZ} \right) + \ldots \right) - T\Delta S^{configuration}
\end{aligned}
\tag{2.43}
$$

L'entropie de configuration est obtenue, dans le MQMQA, en distribuant aléatoirement les quadruplets sur des « sites » de quadruplets. Il n'existe cependant pas d'expression mathématique exacte pour ce type de distribution. Une expression équivalente à une entropie de mélange idéale (équation (2.9)) avec les fractions molaires des quadruplets, $-R\left(\sum_{i,j,k,l} n_{ij/kl} \ln X_{ij/kl} \right)$, surévaluerait le nombre de configurations possibles. L'approximation de l'entropie de configuration proposée dans le MQMQA prend en compte le recouvrement des paires lors de la distribution des quadruplets sur les sites de quadruplets. De plus cette expression se réduit à l'entropie idéale pour le modèle de Temkin (Temkin, 1945) dans le cas où les différents systèmes sont idéaux. Des améliorations ont été apportées récemment (Pelton et al., 2009) à l'approximation de l'entropie afin de pallier à une stabilisation artificielle (Chartrand, 2000) de certains quadruplets dans les systèmes réciproques ayant un $\Delta g^{échange}$ (équation (2.1)) très négatif. L'expression mathématique de l'entropie de configuration est la suivante :

$$
\begin{aligned}
-\frac{\Delta S^{config}}{R} = & \left(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B + \ldots + n_X \ln X_X + n_Y \ln X_Y + \ldots \right) \\
& + \left(n^{*}_{A/X} \ln\left(\frac{X^{*}_{A/X}}{F_A F_X} \right) + n^{*}_{B/X} \ln\left(\frac{X^{*}_{B/X}}{F_B F_X} \right) + n^{*}_{A/Y} \ln\left(\frac{X^{*}_{A/Y}}{F_A F_Y} \right) + \ldots \right) \\
& + \left(n_{A_2/X_2} \ln\left(\frac{X_{A_2/X_2}}{X^{3}_{A/X} / Y_A Y_X} \right) + \ldots \right. \\
& + n_{AB/X_2} \ln\left(\frac{X_{AB/X_2}}{2X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{B/X} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y_X} \right) + n_{A_2/XY} \ln\left(\frac{X_{A_2/XY}}{2X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{A/Y} / Y_A Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y} \right) + \ldots \\
& \left. + n_{AB/XY} \ln\left(\frac{X_{AB/XY}}{4X^{3/4}_{A/X} X^{3/4}_{B/X} X^{3/4}_{A/Y} X^{3/4}_{B/Y} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y} \right) + \ldots \right)
\end{aligned}
\tag{2.44}
$$

où $n^{*}_{i/k}$, $X^{*}_{i/k}$ et F_i sont respectivement définis de la manière suivante :

$$n^*_{i/k} = \frac{1}{\zeta_{i/k}}\left(4n_{i_2/k_2} + 2n_{ij/k_2} + 2n_{i_2/kl} + n_{ij/kl} + ...\right) \quad (2.45)$$

$$X^*_{i/j} = \frac{n^*_{i/j}}{\sum_{i,j} n^*_{i/j}} \quad (2.46)$$

$$F_i = \sum_k X^*_{i/k} \quad (2.47)$$

Le détail des modifications des nombres de moles de paires et fractions de paires du MQMQA est présenté en ANNEXE 1.

2.2.3 Définition des espèces

La modélisation des propriétés thermodynamiques de la solution nécessite donc la définition des espèces utilisées dans le MQMQA. Le choix le plus simple consiste à définir des espèces ioniques les plus simples : Na^+, Al^{3+}, Si^{4+}, F^- et O^{2-}. Cependant afin de pouvoir intégrer les travaux de Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002) pour le système NaF-AlF_3 dans le cadre de cette modélisation, il est nécessaire d'intégrer les différentes espèces pour l'aluminium : Al_{IV}^{3+}, Al_V^{3+}, Al_2^{6+}. Ces trois espèces d'aluminium ont été introduites par Chartrand pour reproduire les complexes aluminofluorés présents (Feng & Kvande, 1986; Gilbert et al., 1975; Gilbert & Materne, 1990; Gilbert et al., 1996; Grjotheim, 1956) dans la solution liquide.

Par ailleurs, dans les laitiers riches en silice, le silicium forme un réseau polymérisé de tétraèdres formés d'un cation Si^{4+} et de quatre anions O^{2-}. L'aluminium, Al^{3+}, a la capacité de remplacer le silicium dans ce réseau, et la différence de charge est compensée par un cation, ici Na^+, qui reste dans le voisinage de l'aluminium. Cet effet est appelé effet de compensation de charge(Mysen & Richet, 2005). Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 1999) ont montré que la pente limite du liquidus de SiO_2 dans la section ternaire $NaAlO_2$-SiO_2 indiquait que Al^{3+} et Na+ entraient dans la solution sous la forme d'une « espèce » unique, c'est-à-dire surement sous une forme équivalente à un associé $NaAl^{4+}$. Afin de reproduire cet effet, Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 1999) ont utilisé avec succès l'associé $NaAl^{4+}$ dans la partie riche en SiO_2 du système d'oxydes Al_2O_3-Na_2O-SiO_2. Cette approche a aussi été adoptée par Jak et al. (Jak et al., 2009). Dans le cadre de ce doctorat, l'effet de compensation de charge est modélisé de la

même manière et un associé $NaAl^{4+}$ a été pris en compte dans la solution liquide, afin de reproduire les données thermodynamiques pour tout le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2.

Les espèces anioniques considérées sont F^- et O^{2-}; aucune espèce complexée d'alumino-fluoro-oxyde (Danek et al., 2000; Lacassagne et al., 2002; Sterten, 1980) ou de silico-fluoro-oxyde (Mysen & Virgo, 1985a; Suito & Gaskell, 1976) n'a été introduite, l'ordre à courte distance dans les systèmes réciproques étant modélisé par l'intermédiaire des quadruplets réciproques.

Les espèces prises en compte dans la solution liquide sont donc : Na^+, Al_{IV}^{3+}, Al_V^{3+}, Al_2^{6+}, $NaAl^{4+}$, Si^{4+} // F^-, O^{2-}. Ces huit espèces forment 63 quadruplets dans le MQMQA. En revanche la présence de 3 espèces d'aluminium implique que les constituants Al_2O_3 et AlF_3 sont donc représentés par trois quadruplets. Cependant, il n'y pas de raison théorique pour la présence des quadruplets impliquant Al_V^{3+}et Al_2^{6+} pour les constituants limitants; il s'agit d'une contrainte du modèle. Ces quadruplets sont donc déstabilisés afin de ne représenter qu'une fraction négligeable des liquides purs Al_2O_3 et AlF_3. La faible contribution négative due à l'entropie de mélange affecte de manière négligeable la température de fusion. De la même manière, les quadruplets impliquant l'associé $NaAl^{4+}$ ont été déstabilisés dans les systèmes impliquant le fluor. De manière pratique, le système binaire Al_2O_3-Na_2O devient un « pseudo-système » ternaire Al_2O_3-$NaAlO_2$-Na_2O, mais dans ce cas le quadruplet $[NaAlO_2]_{quad}$ n'a pas été déstabilisé, car des observations expérimentales (Weber, 1970) suggèrent la présence possible du complexe $NaAlO_2$ dans le système binaire, et non pas seulement dans le ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2.

Afin de permettre l'extrapolation des paramètres du modèle pour la solution liquide dans les systèmes multicomposants, les différentes espèces ioniques présentes ont été groupées de la manière suivante : Na^+ dans un premier groupe, Al_{IV}^{3+}, Al_V^{3+} et Al_2^{6+} dans un second groupe et finalement $NaAl^{4+}$ et Si^{4+} dans un troisième groupe. F^- et O^{2-} sont dans deux groupes différents mais cela n'a pas d'impact parce qu'il n'y a pas de troisième espèce anionique dans le système considéré, donc pas de système de degré supérieur à un binaire.

CHAPITRE 3 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE ET COHÉRENCE DES ARTICLES

3.1 Démarche scientifique

La démarche adoptée dans ce projet de doctorat pour la modélisation thermodynamique est, comme il l'a été mentionné au paragraphe 2.2, de type CALPHAD. La modélisation se fait en partant des systèmes d'ordre le plus bas vers les systèmes d'ordre supérieur (multicomposant ou réciproque). Dans un système quaternaire réciproque plusieurs possibilités sont offertes : modélisation des systèmes binaires puis ternaires à anions communs suivi des systèmes ternaires réciproques et enfin le système quaternaire réciproque, ou bien modélisation des systèmes binaires formant les systèmes ternaires réciproques qui sont alors modélisés avant les systèmes ternaires à anions communs et enfin le système quaternaire réciproque. En pratique la modélisation combine les deux approches car il est souvent nécessaire de revenir sur la modélisation des systèmes d'ordre inférieur afin de pouvoir reproduire les données dans les systèmes multicomposants ou réciproques.

Dans le cadre de ce doctorat, les systèmes binaires Na_2O-SiO_2 et NaF-SiF_4 limitant le système réciproque NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2 ont été optimisés dans un premier temps. Pour ces systèmes, une estimation des propriétés thermodynamiques du liquide hypothétique SiF_4 (le point critique du SiF_4 ayant été mesuré à -14.15 °C et 36.66 atm) est nécessaire. Ces systèmes font intervenir uniquement les espèces Na^+, Si^{4+}, F^- et O^{2-}. Ce système réciproque est le système présentant la variation d'énergie libre de Gibbs pour la réaction d'échange la plus négative, et a permis de valider les récentes modifications du MQMQA.

Dans un second temps, le système réciproque Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 a été modélisé. Pour ces systèmes, les trois espèces d'aluminium interviennent dans la solution liquide, mais sont déstabilisées car elles ne sont pas nécessaires pour la modélisation.

Par la suite, les systèmes faisant intervenir l'associé $NaAl^{4+}$, le système binaire Al_2O_3-Na_2O, le système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et le système réciproque AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O ont été modélisés.

Finalement, avec les modélisations thermodynamiques de tous les systèmes limitant le système quaternaire réciproque AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, la modélisation des propriétés thermodynamiques du système dans les domaines de composition du système quaternaire réciproque peut être complétée.

3.2 Présentation et cohérence des articles

Les articles issus de ce travail de doctorat couvrent les différentes étapes de la démarche scientifique adoptée. Une certaine redondance d'informations existe entre les articles puisque le MQMQA est présenté dans chaque article et que les propriétés thermodynamiques de certains composants communs aux différents systèmes sont parfois répétées dans les différents articles.

3.2.1 Article 1 : Système ternaire réciproque Na, Si // F, O

Dans le cadre de ces travaux, la modélisation du système réciproque Na, Si // F, O qui comprend les systèmes binaires, Na_2O-SiO_2 et NaF-SiF_4 a été basée sur une revue exhaustive des données expérimentales disponibles dans la littérature. Les résultats ont été publiés dans l'article « Thermodynamic optimization of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation », présenté au Chapitre 4 et accepté pour publication dans *The Journal of Chemical Thermodynamics* (Lambotte & Chartrand, 2011b).

Dans cet article, la modélisation des propriétés thermodynamiques du constituant limitant hypothétique de la solution liquide SiF_4 a été présentée en détails. Les améliorations du MQMQA proposées par Pelton et al. (Pelton et al., 2009) ont été rapportées pour la première fois dans cet article. Ces améliorations du MQMQA ont permis la modélisation du système réciproque Na, Si // F, O qui présente un très fort ordre à court distance entre les premiers voisins et par conséquent un changement d'énergie de Gibbs associé à la réaction d'échange très négative (paire stable NaF-SiO_2), mais aussi rend très difficile la modélisation thermodynamique.

3.2.2 Article 2 : Système ternaire réciproque Al, Si // F, O

Le système ternaire réciproque Al, Si // F, O a par la suite été modélisé en utilisant, de manière consistante, les mêmes paramètres du modèle pour les constituants limitants, en particulier pour SiF_4. Les résultats de cette modélisation ont été décrits dans l'article « Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 Reciprocal System Using the Modified Quasichemical Model » présenté au Chapitre 5 et accepté pour publication dans *Journal of the American Ceramic Society* (Lambotte & Chartrand, 2011a).

Dans cet article les espèces Al_V^{3+} et Al_2^{6+} n'ont pas été intégrées dans le modèle de la solution liquide car elles ne sont pas nécessaires et auraient compliqué les explications. Cependant cela n'a pas d'influence sur les paramètres utilisés pour modéliser ce système car tous les quadruplets impliquant ces espèces sont présents en très faible quantité et n'affectent que de manière très négligeable l'énergie libre de Gibbs de la solution. Lorsque le système est considéré dans son entier et avec toutes les espèces présentes dans la solution, les équilibres calculés dans le système Al, Si // F, O sont identiques à ceux présentés dans cet article.

3.2.3 Article 3 : Système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et système ternaire réciproque Al, Na // F, O

Le dernier système binaire d'oxydes formant le système ternaire d'oxydes Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 est le système Al_2O_3-Na_2O. Ce système est un système charnière par rapport à la modélisation thermodynamique de la solution liquide car toutes les espèces d'aluminium, Al_{IV}^{3+}, Al_V^{3+} et Al_2^{6+}, ainsi que l'associé, $NaAl^{4+}$, sont présentes mais seule Al_{IV}^{3+} a été considérée comme espèce dominante dans le système binaire. Afin de permettre l'optimisation des données expérimentales dans le système binaire, le système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et le système ternaire réciproque Al, Na // F, O, certains compromis ont été nécessaires notamment pour le système binaire Al_2O_3-Na_2O qui limite les deux systèmes et en particulier pour la solution solide β-Al_2O_3. Les résultats de cette modélisation ont été décrits dans l'article « Thermodynamic modeling of the Al_2O_3-Na_2O, Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 and Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF systems. » présenté au Chapitre 6 et soumis pour publication à *The Journal of Chemical Thermodynamics*.

Dans cet article, une revue détaillée des données expérimentales pour les systèmes Al_2O_3-Na_2O et Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 a été présentée. Les paramètres précédemment présentés pour Al_2O_3-

SiO_2 et Na_2O-SiO_2 ont été utilisés pour le système ternaire; les espèces Al_V^{3+} et Al_2^{6+} ont dû être rajoutées dans le système Al_2O_3-SiO_2 et déstabilisées afin de ne pas influencer la modélisation précédente. Pour le système Al, Na // F, O, le modèle pour la solution solide de cryolithe ainsi que les paramètres pour la solution liquide AlF_3-NaF ont été pris des travaux précédents de Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002). En revanche, les paramètres du modèle pour la solution liquide pour le système réciproque ont été réoptimisés dans le cadre de cette thèse, en utilisant les mêmes données que Chartrand & Pelton, afin de prendre en compte la modélisation du système binaire Al_2O_3-Na_2O.

3.2.4 Système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O

Les données expérimentales ainsi que les résultats de la modélisation pour le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 sont présentés au Chapitre 7. La modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque est rendue difficile par l'incertitude associée aux mesures expérimentales (forte pression partielle, grande variation de viscosité de la solution liquide, lacune de miscibilité…) et le peu de paramètres du modèle à disposition pour optimiser les propriétés thermodynamiques de la solution liquide. Les résultats de la modélisation pour les sections isoplèthes où des données sont disponibles sont présentés dans ce travail.

3.2.5 Résultats additionnels : applications du modèle pour la corrosion du garnissage réfractaire des cuves d'électrolyse.

Le modèle thermodynamique obtenu pour le système quaternaire réciproque peut-être utilisé pour calculer un grand nombre de propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres thermodynamiques possibles pour des compositions et conditions similaires à celles observées dans les cuves d'électrolyse lors de la corrosion des matériaux réfractaires du garnissage. Les applications du modèle ont été brièvement résumées dans un article de conférence « A Thermodynamic Approach to the Corrosion of the Cathode Refractory Lining in Aluminium Electrolysis Cell: Modelling of the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 system » accepté pour publication dans *Light Metals 2012: Aluminum Reduction Technology* et présenté en Annexe 2. Un bref résumé de l'article de conférence ainsi que des calculs thermodynamiques en relation avec la corrosion du garnissage réfractaire des cuves d'électrolyses sont présentés au Chapitre 8.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : THERMODYNAMIC OPTIMIZATION OF THE (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) RECIPROCAL SYSTEM USING THE MODIFIED QUASICHEMICAL MODEL IN THE QUADRUPLET APPROXIMATION

G. Lambotte, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn., 43 (2011), 1678-1699.

4.1 Abstract

All available thermodynamic and phase diagram data for the condensed phases of the ternary reciprocal system (NaF + SiF_4 + Na_2O + SiO_2) have been critically assessed. Model parameters for the unary (SiF_4), the binary systems and the ternary reciprocal system have been found, which permit to reproduce the most reliable experimental data. The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation was used for the oxyfluoride liquid solution, which exhibits strong first-nearest-neighbor and second-nearest-neighbor short-range ordering. This thermodynamic model takes into account both types of short-range ordering as well as the coupling between them. Model parameters have been estimated for the hypothetical high-temperature liquid SiF_4.

4.2 Introduction

Fluoride mixtures are commonly used in different metallurgical processes as fluxing agents [1], electrolytic solutions [2], physicochemical property modifiers [3; 4], etc. In most of these applications, fluorides are either in dilute concentration in a slag or used as a solvent for oxides. Oxyfluoride melts are also of interest in geophysics (fluoride-containing magmas [5]) or in the aluminum industry, which uses a cryolite-based electrolyte (NaF + AlF_3 with minor additives) as a solvent for alumina [2] in the aluminum production process. Moreover in Al-electrolysis cells, the corrosion of the silica-rich refractory materials of the cathode lining is mainly due to the penetration of the cryolite bath through the cathode carbon blocks. A simplified representation of the problem of corrosion of the lining in Al-electrolysis cells can be

modeled by the chemical interactions between an aluminosilicate refractory material and a fluoride melt with a composition near $(NaF)_{2.2}(AlF_3)_{1.0}$. This approach requires a thermodynamic model for the liquid solution, the solid solutions, the gas phase as well as thermodynamic functions for the stoichiometric compounds, at all compositions and temperatures, in the quaternary reciprocal system (Na + Si + Al + F + O).

The present study focuses on the thermodynamic modeling of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) system. Molten salts (NaF + SiF_4) and molten oxides (Na_2O + SiO_2) are both either partially or totally ionic in nature. The behavior of the different ionic species within the oxyfluoride melt is not simple and depends on the composition of the melt. A reciprocal liquid solution contains more than one cationic and anionic species. In such reciprocal liquid solution, interactions between first-nearest neighbors (FNN), cation-anion, can be very strong and lead to large deviation from ideal mixing. Moreover in such melt, second-nearest-neighbor (SNN) short-range ordering (SRO), i.e. cation-cation, is usually observed and yields to difficulties in the thermodynamic modeling.

The magnitude of the first-nearest-neighbor short-range ordering (FNN SRO) depends on the Gibbs free energy of the exchange reaction:

$$2Na_2O_{(l)} + SiF_{4(l)} = 4NaF_{(l)} + SiO_{2(l)} \qquad \Delta g^{\text{exchange}}_{NaSi/FO} \tag{4.1}$$

This exchange reaction can be associated with a reaction between the FNN pairs in the reciprocal liquid phase:

$$\left(Na\text{-}O\right)_{\text{pair}} + \left(Si\text{-}F\right)_{\text{pair}} = \left(Na\text{-}F\right)_{\text{pair}} + \left(Si\text{-}O\right)_{\text{pair}} \tag{4.2}$$

SiF_4 has a critical point at 259 K and 3.715 MPa [6]. Therefore, liquid SiF_4 is purely hypothetical above this temperature. For this reason, a value for $\Delta g^{\text{exchange}}_{NaSi/FO}$ (equation (4.1)) cannot be calculated unless the Gibbs free energy for liquid SiF_4 is estimated. Nonetheless, the Gibbs free energy change for the exchange reaction should be more negative than -129 kJ per charge equivalent at 1473.15 K, calculated with the components in their standard state. This very negative value means that, according to equation (4.2), $(Na\text{-}F)_{pair}$ and $(Si\text{-}O)_{pair}$ FNN pairs are favored over $(Na\text{-}O)_{pair}$ and $(Si\text{-}F)_{pair}$ FNN pairs. In strongly ordered solutions, SNN interactions also have to be taken into account. Silicate melts, including (Na_2O + SiO_2), usually exhibit

strong cation-cation interactions. Fincham and Richardson [7] treated the SNN SRO according to the well-known reaction:

$$O^{2-} + O^{0} = 2O^{-} \tag{4.3}$$

Blander and Pelton [8] successfully modeled these interactions by introducing a modification of the quasichemical theory from Guggenheim [9]. The SNN SRO is, in this case, expressed by the formation reaction of a SNN pair:

$$(Na-[O]-Na)_{\text{pair}} + (Si-[O]-Si)_{\text{pair}} = 2(Na-[O]-Si)_{\text{pair}} \qquad \Delta g_{NaSi/O} \tag{4.4}$$

The extent of the SNN SRO between sodium and silicon, when surrounded by oxygen ions, depends on $\Delta g_{NaSi/O}$. The more negative the Gibbs free energy change is, the stronger is the order between the cations forming the Na-O-Si SNN pair.

There are currently few thermodynamic models reported for oxyfluoride melts [10; 11]. These models are generally restricted both in composition and in temperature because of the difficulty to reproduce the non-ideality and the configuration of the species in these melts. In the present assessment, the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation has been successfully used to reproduce the thermodynamic properties of the strongly ordered sodium-silicon oxyfluoride melt.

4.3 The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation

In order to model both FNN and SNN SRO observed in the ternary reciprocal (Na + Si + F + O) solution, the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) [12] is used. Each quadruplet contains two cations and two anions, and therefore four FNN and two SNN pairs. In a reciprocal system (A + B + X + Y) there are nine quadruplets: four unary quadruplets ($[A_2X_2]_{quad}$, $[B_2X_2]_{quad}$, $[A_2Y_2]_{quad}$ and $[B_2Y_2]_{quad}$), which represent the pure end-members, four binary quadruplets ($[ABX_2]_{quad}$, $[ABY_2]_{quad}$, $[A_2XY]_{quad}$ and $[B_2XY]_{quad}$) and one reciprocal quadruplet ($[ABXY]_{quad}$). The MQMQA requires the attribution of a SNN coordination number to each cation and anion forming a quadruplet. The coordination number of each ion within each quadruplet is defined such as to allow the variation of the coordination with

the composition [12]. The coordination number of an ion within a quadruplet is denoted as follows:

$$Z^{A}_{A_2/XY} \tag{4.5}$$

which corresponds in this example to the coordination of the ion A within the quadruplet $[A_2XY]_{quad}$. Coordination numbers are not meant to represent the real physical coordination of the ions within the melt, but are rather semi-empirical model parameters. Their values should, however, remain close to the real coordination numbers of the ions, and their ratios must be in agreement with the ionic charges, q_i, and ordering compositions. Moreover, the charge-neutrality condition (defined in [12]) must also be respected:

$$q_A / Z^{A}_{AB/XY} + q_B / Z^{B}_{AB/XY} = q_X / Z^{X}_{AB/XY} + q_Y / Z^{Y}_{AB/XY} \tag{4.6}$$

Equation 4.6 also holds when A equals B and/or X equals Y.

Apart from the SNN coordination numbers, the model parameters are the Gibbs free energy of formation of binary and the reciprocal quadruplets [12]:

$$[A_2X_2]_{\text{quad}} + [B_2X_2]_{\text{quad}} = 2[ABX_2]_{\text{quad}} \qquad \Delta g_{AB/X_2} \tag{4.7}$$

$$[A_2X_2]_{\text{quad}} + [A_2Y_2]_{\text{quad}} = 2[A_2XY]_{\text{quad}} \qquad \Delta g_{A_2/XY} \tag{4.8}$$

The Gibbs free energy of formation of binary quadruplets ($\Delta g_{AB/X_2}$, $\Delta g_{A_2/XY}$, etc.) are optimized in order to reproduce the critically evaluated binary experimental data. The expansion of the interaction parameters for the Gibbs free energy of formation of the binary quadruplets has been previously described [12] and requires the use of composition variables, χ_{ij/k_2} , which for the (Na + Si + F + O) system are defined as follows:

$$\chi_{AB/X_2} = \left(X_{AA/X_2} + 0.5X_{AA/XY}\right) \Big/ \left(X_{AA/X_2} + X_{AB/X_2} + X_{BB/X_2} + 0.5\left(X_{AA/XY} + X_{AB/XY} + X_{BB/XY}\right)\right) \tag{4.9}$$

where X_{ij/k_2} corresponds to the mole fraction of the ij/k_2 quadruplet. The "coordination equivalent site fractions", Y_i, is also used in the expansion of the Gibbs free energy of formation of the quadruplets as described in [12].

Reciprocal interactions are modeled using the Gibbs free energy of formation of the reciprocal quadruplet $[ABXY]_{quad}$ from the binary quadruplets according to:

$$1/2\left([ABX_2]_{\text{quad}} + [ABY_2]_{\text{quad}} + [A_2XY]_{\text{quad}} + [B_2XY]_{\text{quad}}\right) = 2\,[ABXY]_{\text{quad}} \qquad \Delta g_{AB/XY} \qquad (4.10)$$

The standard Gibbs free energies per charge equivalent of the unary quadruplets, denoted $g^{\circ}_{i_2/k_2}$, are proportional [12] to the Gibbs free energy of the corresponding pure liquid: Na_2O, SiO_2, NaF and the estimated liquid SiF_4. The standard Gibbs free energies per charge equivalent of the binary (g°_{ij/k_2} or $g^{\circ}_{i_2/kl}$) and reciprocal ($g^{\circ}_{ij/kl}$) quadruplets depend on the standard Gibbs free energies of the unary quadruplets and on the non composition-dependent excess parameters of the Gibbs free energy of formation of the corresponding binary and reciprocal quadruplets as given in [12]. The Gibbs free energy of the liquid solution is then given by the model as follows:

$$G / J = \sum n_{ij/kl} g^{\circ}_{ij/kl} - T\Delta S^{\text{config}} \qquad (4.11)$$

where $n_{ij/kl}$ is the number of mole of the ij/kl quadruplet. The configurational entropy of mixing, ΔS^{config}, corresponds to the distribution of all quadruplets over "quadruplet sites". No exact mathematical expression is known and the configurational entropy has been approximated by Pelton et al. [12].

The MQMQA has been successfully used to assess all ternary reciprocal systems in the (Li + Na + K + Mg + Ca + F + Cl) system [13], which have exchange Gibbs free energies ranging from -22 to -100 kJ per charge equivalent. Chartrand [14] has shown that the approximation of the configurational entropy in the MQMQA becomes less accurate when the exchange Gibbs free energy is very negative. For values below -100 kJ per charge equivalent, the approximation of the configurational entropy artificially stabilizes the two unary quadruplets representing the stable pair of end-members and hence favors a tendency to immiscibility. As previously mentioned, in the ternary reciprocal system (Na + Si + F + O), the exchange Gibbs free energy at 1473 K is estimated to be more negative than -129 kJ per charge equivalent and, might be at the limit of the MQMQA capabilities as described in [12]. However, improvements to the MQMQA have been recently proposed [15], to permit the modeling of reciprocal systems with very negative $\Delta g^{\text{exchange}}_{AB/XY}$, and are presented in Appendix. These modifications are successfully used in this work to assess the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system, which exhibits very strong FNN and SNN SRO.

4.4 Thermodynamic modeling of the reciprocal system

The structure of (Na_2O + SiO_2 + NaF) melts has been studied experimentally by several authors [16-22]. Most of them agree that a small addition of fluorides in silicate-rich melt has little or no effect on the silicate network structure and that F^- prefers to bond with Na^+ rather than Si^{4+}. Therefore, it is unlikely to find $[Si_2F_2]_{quad}$ or $[NaSiF_2]_{quad}$ in oxyfluoride melts at low fluoride concentration.

Using the results of their cryoscopic study in the NaF-rich region of the (NaF + SiF_4 + Na_2O + SiO_2) system, Suito and Gaskell [11] proposed different polymerized silicate and fluorosilicate anionic species within a Temkin model, in order to reproduce their NaF activity data (derived from liquidus data). According to Suito and Gaskell, polymerized silicate anions are the only species present in basic melts while in acidic melts, fluorinated polymerized silicate anions are also present. The same authors also noted a tendency for the fluorine anions to interact preferentially with sodium cations.

Our thermodynamic modeling approach takes into consideration these structural experimental evidences while reproducing the critically evaluated thermodynamic and phase equilibrium experimental data. Similarly to Pelton and Blander [8], silicon is treated as a cation, Si^{4+}, and its tendency to polymerize, i.e. to form a network of oxygen surrounded silicon tetrahedra, is reproduced by the $(Si\text{-}[O]\text{-}Si)_{pair}$ SNN pair. This SNN pair corresponds to the quadruplet $[Si_2O_2]_{quad}$, which represents the end-member SiO_2. SNN coordination numbers for Si^{4+} and O^{2-} in $[Si_2O_2]_{quad}$ are required in the MQMQA and have been chosen as follows: $Z^{Si}_{Si_2/O_2} = 6$, $Z^{O}_{Si_2/O_2} = 3$. The 2:1 ratio of these coordination numbers of the ions constituting $[Si_2O_2]_{quad}$ reflects the stoichiometry of the SiO_2 component. The same approach has been used for the other unary quadruplet. The SNN coordination numbers of the ions composing $[Na_2O_2]_{quad}$, representing Na_2O, have been defined as follows: $Z^{Na}_{Na_2/O_2} = 3$, $Z^{O}_{Na_2/O_2} = 6$.

In the (Na_2O + SiO_2) binary system, strong SRO between Na^+ and Si^{4+} occurs due to the fact that Na_2O is a network modifier which breaks a bridging oxygen bond between two silicon atoms to form two $(Na\text{-}[O]\text{-}Si)_{pair}$ SNN pairs. This is supported by the proportion of non-bridging oxygen measured by spectrometric techniques [23; 24] which is higher than predicted if ideal mixing

would takes place. The maximum of SRO is generally assumed to be located at the Na_4SiO_4 composition where the melt is mainly composed of silicon tetrahedra, SiO_4^{4-}, surrounded by sodium cations [23]. Therefore, the coordination numbers are chosen to set the composition of ordering at 0.330 mole fraction SiO_2 in the (Na_2O + SiO_2) system: $Z^{Na}_{NaSi/O_2} = 3$, $Z^{Si}_{NaSi/O_2} = 12$ and $Z^{O}_{NaSi/O_2} = 6$.

In the fluoride system, the coordination numbers for the unary quadruplets have been set in the following way: the SNN coordination numbers for the $[Na_2F_2]_{quad}$ are taken from a previous work of Chartrand and Pelton [13]: $Z^{Na}_{Na_2/F_2} = 6$, $Z^{F}_{Na_2/F_2} = 6$, while the coordination numbers for the $[Si_2F_2]_{quad}$ have been set to $Z^{Si}_{Si_2/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{Si_2/F_2} = 1.5$. Using a similar approach than for the oxide binary system, the composition of maximum SRO has been set in the (NaF + SiF_4) binary system at the Na_2SiF_6 composition, which corresponds to a melt structure where Si^{4+} is 6-coordinated with F^- as FNN (SiF_6^{2-}) and surrounded by sodium cation as SNN. The corresponding composition in the (NaF + SiF_4) system is 0.330 mole fraction SiF_4. The coordination numbers are the following: $Z^{Na}_{NaSi/F_2} = 3$, $Z^{Si}_{NaSi/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{NaSi/F_2} = 2$.

There is no available information on the two binary oxyfluoride systems which would allow us to set a composition of maximum ordering. Consequently, the default values calculated from the SNN coordination numbers of the unary quadruplets [12] are used: $Z^{F}_{Na_2/FO} = 6$, $Z^{O}_{Na_2/FO} = 6$, $Z^{Na}_{Na_2/FO} = 4$, $Z^{F}_{Si_2/FO} = 1.5$ $Z^{O}_{Si_2/FO} = 3$ and $Z^{Si}_{Si_2/FO} = 6$.

Finally, the coordination numbers of the different ions constituting the reciprocal quadruplet $[NaSiFO]_{quad}$ have been chosen to best reproduce the available experimental data in the reciprocal systems while considering the different oxyfluoride polyions proposed by Suito and Gaskell [11]. The chosen coordination numbers are: $Z^{Na}_{NaSi/FO} = 2$, $Z^{Si}_{NaSi/FO} = 7.9204$, $Z^{F}_{NaSi/FO} = 12.4375$ and $Z^{O}_{NaSi/FO} = 2.1630$. The resulting composition of the reciprocal quadruplet is located between the less polymerized silicate ion (SiO_4^{4-}) and the fluorosilicate polymerized ion containing the most fluoride ($SiO_2F_2^{2-}$) such as proposed by Suito and Gaskell [11].

The recent modifications of the MQMQA [15] (Appendix) require the ratio of FNN to SNN, $\zeta_{i/j}$, to be defined for each unary quadruplet, and is calculated as follows:

$$\zeta_{A/X} = 2Z^{A}_{A_2/X_2} Z^{X}_{A_2/X_2} \Big/ \left(Z^{A}_{A_2/X_2} + Z^{X}_{A_2/X_2} \right) \tag{4.12}$$

Values of $\zeta_{i/j}$ for the $[Na_2O_2]_{quad}$, $[Si_2O_2]_{quad}$, $[Na_2F_2]_{quad}$ and $[Si_2F_2]_{quad}$ quadruplets are respectively 4, 4, 6 and 2.4.

All calculations are done with the FactSage™ thermochemical software [25; 26]. The Gibbs energies of the gaseous species present in the system have been taken from the Fact53 database of the FactSage™ thermochemical software. The critical review of the experimental data and the optimization of the model parameters for the different subsystems of the (Na + Si + F + O) system are described in the following sections.

4.5 The (Na_2O + SiO_2) system

The (Na_2O + SiO_2) binary system is of great interest to different scientific and technological fields such as glass-making, combustion processes involving alkali-containing slags, refractory materials, geology, etc. and therefore has been relatively well characterized experimentally. However, almost all the studies have been conducted in the silica-rich region, partly due to experimental difficulties related to the high sodium partial pressure at high alkali oxide contents and the difficulties in obtaining high purity Na_2O.

4.5.1 Thermodynamic data for the pure and intermediate compounds

Sodium oxide has three solid allotropic forms [27]: γ-Na_2O ($cF12$, $Fm\bar{3}m$, 298.15 K to 1023 K [28]), β-Na_2O (no crystallographic data, 1023 K to 1243 K) and α-Na_2O (no crystallographic data, 1243 K to 1405 K), while SiO_2 has four different stable forms at atmospheric pressure [29]: low-quartz ($hP9$, $P3_121$ and $P3_221$, 298.15 K to 848 K [29]), high-quartz ($hP9$, $P6_222$ and $P6_422$, 848 K to 1140 K [29]), high-tridymite ($hP12$, $P6_3/mmc$, 1140 K to 1738.5 K [29]) and high-cristobalite ($cF24$, $Fd\bar{3}m$, 1738.5 K to 1996 K [29]). The Gibbs free energy functions for the different allotropic forms of Na_2O and SiO_2 are taken from Wu et al. [30]. The standard enthalpy of formation, the absolute or third law entropy at 298.15 K, ΔH°_{fus}, ΔS°_{fus} and the heat capacity functions correspond to, or are in agreement with, the recommended values from the NIST-JANAF thermochemical tables [31], Barin [32] or Berman et al. [33; 34].

The details of the optimization and the thermodynamic functions are given by Wu et al. [30], and the values are summarized in Table 4-1.

Table 4-1 : Thermodynamic properties of pure phases relative to the elements at 298.15 K.

Phase	***T* range[a] /K**	$\Delta H^{\circ}_{298.15K}$ [b] **/(J.mol^{-1})**	$S^{\circ}_{298.15K}$ [c] **/(J.mol^{-1}.K^{-1})**	**C_p/(J.mol^{-1}.K^{-1})**	**Ref.**
$Na_2O_{(\gamma)}$	298.15 – 1405	-417982.0	75.0610	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^{2}$	[30]
	1405 – 1500			104.60000	
$Na_2O_{(\beta)}$	298.15 – 1405	-416224.7	76.7788	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^{2}$	[30]
	1405 – 1500			104.60000	
$Na_2O_{(\alpha)}$	298.15 – 1405	-404300.3	86.3720	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^{2}$	[30]
	1405 – 1500			104.60000	
$Na_2O_{(l)}$	298.15 – 1405	-356602.7	120.3205	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^{2}$	[30]
	1405 – 1500			104.60000	
$SiO_{2\ (low\text{-}quartz)}$	298.15 – 373	-910699.9	41.4600	$80.01199 - 240.27560(T/K)^{-0.5} – 35.46684\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 4.91568369\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	[30]
	373 – 848			$80.01199 + 8.44002\cdot10^{-3}(T/K) – 35.46684\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 4.52127\cdot10^{-5}(T/K)^{2} + 6.05504\cdot10^{-8}(T/K)^{3} - 240.27600(T/K)^{-0.5} + 4.91568369\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	
	848 – 850			0.04184	
$SiO_{2\ (high\text{-}quartz)}$	298.15 – 1995.99	-908626.8	44.2068	$80.01199 - 240.27560(T/K)^{-0.5} – 35.46684\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 4.91568369\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	[30]
	1995.99 – 3000			85.77200	
$SiO_{2\ (high\text{-}tridymite)}$	298.15 – 1991.28	-907045.1	45.5237	$75.37267 – 59.58095\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 9.58246123\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	[30]
	1991.28 – 3000			85.77200	
$SiO_{2\ (high\text{-}cristobalite)}$	298.15 – 1995.99	-906377.2	46.0288	$83.51360 – 24.55360\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 374.69300(T/K)^{-0.5} + 2.80072194\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	[30]
	1995.99 – 3000			85.77200	
$SiO_{2\ (l)}$	298.15 – 1995.99	-896795.9	50.8291	$83.51360 – 24.55360\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 374.69300(T/K)^{-0.5} + 2.80072194\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	[30]
	1995.99 – 3000			85.77200	
$NaF_{(s)}$	298.15 – 2500	-575384.0	51.2120	$46.58884 + 0.01170(T/K) – 2.12966\cdot10^{5}(T/K)^{-2}$	[116]
$NaF_{(l)}$	298.15 – 2500	-556963.4	52.9864	70.56734	[116]
$SiF_{4\ (l)}$	298.15 – 2500	-1639458.6	135.4117	128.68938	This work
$Na_{10}SiO_{7\ (s)}$	298.15 – 1358	-3164535.0	615.7000	$578.52100 - 502.59000(T/K)^{-0.5} - 280.48810\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 45.31947000\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$Na_4SiO_{4\ (\beta)}$	298.15 – 1358	-2111538.4	195.8112	$162.59024 + 74.22416\cdot10^{-3}(T/K)$	C_p & S [30] H this work
	1358 – 1450			259.40800	
$Na_4SiO_{4\ (\alpha)}$	298.15 – 1358	-2111038.4	196.2167	$162.59024 + 7.42242\cdot10^{-2}(T/K)$	C_p [30] H & S this work
	1358 – 1450			259.40800	
$Na_6Si_2O_{7\ (s)}$	298.15 – 1397	-3614769.2	352.7500	$461.00601 - 1005.18002(T/K)^{-0.5} - 203.69270\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 32.28358041\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	C_p [30] H & S this work

[a] C_p is assumed to be constant above the maximum given temperature.
[b] Enthalpy relative to the elements in their standard state at 298.15 K.
[c] Absolute entropy (Third Law).

$Na_2SiO_{3\,(s)}$	298.15 – 1363	-1558350.0	115.1470	234.77000 - 2218.90001 $(T/K)^{-0.5}$ + 1.35300000·$10^8(T/K)^{-3}$	C_p [30] H & S this work
	1363 – 1450			177.31792	
$Na_2Si_2O_{5\,(\alpha)}$	298.15 – 1148	-2470070.0	164.5500	250.69000 – 156.51000·$10^5(T/K)^{-2}$ + 22.17000012·$10^8(T/K)^{-3}$	C_p & S [30] H this work
	1148 – 1250			261.20712	
$Na_2Si_2O_{5\,(\beta)}$	298.15 – 980	-2469652.0	164.9895	250.69000 – 156.51000·$10^5(T/K)^{-2}$ + 22.17000012·$10^8(T/K)^{-3}$	C_p [30] H & S this work
	980 – 1148			292.88000	
	1148 – 1250			261.20712	
$Na_2Si_2O_{5\,(\gamma)}$	298.15 – 980	-2469024.0	165.6304	250.69000 – 156.51000·$10^5(T/K)^{-2}$ + 22.17000012·$10^8(T/K)^{-3}$	C_p [30] H & S this work
	980 – 1148			292.88000	
	1148 – 1250			261.20712	
$Na_6Si_8O_{19\,(s)}$	298.15 – 980	-9207406.1	602.7070	912.09398 – 540.46368·$10^5(T/K)^{-2}$ - 480.55200$(T/K)^{-0.5}$ + 76.34136776·$10^8(T/K)^{-3}$	This work
	980 – 1150			1038.66398 – 70.93368·$10^5(T/K)^{-2}$ - 480.55200$(T/K)^{-0.5}$ + 9.83136739·$10^8(T/K)^{-3}$	
$Na_2SiF_{6\,(\alpha)}$	298.15 – 833	-2921657.7	207.0660	182.70000 + 0.07217(T/K) – 15.27000·$10^5(T/K)^{-2}$	This work
$Na_2SiF_{6\,(\beta)}$	298.15 – 1500	-2873541.7	264.8179	182.70000 + 0.07217(T/K) – 15.27000·$10^5(T/K)^{-2}$	This work

In addition, six stable intermediate compounds have been reported in the literature: $Na_{10}SiO_7$ (no crystallographic data), Na_4SiO_4 (sodium orthosilicate) with two allotropic forms, the low-temperature phase β (*aP*18, $P\bar{1}$ [35]) and the high-temperature phase α (no crystallographic data), $Na_6Si_2O_7$ (sodium pyrosilicate, *mC*288, *C*2/*m* [36]), Na_2SiO_3 (sodium metasilicate, *oC*24, $Cmc2_1$ [37]), $Na_6Si_8O_{19}$ (*mP*132, $P2_1/c$ [38]) and, in the case of $Na_2Si_2O_5$ (sodium disilicate), six different crystalline polymorphous phases can be crystallized at atmospheric pressure from sodium disilicate glass according to Williamson and Glasser [39]. However, only two of these crystalline phases are thermodynamically stable. The high-temperature phase has two subphases. Different nomenclatures have been used to designate the phases, but there are some conflicts with the names used, as shown by Williamson and Glasser. In agreement with the data proposed in the NIST-JANAF thermochemical tables, three allotropic forms for $Na_2Si_2O_5$ have been considered in the present assessment which will be designated similarly to the previous work of Wu et al. [30]: the low-temperature phase α (*mP*36, $P2_1/a$ [40]), the intermediate phase β (monoclinic distortion of the high-temperature phase [39]) and the high-temperature phase γ (*oP*36, *Pbcn* [41]). The heat capacity functions (Table 4-1) for the intermediate compounds used in the present assessment, except for $Na_{10}SiO_7$, are from Wu et al [30]. To be consistent with the previous work of Wu et al., the method proposed by Berman and Brown [33] has been used to estimate the heat capacity function of the recently reported $Na_{10}SiO_7$ compound [42] (Table 4-1). The standard enthalpies of formation as well as the

absolute entropies at 298.15 K for the intermediate compounds have been optimized, based on reported values from thermodynamic compilations [31; 32], and in order to reproduce the partial Gibbs free energy of Na_2O obtained by Zaitsev et al. [43; 44]. Their data were obtained in the solid-solid two-phase regions using Knudsen effusion mass spectrometry (Figure 4-4). Optimized values for $Na_2Si_2O_5$ and Na_2SiO_3 (Table 4-1) lie within the error limits of the recommended values from the NIST-JANAF thermochemical tables [31]. The entropy at 298.15 K, 195.81 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, derived by Kelley [45] from heat capacity measurements at low temperature has been adopted for Na_4SiO_4. The standard enthalpy of formation for Na_4SiO_4 adopted by Wu et al. [30] (based on the recommended value of Barin [32]) does not permit to reproduce the recent experimental data of Zaitsev et al. [43; 44]. A standard enthalpy of formation at 298.15 K, equivalent to the estimation of Spencer [46] used by Barin [32], was proposed by McCready [47], based on the enthalpy change of the reaction between sodium peroxide and silicon reported in the literature [48]:

$$2Na_2O_{2(s)} + Si_{(s)} = Na_4SiO_{4(s)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298.15K} / \left(kJ \cdot mol^{-1}\right) = -1085.12 \tag{4.13}$$

However, the auxiliary data for Na_2O_2 used by McCready is 14.48 kJ less negative than the recommended value from the NIST-JANAF thermochemical tables. Consequently, a standard enthalpy of formation of -2111.54 $kJ \cdot mol^{-1}$ for Na_4SiO_4, derived from the reported formation reaction by McCready [47] and the NIST-JANAF enthalpy of formation for Na_2O_2, has been adopted for the present assessment. No calorimetric data are available for the thermodynamic properties of $Na_6Si_2O_7$ and $Na_6Si_8O_{19}$ and therefore these values have been optimized to reproduce the experimental data of Zaitsev et al. [43; 44] as well as the melting and decomposition temperatures reported in the phase diagram studies by D'Ans and Loeffler [49] for $Na_6Si_2O_7$, and Williamson and Glasser [39; 50] and Schairer and Yoder [51] for $Na_6Si_8O_{19}$. $\Delta H^{\circ}_{298.15K}$ and $S^{\circ}_{298.15K}$ for $Na_{10}SiO_7$ were estimated to reproduce the phase diagram data of Ryś [42]. Further experiments would be needed to confirm the thermodynamic properties of this compound. All optimized values for the thermodynamic properties of the intermediate compounds are summarized in Table 4-1.

4.5.2 Phase equilibrium and phase diagram data

The present thermodynamic assessment of the (Na_2O + SiO_2) system is based in part on the following phase diagram studies. Morey and Bowen [52] have performed the first phase diagram study of this system in the (Na_2SiO_3 + SiO_2) region by means of the quenching method. Liquidus data for Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ and SiO_2 have been obtained. The melting temperature of $Na_2Si_2O_5$ is reported to be 1147 K, and the melting temperature of Na_2SiO_3 is estimated to be 1361 K. The $Na_2Si_2O_5$-SiO_2 eutectic temperature has been measured at 1066 ±1 K, and the composition estimated at 0.735 mole fraction SiO_2 (the existence of compounds between SiO_2 and $Na_2Si_2O_5$ has later been reported by Budnikov and Matveev [53]). The Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ eutectic has been estimated by Morey and Bowen [52] at 0.625 mole fraction SiO_2 and 1113 K. Kracek [54; 56], employing a similar quenching technique, also reported the $Na_2Si_2O_5$-SiO_2 eutectic at 1066 K and 0.745 mole fraction SiO_2, and the Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ eutectic at 1119 K and 0.628 mole fraction SiO_2. The melting temperatures of Na_2SiO_3 and $Na_2Si_2O_5$ have been measured respectively at 1362 K and 1147 ±0.5 K by Kracek. The intermediate compound between SiO_2 and $Na_2Si_2O_5$ was first reported by Budnikov and Matveev [53] as $Na_2Si_3O_7$, but further experiments by Williamson and Glasser [39; 50], using differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD), established its formula to be $Na_6Si_8O_{19}$ and its stability range between 973 and 1081 K. The lower temperature of stability, 973 K, is the same as the one derived from mass spectrometry data by Zaitsev et al. [43; 44]. Williamson and Glasser proposed an incongruent melting for $Na_6Si_8O_{19}$ to liquid and high-quartz at 1081 K, and a $Na_2Si_2O_5$-$Na_6Si_8O_{19}$ eutectic at 1072 ±3 K and between 0.720 and 0.730 mole fraction SiO_2. However, Schairer and Yoder [51], using the quenching method, confirmed the incongruent melting of $Na_6Si_8O_{19}$, but at 1071 ±2 K and decomposing to $Na_2Si_2O_5$ and not to high-quartz as suggested by Williamson and Glasser. The $Na_6Si_8O_{19}$-SiO_2 eutectic has been reported at 1061 ±2 K by Schairer and Yoder, but no exact eutectic composition is mentioned. Nonetheless, one can estimate from their experimental data that the eutectic composition lies between 0.745 and 0.750 mole fraction SiO_2.

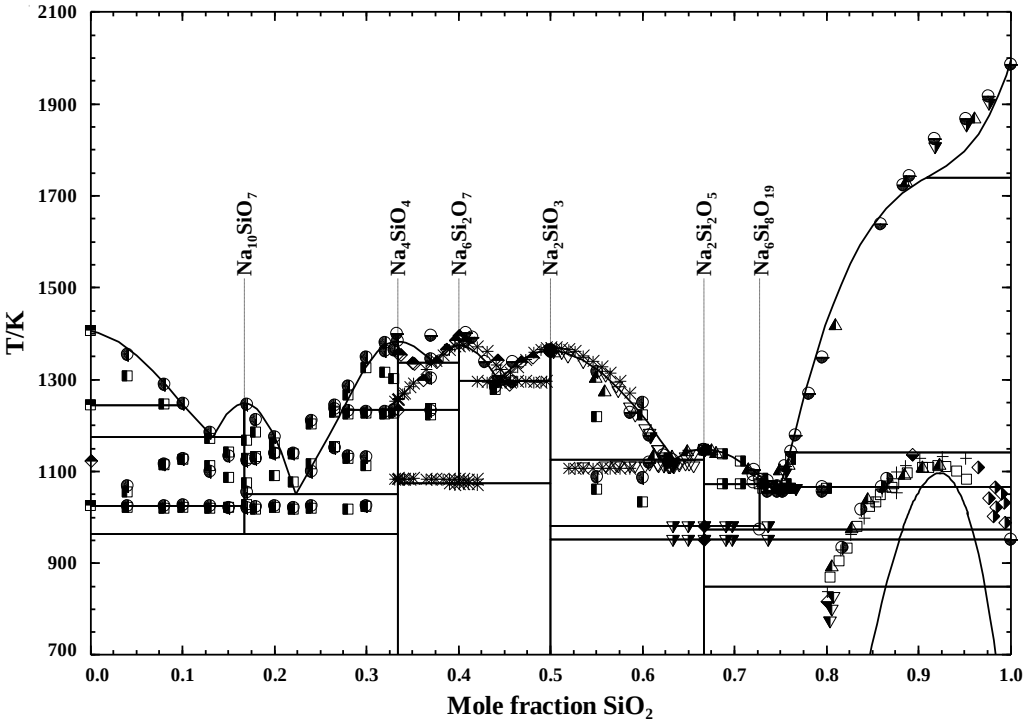


Figure 4-1 : Calculated (Na_2O + SiO_2) phase diagram. Experimental data: ◭ [52], ◒ [55], ◆ [49], ▼ [56], ◆ [58], ○ [50], ▬ [27], ▽ [57],. ◨ [51], ✳ [59], ◐ heating [42], ◧ cooling [42]. Metastable miscibility gap: ◆ [65], + [61], ◭ [62], ◆ [67], ▼ [63], ◑ [64], □ [66].

In his study of the reciprocal subsystem (NaF + Na_2O + SiO_2), Willgallis [57] also reported some liquidus data, obtained by DTA, in the (Na_2SiO_3 + $Na_2Si_2O_5$) region. His experimental results are in excellent agreement with the liquidus data of Kracek. Willgallis [58] reported the melting temperature of $Na_2Si_2O_5$ to be 1147 ±2 K, and 1363 ±3 K for Na_2SiO_3. Willgallis also reported the Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ eutectic at 0.6332 mole fraction SiO_2 and 1110 ±2 K, in good agreement with the data of Morey and Bowen. In the present assessment, the description of the (Na_2SiO_3 + SiO_2) part of the diagram of Morey and Bowen [52] and Schairer and Yoder [51], along with the liquidus data of Kracek [54-56] have been favored (Figure 4-1).

Fewer experiments have been performed in the Na_2O-rich part of the binary (Na_2O + SiO_2) system. Kracek [55] reported an incongruent melting for Na_4SiO_4 to liquid and sodium oxide at 1391 K, and located a eutectic between Na_4SiO_4 and Na_2SiO_3 at 1295 K and 0.438 mole fraction SiO_2. The reported peritectic at 1391 K seems very unlikely since the melting temperature of pure sodium oxide has been carefully measured at 1405 K by Bouaziz [27]. Furthermore, D'Ans and Loeffler [49] provided experimental evidence of the existence of an

intermediate compound $Na_6Si_2O_7$ between Na_4SiO_4 and Na_2SiO_3, using a cooling curve method. These results are in contradiction with the previously reported Na_4SiO_4-Na_2SiO_3 eutectic by Kracek. D'Ans and Loeffler reported the melting temperature of Na_2SiO_3 at 1361 K, the eutectic between Na_2SiO_3 and $Na_6Si_2O_7$ at 1288 K and 0.455 mole fraction SiO_2, and the melting temperature of $Na_6Si_2O_7$ at 1395 K. The $Na_6Si_2O_7$-Na_4SiO_4 eutectic could not be measured by D'Ans and Loeffler due to a strong thermal effect related to an allotropic transformation of Na_4SiO_4 at 1233 K. Therefore, D'Ans and Loeffler estimated graphically the $Na_6Si_2O_7$-Na_4SiO_4 eutectic at approximately 1273 K and 0.365 mole fraction SiO_2. Finally, D'Ans and Loeffler [49] measured the melting temperature of Na_4SiO_4 at 1356 K. Kautz et al. [36] studied the stability of Na_4SiO_4 and $Na_6Si_2O_7$ by means of a high-temperature Guinier camera. Na_4SiO_4 was found to be unstable above 1233 K and the previously reported transition [49] should thus be regarded as a peritectic decomposition according to Kautz et al. The formation temperature of $Na_6Si_2O_7$ was measured at 893 K. However, the melting temperature could not be determined by Kautz et al. due to the evaporation of Na_2O. To prevent this evaporation, the authors used Vaseline® to protect the samples, which certainly explains the contamination by CO_2 and the formation of carbonate reported by Kautz et al. [36]. The temperatures reported by Kautz et al. have not been considered in the present assessment, but their results permit to explain why Kracek reported a peritectic decomposition of Na_4SiO_4. If sufficient evaporation occurred during the experiments, the composition of Kracek's samples in the Na_4SiO_4 region must have shifted to the $Na_6Si_2O_7$ region. The reported Na_4SiO_4 liquidus data would then correspond to the $Na_6Si_2O_7$ liquidus. This hypothesis is supported by the relative good agreement with D'Ans and Loeffler [49] liquidus data for $Na_6Si_2O_7$. The peritectic decomposition temperature measured by Kautz et al. [36], 1391 K, corresponds, within the experimental error limits, to the melting temperature of 1395 K proposed by D'Ans and Loeffler for $Na_6Si_2O_7$.

More recently, Meshalkin and Kaplun [59] used a thermal analysis and oscillation method of phase analysis (dynamic method to obtained liquidus temperature based on the viscosity change due to crystallization) to obtain liquidus data and invariant reactions temperatures around Na_2SiO_3 and $Na_6Si_2O_7$ compositions. The liquidus data obtained by Meshalkin and Kaplun [59] are based on an indirect method which has, according to the authors, an uncertainty of 10 K. The tendency to glass formation in this system and the high viscosity of these melts must certainly make the experiments relatively difficult. As a consequence, the

liquidus data of Meshalkin and Kaplun have been given less weight in the present assessment, even though their experimental data are in good agreement with other reported data in the ($Na_6Si_2O_7$ + Na_2SiO_3) region. The Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ eutectic temperature, 1107 K, and the melting temperature of Na_2SiO_3, 1366 K, are in good agreement with the previously cited authors [51; 55-57; 60]. The melting temperature of $Na_6Si_2O_7$ is reported by Meshalkin and Kaplun at 1380 K and a composition slightly richer in SiO_2 than $Na_6Si_2O_7$ due to a limited solubility of SiO_2 in $Na_6Si_2O_7$, according to these authors. At the $Na_6Si_2O_7$ composition, the measured liquidus temperature is 1373 K. The reported melting temperature of Meshalkin and Kaplun is 15 K lower than the value reported by D'Ans and Loeffler, which exceeds the experimental error limits of this method. However, the $Na_6Si_2O_7$-Na_2SiO_3 eutectic, measured by Meshalkin and Kaplun at 1295 K and 0.451 mole fraction SiO_2, corresponds, within the experimental error limits, to the values reported by Kracek (as the Na_4SiO_4-Na_2SiO_3 eutectic) and by D'Ans and Loeffler. Meshalkin and Kaplun [59] also reported two thermal effects at the $Na_6Si_2O_7$ composition: a weak one at 1073 K, related to the eutectoid formation of $Na_6Si_2O_7$, and a strong one at 1083 K, supposed to correspond to the peritectic decomposition of Na_4SiO_4 to liquid and $Na_6Si_2O_7$. However, the conclusions of Meshalkin and Kaplun are in contradiction with their data since a thermal arrest was recorded at 1083 K and a composition richer in SiO_2 than the $Na_6Si_2O_7$ composition. Moreover, the peritectic decomposition of Na_4SiO_4 at 1083 K is not supported by any other studies, and appears very unlikely. Based on their Knudsen effusion mass spectrometry measurements, Zaitsev et al. [43; 44] obtained a temperature of decomposition of 1068 K for $Na_6Si_2O_7$ (Figure 4-4). In addition, Na_4SiO_4 was stable in their experiments conducted in the (Na_4SiO_4 + $Na_6Si_2O_7$) two-phase region up to 1273 K. Therefore, in the present assessment, a congruent melting for Na_4SiO_4 and a formation temperature of 1073 K for $Na_6Si_2O_7$ have been adopted.

The only phase diagram data available in the Na_2O-rich part of the system come from the work of Ryś [42]. Simultaneous thermal analysis (combined DTA and TG analysis) have been performed with samples mainly located between 0.040 and 0.330 mole fraction SiO_2 but extending up to 0.600 mole fraction SiO_2. In order to prevent reaction with air and moisture, the samples were enclosed in platinum capsules under vacuum. The results from the experimental study of Ryś [42] confirmed some previous observations: the γ to β transformation of Na_2O at approximately 1023 K and the allotropic transformation of Na_4SiO_4 at 1233 K. Ryś reported the

melting temperature of Na_4SiO_4 at 1383 K and Na_2SiO_3 at 1364 K, as well as the eutectic temperatures between Na_4SiO_4-$Na_6Si_2O_7$, $Na_6Si_2O_7$-Na_2SiO_3 and Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ at 1302 K, 1282 K and 1083 K respectively. These results generally agree, within the experimental error limits, with previous studies. However, some discrepancies are noted in the Na_4SiO_4 region, where the melting temperature of this compound and the eutectic formed with $Na_6Si_2O_7$ have been measured almost 30 K higher than the experimental data reported by D'Ans and Loeffler [49]. A new intermediate compound was observed by Ryś [42] and is, according to the author, most likely to have the stoichiometry $Na_{10}SiO_7$ and a range of stability between 1073 K and 1245 K. Two eutectics have been located: the first one between Na_2O and $Na_{10}SiO_7$ at approximately 1123 K and between 0.130 and 0.150 mole fraction SiO_2, the second between $Na_{10}SiO_7$ and Na_4SiO_4 at approximately 1139 K and between 0.200 and 0.220 mole fraction SiO_2. These experimental data are the only available for the Na_2O-rich part of the binary system and have been adopted in the present assessment for the (Na_2O + Na_4SiO_4) composition range. However, the results reported by Ryś [42] have to be taken with a certain caution for different reasons. The author herself reported problems with the high reactivity of Na_2O with the platinum capsule in the presence of moisture. In the XRD experiments, NaOH-related peaks were observed as well as peaks related to sodium-platinum oxide compounds. Therefore the DTA results might present some thermal arrests unrelated to the (Na_2O + SiO_2) system. Moreover, strong supercooling has been observed by Ryś [42] during these experiments, making an accurate determination of liquidus temperatures difficult. Further experiments to refine liquidus temperatures and complementary thermodynamic measurements for the newly reported $Na_{10}SiO_7$ compound are required to refine the assessment of the (Na_2O + SiO_2) binary system in the Na_2O-rich part. The calculated phase diagram is given in Figure 4-1 with the cited experimental data.

In the (Na_2O + SiO_2) system, additional reported phase equilibrium data are related to the metastable miscibility gap observed at high SiO_2 content, which can be determined experimentally due to the possibility to obtain glass samples. The miscibility gap boundaries are usually observed experimentally from the changes in the optical properties of the glass, due to the presence of a second phase. The clearing temperature or the maximum temperature of opalescence can, for example, be measured with an optical method. The data of Andreev and Aver'yanov [61], Hammel [62], Tomozawa and Obara [63], Topping and Murthy [64], Moriya et al. [65] and Haller et al. [66] describe the Na_2O-rich side of the miscibility region, and the data

of Porai-Koshits and Aver'yanov [67] describe the SiO_2-rich part. Overall, the reported data, presented in Figure 4-1, are in good agreement. Based on the experimental data, the consolute point can be estimated at approximately 0.920 mole fraction SiO_2 and between 1113 and 1133 K.

Table 4-2 : Experimental and calculated melting and invariant points in the (Na + Si + F + O) reciprocal system.

	***T*/K**		**Composition/mole fraction** [a, b, c]	
	calculated	**experimental**	**calculated**	**experimental**
Na_2O melting temperature	1405.0	1405.2 [27]		
SiO_2 melting temperature	1996.0	1996.0 [31]		
Na_2O – $Na_{10}SiO_7$ eutectic	1173.2	1123.2 [42]	0.1325 [a]	≈ 0.14 [a] [42]
$Na_{10}SiO_7$ melting temperature	1245.2	1245.2 [42]		
$Na_{10}SiO_7$ – Na_4SiO_4 eutectic	1049.0	1139.2 [42]	0.2226 [a]	≈ 0.21 [a] [42]
Na_4SiO_4 melting temperature	1381.7	1391 [55],1356 [49], 1383 [42]		
Na_4SiO_4 – $Na_6Si_2O_7$ eutectic	1335.0	1273* [49], 1302 [42]	0.3732 [a]	0.365 [a] [49]
$Na_6Si_2O_7$ melting temperature	1373.3	1395 [49], 1380 [59]		
$Na_6Si_2O_7$ – Na_2SiO_3 eutectic	1297.0	1288 [49], 1295 [59], 1282 [42]	0.4431 [a]	0.455 [a] [49], 0.451 [a] [59]
Na_2SiO_3 melting temperature	1362.2	1361 [52], 1362 [55], 1363 [57], 1361 [49], 1366 [59], 1364 [42]		
Na_2SiO_3 – $Na_2Si_2O_5$ eutectic	1124.8	1113 [52], 1119 [55], 1110 [57], 1107 [59], 1083 [42]	0.6343 [a]	0.625 [a] [52], 0.628 [a] [55], 0.6332 [a] [57]
$Na_2Si_2O_5$ melting temperature	1147.1	1147 [52; 55; 57]		
$Na_6Si_8O_{19}$ peritectic	1070.8	1081 [50], 1071 [51]		
$Na_6Si_8O_{19}$-SiO_2 eutectic	1065.8	1066 [52], 1066 [55], 1072 [50], 1061 [51]	0.7491 [a]	0.735 [a] [52], 0.745 [a] [55], 0.725 [a] [50], 0.7455 [a] [51]
NaF melting temperature	1269.0	1269.0 [31]		
SiF_4 boiling temperature	178.0	178.0 [121]		
NaF – Na_2SiF_6 eutectic	968.1	968.2 [115]	0.2450 [a]	0.2441 [a] [115]
Na_2SiF_6 melting temperature	1189.2	1203.2 ±10 [115]		
NaF – Na_2SiO_3 eutectic	1189.3	1189.2 ±3 [57]	0.4504 [b]	0.4453 [b] [57]
NaF – $Na_2Si_2O_5$ eutectic	1072.9	1071.2 ±3 [57]	0.7075 [b]	0.6930 [b] [57]
NaF-Na_2SiO_3-$Na_2Si_2O_5$ eutectic	1052.6	1047.0 ±3 [57], 1043.2 [130]	0.1202, 0.3297, 0.5501 [c]	0.127, 0.32, 0.553 [c] [57] 0.125, 0.3, 0.575 [c] [130]
NaF- $Na_2Si_2O_5$-SiO_2 eutectic	1027.8	1048.2 [130]	0.0685, 0.1987, 0.5801 [c]	0.125, 0.215, 0.66 [c] [130]

* estimated by the author in the given reference, [a] in mole fraction SiO_2 or SiF_4 depending on the considered binary system, [b] in mole fraction of the sodium silicate relative to the considered NaF-sodium silicate section, [c] respectively in mole fraction NaF, Na_2O and SiO_2.

4.5.3 Calorimetric data

Among the different experimental data used to obtain a consistent thermodynamic assessment, the enthalpy of mixing of the liquid phase, derived from enthalpies of solution or drop-mixing calorimetry, were important in optimizing the Gibbs free energy function of the liquid solution. However, no study has been conducted over the entire range of composition and experiments up to pure Na_2O are not available. Therefore, all experimental data are relative, and a reference for pure liquid Na_2O or a value for the enthalpy of mixing at a particular composition has to be chosen.

Hummel and Schwiete [68] used solution calorimetry at 299.65 K with a 39.5% HF acid solution to measure the enthalpy of solution of glass samples with a composition between 0.500 mole fraction SiO_2 and pure SiO_2, and quenched from temperatures 100 to 200 K above the liquidus temperature. The influence of the thermal history of the glass samples on the measured enthalpies of solution has been measured for $Na_2Si_2O_5$. The authors concluded that the enthalpy of solution at 298.15 K varies less than 1 $kJ \cdot mol^{-1}$ if the cooling speed is not too high. However, the difference between slowly- and quickly-cooled samples is around 8 $kJ \cdot mol^{-1}$. The influence of quenching on the measured enthalpy of solution might be one of the reasons for the scattering observed between the experimental data reported in the literature (Figure 4-2). In addition, Hummel and Schwiete [69] conducted solution calorimetry experiments for crystalline SiO_2, $Na_2Si_2O_5$ and Na_2SiO_3. The reported enthalpies of solution for the sodium silicate crystalline phases can be used to calculate a lower limit for the enthalpy of mixing obtained with the enthalpy of solution of the glass sample of the same composition [70]. Hummel and Schwiete [69] also measured the enthalpy of solution for Na_2CO_3, -108.24 $kJ \cdot mol^{-1}$, and used this value to calculate the enthalpies of formation for Na_2SiO_3 and $Na_2Si_2O_5$. Kröger and Kreitlow [71] also used acid solution calorimetry, with an acid solution of HF and HCl with a concentration of 20.6% at 295.15 K, to measure the heat of solution for crystalline and glassy $Na_2Si_2O_5$ and for solid Na_2CO_3. Unexpectedly, enthalpies of solution for the crystalline samples are lower than the reported values for the glass samples. Using the enthalpy of solution of Na_2CO_3, secondary calorimetric data for the formation of CO_2 and the evaporation of acid, Kröger and Kreitlow estimated the enthalpy of solution of Na_2O to be -56.06 $kJ \cdot mol^{-1}$, most likely based on the reaction:

$$Na_2CO_{3(s)} = Na_2O_{(in\ solution)} + CO_{2(g)} \tag{4.14}$$

The enthalpy of solution obtained by Kröger and Kreitlow for Na_2O corresponds to the value, -56.06 kJ·mol^{-1}, previously reported by Roth and Troitzsch [72] for the enthalpy of solution of Na_2CO_3, using acid solution calorimetry at 295.15 K with a 10.3% HF acid solution saturated in CO_2. However, the enthalpy of solution for Na_2O proposed by Roth and Troitzsch, -371.96 kJ·mol^{-1}, is calculated based on the enthalpy of formation of Na_2CO_3 at the corresponding temperature from Na_2O and CO_2, considering the following thermodynamic cycle:

$$Na_2CO_{3(s)} = Na_2O_{(s)} + CO_{2(g)} = Na_2O_{(in\ solution)} + CO_{2(g)} \tag{4.15}$$

The previously cited enthalpy of solution for Na_2CO_3 measured by Hummel and Schwiete [69] is almost twice the enthalpy of solution obtained by Kröger and Kreitlow [71] and Roth and Troitzsch [72] and will thus lead to a different calculated enthalpy of solution for pure Na_2O. The scattering in the calculated enthalpy of solution of Na_2O and the inconsistencies in the calculation method do not permit to choose a reference for pure Na_2O. However, a reference is required to calculate the enthalpy of mixing in the (Na_2O + SiO_2) system from the enthalpies of solution of sodium silicate glass samples. Roth and Troitzsch also reported enthalpies of solution for crystalline and glassy sodium silicate samples containing Fe_2O_3 and water as impurities. The reported data for amorphous SiO_2 obtained at 350.15 K with a 20.6% HF acid solution agrees with the data of Hummel and Schwiete [69]. In a study aimed at quantifying the enthalpy changes during annealing of glass samples, Tischer [73] used an acid solution calorimeter with a solution of 39% HF at 300.05 K to measure the enthalpy of solution of glass samples with a composition between 0.500 and 0.900 mole fraction SiO_2 and with a different thermal history. The thermal history has an impact on the enthalpy of solution, as previously shown by Hummel and Schwiete [68], but an equilibrium state can be reached after sufficient annealing time, according to Tischer [73], yielding to a unique enthalpy of solution. The enthalpy of solution for pure SiO_2 has not been measured by Tischer. However, his experimental conditions are similar to those of Hummel and Schwiete [69], and for that reason, their enthalpy of solution of pure SiO_2 has been used in the present assessment to calculate the enthalpy of mixing from Tischer's experimental data. Takahashi and Yoshio [74] also reported data obtained by acid solution calorimetry. Experiments have been conducted at 298.15 K with a solution of 5% HF on both glassy and crystalline samples ranging from 0.330 mole fraction SiO_2 to pure SiO_2. The acid

concentration used is relatively low, and both Hummel and Schwiete [69] and Takahashi and Yoshio [74] have shown experimentally that the measured enthalpy of solution is influenced by the acid concentration. But whereas Hummel and Schwiete obtained increasing enthalpy of solution with increasing acid concentration, Takahashi and Yoshio obtained a maximum value for 10% HF. According to Eliezer et al. [70] the hydrolysis of Si-O-Si bond is a slow process and equilibrium might not be reached at low temperature if the acid solution is too dilute (<15% as per Eliezer et al.).

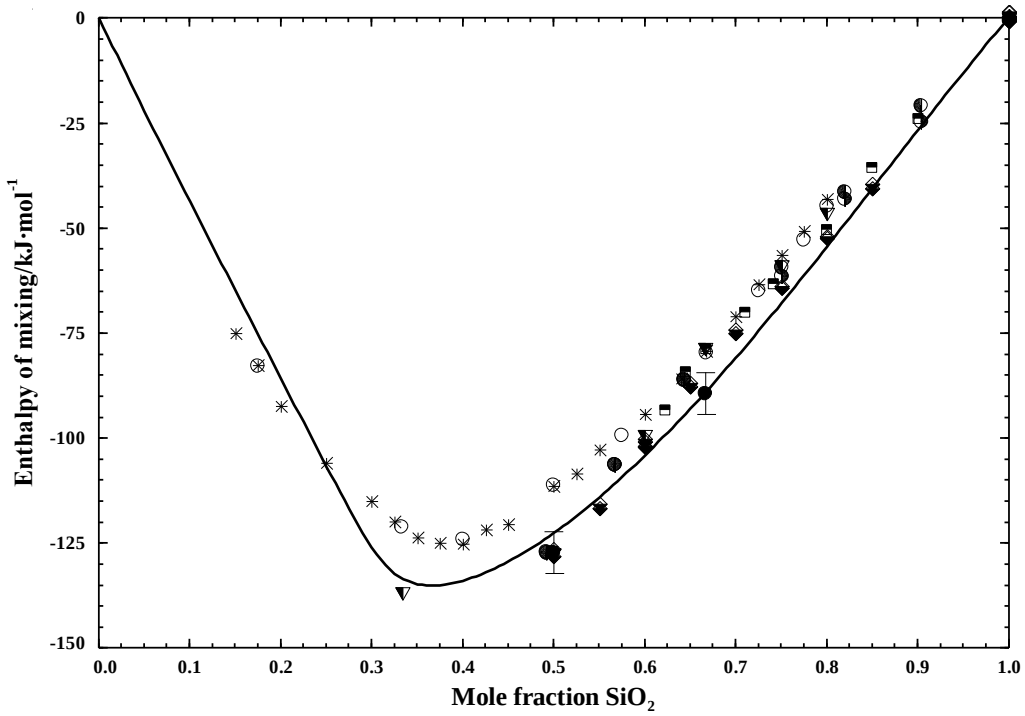


Figure 4-2 : Calculated enthalpy of mixing in the (Na_2O + SiO_2) system at 1450 K. Experimental data: ✳ SiO_2 glass, ○ SiO_2 crystal [77]. The following experimental data have been adjusted to an enthalpy of mixing of -127.2 kJ·mol^{-1} at 0.500 mole fraction SiO_2 (see text for details): ⬒ [68], ◑ quenched [73], ◐ annealed [73], ▼ [74], ◆ [75]. Enthalpy of mixing calculated from enthalpy of fusion (see text for details) ●.

Recently Hovis et al. [75] have conveyed an acid solution calorimetry study at 323.15 K and a 20.1% HF solution with glass samples having a composition between 0.500 mole fraction SiO_2 and pure SiO_2. Their work is very thorough and the authors have taken into account most of the possible sources of errors in order to obtained accurate experimental data. Moreover, the reported enthalpies of solution of glass samples have been converted to those of liquid samples

under isothermal conditions at a fictive temperature of 1000 K, in order to correct for the fact that the glass transition occurs at different temperature for each composition. The details of the conversion to a fictive temperature are described by Hovis et al. [75].

Enthalpies of solution have also been measured by solution calorimetry at high temperature by Rogez and Mathieu [76]. A solution of (2 PbO + B_2O_3) at 876 K was used to perform the experiments. At this temperature, glass samples are in a supercooled liquid state because, according to Rogez and Mathieu, their glass transition is lower than 876 K if the SiO_2 content is lower than 0.900 mole fraction. However, at lower SiO_2 content recrystallization can occur relatively rapidly, therefore, their study was limited to a composition range comprised between 0.600 mole fraction SiO_2 and pure SiO_2. Nonetheless, their measurements have been conducted with a technique less sensible to thermal history, independent of the glass transition and their results is closer to liquid reference state than the previously cited solution calorimetric studies. However, similarly to previous studies, the absence of data for pure Na_2O does not permit the calculation of the enthalpy of mixing.

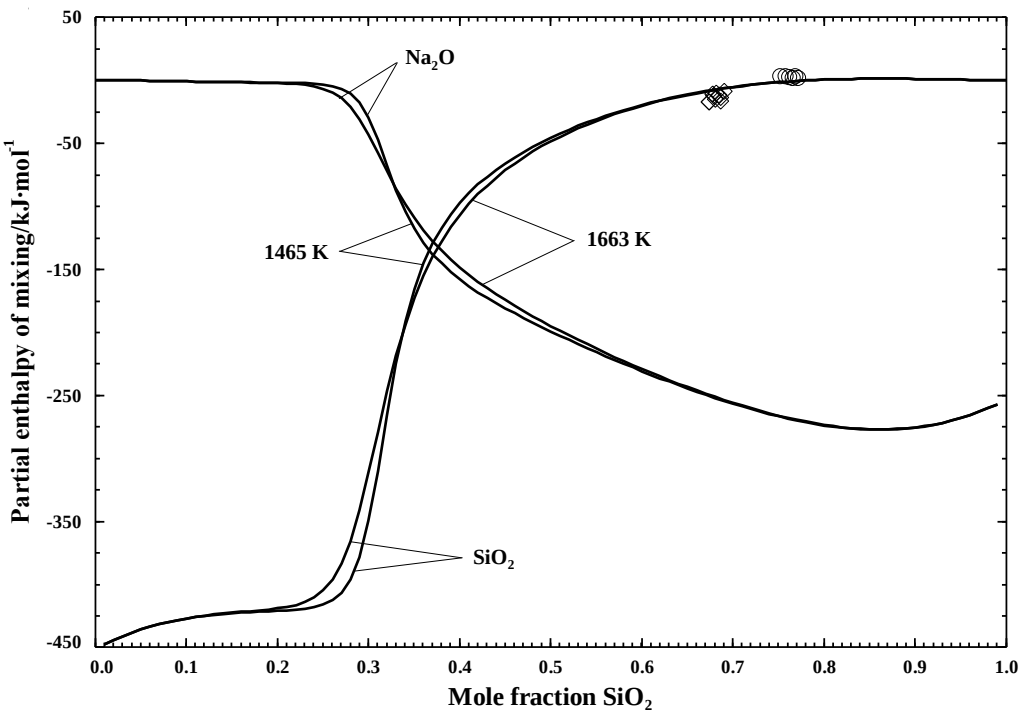


Figure 4-3 : Calculated partial enthalpies of mixing of Na_2O and SiO_2 in the (Na_2O + SiO_2) system. Experimental data: ◇ 1465 K, ○ 1663 K [83].

Another type of calorimetry used to measure the enthalpy of mixing is the drop-mixing method employed by Fan [77] and reported by Müller [78]. However, the enthalpy of mixing against composition graph reported by Müller for (Na_2O + SiO_2) corresponds to (Na_2O + B_2O_3). Therefore the data used in the present assessment are taken from the work of Fan [77]. Powders of pure solid Na_2O and glassy or crystalline SiO_2 are mechanically mixed in a protective atmosphere to form a sample which is then dropped from room temperature in the calorimeter at 1450 K. At this temperature, samples containing less than 0.800 mole fraction SiO_2 are in the liquid state, based on the phase diagram studies reviewed for the present assessment and in particular the recent study by Ryś [42]. Enthalpy changes are then measured and the corresponding heat change (from 298.15 to 1450 K) for Na_2O and SiO_2 can be subtracted to calculate the enthalpy of mixing. Enthalpy change for SiO_2 glass has been measured by Fan [77]. Since the glass transition for slowly cooled silica is around 1480 K [79], the value reported at 1450 K is very closed to a liquid reference state and any correction would be minor. The enthalpy change for Na_2O was taken from Barin [32]. A minimum of -125.07 $kJ \cdot mol^{-1}$ in the enthalpy of mixing is reported by Fan to be located at around 0.380 mole fraction SiO_2, which corresponds to the complete depolymerization of the silicate melt according to the author. Contrary to the previously cited calorimetric data, the data reported by Fan [77] are independent from an enthalpy of solution for pure Na_2O to calculate the enthalpy of mixing. Nonetheless, the enthalpy change for Na_2O is necessary, and some uncertainties exist in the tabulated values from the thermochemical tables [32] used by Fan to calculate the enthalpy of mixing. However, using the reported enthalpy of fusion [31] for Na_2SiO_3 and $Na_2Si_2O_5$, their respective enthalpy of formation at 298.15 K, heat content measurements of Naylor [80] and Richet et al. [81] as well as the Gibbs free energy function for Na_2O and SiO_2 (solid and liquid), it is possible to calculate two reference values for the enthalpy of mixing at the respective temperature of fusion and the corresponding composition. For Na_2SiO_3, the calculated enthalpy of mixing, -127.16 $kJ \cdot mol^{-1}$, differs from 15.71 kJ with the experimental data of Fan, and 10.18 kJ for the calculated enthalpy of mixing for $Na_2Si_2O_5$, -89.42 $kJ \cdot mol^{-1}$. An error limit of at least ±5 $kJ \cdot mol^{-1}$ for the values obtained from the enthalpies of fusion has to be taken into account. An explanation for the differences observed between the calculated enthalpy of mixing at 0.333 and 0.250 mole fraction SiO_2 and the experimental data of Fan [77] is the possibility for a reaction between Na_2O and SiO_2 to occur in the sample before the calorimetric experiment. If an exothermic reaction takes

place, as it might be the case at composition where the enthalpy of formation is relatively negative, then the reported enthalpy change is too high and the corresponding calculated enthalpy of mixing is also higher. Hence, in the present assessment the calculated value of the enthalpy of mixing at 0.500 mole fraction SiO_2 has been considered as a reference for the enthalpy of mixing for the different solution calorimetric where a reference for pure Na_2O is missing (Figure 4-2). The calculated enthalpy of fusion for Na_2SiO_3 and $Na_2Si_2O_5$ are respectively 60.3 and 38.3 kJ·mol^{-1} and are in a fair agreement with the experimental values of Naylor [80], 52.2 ±0.6 kJ·mol^{-1}, Richet et al. [81], 52.0 ±1.0 kJ·mol^{-1}, for Na_2SiO_3 and Richet et al. [82], 37.7 ±4.4 kJ·mol^{-1}, for $Na_2Si_2O_5$. In addition, Morishita et al. [83] have measured the partial enthalpy of mixing of SiO_2 in (Na_2O + SiO_2) melts at two different temperatures using drop calorimetry. These experimental values are reproduced within the experimental error limits, as can be seen in Figure 4-3.

4.5.4 Activity data

More than twenty studies have been reported for the (Na_2O + SiO_2) binary system on measurements of the activity of Na_2O in the melt or in two phase regions (solid and liquid). Two techniques have been favored: Knudsen effusion method [43; 84-90] and electromotive force measurement (EMF) [91-103]. Other methods have also been used to obtain Na_2O activity, such as transpiration methods [104-106] and heterogeneous equilibrium methods [107-110]. Among all the studies using Knudsen effusion cells, only two authors [86; 88] have recorded weight losses rather than coupling the cells with a mass spectrometer. However, most of the authors made the assumption that Na_2O evaporates from the melt (or a solid-melt heterogeneous mixture) to gaseous Na and O_2 according to the following reaction:

$$Na_2O_{(l)} = 2Na_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \tag{4.16}$$

By using thermodynamic data to calculate the equilibrium constant of Reaction (4.16) at the temperature of the experiment, it is possible to calculate the activity of Na_2O in the silicate melt. When reported, values of partial pressure of Na have been favored in the present assessment over calculated activity data reported by the authors. In the most recent study, Zaitsev et al. [43; 44] stated that it was erroneous to consider Na as the only sodium containing species in the gas phase. According to these authors, NaO_2 has to be taken into consideration to calculate Na_2O

activity. Their experiments have been conducted very carefully using a double cell experimental set-up with pure metals as references for ion currents, and the composition of the samples was controlled after experiment by XRD on the crystallized melt. Moreover, the influence of the cell materials on the measurements of the ion current intensities has been studied by Zaitev et al. Therefore, their reported activity data for Na_2O (no partial pressure are reported) have been given more weight in the present assessment. Data of Zaitsev et al. [43; 44] are reported in Figure 4-5.

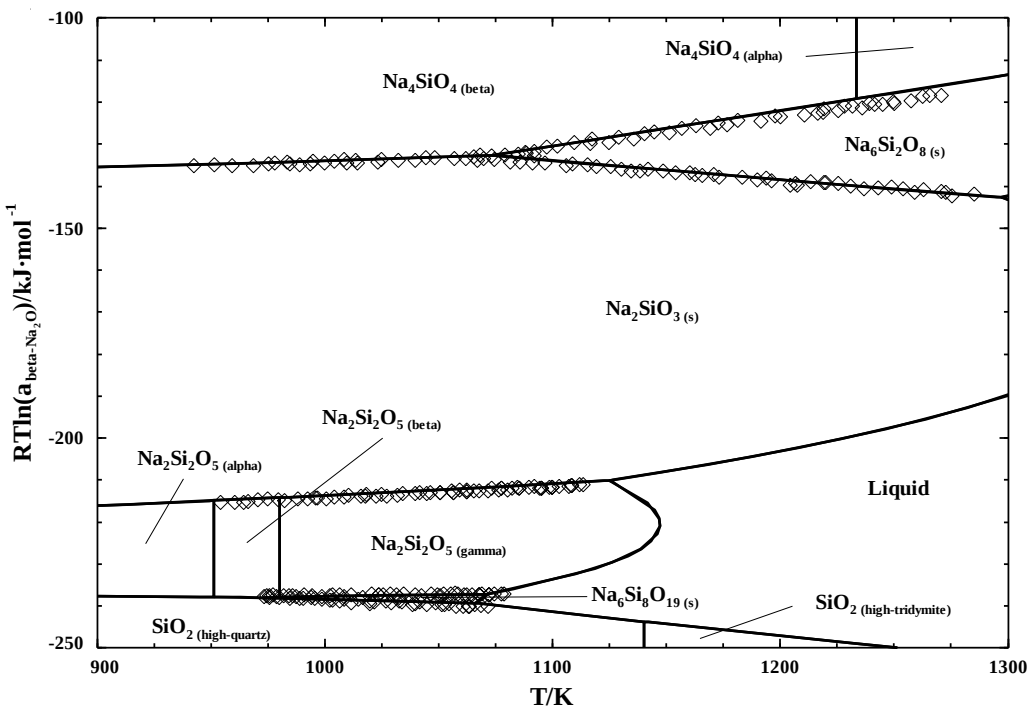


Figure 4-4 : Calculated Gibbs free energy of Na_2O in two-phase region. Experimental data: ◇ [43; 44].

The EMF studies are mainly concentration cells, where the measured melt is in one compartment and a reference melt in the second compartment. The only current carrying species are Na^+ ions, being carried either through a solid electrolyte (i.e. β-alumina) or through a hole between the two compartments, thus the transport number for Na^+ was assumed to be equal to one. Usually, a platinum electrode is introduced in each melt and the oxygen partial is fixed and identical above each melt. In such conditions, the electrical potential, E/V, is related to the activity of Na_2O, a_{Na_2O}, the gas constant, R/(J·mol^{-1}·K^{-1}), the Faraday constant, F/(C·mol^{-1}), and the absolute temperature, T/K, by the following equation:

$$E = \left(RT/2F\right)\ln\left(a^{\mathrm{ref}}_{\mathrm{Na_2O}}/a_{\mathrm{Na_2O}}\right) \tag{4.17}$$

However, the measured values are only relative to the chosen reference, and in order to obtain absolute values one must relate the activity of Na_2O in the reference melt to pure Na_2O. Two authors have performed EMF measurements using a reference melt where the activity of Na_2O was known. Neudorf and Elliot [98] used a (Na_2O + WO_3) melt as a reference, but the activity for Na_2O in this melt is based on unpublished work and extrapolated outside the temperature interval where the measurements were made. Nonetheless, the reported data are in relative good agreement with Zaitsev et al. [43; 44]. Neudorf and Elliot are the first authors to report Na_2O activities in the liquid using β-alumina as a solid electrolyte (Na^+ is the only species transported in the electrolyte, ensuring the validity of equation (4.17).

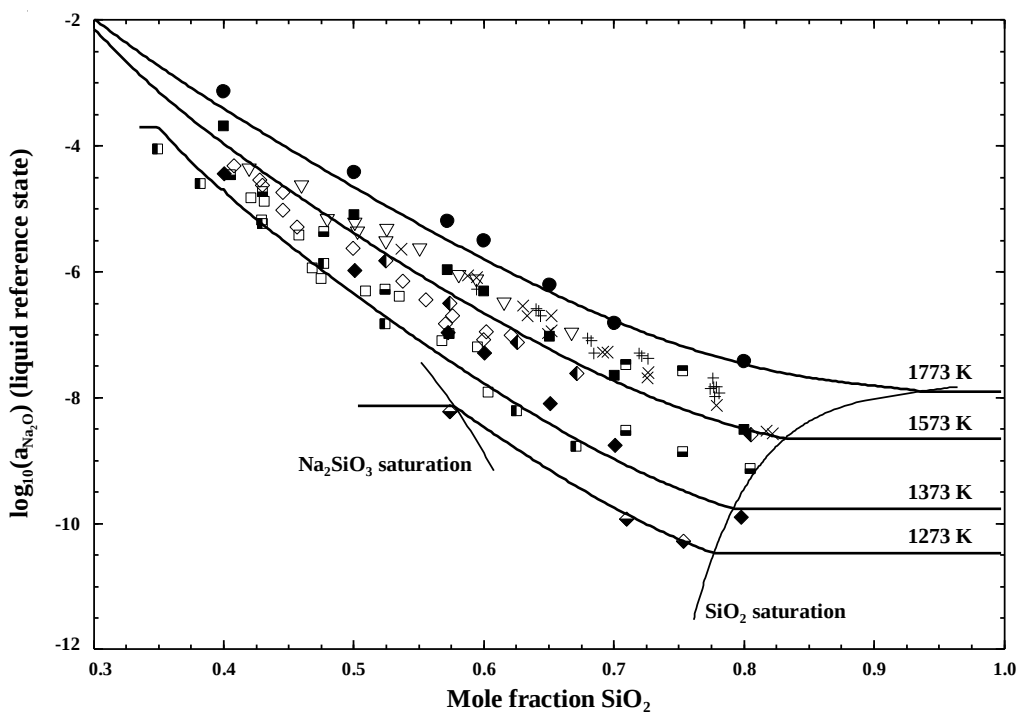


Figure 4-5 : Calculated Na_2O activity in the liquid phase. Experimental data: EMF ◆1373 K, ■ 1573 K, ● 1773 K [102; 103], transpiration method × 1573 K, + 1673 K [104], chemical equilibrium □ 1373 K, ◇ 1473 K, ▽ 1573 K [110], Knudsen effusion mass spectrometry ◆ 1273 K, ◧ 1373 K, ⬓ 1473 K, ◆ 1573 K, ⬒ 1673 K [43; 44].

The second study, where the activity of Na_2O in the reference melt is known, is the work of Yamaguchi et al. [102; 103]. In this case, the activity of Na_2O in the reference melt (0.395

mole fraction Na_2O, 0.526 mole fraction SiO_2 and 0.079 mole fraction Fe_2O_3) has also been measured by EMF. The reference used was Na_2CO_3, which thermodynamic properties are well established, with a controlled atmosphere of CO_2 and O_2. Results for the reference melt are also reported in [102; 103]. Yamaguchi et al. also used β-alumina as electrolyte and controlled regularly the oxygen partial pressure in each compartment of the set-up to ensure the equality of P_{O_2} and thus, the validity of equation (4.17). The work of Yamaguchi et al. [102; 103] appeared careful and accurate and has been considered as one of the reliable references in the present assessment. Activity data of Yamaguchi et al., at three different temperatures, are shown in Figure 4-5.

Tsukihashi and Sano [110] measured the activity of Na_2O by establishing the chemical equilibrium between a (Na_2O + SiO_2) melt, a (Na + Pb) alloy and a carbon saturated (Fe + Si) alloy. Experiments were conducted in a graphite crucible with an atmosphere of CO. Activities of Na_2O in the silicate melt are related to the solubility of Na in the (Na + Pb) alloy. Activity coefficients of Na in liquid (Na + Pb) alloy are also required and have therefore been measured. Data reported by Tsukihashi and Sano [110] are shown in Figure 4-5, and agree well with Zaitsev et al. activity data.

4.5.5 Optimized parameters

Based on the analysis of the available experimental data considered the most reliable, optimized model parameters for the Gibbs free energy of formation for $[NaSiO_2]_{quad}$ in the liquid solution have been found, which allow reproducing satisfactorily the data in the (Na_2O + SiO_2) binary system. The parameters are given by:

$$\begin{aligned}\Delta g_{NaSi/O_2} / (J \cdot mol^{-1}) = &-71128.0 + 2.0920(T/K) + (-68231.8 + 11.5897(T/K))\chi_{SiNa/O_2} \\ &+(64852.0 + 0.4184(T/K))\chi^2_{SiNa/O_2} - 10041.6\chi^3_{SiNa/O_2} \\ &-7.1128(T/K)\chi_{NaSi/O_2} - 4184.0\chi^2_{NaSi/O_2}\end{aligned} \tag{4.18}$$

4.6 The (NaF + SiF_4) system

Only one stable intermediate compound has been reported for the binary (NaF + SiF_4) system: malladrite (Na_2SiF_6). NaF, also known as villiaumite, has one allotropic form with the rocksalt crystal structure ($cF8$, $Fm\bar{3}m$ [111]), while Na_2SiF_6 presents two allotropic forms: a

low-temperature trigonal phase (*hP*27, $P3_21$ [112]) and a high-temperature cubic structure [113] (no crystallographic data). Solid SiF_4 is not stable in the considered ranges of temperature and pressure of the present assessment and has not been included.

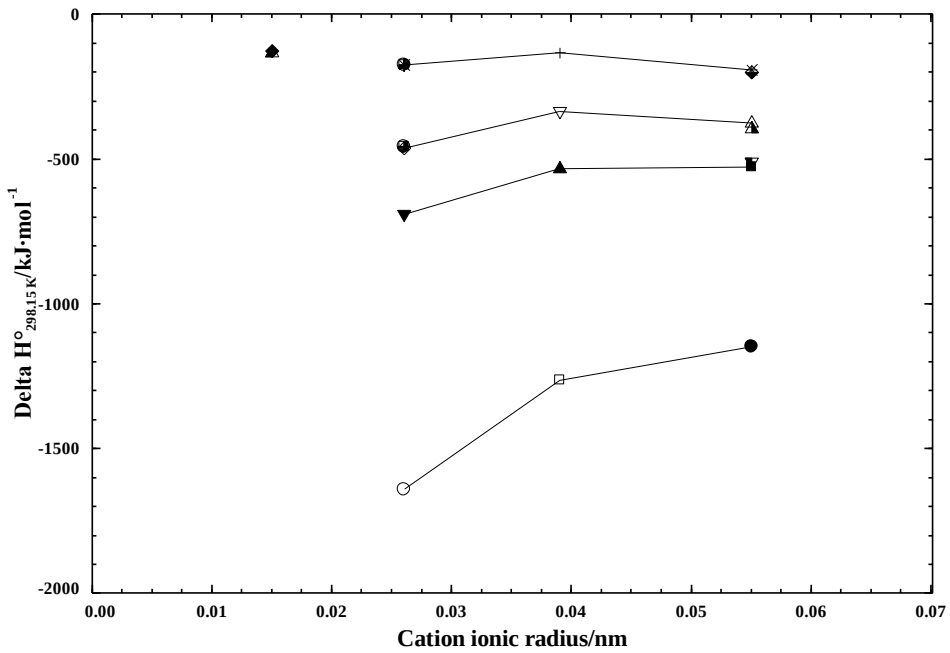


Figure 4-6 : Estimated trends (lines) in the plot of standard enthalpies of formation vs. cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: SnI_4: ⬙[32], ✳[118]; GeI_4: ┼[118] ; SiI_4: ⬓[31], ◑[32], ╳[118]; $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒[32], ◇[118]; $SnCl_4$: ▼[32], ■[118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆[118]; SnF_4: ●[118]. Values estimated in the present assessment: □ GeF_4, ○ SiF_4.

Contrary to the binary oxide system, reported experimental data in the (NaF + SiF_4) system are scarce. Almost all available data are related to the properties of Na_2SiF_6, and are limited to the (NaF + Na_2SiF_6) part of the (NaF + SiF_4) phase diagram (Figure 4-9). The lack of data is due to the experimental challenges related to the very high partial pressure of SiF_4 in the liquid-Na_2SiF_6 two-phase region (NaF-rich side). Chiotti [114] reported a total pressure of 7.903 MPa at 1123 K in this region. The (NaF + Na_2SiF_6) pseudo-binary system is reported to be a simple eutectic at 968 K and 0.244 mole fraction SiF_4 [115].

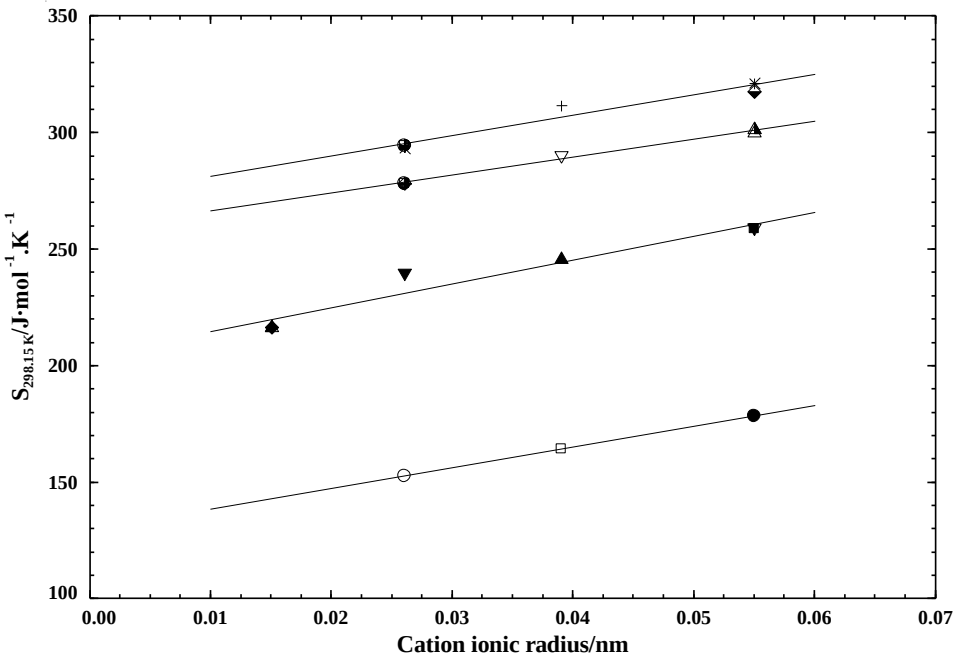


Figure 4-7 : Estimated trends (lines) in the plot of standard entropies of formation vs. cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: SnI_4: ⬙[32], ✳[118]; GeI_4: ┼[118] ; SiI_4: ⬓[31], ◑[32], ╳[118]; $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒[32], ◇[118]; $SnCl_4$: ▼[32], ■ [118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆[118]; SnF_4: ●[118]. Values estimated in the present assessment: □ GeF_4, ○ SiF_4.

In the present assessment, the thermodynamic functions for NaF reported by Renaud et al. [116], which are an update from the functions optimized by Chartrand and Pelton for the (Al + NaF + AlF_3 + CaF_2 + Al_2O_3) system [117], have been adopted. Gaseous SiF_4 is the stable phase at atmospheric pressure and room temperature, and as previously mentioned, the thermodynamic functions for gaseous species are taken from the Fact53 database [26]. Furthermore, the critical point of SiF_4 has been measured at 259 K and 3.715 MPa [6] which implies that a high-temperature SiF_4 liquid phase is purely hypothetical. However, an estimation of the Gibbs free energy function for this hypothetical liquid SiF_4 is required for modeling purposes. The standard enthalpy of formation, the absolute entropy at 298.15 K and C_p expressions for liquid SiF_4 are then model parameters, and have been derived in part from available thermodynamic properties of different halides (fluoride, chloride, bromide and iodide) of carbon, silicon, germanium and tin from thermodynamic compilations [31; 32] and from the SSUB thermodynamic database from SGTE [118].

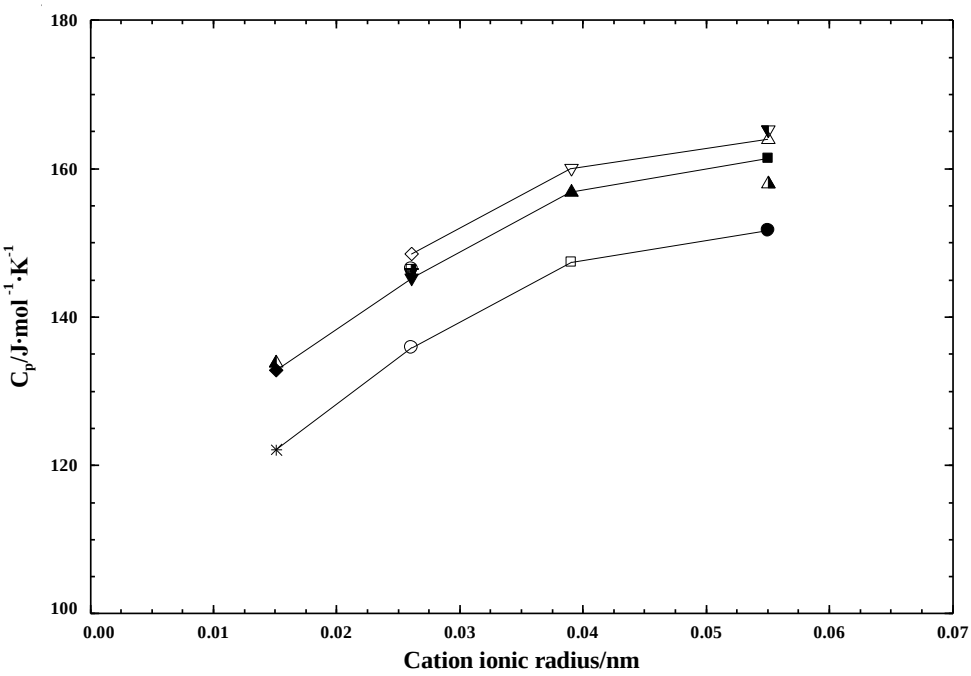


Figure 4-8 : Estimated trends (lines) in the plot of heat capacity vs cation ionic radius for liquid halides. Recommended values: $SnBr_4$: ◭[32], △[118]; $GeBr_4$: ▽[118]; $SiBr_4$: ◨[31], ◒[32], ◇[118]; $SnCl_4$: ⧩[32], ■[118]; $GeCl_4$: ▲[118]; $SiCl_4$: ▼[118]; CCl_4: ◭[32], ◆[118]; SnF_4: ● [118]. Values estimated in the present assessment: □ GeF_4, ○ SiF_4, ✳ CF_4.

Possible trends observed (Figure 4-6 to Figure 4-8) from the plots of these thermodynamic properties against cation ionic radius taken from Shannon [119] have been used as first estimates to evaluate the thermodynamic properties of the hypothetical high-temperature liquid SiF_4. Experimental data of Pace and Mosser [120] are available for solid-gas, liquid-gas and solid-liquid-gas equilibrium at low temperature as well as heat capacity for the solid, the liquid and the molar heat of evaporation at the triple point. An average value of the heat capacity measured by Pace and Mosser for liquid SiF_4 has been adopted in the present assessment. An attempted optimization of the (NaF + SiF_4) system respecting the heat of evaporation of SiF_4 has not yield satisfying results, therefore only the boiling temperature of 178 K at 102.325 kPa [121] is reproduced.

The properties of liquid SiF_4 are given in Table 4-1. The estimation of the Gibbs free energy function for liquid SiF_4 is subjected to a large uncertainty which is, however, compensated with binary and reciprocal excess parameters used to reproduce the available experimental data in the corresponding systems. The impact of the uncertainty related to the

model parameters used for liquid SiF_4 would only be important in the SiF_4-rich region of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system, but there are no experimental data and in the present work SiF_4 is stable in its gaseous form above 178 K, even at very high pressure, in this region. The thermodynamic properties for SiF_4 gas from Fact53 used in this work correspond to the recommended values from the NIST-JANAF thermochemical tables.

The chosen entropy at 298.15 K for Na_2SiF_6, 207.07 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, is the one measured by Stull et al. [122] using low-temperature calorimetry. The heat capacity function is taken from the SSUB database from SGTE [118] and corresponds at 298.15 K to the value measured by Stull et al. The enthalpy of formation from the element at 298.15 K has been optimized in order to reproduce the SiF_4 partial pressure over the (NaF + Na_2SiF_6) two-phase region measured by different authors (Figure 4-10). Chiotti [114] measured the total pressure above a sample, contained in a tantalum capsule, over a large temperature range and his study appears to be very thorough. The high purity of the samples and the simplicity of experimental set-up described by Chiotti [114] might have helped to reduce the uncertainty on the pressure measurement. His experimental data have been favored in the present assessment. Caillat [123] used a static and a dynamic method with samples of high purity. The SiF_4 partial pressures measured by Caillat with both methods are consistent and are in good agreement with the values obtained by Chiotti. Both authors have conducted experiments where the gas in the experimental set-up was evacuated before obtaining the equilibrium at the desired temperature. The pressure measurement is then, according to the authors, a direct measurement of the SiF_4 pressure based on the hypothesis that the gas phase is only composed of SiF_4 due to the following decomposition reaction:

$$Na_2SiF_{6(s)} = 2NaF_{(s)} + SiF_{4(g)} \tag{4.19}$$

The SiF_4 partial pressures measured by Chiotti [114] and Caillat [123] are slighty higher than the ones reported by Chernov et al. [124] and Hantke [125]. The differences observed between the two groups of data are certainly related to the use of an inert gas by Chernov et al. and Hantke to fill the free volume in their respective experimental set-up. Chernov et al. and Hantke data are indirect measurements. Since the partial pressure of SiF_4 is rather low at temperatures below the allotropic transformation of Na_2SiF_6, the uncertainty of the experimental results is expected to be higher. At higher temperature, the SiF_4 partial pressure rises very fast and, thus, minimizes the

impact of the inert gas as can be seen in Figure 4-10, where the data of Chernov et al. [124] and Hantke [125] are in good agreement with the reported data of Caillat [123] and Chiotti [124] at temperatures close to the eutectic.

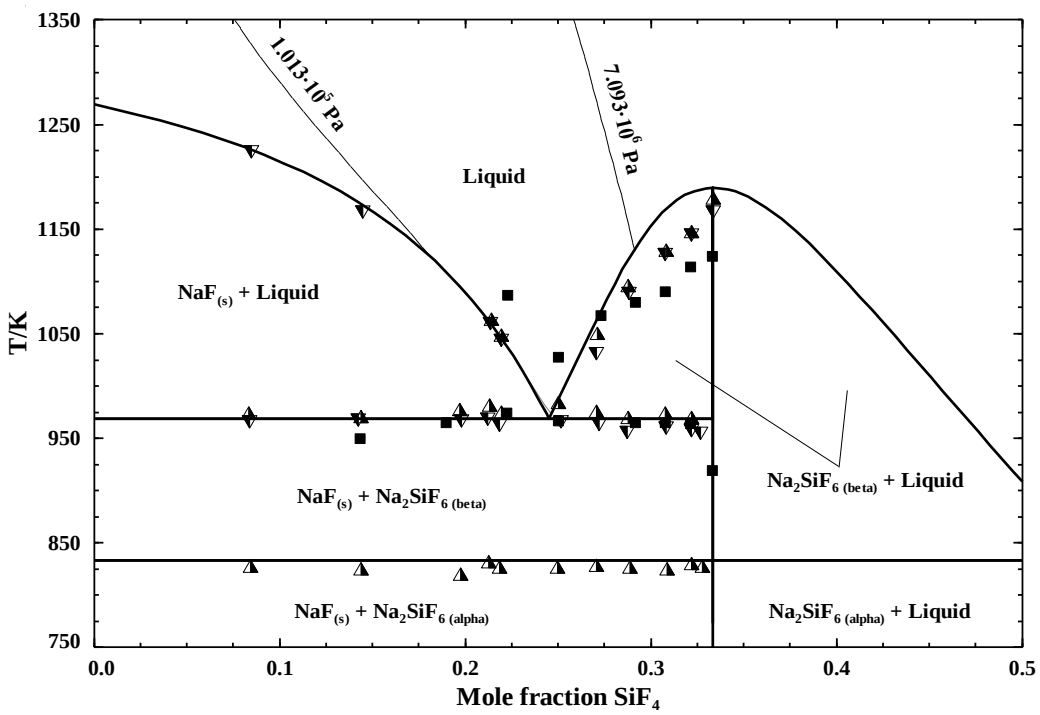


Figure 4-9 : Calculated (NaF + SiF_4) phase diagram with superimposed total pressure isobars in the liquid phase region. Experimental data: ■ [124], heating ◭, cooling ▽ [115].

The enthalpy of formation at 298.15 K obtained in the present assessment, -2921.6 k·J.mol^{-1}, differs by 12.06 k·J.mol^{-1} from the recommended value of the NBS thermodynamic tables [126]. However, with the enthalpy of formation for Na_2SiF_6 assessed in the present work, the calculated Gibbs free energy change for Reaction (4.19) at 298.15 K, 102.88 kJ·mol^{-1}, agrees well with the value of 102.84 kJ·mol^{-1} proposed by Chiotti [114]. Furthermore, Hankte [125] obtained an enthalpy change for Reaction (4.19) of 155.94 kJ·mol^{-1} based on a thermodynamic cycle using experimental data from calorimetric measurements. The calculated enthalpy change based on the assessed thermodynamic properties is 155.95 kJ·mol^{-1}.

Freeman and Hogan [127] first reported the allotropic transformation of Na_2SiF_6 from α (trigonal) to β (cubic) at 838 K, using DTA techniques, and an enthalpy of transition of 71.13 kJ·mol^{-1}. However, Freeman and Hogan also used TGA and reported that, at the transition temperature, 0.050 to 0.060 mass fraction of their sample was already decomposed to NaF and

SiF_4 and approximately 0.100 mass fraction after the transition was completed. Therefore, their value is certainly inaccurate because a part of the measured enthalpy must be attributed to the decomposition reaction. Chernov et al. [124] proposed a transition temperature of 913 K for Na_2SiF_6 based on the inflexion in the curve of the log P_{SiF4} against 1/T for their Na_2SiF_6 sample (Figure 4-10). However, this inflexion is not observed in samples with a composition within the (NaF + Na_2SiF_6) two-phase region, where it should be present, and as a consequence the transition temperature of Chernov et al. has not been adopted. Based on the temperature dependence of their SiF_4 partial pressure data, Chernov et al. estimated an enthalpy of transition of 41.50 kJ·mol^{-1} but without mentioning the ancillary thermodynamic data used for the entropy change. Moreover, the proposed expressions for the temperature dependence of the SiF_4 partial pressure are not continuous at the transition temperature. The enthalpy of transition calculated by Chernov et al. [124] appears unreliable. Chiotti [115], also using DTA, reported the allotropic transition of Na_2SiF_6 at 833 ±3 K in agreement with Freeman and Hogan [127] experiments. Chiotti [124] used the average from 6 DTA runs with three different samples to derive a value of 37.66 ±8.4 kJ·mol^{-1} for the enthalpy of transition, based on calibration with pure zinc and pure magnesium. The transition temperature of Chiotti has been adopted in the present assessment. However, in order to be able to reproduce the experimental SiF_4 partial pressures, the enthalpy change for the transition has been set to 48.12 kJ·mol^{-1}, around 2 kJ·mol^{-1} higher than the upper limit of Chiotti's value. The difference between Chiotti's value and the assessed one could be explained by the fact that both Chiotti [115] and Chernov et al. [124] have reported a solubility of NaF in Na_2SiF_6, which were respectively estimated to be 0.007 and 0.009 mole fraction NaF at the eutectic temperature. Due to a lack of detailed information on the limit of solubility, Na_2SiF_6 was considered stoichiometric, thus affecting the calculated activity of SiF_4 in the two-phase region. The thermodynamic data for Na_2SiF_6 are given in Table 4-1.

Freeman and Hogan [127] were not able, with their DTA experiments, to determine the melting temperature of Na_2SiF_6 because, under a pressure of 101.325 kPa, a sample heated at 1098 K is entirely decomposed to NaF and SiF_4. Chernov et al. [124] reported a melting temperature of 1113 K and an enthalpy of fusion of 99.7 kJ·mol^{-1} using the temperature dependence of their measured SiF_4 partial pressure data. Similarly to their reported enthalpy change for the transition, these data have not been adopted in the present assessment. The melting temperature measured for pure Na_2SiF_6 by Chiotti [115] (on cooling and heating with

different samples) lead to an average of 1177 K. This value is expected, according to the author, to be too low due to the presence of a free volume allowing the dissociation of Na_2SiF_6 into NaF and SiF_4 and some surface reaction between SiF_4 and tantalum. For these reasons, the sample no longer corresponds to pure Na_2SiF_6 but a mixture of NaF and Na_2SiF_6. Chiotti [115] derived, with the help of thermodynamic calculations, a temperature of fusion of 1203 ±10 K and an enthalpy of fusion of 36.25 or 44.64 $kJ \cdot mol^{-1}$ depending on different hypothesis. In the present assessment a melting temperature of 1189 K, corresponding to the highest value measured with the maximum experimental error limits reported by Chiotti, has been adopted rather than his calculated value. The calculated enthalpy of fusion is then 47.42 $kJ \cdot mol^{-1}$.

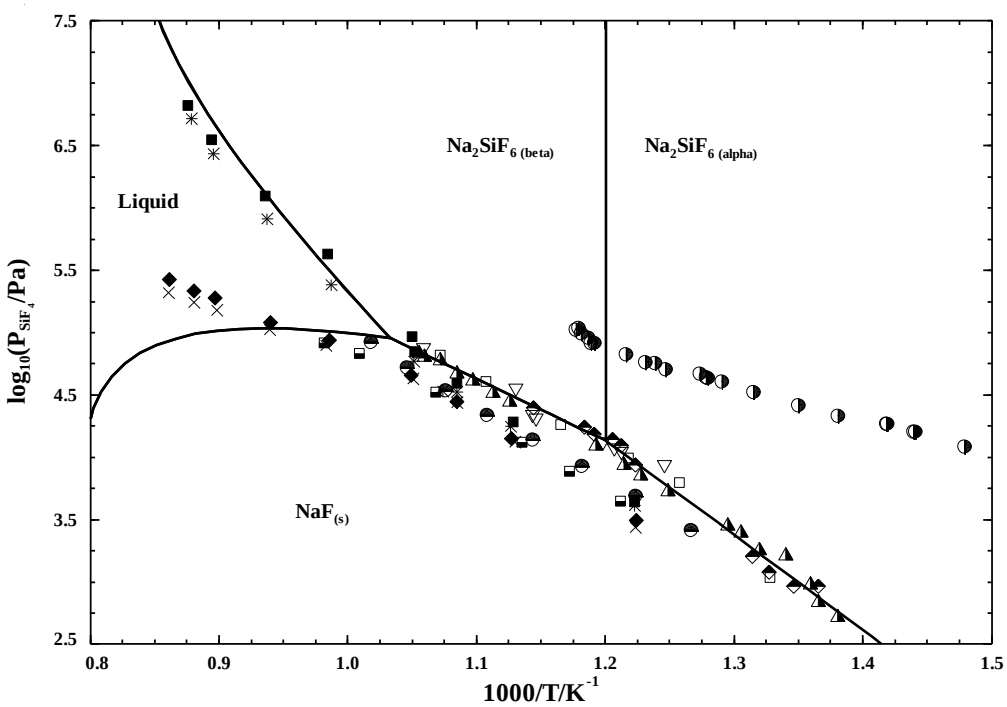


Figure 4-10 : Calculated partial pressure of SiF_4. Experimental data : static method : ◓ Na_2SiF_6, ⬓ Na_2SiF_6 + NaF, dynamic method: ◑ [125], static method: □ NaF + Na_2SiF_6, dynamic method: ▽ Na_2SiF_6 [123], static method: ■ 100% Na_2SiF_6, ✳ 90% Na_2SiF_6, ◆ 30% Na_2SiF_6, ╳ 20% Na_2SiF_6 [124], static method: ◭ heating, ◮ cooling [114].

Finally, apart from the preliminary phase diagram, derived from the partial pressure data, by Chernov et al., the only experimental phase equilibrium data have been obtained by Chiotti [115], using DTA. Samples consisting of a mixture of NaF and Na_2SiF_6 were carefully sealed under inert atmosphere in tantalum capsules, and thermal arrest peaks have been recorded on

heating and cooling. A eutectic between NaF and Na_2SiF_6 is reported at 0.2449 mole fraction NaF and 968 K by Chiotti, and is well reproduced by the present assessment as well as the liquidus data in the NaF-rich region. The thermal arrests obtained for the Na_2SiF_6-rich liquidus are subject to higher uncertainty due to the presence of a free volume in the DTA capsules, allowing the dissociation of Na_2SiF_6, which will induce a shift in the composition of the sample toward a composition richer in NaF. Therefore our calculated liquidus is slightly richer in NaF than the experimental data. Chiotti [115] reported that the tantalum capsules used in the experiments can withstand a pressure of 7.093 MPa at 1118 K. During the DTA experiments the capsules failed between 1123 and 1163 K. Therefore it has been supposed that the 7.093 MPa isobar should intercept the Na_2SiF_6-rich liquidus approximately at these temperatures. In the present assessment, we calculated a temperature of 1130 K for the equilibrium between Na_2SiF_6, the liquid solution and the gas phase at 7.093 MPa. The calculated phase diagram is given in Figure 4-9 along with experimental data of Chernov et al. [124] and Chiotti [115] as well as the calculated isobar at 7.093 MPa.

Based on the most reliable data reviewed in the present assessment for the binary system (NaF + SiF_4), the following optimized model parameters for the Gibbs free energy of formation for $[NaSiF_2]_{quad}$ in the liquid solution have been obtained:

$$\Delta g_{NaSi/F_2} / (J \cdot mol^{-1}) = -40815.8 + 1.8075(T / K) + 1344.5\chi_{NaSi/F_2} \quad (4.20)$$

4.7 The ternary reciprocal system

The ternary reciprocal system (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) has only been studied within the composition range (NaF + $Na_6Si_2O_7$ + SiO_2). Booth et al. studied the (NaF + Na_2SiO_3) [128] and the (NaF + $Na_2Si_2O_5$) [129] pseudo-binary sections by DTA techniques. Their results show that these sections are simple eutectic systems located respectively at 0.536 ±0.01 mole fraction NaF and 1186 ±2 K, and at 0.395 ±0.01 mole fraction NaF and 1070 ±1 K. Willgallis [57] also used DTA techniques to characterize the (NaF + Na_2SiO_3) and (NaF + $Na_2Si_2O_5$) pseudo-binary sections as well as liquidus temperatures in the ternary system (NaF + $Na_2Si_2O_5$ + Na_2SiO_3). Willgallis' experiments in the two pseudo-binary sections are in relatively good agreement with the data of Booth et al. [128; 129]. The following binary eutectics were reported: 1189 ±3 K and 0.445 mole fraction NaF for (NaF + Na_2SiO_3) and 1071 ±3 K and 0.307 mole fraction NaF for

($NaF + Na_2Si_2O_5$). Willgallis [57] also located a ternary eutectic in the system ($NaF + Na_2Si_2O_5 + Na_2SiO_3$) at 1047 ±3 K and 0.127 mole fraction NaF, 0.320 mole fraction Na_2O and 0.553 mole fraction SiO_2.Although the data of both authors agree relatively well on the temperature of the eutectics in the pseudo-binary sections, the reported compositions for the eutectics and the shape of liquidus differ slightly. Both authors have discarded their results obtained during cooling because of supercooling due to the tendency of these melts to form a glass. Willgallis [57] attributed the difference between his liquidus data and the experimental point reported by Booth et al. to an uncontrolled evaporation of fluoride in the experiments of Booth et al. [128; 129]. Willgallis performed chemical analysis on all the samples before the experiments to confirm that the composition of the samples has not changed due to evaporation, mainly NaF and Na_2O, during the repeated meltings required for sample preparation. Willgallis also refined the measurement of the composition of the eutectic by means of the quenching technique. Therefore, the data of Willgallis have been considered more reliable.

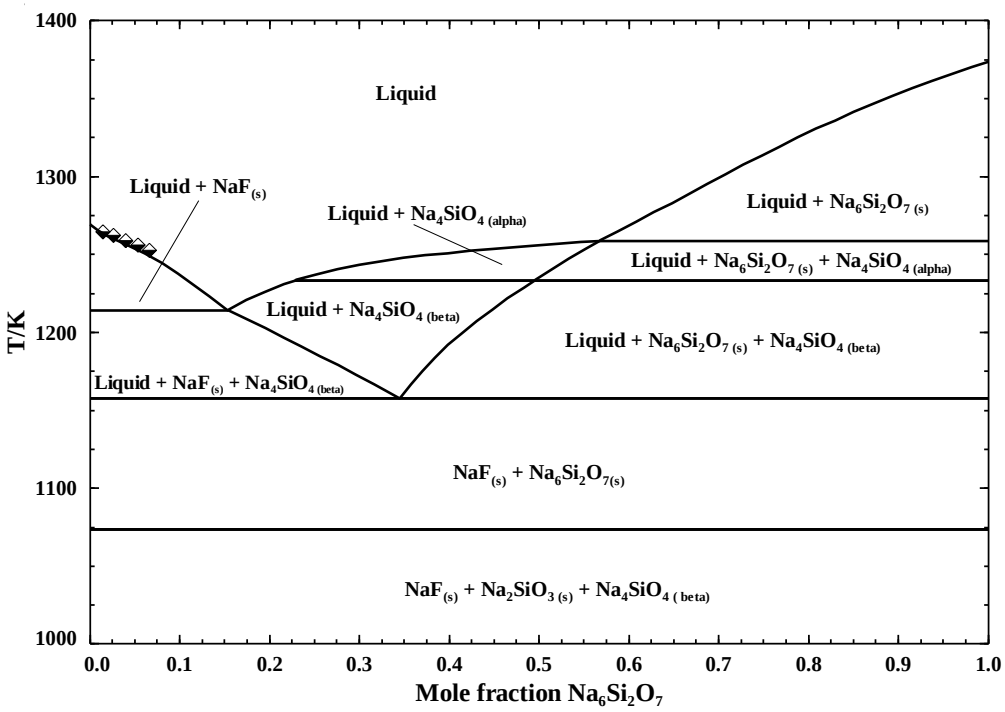


Figure 4-11 : Calculated ($NaF + Na_6Si_2O_7$) phase diagram. Experimental data: ◆ [11].

Using a visual polythermal method, where crystallization or melting is directly observed with a microscope, Bragina and Anfilogov [130] have studied the liquidus of the ternary system ($NaF + Na_2SiO_3 + SiO_2$). It is not reported if the liquidus temperatures were measured upon heating or

cooling. Liquidus data are reported in three pseudo-binary sections: (NaF + Na_2SiO_3), (NaF + $Na_2Si_{1.5}O_4$) and (NaF + $Na_2Si_{2.33}O_{5.66}$) [130]. These sections are reported to be simple eutectic systems. However, the compositions of the eutectics have not been reported by Bragina and Anfilogov. The eutectic temperatures are respectively 1163 K, 1054 K and 1052 ±1 K for the measured sections. The eutectic temperature of Bragina and Anfilogov in the (NaF + Na_2SiO_3) section is more than 20 K lower than the eutectic temperature of Booth et al. [128] or Willgallis [57]. In addition, the liquidus data in the NaF-rich region reported by Bragina and Anfilogov are in contradiction with all the other reported data (Figure 4-12). Bragina and Anfilogov have located two ternary eutectics. The first one is located in the (NaF + Na_2SiO_3 + $Na_2Si_2O_5$) system at 1043 ±1 K and 0.125 mole fraction NaF, 0.300 mole fraction Na_2O and 0.575 mole fraction SiO_2. This is in good agreement with the eutectic observed by Willgallis in the corresponding system. The second ternary eutectic reported by Bragina and Anfilogov is in the (NaF + $Na_2Si_2O_5$ + SiO_2) system at 1048 ±1 K and 0.125 mole fraction NaF, 0.215 mole fraction Na_2O and 0.660 mole fraction SiO_2.

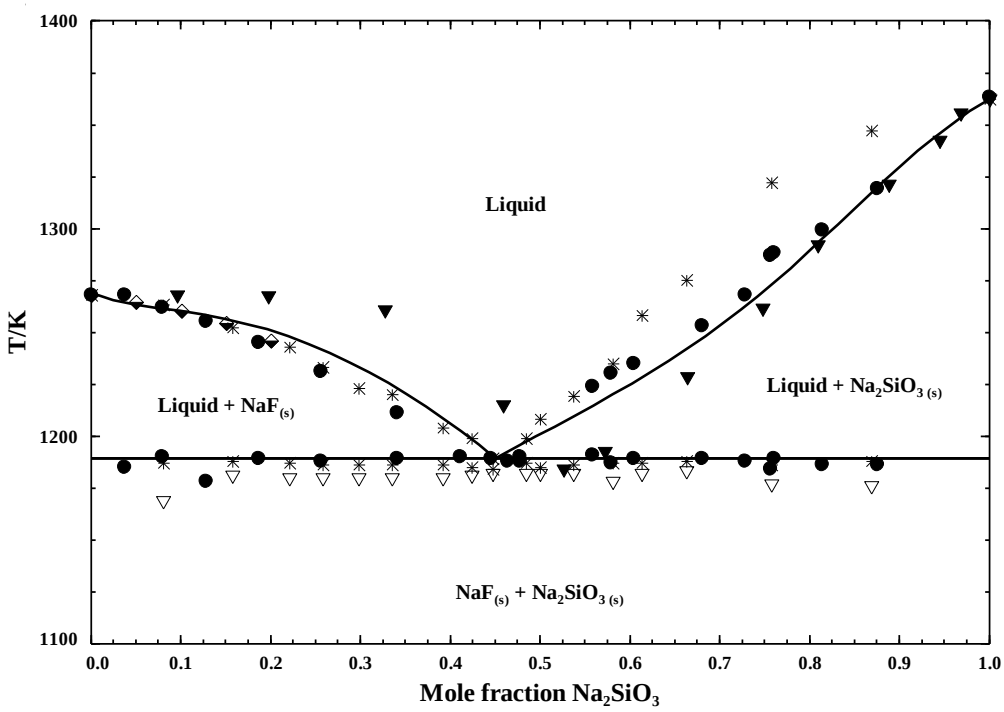


Figure 4-12 : Calculated (NaF + Na_2SiO_3) phase diagram. Experimental data: ◆ [11], ● [57], ✳ heating, ▽ cooling [128], ▼ [130].

Furthermore, Bragina and Anfilogov [130] observed a miscibility gap which runs along the (NaF + $Na_2Si_{1.5}O_4$) pseudo-binary section and intercepts the (NaF + SiO_2) section at 0.450 mole fraction NaF. However, Bragina and Anfilogov doubt their own results, stating that the miscibility gap should be closing before the (NaF + SiO_2) section. The given explanations are sketchy and other boundaries are reported for the miscibility gap in a following study by the same authors [131]. According to the second study, the miscibility gap is in fact present in the (NaF + SiO_2) section and closing along the (NaF + Na_2SiO_3) section. The polythermal visual method might not be suitable for such system with a tendency to glass formation and with high SiF_4 and NaF partial pressures. Consequently, the experimental data of Bragina and Anfilogov have been given less importance in the present assessment.

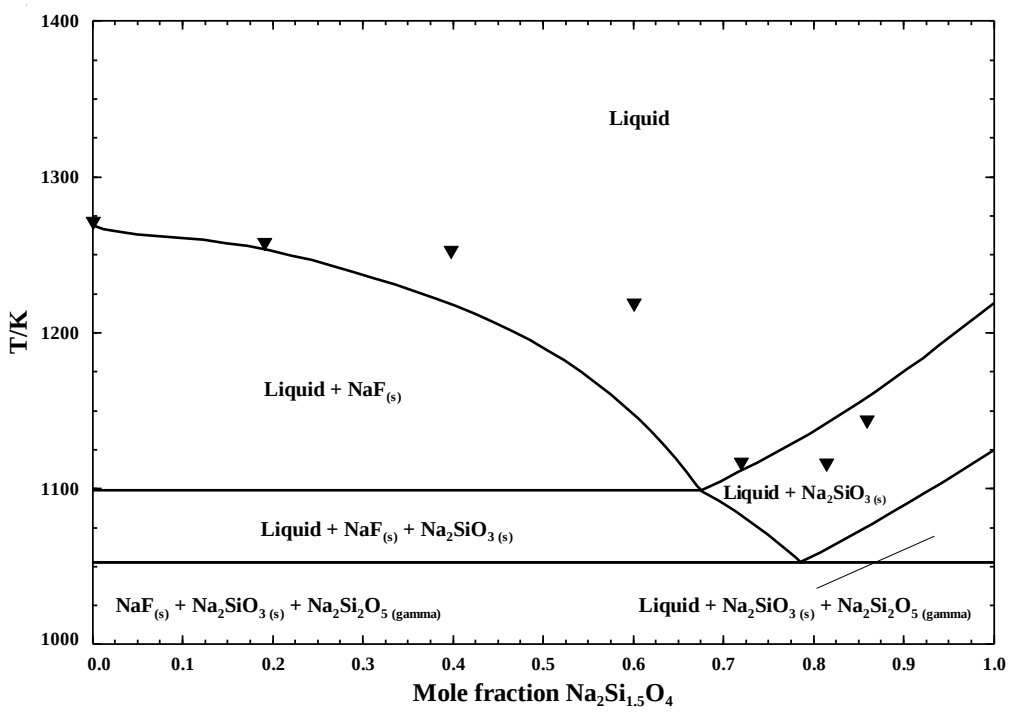


Figure 4-13 : Calculated (NaF + $Na_2Si_{1.5}O_4$) phase diagram. Experimental data: ▼ [130].

Contrary to Bragina and Anfilogov, Ol'shanskii [132] found no immiscibility in the system (NaF + SiO_2) using the quenching method [133]. However, the experiments were conducted in platinum capsules at 1523 K, which is 200 K higher than the consolute point reported by Bragina and Anfilogov [130] in the (NaF + $Na_2Si_{2.33}O_{5.66}$) section. Consequently, a miscibility gap could be present but at a lower temperature. However, both Booth et al. and Willgallis have reported no miscibility gap in the (NaF + $Na_2Si_2O_5$) pseudo-binary section,

whereas this section lies in the miscibility region described by Bragina and Anfilogov. Nonetheless, the S-shape of the liquidus reported by Booth et al. [129] and Willgallis [57] does not rule out the possibility of the presence of a miscibility gap, not observed experimentally by these authors. Kogarko and Krigman [134; 135], based on their experimental evidences of a miscibility gap in the ($NaF + Al_2O_3 + Na_2O + SiO_2$) system using the quenching method, have reported, in two separate articles (published the same year), either a miscibility gap extending from the quaternary reciprocal system into the ($NaF + SiO_2$) section [134], or closing before the ($NaF + SiO_2$) section [135].

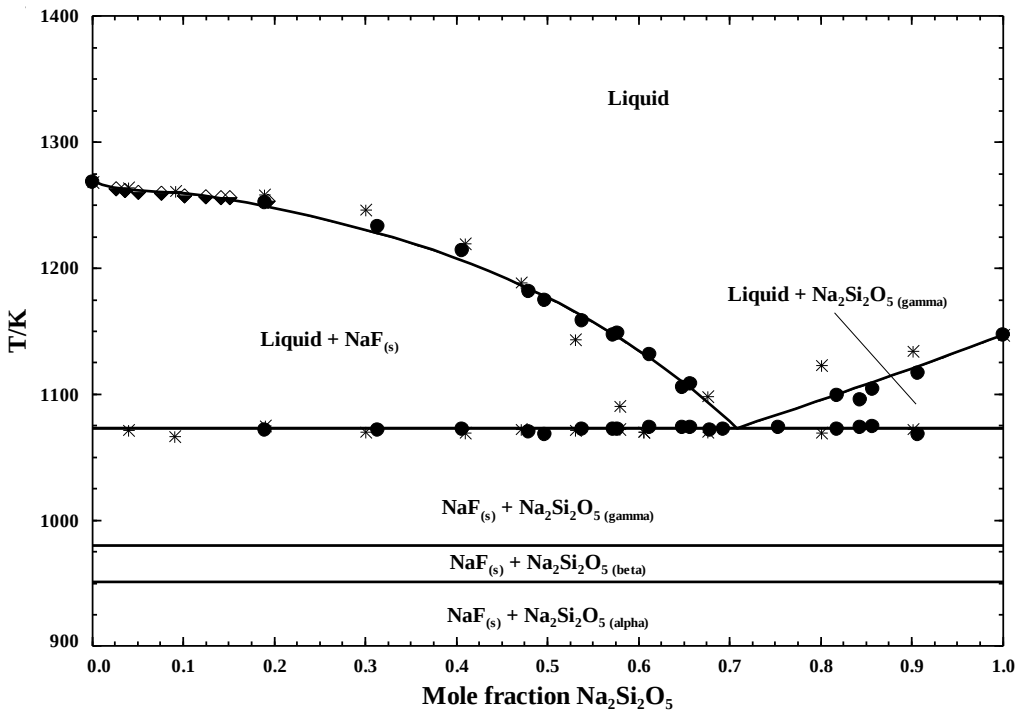


Figure 4-14 : Calculated ($NaF + Na_2Si_2O_5$) phase diagram. Experimental data: ◆ [11], ● [57], ✳ [129].

Suito and Gaskell [11] determined the liquidus temperatures in four different pseudo-binary sections ranging from ($NaF + Na_6Si_2O_7$) to ($NaF + SiO_2$). Freezing point depressions of NaF have been measured by means of a thermal arrest method, using crystal seed to prevent supercooling when necessary. However, their study is limited to a composition range which does not exceed 0.200 mole fraction SiO_2 or the corresponding sodium silicate from the pseudo-binary sections. In the ($NaF + Na_2SiO_3$) and ($NaF + Na_2Si_2O_5$) sections, the data of Suito and Gaskell correspond within the experimental error limits to the data of Booth et al. [128; 129] and

Willgallis [57]. Suito and Gaskell do not mention the presence of a miscibility gap neither in the (NaF + $Na_2Si_2O_5$) section nor in the (NaF + SiO_2) section. Nevertheless, their liquidus data for the (NaF + $Na_2Si_2O_5$) pseudo-binary section are rather flat indicating a tendency to immiscibility. It is also interesting to note that the authors mentioned a weight loss of 3 percent in the (NaF + SiO_2) samples after 5 hours at 1273 K, whereas losses by evaporation in the studied NaF-silicate sections were negligible.

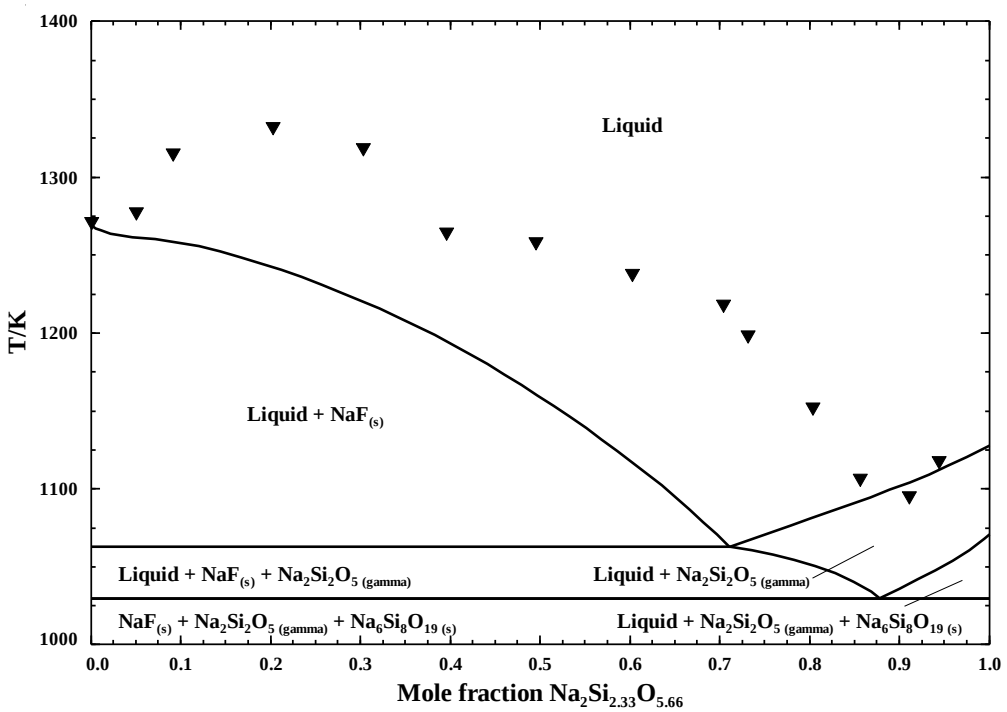


Figure 4-15 : Calculated (NaF + $Na_2Si_{2.33}O_{5.66}$) phase diagram. Experimental data: ▼ [130].

Sedykh et al. [136] performed thermal analysis and thermogravimetric analysis in the (NaF + SiO_2) section. However, no experimental data for the thermal analysis are directly reported, and no information is given whether the drawn phase diagram is in mole or mass fraction. The proposed eutectic temperature is 1233 K and 0.242 mole or mass fraction SiO_2, but no thermal arrest has been recorded at this temperature on the only thermogravimetric data reported (0.360 mole or mass fraction SiO_2). Three thermal arrests were reported at 543 K, 1048 K and 1249 K. The two first thermal arrests are, according to the authors, polymorphic transformations of SiO_2, but these temperatures do not correspond to generally accepted allotropic transitions in crystalline silica [29]. Using high-temperature X-ray analysis, Sedykh et

al. [136] determined that the first thermal arrest corresponds to a transition from amorphous silica to low-cristobalite, and the second one to a transition to low-quartz.

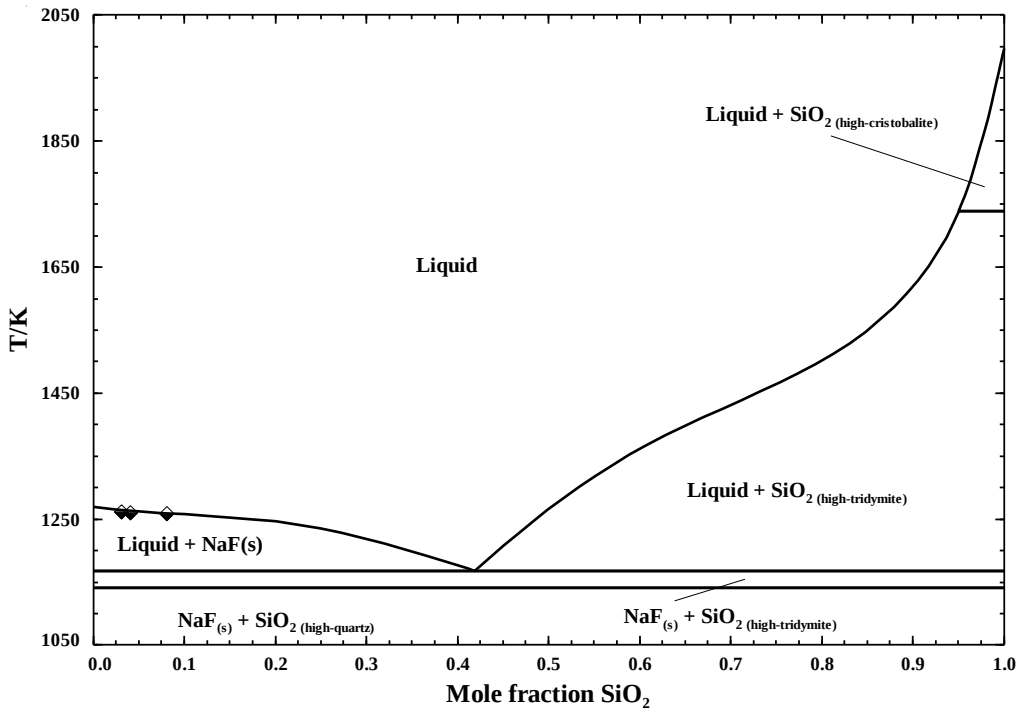


Figure 4-16 : Calculated (NaF + SiO_2) phase diagram. Experimental data: ◆ [11].

However, Krug et al. [137] have shown that, depending on the crystalline form of SiO_2 and the possibility for SiF_4 to escape or not the system, NaF can react partially with SiO_2 to form sodium silicates. Krug et al. conducted experiments between 773 K and 1473 K. The formation of sodium silicates depends, according to Krug et al, on the temperature, the duration of the experiment and the diffusion of NaF to SiO_2. In an open system, fine crystalline SiO_2 powder reacts with NaF to form $Na_2Si_2O_5$ and Na_2SiO_3, but no reaction was observed by Krug et al. with amorphous SiO_2 or low-quartz, whereas $Na_2Si_2O_5$ was observed when cristobalite was used. In a closed system, the authors reported no reactions between NaF and SiO_2. Based on Krug et al. [137] results, it appears reasonable to assume that the thermal arrests measured by Sedykh et al. in a "crucible electric furnace" (which is likely an open system) do not correspond to invariant reactions in the (NaF + SiO_2) section, but rather within the (NaF + SiO_2 + $Na_2Si_2O_5$) system. Moreover, based on the present assessment, the calculated partial pressure of SiF_4 at the composition of the reported thermogravimetric data (which was supposed to be in mole fraction for the calculation) is 0.3 Pa at 1000 K, 2568.7 Pa at 1200 K and 14771.2 Pa at 1400 K. This

shows the tendency of SiF_4 to evaporate, resulting in a shift of the composition of the sample. The absence of sodium silicates in the X-Ray analysis might be explained either by the fact that the amount of SiO_2 converted to sodium silicates is too low to be detected, or by the fact that X-ray experiments are usually conducted in a closed system where, as reported by Krug et al., no reaction between NaF and SiO_2 occurs. As a consequence, the experimental data of Sedykh et al. have not been used.

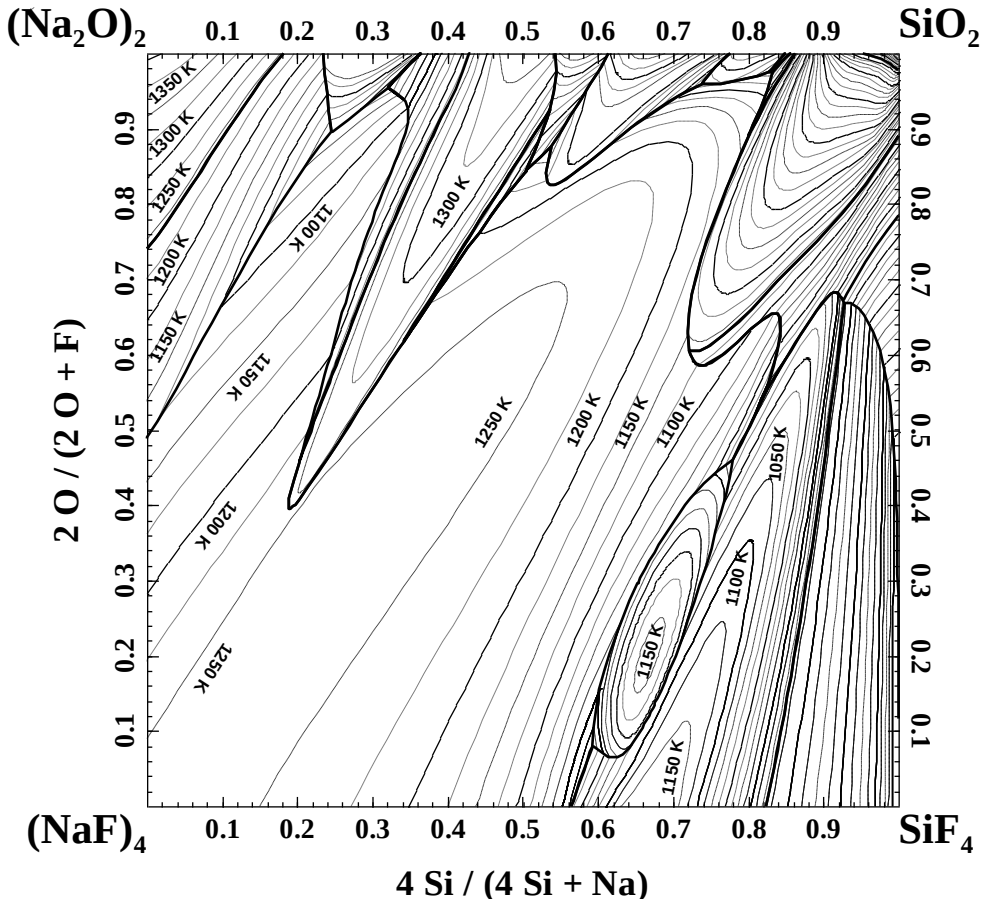


Figure 4-17 : Calculated liquidus projection of the (Na + Si + F + O) ternary reciprocal system without the gas phase.

In the present assessment, the data of Suito and Gaskell [11] have been considered to be the most reliable, and are in good agreement with experimental data of Booth et al. [128; 129] and Willgallis [130] in the common composition range. The liquidus temperatures of Willgallis have been favored over the data of Booth et al. [128; 129] or Bragina and Anfilogov [130] because of the chemical analysis that was conducted to control the composition. The lack of details concerning the possible shift in composition due to evaporation and the experimental

difficulties of the visual technique employed by Bragina and Anfilogov make their data less reliable. In the present assessment, the presence of a miscibility gap in the ternary reciprocal system is predicted close from the (Na_2SiF_6 + SiO_2) section and not along the (NaF + SiO_2) section, as reported by Bragina and Anfilogov [130].

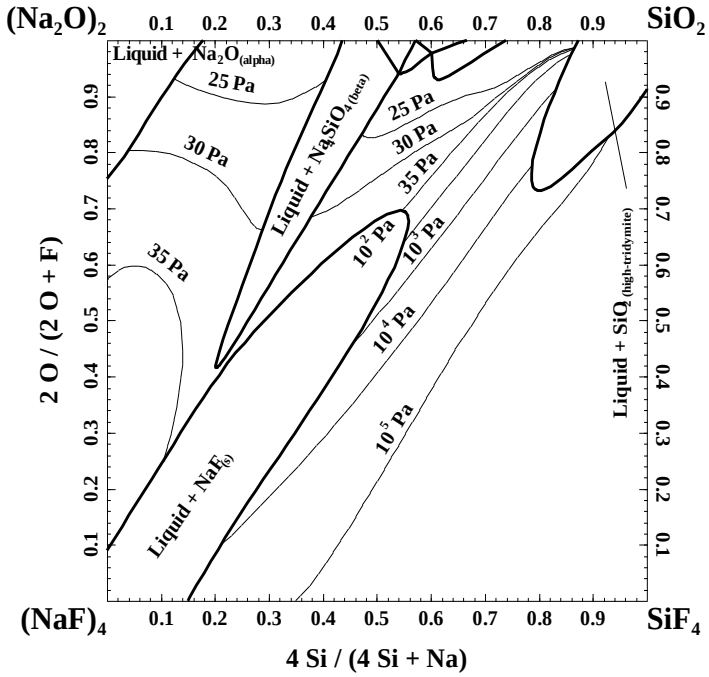


Figure 4-18 : Calculated isothermal section at 1250 K of the (Na + Si + F + O) reciprocal system with superimposed total pressure isobars in the liquid phase region.

The experimental data for the sections, where liquidus data have been reported by Willgallis [57] and Suito and Gaskell [11], are well reproduced (Figure 4-11, Figure 4-12, Figure 4-14 and Figure 4-16). As a consequence, the liquidus data of Bragina and Anfilogov [130] could not be reproduced due to the discrepancy between the data in the (NaF + Na_2SiO_3) section. Therefore, a systematic difference exists between the calculated phase diagram and the experimental data in the other sections reported by Bragina and Anfilogov (Figure 4-13 and Figure 4-15). Moreover, the calculated phase diagrams in the (NaF + $Na_2Si_{1.5}O_4$) and (NaF + $Na_2Si_{2.33}O_{5.66}$) sections are not simple eutectics as reported by Bragina and Anfilogov. The liquidus projection of the ternary reciprocal system (Na + Si + F + O), calculated without the gas phase, is presented in Figure 4-17. The 1250 K isothermal section of the reciprocal system, calculated at different total pressure, is presented in Figure 4-18. The limit of stability of the gas phase is shifted toward the

($NaF + SiO_2$) section as the total pressure decreases, and the gas phase consists mainly in SiF_4 except at very low pressure, where NaF becomes the main species. A comparison of the experimental and calculated invariant points in the (Na + Si + F + O) reciprocal system is given in Table 4-2.

The optimized model parameters for the Gibbs free energy of formation for $[NaSiFO]_{quad}$ are given by the following expression:

$$\Delta g_{NaSi/FO} / (J \cdot mol^{-1}) = 209.2 + 0.9623(T/K) - 3347.2 X_{Na_2/F_2} + 1.4644(T/K) X^3_{Na_2/F_2} - 5020.8 X_{Si_2/O_2} \quad (4.21)$$

A reciprocal parameter for the Gibbs free energy of formation of $[NaSiO_2]_{quad}$ (equation 4.18) has been introduced in order to reproduce the reciprocal experimental data in the reciprocal system. This parameter corresponds to the influence of F^- on the Gibbs free energy of formation of the $(Na\text{-}[O]\text{-}Si)_{pair}$ SNN pair:

$$\Delta g_{NaSi/O_2} / (J \cdot mol^{-1}) = \Delta g_{NaSi/O_2}(equation\ 4.18) + (-6276 - 7.3220(T/K)) Y_F \chi^3_{SiNa/O_2} \quad (4.22)$$

4.8 Discussion

The thermodynamic modeling of oxyfluoride melts is of great interest to many scientific fields and metallurgical processes. For the (Na + Si + F + O) reciprocal system, only two other thermodynamic models have been proposed. The model proposed by Dolejš and Baker [10] is based on the structural species NaF, SiF_4, SiO_2 and Na_4SiO_4, which mix in the melt on two different sublattices: fluoride species and non bridging silicate species mix on the first sublattice, and fluorine substituted silicate species mix on the second sublattice. This model assumes no enthalpy of mixing and the Gibbs free energy of mixing reduces to $-T\Delta S^{mixing}$. Three model parameters can be adjusted to reproduce the experimental data: an equilibrium constant for the depolymerization of the silicate species in the melt, an oxygen-fluorine avoidance parameter and a silicate clustering parameter. However, to reproduce the experimental data in the ($NaF + Na_2SiO_3$) and the ($NaF + Na_2Si_2O_5$) sections, Dolejš and Baker have not used a unique set of model parameters. Therefore, the extrapolation of their model outside the optimized sections is unlikely to give reasonable results. In the two optimized sections, Dolejš and Baker have not taken into account the reciprocal sections measured by Bragina and Anfilogov [130], Booth and

Stars [128] and Booth et al. [129]. Moreover, the model of Dolejš and Baker does not take into account free oxygen ions and as a consequence, the composition range is limited to mole fractions of SiO_2 higher than 0.333. In addition, the assumption that the enthalpy of mixing is ideal would prevent the modeling of the complete (Na_2O + SiO_2) binary system where an important enthalpy of mixing has been experimentally measured. The (NaF + SiF_4) binary system has not been modeled by Dolejš and Baker, but this system would require the introduction of a 6-coordinated silicon which was neglected in their model.

Suito and Gaskell [11] have modeled the activity of NaF in the (Na + Si + F + O) reciprocal system using a Temkin approach, where Na^+ is assumed to be the only cation present in the melt. The anionic species present in the melt are dependent on the SiO_2 to Na_2O ratio, except F^-, which is always present. Three other types of anions are used: O^{2-}, silicate polyions (SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$…) and doubly fluorinated silicate polyions ($Si_3O_8F_2^{6-}$, $Si_2O_5F_2^{4-}$…). Suito and Gaskell supposed a series of equilibria between the doubly fluorinated silicate polyions, expressed by the following reaction:

$$Si_2O_5F_2^{4-} + Si_{2x}O_{5x}F_{(x+1)}^{(3x+1)-} = Si_{2(x+1)}O_{5(x+1)}F_{(x+2)}^{(3x+4)-} + F^- \qquad (4.23)$$

The equilibrium constant of this reaction, *k*, is considered independent of *x*, and is the only model parameter. This equilibrium constant is optimized for each considered sections, therefore extrapolation cannot be made outside the optimized pseudo-binary reciprocal sections. The equilibrium constants are given for only two reciprocal sections: (NaF + $Na_2Si_2O_5$) and (NaF + SiO_2), where the anionic species considered are respectively: F^- and $Si_2O_5F_2^{4-}$ for the first section and F^- and $SiO_2F_2^{4-}$ for the second one. This model is meant to be limited to the NaF-rich region in the (NaF + Na_2O + SiO_2) system. Suito and Gaskell have not used other experimental data than their own.

Dolejš and Baker as well as Suito and Gaskell have only reproduced liquidus data converted to activity data, using an equation which relates the activity of a component at a given composition to the enthalpy of fusion, the temperature of fusion and the liquidus temperature at the given composition. The conversion of the experimental liquidus data introduces an additional error due to uncertainties for the enthalpy of fusion.

In the present assessment, the chosen anionic and cationic species for the MQMQA allow calculations over the entire range of composition and temperature in the (Na + Si + F + O) reciprocal system and in the limiting binary systems. Structural considerations have been taken into account for the choice of the SNN coordination number of the binary quadruplets and the reciprocal quadruplet. However, with the choice of simple ionic species, the MQMQA model cannot provide explicit information on the structural entities present in the melt. An assessment of the reciprocal system using polymerized silicate species in the MQMQA was tested for the present work, but the experimental data could not be reproduced as well as with the simple ionic species. Moreover, the composition range was limited in the (Na_2O + SiO_2) system to the highest polymerized silicate anion ($Si_{12}O_{25}$) and to the Na_2SiF_6 composition in the (NaF + SiF_4) system. As a consequence, the approach with polymerized species has not been used in the present assessment.

A unique set of model parameters has been obtained to reproduce all the reliable thermodynamic, calorimetric and phase diagram data in the binary and reciprocal systems. Therefore, thermodynamic calculations outside the sections where experimental data are present are possible, and are expected to be reliable. The (Na + Si + F + O) reciprocal system is the system with the most negative exchange Gibbs free energy (equation 4.1) assessed with the MQMQA and validates the recent improvements (Appendix). This assessment can be extended to higher order systems by introducing the ionic species present in the corresponding systems and by optimizing the required model parameters.

4.9 Conclusion

The ternary reciprocal system (Na + Si + F + O) has been assessed using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation for the liquid phase. Model parameters have been obtained for the (Na_2O + SiO_2) and (NaF + SiF_4) binary systems, where data were available, while (Na_2O + NaF) and (SiO_2 + SiF_4) binary systems have been considered to be ideal. Calorimetric, phase diagram and activity data are reproduced within the experimental error limits and the reciprocal sections have been optimized using only small empirical parameters, despite the very negative Gibbs free energy change for the reciprocal exchange reaction. The model, which takes into account FNN and SNN SRO, permits to reproduce reasonably well the measured phase equilibrium in oxyfluoride melts. Predictions of the model outside the measured

sections should be satisfactory. Nonetheless, further experimental data, especially in the (NaF + SiO_2) pseudo-binary section, could provide useful information regarding the presence of a miscibility gap. This assessment constitutes the first description of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system over the complete compositional range and for temperatures above 273.15 K. Contrary to previous studies [10; 11], all available experimental data have been taken into account.

4.10 Acknowledgments

Discussions with Dr. Alexander Pisch, regarding to the (NaF + SiF_4) binary system, are greatly acknowledged. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada as well as by Alcoa, Hydro Aluminium and Rio Tinto Alcan. A financial support from the FQRNT-REGAL was also granted to G. Lambotte.

4.11 Appendix

Recent modifications to the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) [15] have been made to improve the model in reciprocal systems when the Gibbs free energy change of the exchange reaction is very negative (below -100 kJ per charge equivalent). These modifications are relatively minor and do not affect the conceptual aspects of model [12]. FNN are still represented by pairs and SNN by quadruplets formed from 4 FNN pairs. The configurational entropy is still calculated by distributing quadruplets over “quadruplet positions” and the equilibrium amounts of the different quadruplets are obtained by the same Gibbs free energy minimization technique.

The first modification can be interpreted as a relaxation on the constraint on the FNN pairs balance for the Gibbs energy minimization calculation. The modification consists in permitting the number of quadruplets emanating from a FNN pair (cation-anion) to be component-dependant instead of being constant [12]. This change only affects the configurational entropy in the reciprocal field of composition (i.e. the binary subsystems remain unchanged). Previously, the numbers of FNN pairs were related to the numbers of quadruplets by a unique ratio, ζ. In the new version, the number of each FNN pair is related to the number of quadruplets by an independent ratio: $\zeta_{i/j}$. This implies that now the FNN pairs balance takes into

account the local surroundings of the FNN pairs. The configurational entropy was previously expressed as follows (equation (39) in [12]):

$$\begin{aligned}\left(-\Delta S^{config}/R\right) &= \left(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B + \ldots + n_X \ln X_X + n_Y \ln X_Y + \ldots\right) \\ &+ \left(n_{A/X} \ln\left(X_{A/X}/Y_A Y_X\right) + n_{B/X} \ln\left(X_{B/X}/Y_B Y_X\right) + n_{A/Y} \ln\left(X_{A/Y}/Y_A Y_Y\right) + \ldots\right) \\ &+ \begin{pmatrix} n_{A_2/X_2} \ln\left(X_{A_2/X_2}\Big/\left(X_{A/X}^4/Y_A^2 Y_X^2\right)\right) + \ldots \\ + n_{AB/X_2} \ln\left(X_{AB/X_2}\Big/\left(2X_{A/X}^2 X_{B/X}^2/Y_A Y_B Y_X^2\right)\right) \\ + n_{A_2/XY} \ln\left(X_{A_2/XY}\Big/\left(2X_{A/X}^2 X_{A/Y}^2/Y_A^2 Y_X Y_Y\right)\right) + \ldots \\ + n_{AB/XY} \ln\left(X_{AB/XY}\Big/\left(4X_{A/X} X_{B/X} X_{A/Y} X_{B/Y}/Y_A Y_B Y_X Y_Y\right)\right) + \ldots \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \tag{A.1}$$

The definitions of the variables are given in [12] and are not modified. The second and third terms of equation (A.1) have now been changed. The second term becomes:

$$\left(n_{A/X}^* \ln\left(X_{A/X}^*/F_A F_X\right) + n_{B/X}^* \ln\left(X_{B/X}^*/F_B F_X\right) + n_{A/Y}^* \ln\left(X_{A/Y}^*/F_A F_Y\right) + \ldots\right). \tag{A.2}$$

The adjusted numbers of moles of FNN pairs (compared to equation (20) in [12]) are now calculated as follows:

$$\begin{aligned} n_{A/X}^* &= 1/\zeta_{A/X}\left(4n_{A_2/X_2} + 2n_{AB/X_2} + 2n_{A_2/XY} + n_{AB/XY} + \ldots\right) \\ n_{A/Y}^* &= 1/\zeta_{A/Y}\left(4n_{A_2/Y_2} + 2n_{AB/Y_2} + 2n_{A_2/XY} + n_{AB/XY} + \ldots\right) \quad , \\ n_{B/X}^* &= 1/\zeta_{B/X}\left(4n_{B_2/X_2} + 2n_{AB/X_2} + 2n_{B_2/XY} + n_{AB/XY} + \ldots\right) \end{aligned} \tag{A.3}$$

where the adjusted ratio of SNN to FNN pairs, $\zeta_{i/j}$, previously described (equation (12) in the present article) is defined as:

$$\zeta_{A/X} = 2Z_{A_2/X_2}^A Z_{A_2/X_2}^X \Big/ \left(Z_{A_2/X_2}^A + Z_{A_2/X_2}^X\right). \tag{A.4}$$

And the adjusted mole fractions of FNN pairs (compared to equation (21) in [12]) are consequently expressed according to:

$$X_{A/X}^* = n_{A/X}^* \Big/ \sum n_{i/j}^* \,. \tag{A.5}$$

Finally the adjusted "coordination-equivalent fractions" (equation (10) in [12]) are noted F and expressed with the following equation:

$$\begin{aligned} F_A &= X^*_{A/X} + X^*_{A/Y} + \ldots \\ F_X &= X^*_{A/X} + X^*_{B/X} + \ldots \end{aligned} . \tag{A.6}$$

These adjusted variables are used only in the second term of the configurational entropy.

We would like to emphasize that if the different $\zeta_{i/j}$ are all set equal to a constant ζ for all quadruplets then the expressions of the adjusted parameters reduce to the former expressions of the MQMQA given in [12]:

$$\begin{aligned} n^*_{i/j} &= n_{i/j} \\ X^*_{i/j} &= X_{i/j} \\ F_A &= Y_A \\ F_X &= Y_X \end{aligned} . \tag{A.7}$$

The third term of equation (A.1) has also been modified in order to give a better approximation to the configurational entropy. The denominators, corresponding to the theoretical mole fractions of quadruplets in the case of random mixing, are exact only if the Gibbs free energy change for the exchange reaction is nil as described by Chartrand [14]. However, the more negative the Gibbs free energy change for the exchange reaction is, the less accurate the quadruplet concentrations are. Therefore modifications to the theoretical quadruplet concentrations have been made as follows:

$$\begin{pmatrix} n_{A_2/X_2} \ln\left(X_{A_2/X_2} \Big/ \left(X^3_{A/X} / Y_A Y_X \right) \right) + \ldots \\ + n_{AB/X_2} \ln\left(X_{AB/X_2} \Big/ \left(2 X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{B/X} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y_X \right) \right) \\ + n_{A_2/XY} \ln\left(X_{A_2/XY} \Big/ \left(2 X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{A/Y} / Y_A Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y \right) \right) + \ldots \\ + n_{AB/XY} \ln\left(X_{AB/XY} \Big/ \left(4 X^{3/4}_{A/X} X^{3/4}_{B/X} X^{3/4}_{A/Y} X^{3/4}_{B/Y} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y \right) \right) + \ldots \end{pmatrix} . \tag{A.8}$$

In addition to these modifications to the configurational entropy, slight modifications have also been made in the interpolation expression of excess parameters into multicomponent reciprocal systems. The complete description of the interpolation formulae along with a comprehensive example are given in [138] and will not be repeated here. The function χ_{ij}, defined in equation (29) in [138] and later referred to as χ_{ij/k_2} in [12] has been modified by replacing the quadruplet fractions X_{ij/k_2} by the following sum:

$$X_{ij/k_2} + 0.5\left(\sum_l X_{ij/kl}\right). \tag{A.9}$$

This modification also applies when $i = j$.

Consider for example a reciprocal system (A + B + C + D + E + X + Y + Z) where A, B, C, D and E mix on one sublattice and X, Y and Z on the second one and where the "symmetric" and "asymmetric" ternary subsystems for the (A + B + C + D + E + X) system are defined as in Figure 2 of [138] (with A corresponding to 1, etc.). The function $\chi_{\mathrm{BC/X_2}}$ which was previously written (equation 29 in [138]):

$$\chi_{\mathrm{BC/X_2}} = \left(\left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2}\right) + X_{BE/X_2}\right) \Big/ \begin{pmatrix} \left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{CC/X_2} + X_{DD/X_2}\right) \\ +\left(X_{BE/X_2} + X_{BC/X_2} + X_{BD/X_2} + X_{EC/X_2} + X_{ED/X_2} + X_{CD/X_2}\right) \end{pmatrix}, \tag{A.10}$$

becomes:

$$\chi_{\mathrm{BC/X_2}} = \begin{pmatrix} \left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{BE/X_2}\right) \\ +0.5\left(X_{BB/XY} + X_{BB/XZ} + X_{EE/XY} + X_{EE/XZ} + X_{BE/XY} + X_{BE/XZ}\right) \end{pmatrix} \Big/ \begin{pmatrix} \left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{CC/X_2} + X_{DD/X_2}\right) \\ +\left(X_{BE/X_2} + X_{BC/X_2} + X_{BD/X_2} + X_{EC/X_2} + X_{ED/X_2} + X_{CD/X_2}\right) \\ +0.5\begin{pmatrix} X_{BB/XY} + X_{BB/XZ} + X_{EE/XY} + X_{EE/XZ} \\ +X_{CC/XY} + X_{CC/XZ} + X_{DD/XY} + X_{DD/XZ} \end{pmatrix} \\ +0.5\begin{pmatrix} X_{BE/XY} + X_{BE/XZ} + X_{BC/XY} + X_{BC/XZ} + X_{BD/XY} + X_{BD/XZ} \\ +X_{EC/XY} + X_{EC/XZ} + X_{ED/XY} + X_{ED/XZ} + X_{CD/XY} + X_{CD/XZ} \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \tag{A.11}$$

4.12 References

[1] F. Tremblay, G.R. Turcotte, S. Lavoie, G. Dube, S.P. Tremblay, J.-Y. Fortin, Fluidized-bed process for cleaning and melting of aluminum scrap contaminated with organics. in: USPTO, (Ed.), Alcan International Ltd., US, 1994, pp. 12.

[2] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Híveš, H. Kvande, Å. Sterten, Aluminum Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd ed., Aluminium Verlag Marketing & Kommunilation GmbH, Düsseldorf, 2001.

[3] K.C. Mills, The physicochemical properties of slags. Part III. Review of the viscosities of calcium fluoride-based slags, NPL Report Chem., National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards, Teddington, UK, 1977, pp. 22.

[4] K.C. Mills, B.J. Keene, Int. Mater. Rev. 32 (1987) 1-120.

[5] D. Dolejs, D.R. Baker, Contrib. Mineral. Petrol. 146 (2004) 762-778.

[6] H.S. Booth, C.F. Swinehart, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1337-1342.

[7] C.J.B. Fincham, F.D. Richardson, Proc. R. Soc. London, Ser. A 223 (1954) 40-62.

[8] A.D. Pelton, M. Blander, Metall. Trans. B 17B (1986) 805-815.

[9] E.A. Guggenheim, Proc. R. Soc. London, A 148 (1935) 304-312.

[10] D. Dolejs, D.R. Baker, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 5537-5556.

[11] H. Suito, D.R. Gaskell, Metall. Trans. B 7B (1976) 559-566.

[12] A.D. Pelton, P. Chartrand, G. Eriksson, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1409-1416.

[13] P. Chartrand, A.D. Pelton, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1417-1430.

[14] P. Chartrand, New thermodynamic models for liquid solutions, CRCT, Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Montréal, 2000, pp. 350.

[15] A.D. Pelton, G. Eriksson, P. Chartrand, Y.-B. Kang, D. Lindberg, Unpublished results, 2009.

[16] B.O. Mysen, G.D. Cody, A. Smith, Geochim. Cosmochim. Acta 68 (2004) 2745-2769.

[17] B.O. Mysen, D. Virgo, Contrib. Mineral. Petrol. 91 (1985) 205-220.

[18] T. Sakamaki, T. Yagi, M. Susa, Ironmaking Steelmaking 30 (2003) 396-398.

[19] Y. Sasaki, H. Urata, K. Ishii, ISIJ Int. 43 (2003) 1897-1903.

[20] M. Shinmei, T. Imai, T. Maekawa, T. Yokokawa, The vibrational spectra of fluoride-containing silicate systems, 2nd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes, Metall. Soc. AIME, Lake Tahoe, NV, 1984, pp. 985-992.

[21] J.F. Stebbins, Q. Zeng, J. Non-Cryst. Solids 262 (2000) 1-5.

[22] Q. Zeng, J.F. Stebbins, Am. Mineral. 85 (2000) 863-867.

[23] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Phys. Chem. 95 (1991) 6822-6827.

[24] J.F. Stebbins, Nature 330 (1987) 465-467.

[25] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, CALPHAD 26 (2002) 189-228.

[26] C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, CALPHAD 33 (2009) 295-311.

[27] R. Bouaziz, G. Papin, A.P. Rollet, C.R. Acad. Sci. C Chim. 262 (1966) 1051-1054.

[28] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, 1962.

[29] R.B. Sosman, The Phases of Silica, Rutgers University Press, New Brunswick, NJ, 1965.

[30] P. Wu, G. Eriksson, A.D. Pelton, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2059-2064.

[31] M.W.J. Chase, NIST-JANAF thermochemical tables, 4th ed., American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, New York, 1998.

[32] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany, 1989.

[33] R.G. Berman, T.H. Brown, Contrib. Mineral. Petrol. 89 (1985) 168-183.

[34] R.G. Berman, T.H. Brown, H.J. Greenwood, An Internally Consistent Thermodynamic Database for Minerals in the System Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2, Atomic Energy of Canada Limited, 1985, pp. 68.

[35] M.G. Barker, P.G. Gadd, J. Chem. Res., Synop. (1981) 274.

[36] K. Kautz, G. Mueller, W. Schneider, Glastech. Ber. 43 (1970) 377-381.

[37] W.S. McDonald, D.W.J. Cruickshank, Acta Crystallogr. 22 (1967) 37-43.

[38] H. Krueger, V. Kahlenberg, R. Kaindl, Solid State Sci. 7 (2005) 1390-1396.

[39] J. Williamson, F.P. Glasser, Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 127-138.

[40] A.K. Pant, Acta Crystallogr., Sect. B 24 (1968) 1077-1083.

[41] A.K. Pant, D.W.J. Cruickshank, Acta Crystallogr., Sect. B 24 (1968) 13-19.

[42] M. Rys, Investigation of thermodynamic properties of alkali metals in oxide systems relevant to coal slags, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH, Aachen, 2008, pp. 132.

[43] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, N.P. Lyakishev, B.M. Mogutnov, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 1899-1907.

[44] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, B.M. Mogutnov, Inorg. Mater. 36 (2000) 529-543.

[45] K.K. Kelley, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 471-473.

[46] P.J. Spencer, Thermodynamic properties of silicates, NPL Report Chem., National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards, Teddington, UK, 1973, pp. 36.

[47] N.W. McCready, J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948) 1277-1283.

[48] O. Ruff, P. Greiger, Z. Anorg. Allg. Chem. 211 (1933) 145-149.

[49] J. d'Ans, J. Löffler, Z. anorg. allgem. Chem. 191 (1930) 1-35.

[50] J. Williamson, F.P. Glasser, Science 148 (1965) 1589-1591.

[51] J.F. Schairer, H.S. Yoder, Jr., Year Book - Carnegie Inst. Washington 69 (1971) 160-163.

[52] G.W. Morey, N.L. Bowen, J. Phys. Chem. 28 (1924) 1167-1179.

[53] P.P. Budnikov, M.A. Matveev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 107 (1956) 547-550.

[54] F.C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 1436-1442.

[55] F.C. Kracek, J. Phys. Chem. 34 (1930) 1583-1598.

[56] F.C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2863-2877.

[57] A. Willgallis, Glastech. Ber. 42 (1969) 506-509.

[58] A. Willgallis, K.J. Range, Glastech. Ber. 37 (1964) 194-200.

[59] A.B. Meshalkin, A.B. Kaplun, Zh. Neorg. Khim. 48 (2003) 1712-1714.

[60] G.W. Morey, N.L. Bowen, J. Soc. Glass Technol. 9 (1925) 226-264.

[61] N.S. Andreev, D.A. Goganov, E.A. Porai-Koshits, Y.G. Sokolov, Chemically Heterogeneous Structure of Two-Component Sodium and Lithium Silicate Glasses, The Structure of Glass, Consultants Bureau, New York, 1964, pp. 47-52.

[62] J.J. Hammel, Experimental Evidence for Spinodal Decomposition in Glasses of the $Na_2O.SiO_2$ System, VIIth International Congress on Glass, International Comission on Glass, Brussels, 1965.

[63] M. Tomozawa, R.A. Obara, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 378-381.

[64] J.A. Topping, M.K. Murthy, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 270-275.

[65] Y. Moriya, D.H. Warrington, R.W. Douglas, Phys. Chem. Glasses 8 (1967) 19-25.

[66] W. Haller, D.H. Blackburn, J.H. Simmons, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 120-126.

[67] E.A. Porai-Koshits, V.I. Aver'yanov, J. Non-Cryst. Solids 1 (1968) 29-38.

[68] C. Hummel, H.r. Schwiete, Glastech. Ber. 32 (1959) 413-420.

[69] C. Hummel, H.E. Schwiete, Glastech. Ber. 32 (1959) 327-335.

[70] I. Eliezer, N. Eliezer, R.A. Howald, M.C. Verwolf, P. Viswanadham, CALPHAD 3 (1979) 1-8.

[71] C. Kröger, G. Kreitlow, Glastech. Ber. 29 (1956) 393-400.

[72] W.A. Roth, H. Troitzsch, Z. anorg. Chem. 260 (1949) 337-344.

[73] R.E. Tischer, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 499-503.

[74] K. Takahashi, T. Yoshio, Yogyo Kyokaishi 78 (1970) 29-38.

[75] G.L. Hovis, M.J. Toplis, P. Richet, Chem. Geol. 213 (2004) 173-186.

[76] J. Rogez, J.C. Mathieu, Phys. Chem. Liq. 14 (1985) 259-272.

[77] M. Fan, Thermochemical study of the melts Na_2O-SiO_2, Na_2O-GeO_2, Na_2O-B_2O_3 and Li_2O-B_2O_3, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH, Aachen, 1991, pp. 98.

[78] F. Muller, J. Phase Equilib. 15 (1994) 285-294.

[79] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J.P. Petitet, C. Tequi, Geochim. Cosmochim. Acta 46 (1982) 2639-2658.

[80] B.F. Naylor, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 466-467.

[81] P. Richet, Y. Bottinga, C. Tequi, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C6-C8.

[82] P. Richet, Y. Bottinga, Reviews of Geophysics 24 (1986) 1-25.

[83] M. Morishita, A. Navrotsky, M.C. Wilding, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1550-1555.

[84] V.O. Altemose, S.S.C. Tong, J. Non-Cryst. Solids 38-39 (1980) 587-592.

[85] R. Chastel, C. Bergman, J. Rogez, J.C. Mathieu, Chem. Geol. 62 (1987) 19-29.

[86] N. Kassis, G.H. Frischat, Commun. Am. Ceram. Soc. (1981) C28-C29.

[87] V. Piacente, J. Matousek, Silikaty (Prague) 17 (1973) 269-281.

[88] E. Preston, W.E.S. Turner, J. Soc. Glass Technol. 26 (1932) 331-349T.

[89] E.B. Rudnyi, O.M. Vovk, L.N. Sidorov, V.L. Stolyarova, B.A. Shakhmatkin, V.I. Rakhimov, Fiz. Khim. Stekla 14 (1988) 218-225.

[90] M.M. Shul'ts, V.L. Stolyarova, G.G. Ivanov, Fiz. Khim. Stekla 13 (1987) 168-172.

[91] S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3001-3011.

[92] A.F. Borisov, V.I. Solov'ev, Stekloobraznoe Sostoyanie 5 (1971) 231-235.

[93] M.G. Frohberg, E. Caune, M.L. Kapoor, Arch. Eisenhuettenwesen 44 (1973) 585-588.

[94] K.S. Goto, S. Yamaguchi, K. Nagata, The chemical activity of component oxides in sodium oxide-based slags, 2nd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes, Metall. Soc. AIME, Lake Tahoe, NV, 1984, pp. 467-481.

[95] P.W.L. Graham, G.E. Rindone, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 19-24.

[96] H. Itoh, T. Yokokawa, Trans. Jpn. Inst. Met. 25 (1984) 879-884.

[97] S. Kohsaka, S. Sato, T. Yokokawa, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 547-551.

[98] D.A. Neudorf, J.F. Elliott, Metall. Trans. B 11B (1980) 607-614.

[99] K. Papadopoulos, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 364-367.

[100] D. Ravaine, E. Azandegbe, J.L. Souquet, Silic. Indus. 40 (1975) 333-340.

[101] B.A. Shakhmatkin, M.M. Shul'ts, Fiz. Khim. Stekla 6 (1980) 129-135.

[102] S. Yamaguchi, A. Imai, K.S. Goto, Scand. J. Metall. (1982) 263-264.

[103] S. Yamaguchi, A. Imai, K.S. Goto, Nippon Kinzoku Gakkaishi 47 (1983) 736-742.

[104] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Metall. Trans. B 16B (1985) 313-323.

[105] D.M. Sanders, W.K. Haller, NBS Special Publication 561 (1979) 111-124.

[106] D.M. Sanders, W.K. Haller, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 424-425.

[107] S. Holmquist, Phys. Chem. Glasses 9 (1968) 32-34.

[108] M.L. Pearce, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 342-347.

[109] M.L. Pearce, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 611-613.

[110] F. Tsukihashi, N. Sano, Tetsu to Hagane 71 (1985) 815-822.

[111] V.T. Deshpande, Acta Crystallogr. 14 (1961) 794.

[112] A. Zalkin, J.D. Forrester, D.H. Templeton, Acta Crystallogr. 17 (1964) 1408-1412.

[113] M. Jansen, D. Trinschek, Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993) 88-92.

[114] P. Chiotti, J. Less-Common Met. 80 (1981) 97-104.

[115] P. Chiotti, J. Less-Common Met. 80 (1981) 105-113.

[116] E. Renaud, C. Robelin, M. Heyrman, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 666-682.

[117] P. Chartrand, A.D. Pelton, A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 system, Light metals 2002, Warrendale, Pennsylvania, Seattle, WA, 2002, pp. 245-252.

[118] SGTE, SSUB Pure Substance Database, 2009.

[119] R.D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A 32 (1976) 751-767.

[120] E.L. Pace, J.S. Mosser, J. Chem. Phys. 39 (1963) 154-158.

[121] W.I. Patnode, J. Papish, J. Phys. Chem. 34 (1930) 1404-1406.

[122] D.R. Stull, D.L. Hildenbrand, F.L. Oetting, G.C. Sinke, J. Chem. Eng. Data 15 (1970) 52-56.

[123] R. Caillat, Annal. Chim. Applicata 20 (1945) 367-420.

[124] R.V. Chernov, Y.K. Delimarskii, I.G. Kovzun, Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) 37 (1971) 984-988.

[125] G. Hantke, Angew. Chem. 39 (1926) 1065-1071.

[126] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, American Chemical Society American Institute of Physics, New York, 1982.

[127] E.S. Freeman, V.D. Hogan, Anal. Chem. 36 (1964) 2337-2340.

[128] H.S. Booth, B.A. Starrs, J. Phys. Chem. 35 (1931) 3553-3557.

[129] H.S. Booth, B.A. Starrs, M.J. Bahnsen, J. Phys. Chem. 37 (1933) 1103-1107.

[130] G.I. Bragina, V.N. Anfilogov, Fiz. Khim. Stekla 3 (1977) 476-479.

[131] G.I. Bragina, V.N. Anfilogov, Geokhimiya (1980) 1402-1407.

[132] Y.I. Ol'shanskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 114 (1957) 1246-1249.

[133] Y.I. Ol'shanskii, Reaction of silica with metal fluorides, Trudy Pyatogo Soveshchan. Eksptl. i Tekh. Mineral. i Petrog., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Khim. Silikatov, Leningrad, 1958, pp. 114-118.

[134] L.N. Kogarko, L.D. Krigman, Fiz. Khim. Stekla 1 (1975) 61-65.

[135] L.N. Kogarko, L.D. Krigman, Fluorine in silicate melts in natural magmatic systems, Fiziko-Khimicheskie Problemy Gidrotermal'nykh i Magmaticheskikh Protsessov, Nauka, Moscow, 1975, pp. 48-68.

[136] V.I. Sedykh, I.M. Sedykh, S.B. Polonskii, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. (1998) 19-21.

[137] B. Krug, W. Legat, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 515 (1984) 159-172.

[138] A.D. Pelton, P. Chartrand, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1355-1360.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : THERMODYNAMIC EVALUATION AND OPTIMIZATION OF THE Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 RECIPROCAL SYSTEM USING THE MODIFIED QUASICHEMICAL MODEL

G. Lambotte, P. Chartrand, J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011), 4000-4008.

5.1 Abstract

All available thermodynamic and phase diagram data for the ternary reciprocal system Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 have been critically reviewed. The oxyfluoride liquid solution was modeled using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation and the most reliable data have been used to optimize the model parameters. The mullite solid solution was previously modeled using the Compound Energy Formalism. Data for fluor-topaz have been critically reviewed and a new thermodynamic description has been obtained. Phase equilibrium with the gas phase in the reciprocal system at 1 bar are reproduced.

5.2 Introduction

Oxyfluoride systems are of interest to different scientific and technological fields. For instance, the production of acicular mullite whiskers is difficult, but promising methods have been developed which involve reactions in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system[1, 2]. In aluminum electrolysis cells, the corrosion of aluminosilicate refractory materials of the cathode lining is mostly due to exposure to the fluoride-based electrolyte which penetrates through the cathode. This corrosion problem can be simplified to chemical interactions between an aluminosilicate refractory material and the cryolite electrolyte (mainly NaF and AlF_3). This approach requires the thermodynamic modeling of the liquid solution, the solid solutions as well as thermodynamic functions for the stoichiometric compounds and the gaseous species in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 system. The present evaluation focuses on the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system, where only the Al_2O_3-SiO_2 system has been studied experimentally, probably because at atmospheric pressure SiF_4 is only present as a gaseous species and AlF_3 sublimates at 1276°C[3], making experiments difficult.

The liquid solution is modeled using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation[4] (MQMQA) with the FactSage™ thermochemical software[5], andthe model from Swamy et al.[6] is used for the mullite solid solution.

5.3 Thermodynamic Modeling

5.3.1 Mullite Solid Solution

Mullite, the only intermediate stable phase at atmospheric pressure and high temperature in the Al_2O_3-SiO_2 system, has been the subject of numerous studies[7-12]. Angel and Prewitt[13] reported an average orthorhombic crystal structure (*oP21*) with the *Pbam* space group, and confirmed the previously reported[8] cation crystallographic sites: an octahedral site occupied by Al^{3+}, and two different types of tetrahedral sites occupied, according to Angel and Prewitt[13], by both Al^{3+} and Si^{4+}. These authors differentiated four types of O^{2-} sites with vacancies (*V*) present on two of them. However for modeling purposes, the distinction between tetrahedral and oxygen sites is not necessary and mullite can be represented as follows: $Al_2(Al_{2+2x},Si_{2-2x})(O_{10-x},V_x)$.

Several mullite solid solution models have been proposed[14-17]. Recently Swamy et al.[6] modeled the mullite in the Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 system with a three-sublattice model within the Compound Energy Formalism (CEF)[18]. Their model, without boron, and parameters were adopted in our work:

$$\left(Al^{3+}\right)_2^O\left[Al^{3+},Si^{4+}\right]^T\left\{O^{2-},V\right\}_5^V \tag{5.1}$$

Details of the model are given by Swamy et al.[6] and model parameters are reported in Table 5-1, and $g^{\circ}_{Al_2O_{3(\alpha)}}$ and $g^{\circ}_{Al_2SiO_{5(sillimanite)}}$ are given in Table 5-2. An error in a formula reported by Swamy et al.[6] has been corrected.

Table 5-1 : Model Parameters of the Mullite Solid Solution after Swamy et al.[6] ($J.mol^{-1}$).

Mullite solid solution : $\left(Al^{3+}\right)_2^O\left[Al^{3+},Si^{4+}\right]^T\left\{O^{2-},V\right\}_5^V$
$g^{\circ}_{(Al)_2[Si]\{O\}_5} = g^{\circ}_{Al_2SiO_{5(sillimanite)}} + 9957.92 - 3.347\cdot T$
$g^{\circ}_{(Al)_2[Al]\{O\}_5} = g^{\circ}_{(Al)_2[Al]\{V\}_5} = \frac{3}{2} g^{\circ}_{Al_2O_{3(\alpha)}} + 86508.38 - 0.418\cdot T$
$g^{\circ}_{(Al)_2[Si]\{V\}_5} + g^{\circ}_{(Al)_2[Al]\{O\}_5} = g^{\circ}_{(Al)_2[Al]\{V\}_5} + g^{\circ}_{(Al)_2[Si]\{O\}_5}$
${}^{\circ}L_{AlSi:O} = {}^{\circ}L_{AlSi:V} = -92048.0$

$g^{\circ}_{Al_2O_{3(\alpha)}}$ and $g^{\circ}_{Al_2SiO_{5(sillimanite)}}$ are given in Table 5-2.

5.3.2 Oxyfluoride Liquid Solution

The liquid phase in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system is modeled using the MQMQA: a two-sublattice model which takes into account both first-nearest neighbors (FNN) and second-nearest neighbors (SNN) short-range ordering (SRO) by means of quadruplets. In the present assessment the following ions are used: Al^{3+}, Si^{4+}, F^- and O^{2-}, forming nine different quadruplets. The unary quadruplets, $[Al_2O_2]_{quad}$, $[Si_2O_2]_{quad}$, $[Al_2F_2]_{quad}$ and $[Si_2F_2]_{quad}$, represent respectively the end-members Al_2O_3, SiO_2, AlF_3 and SiF_4. Relation between the standard Gibbs energy of a unary quadruplet, $g^{\circ}_{ij/kl}$, and the Gibbs energy of the corresponding end-member (*i.e.* $[Al_2O_2]_{quad}$ and liquid Al_2O_3) has been previously described[4]. A SNN coordination number for each ion within a quadruplet is required and is denoted $Z^A_{AB/XY}$ for the ion A in the quadruplet $[ABXY]_{quad}$ (A and B represent cations, X and Y anions). SNN coordination numbers are not meant to represent the actual physical coordination of ions but are rather model parameters which can be adjusted to set the composition of maximum SRO in binary and reciprocal systems. Binary interactions between species are modeled through a formation reaction of binary quadruplets from the unary quadruplets:

$$\left[Al_2O_2\right]_{quad} + \left[Si_2O_2\right]_{quad} = 2\left[AlSiO_2\right]_{quad} \qquad \Delta g_{AlSi/O_2} \tag{5.2}$$

Similar reactions can be written for Al_2O_3-AlF_3, SiO_2-SiF_4 and AlF_3-SiF_4. Reciprocal interactions are modeled with the formation reaction of the single reciprocal quadruplet:

$$1/2\left([AlSiF_2]_{quad} + [AlSiO_2]_{quad} + [Al_2FO]_{quad} + [Si_2FO]_{quad}\right) = 2\,[AlSiFO]_{quad} \qquad \Delta g_{AlSi/FO} \tag{5.3}$$

Expressions for the Gibbs energy change of the binary and reciprocal quadruplet formation reactions have been previously reported[4]. The Gibbs energy changes associated with Reactions (5.2) and (5.3) are adjustable model parameters. Interaction parameters for the Gibbs energy of formation of the binary quadruplets require the use of composition variables which, for the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 system, are defined as follows:

$$\chi_{AB/X_2} = \frac{\left(X_{AA/X_2} + 0.5X_{AA/XY}\right)}{\left(X_{AA/X_2} + X_{AB/X_2} + X_{BB/X_2} + 0.5\left(X_{AA/XY} + X_{AB/XY} + X_{BB/XY}\right)\right)} \tag{5.4}$$

Gibbs energy functions of binary and reciprocal quadruplets are expressed[4] in terms of the standard Gibbs energy of the unary quadruplets and the Gibbs energy change of the respective quadruplet formation reaction. The Gibbs energy of the liquid solution is given as follows:

$$G = \sum_{i=Al,Si}\sum_{j=Al,Si}\sum_{k=F,O}\sum_{l=F,O} n_{ij/kl}\, g^{\circ}_{ij/kl} - T\Delta S^{config} \tag{5.5}$$

where $n_{ij/kl}$ is the mole fraction of the *ij/kl* quadruplet, $g^{\circ}_{ij/kl}$ is the standard Gibbs energy of the *ij/kl* quadruplet and ΔS^{config} is the configurational entropy of mixing. ΔS^{config} corresponds to the distribution of all quadruplets over "quadruplet sites", but no exact mathematical expression is known. The configurational entropy approximated by Pelton et al.[4] has been recently improved by Pelton et al., unpublished results, and presented elsewhere[19].

SNN coordination numbers for the quadruplets representing the pure components in the liquid solution are taken from previous work: $Z^{Si}_{Si_2/O_2} = 6$ and $Z^{O}_{Si_2/O_2} = 3$ for Si^{4+} and O^{2-} in $[Si_2O_2]_{quad}$, $Z^{Si}_{Si_2/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{Si_2/F_2} = 1.5$ for Si^{4+} and F^- in $[Si_2F_2]_{quad}$ from Lambotte and Chartrand[19], $Z^{Al}_{Al_2/O_2} = 4.8$, $Z^{O}_{Al_2/O_2} = 3.2$, $Z^{Al}_{Al_2/F_2} = 4.8$ and $Z^{F}_{Al_2/F_2} = 1.6$ for Al^{3+}, O^{2-} and F^- in $[Al_2O_2]_{quad}$ and $[Al_2F_2]_{quad}$ from Chartrand and Pelton[20]. The ratios of FNN to SNN, $\zeta_{i/k}$, have been set to the recommended default values[19] and are respectively $\zeta_{Al/O} = 3.84$, $\zeta_{Al/F} = 2.4$, $\zeta_{Si/O} = 4$ and $\zeta_{Si/F} = 2.4$ for $[Al_2O_2]_{quad}$, $[Al_2F_2]_{quad}$, $[Si_2O_2]_{quad}$ and $[Si_2F_2]_{quad}$.

In reciprocal systems, the extent of SRO between FNN ions is evaluated by the exchange reaction between the end-members:

$$2Al_2O_3 + 3SiF_4 = 4AlF_3 + 3SiO_2 \qquad \Delta g^{exchange} \tag{5.6}$$

When the FNN SRO is very strong (usually $\left|\Delta g^{exchange}\right|$ > 50 kJ per charge equivalent[4]), tendency to immiscibility in the liquid solution is usually observed.

5.3.3 Thermodynamic Properties of the Pure Components

In the present assessment, the thermodynamic properties of Al_2O_3, SiO_2 and AlF_3 are taken from previous work[14; 20], and from FactSage™ Fact53 database[5] for the gaseous species, including SiF_4. The SiF_4 critical point has been measured at -14.15°C and 37.15 bar[21]. Therefore the high temperature liquid phase is purely hypothetical, but an estimation of its thermodynamic properties is necessary for the modeling of the liquid solution. The thermodynamic properties of SiF_4 liquid estimated by Lambotte and Chartrand[19] are used (Table 5-2).

Table 5-2 : Thermodynamic Properties of Selected Phases at 1 bar

Phase	T range (K)[a]	$\Delta H°_{298.15K}$ (J.mol^{-1})[b]	$S°_{298.15K}$ (J.mol^{-1}.K^{-1})[c]	C_p (J.mol^{-1}.K^{-1}) = a + b(10^{-3})·T + c(10^5)·T^{-2} + d·$T^{-1/2}$ + e(10^8)·T^{-3} + f (10^5)·T^{-1}					
				a	b	c	d	e	f
$Al_2O_{3\ (\alpha)}$	298.15 – 2327	-1675700.0	50.8200	155.01888		-38.61363	-828.38698	4.09083646	
	2327 – 3000			192.46400					
$Al_2SiO_{5(sillimanite)}$	298.15 – 3000	-2587770.0	95.7900	183.87000	18.15000	-123.60000		16.02400000	0.03205
$SiF_{4\ (l)}$	298.15 – 2500	-1639458.6	135.4117	128.68938					
$Al_2SiO_4F_{2(s)}$	298.15 – 1500	-3079750.0	105.4000	230.41052	3.43432	-144.46483	10.14081	19.53311514	

[a] C_p is assumed to be constant above the maximum given temperature.
[b] Enthalpy relative to the elements in their standard state at 298.15 K.
[c] Absolute entropy (Third Law).

5.4 Assessment of the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 Reciprocal System

5.4.1 Al_2O_3-SiO_2 Binary System

The Al_2O_3-SiO_2 system is a key system for many metallurgical, glass and ceramic applications. Mullite, which has excellent refractory properties and a high melting point, has been extensively studied. An assessment of the Al_2O_3-SiO_2 system consistent with the parameters used for SiO_2 in our previous work[19] is necessary. An exhaustive review of all available experimental data for Al_2O_3-SiO_2 and mullite does not appear possible as the data are too numerous, but the most important experimental data, namely phase diagram, phase equilibrium and activity data, have been critically reviewed.

5.4.1.1 Phase equilibrium data

Shepherd et al.[22] first published a phase diagram for the Al_2O_3-SiO_2 system, however the accepted features of the phase diagram are based on the liquidus data of Bowen and Greig[23]. These authors showed that the compound $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, named mullite[24], rather than sillimanite ($Al_2Si_2O_5$) was stable at atmospheric pressure. Experimental phase equilibrium data have been previously reviewed[25-31]. Chaudhuri[25; 26] thoroughly analyzed the experimental phase equilibrium data and the different factors which influence the melting of mullite, and Shornikov et al.[32] summarized the invariant compositions and temperatures. The description of previously reviewed experimental data[22; 23; 33-45] will not be repeated here. However these data have been taken into account as well as additional data[31; 32; 34; 46-61] and are reproduced in Figure 5-1.

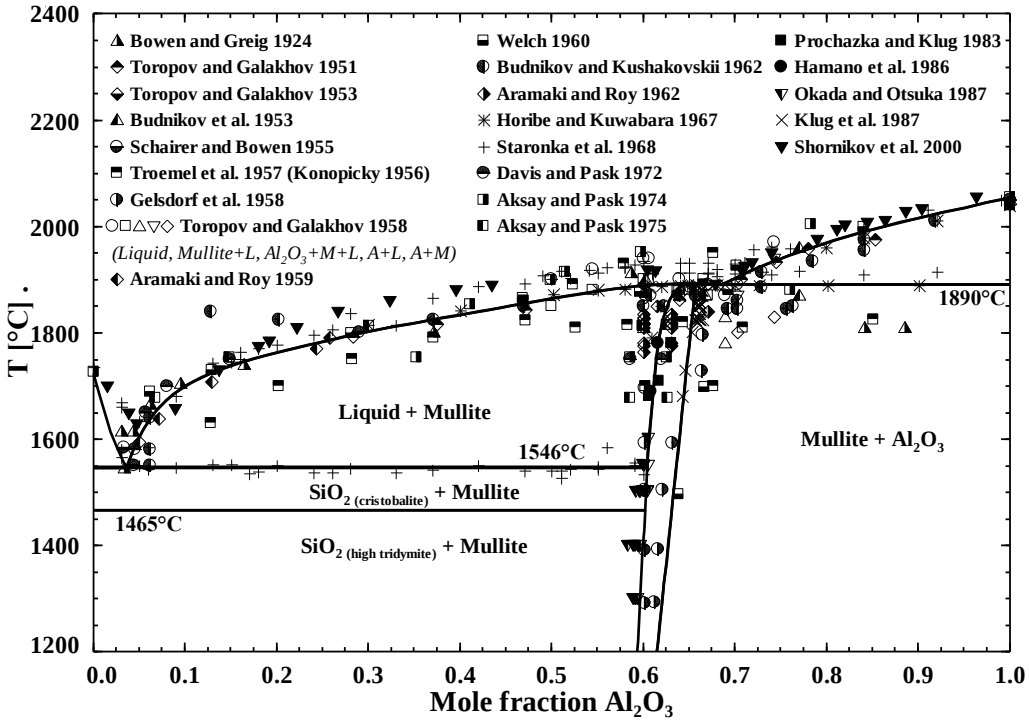


Figure 5-1 : Calculated Al_2O_3-SiO_2 phase diagram.

In the present assessment, the SiO_2-mullite eutectic reported by Bowen and Greig[23] (1545°C, 3.3 mole percent Al_2O_3), which is supported by thermal arrests recorded by Staronka et al.[58] (average temperature of 1546°C), has been adopted. This eutectic is calculated at 1546.0°C and 3.6 mole percent Al_2O_3. For the mullite liquidus, direct observations by Welch[45; 61], experiments using sealed noble metal capsules by Aramaki and Roy[34; 35], and diffusion couples data by Pask et al.[33; 37] are considered the most reliable data and are well reproduced. For the

Al_2O_3 liquidus and the mullite melting region, the thorough work of Klug et al.[49] and the thermal analysis experiments of Horibe and Kuwabara[39] have been favored. Chaudhuri[26] reviewed the different experimental conditions and factors influencing the melting of mullite and concluded that both congruent and incongruent melting can be observed. In the present work, the incongruent melting of mullite[39; 49] and the Al_2O_3 liquidus data[39] could not be simultaneously reproduced. Therefore the best possible compromise has been made in order to reproduce most of the reliable experimental data. A congruent melting for mullite is obtained, 1891.5°C and 65.3 mole percent Al_2O_3,and the calculated mullite-Al_2O_3 eutectic is located at 1890.0°C and 68.5 mole percent Al_2O_3 (Figure 5-2). The mullite at equilibrium at the eutectic temperature contains 65.7 mole percent Al_2O_3. With the mullite solid solution model[6] used in this work mullite is predicted to be unstable below 434°C.

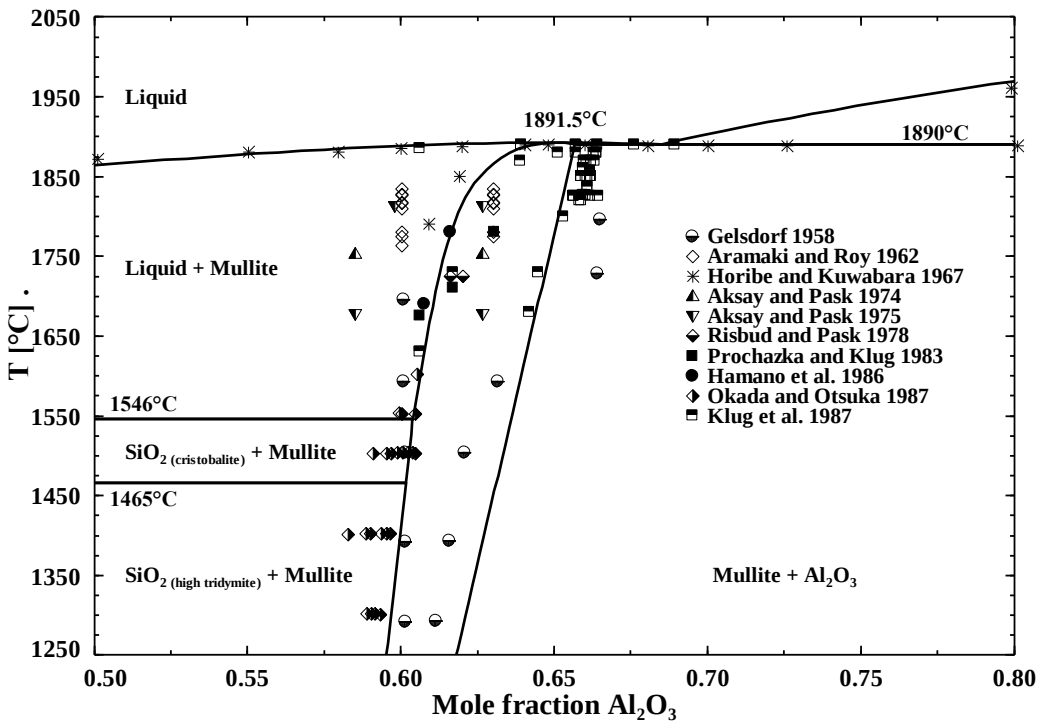


Figure 5-2 : Details of the mullite region for the calculated Al_2O_3-SiO_2 phase diagram (plotted experimental data are phase boundary limits data, no single phase data are reproduced).

5.4.1.2 Metastable miscibility gap

As pointed out by Aramaki and Roy[35], the flat shape of the mullite liquidus indicates a tendency toward immiscibility.McDowell and Beall[62] performed electron microscopy, X-ray

diffraction, thermal expansion measurements and estimated the volume percentage of the dispersed phase on glass samples. But due to difficulties in obtaining homogenous samples, the metastable miscibility gap was only estimated: between 25 and 30 mole percent Al_2O_3 and approximately 1640°C.

Takamori and Roy[63] used flame-spraying and splat-cooling to obtain glass samples. Crystallization temperatures were measured by DTA. All glass samples experienced a rapid crystallization process, therefore Takamori and Roy doubted the results previously obtained[62] above their measured crystallization temperatures (Figure 5-3) and questioned the existence of a metastable miscibility gap despite inhomogeneities observed in the glass samples.

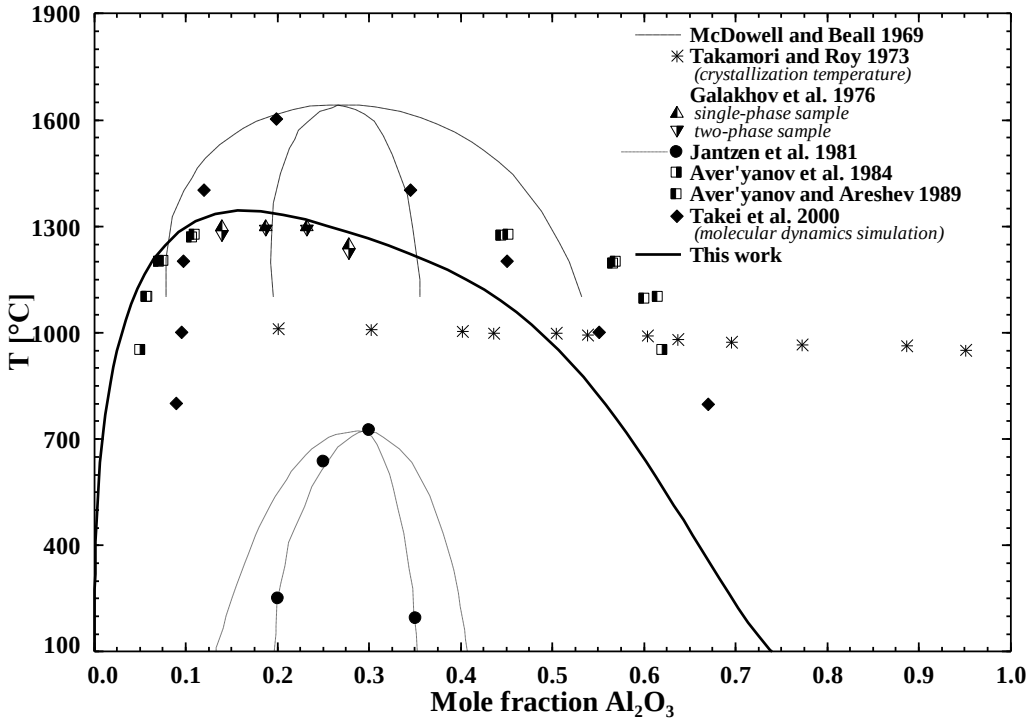


Figure 5-3 : metastable liquid-liquid miscibility gap in the Al_2O_3-SiO_2 system.

Galakhov et al.[64] studied the metastable miscibility gap using electron microscopy and maximum temperature of opalescence techniques on glass samples quenched from 1850°C and heat-treated at different temperatures. The consolute point is reported at 23 mole percent Al_2O_3 and 1300±10°C and agrees with the metastable miscibility gap measured in the Ga_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system[64].

Jantzen et al.[65] investigated ultrafast-quenched glass samples using small-angle neutron scattering on samples annealed between 100°C and 850°C. Their calculated miscibility gap, with a consolute point located around 28 mole percent Al_2O_3 and 725°C, and the extrapolated spinodal temperatures are reproduced in Figure 5-3.

Aver'yanov and Areshev[66] studied samples quenched from 1900°C and annealed at 1100°C, 1200°C or 1275°C. The limits of the miscibility gap were calculated from the volume fractions of the two phases and the density of the sample and agree with the immiscibility region measured in the Ga_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system[66]. These limits also agree with the X-ray study conducted at 950°C by Aver'yanov et al.[67]

Takei et al.[68] used the thermodynamic properties of the liquid phase obtained by molecular dynamics simulations to calculate the miscibility gap. Three models were tested, each giving a similar miscibility gap with a consolute point located around 20 mole percent Al_2O_3 and between 1500°C and 1700°C. The miscibility gap with a consolute temperature of 1600°C is shown in Figure 5-3.

In the present assessment, the direct measurement of the consolute temperature obtained by Galakhov et al.[64] supported by the data of Aver'yanov and Areshev[66] has been favored. The miscibility gap calculated in this work (Figure 5-3) has a consolute point located around 17 mole percent Al_2O_3 and 1343°C.

5.4.1.3 Activity data

Zaitsev et al.[69] used Knudsen effusion mass spectrometry (KEMS) to determine the activity of SiO_2 in the mullite-Al_2O_3 two-phase region between 1200°C and 1480°C, using pure SiO_2 as a reference. The absence of temperature dependence of the reported SiO_2 activity, approximately 0.560, appears rather unlikely since the solubility of Al_2O_3 in mullite varies over the considered temperature range.

Shornikov et al.[70] used partial pressures obtained indirectly to calculate SiO_2 and Al_2O_3 activity data in the 3:2 mullite solution: 0.37 at 1550°C and 0.18 between 1660°C and 1760°C for SiO_2 and activities superior to unity for Al_2O_3 at all temperatures, in contradiction with the fact that alumina is not expected to be stable.

Dhima et al.[71] used differential KEMS to determine SiO_2 activities in the melt. The large reported uncertainty, ±20 percent, is due to the fact that the starting glass samples are not at equilibrium, and the high viscosity of the melt might prevent equilibrium to be reached during the experiments. Moreover, evaporation, combined with the melt high viscosity, must induce a composition gradient and the measured activity might correspond to a metastable layer depleted in silica.

Shornikov and collaborators studied SiO_2 activity in the melt with KEMS[32], but pointed out[72] that evaporation prevents the study of the temperature dependence of activities at constant composition due to composition changes. Shornikov et al.[32] rather used the isothermal variation of ion intensities caused by the change in composition due to evaporation to derive activity data at the corresponding temperature. The sample composition was not measured but was obtained indirectly with the same measured quantities used to derive the activity data. This method is likely to be subject to large uncertainties caused by large changes in the viscosity with the change in composition.

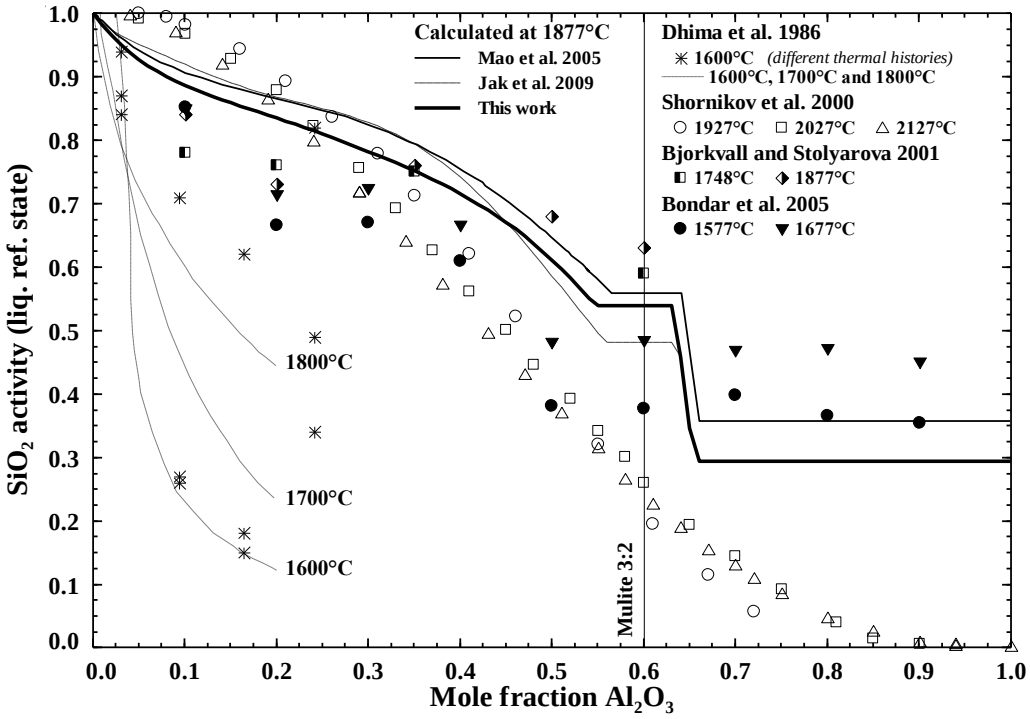


Figure 5-4 : Calculated SiO_2 activity (liquid reference state).

Bjorkvall and Stolyarova[73] also used KEMS to measure SiO_2 activities in the melt. SiO_2 activity data were calculated using partial pressures obtained over Al_2O_3-SiO_2 melts and pure

SiO_2. The oxygen partial pressures necessary to calculate the SiO_2 activity data were obtained indirectly. Bjorkvall and Stolyarova[73] noticed that the selective evaporation of SiO_2 requires restricting the experiments to avoid composition changes, but did not control the composition of their samples.

Bondar et al.[74] used KEMS over the entire Al_2O_3-SiO_2 composition range to obtain SiO_2 activity data in a similar way as Bjorkvall and Stolyarova[73]. Reported activity data[74] exhibit a plateau in two-phase regions which, however, do not correspond to the composition limits at the corresponding temperatures. In addition, discrepancies exist in the activity data presented by Bondar et al.[74] in their graph and in their table.

Reported experimental SiO_2 activity data, present too many discrepancies and are subject to large experimental errors and therefore have not been used. The calculated SiO_2 activity data at 1877°C in the present work and in two recent assessments[17; 75] are presented along with the experimental data in Figure 5-4.

5.4.1.4 Optimized model parameters

In the Al_2O_3-SiO_2 system, SNN coordination numbers for $[AlSiO_2]_{quad}$ have been chosen as follows: $Z^{Al}_{AlSiO_2} = 2$, $Z^{Si}_{AlSiO_2} = 6$ and $Z^{O}_{AlSiO_2} = 1.846$, setting the ordering composition at 60 mole percent Al_2O_3. However Al-Si SNN pairs are not favored and a positive deviation from ideality is necessary to model the thermodynamic properties of the liquid solution. A unique set of optimized model parameters for the Gibbs energy of formation for $[AlSiO_2]_{quad}$ has been obtained which allows the reproduction of all the experimental data which were considered to be reliable:

$$\Delta g_{AlSi/O_2}(J \cdot mol^{-1}) = 2541.78\chi_{AlSi/O_2} + 19246.4\chi_{SiAl/O_2} + \left(4393.2 - 2.092 \cdot T\right)\chi^3_{SiAl/O_2} + 9623.2\chi^5_{SiAl/O_2} \quad (5.7)$$

5.4.2 AlF_3-SiF_4, Al_2O_3-AlF_3 and SiO_2-SiF_4 Binary Systems

The only available data[76-78] for these binary systems concern aluminum oxyfluoride compounds in the Al_2O_3-AlF_3 system: $Al_7O_{10}F$, $Al(F,O)_2$ and AlOF. However the lack of thermodynamic data does not permit the modeling of these compounds.

In order to be consistent with our previous assessment[19] and the work of Chartrand and Pelton[20], the same SNN coordination numbers have been used for the binary quadruplets $[Al_2FO]_{quad}$ and $[Si_2FO]_{quad}$, respectively: $Z^{Al}_{Al_2FO} = 4.8$, $Z^{F}_{Al_2FO} = 1.6$, $Z^{O}_{Al_2FO} = 3.2$, $Z^{Si}_{Si_2FO} = 6$, $Z^{F}_{Si_2FO} = 1.5$ and $Z^{O}_{Si_2FO} = 3$. The default values[4] for $[AlSiF_2]_{quad}$ have been used: $Z^{Al}_{AlSiF_2} = 4.8$, $Z^{Si}_{AlSiF_2} = 6$, $Z^{F}_{AlSiF_2} = 1.548$. In these systems, ideal mixing in the liquid phase was assumed and no additional model parameters have been used.

5.4.3 The Reciprocal System

In the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system, one ternary compound has been reported, $Al_2SiO_4F_2$, fluor-topaz, with an orthorhombic crystal structure (*oP36*) and *Pbnm*[79] space group. Fluor-topaz is, along with hydroxyl-topaz, one of the end-members of the topaz solid solution, $Al_2SiO_4(F,OH)_2$. In this work, only the data related to fluor-topaz have been used for the thermodynamic assessment.

5.4.3.1 Calorimetric data

Barton et al.[80] measured the thermodynamic properties of fluor-topaz with natural crystals with very low water content (0.04 weight percent) and no detectable impurities. The heat capacity at low temperatures, -262.6°C to 106°C, was measured by adiabatic calorimetry yielding a third law entropy of 105.4±0.2 J.mol^{-1} at 25°C.This entropy was adopted in the present assessment. Barton et al.[80], using DSC, also measured the heat capacity between 67°C and 527°C above which no reliable data could be obtained. Heat capacities measured by both methods agree well in the overlapping temperature range. Using a least-squares method, the heat capacity data were fitted (Figure 5-5) as precisely as by Barton et al.[80], but the C_p function proposed in this work can be extrapolated to higher temperature. Finally Barton et al.[80] conducted high temperature solution calorimetry experiments to obtain the enthalpy of formation of $Al_2SiO_4F_2$ according to the following reaction:

$$Al_2O_{3(s)} + SiO_{2(s)} + CaF_{2(s)} = Al_2SiO_4F_{2(s)} + CaO_{(s)} \qquad (5.8)$$

Using ancillary data[81] and the measured heats of solution, Barton et al.[80] derived an enthalpy of formation of -3084.45±4.70 kJ.mol^{-1} for $Al_2SiO_4F_2$. In the present assessment, an enthalpy of formation from the elements of -3079.75 kJ.mol^{-1} has been adopted for $Al_2SiO_4F_2$ based on the

value of Barton et al.[80] and phase equilibrium data from the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 system. The calculated enthalpy change for Reaction (5.8) is 92.87 kJ.mol^{-1}, in good agreement with the experimental data[80], 91.88±3.56 kJ.mol^{-1}.

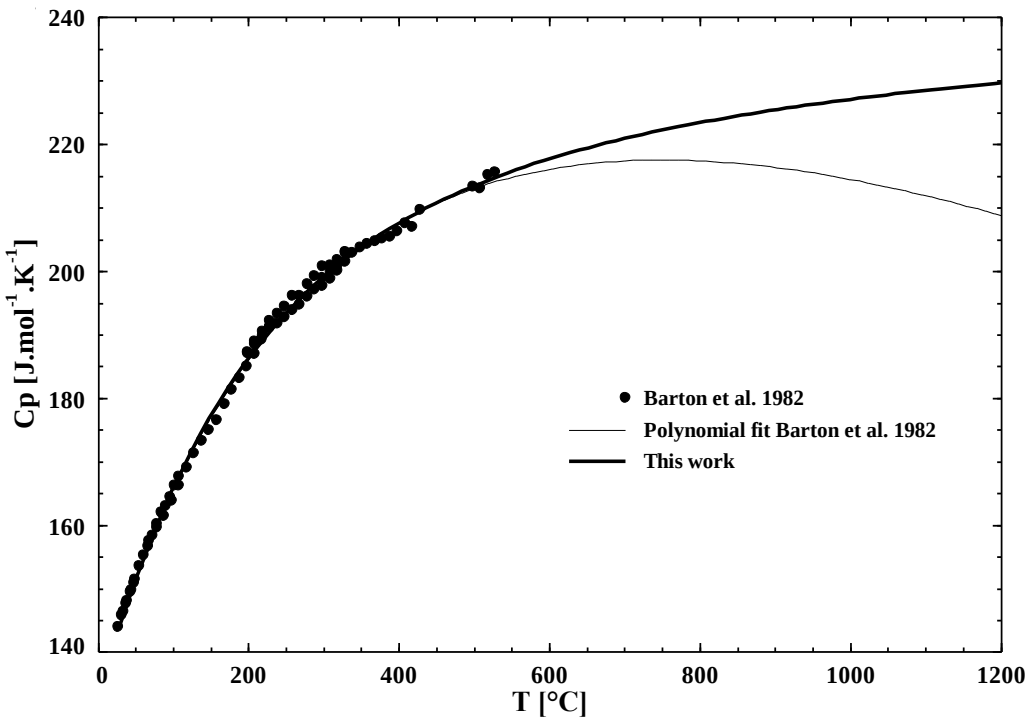


Figure 5-5 : Calculated heat capacity of $Al_2SiO_4F_2$.

5.4.3.2 Phase equilibrium data

Studies involving phase equilibrium in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 system have been reported as early as 1858 [82]. Later Schober and Thilo[77] tried to synthesize fluor-topaz according to the reaction:

$$2AlF_{3(s)} + 2SiO_{2(s)} = SiF_{4(g)} + Al_2SiO_4F_{2(s)} \tag{5.9}$$

However water was present and, Schober and Thilo[77] pointed out its important catalytic role in the formation of topaz, occurring between 750°C and 970°C. With excess AlF_3, only Al_2O_3 and SiF_4 were observed above 950°C. Schober and Thilo[77] noticed the formation of a mullite-like compound, $10Al_2O_3.5SiO_2.SiF_4$, at 600°C, above 990°C and also when topaz decomposed above 1100°C. However this mullite-like compound was not observed when fluor-topaz was formed according to the reaction:

$$2Al_2O_{3(s)} + SiO_{2(s)} + SiF_{4(g)} = 2Al_2SiO_4F_{2(s)} \tag{5.10}$$

Fluor-topaz formed between 750°C and 950°C. Schober and Thilo[77] supposed that the slow forming reaction process of the mullite-like compound takes place in the solid state contrary to fluor-topaz which forms from a solid-gas reaction.

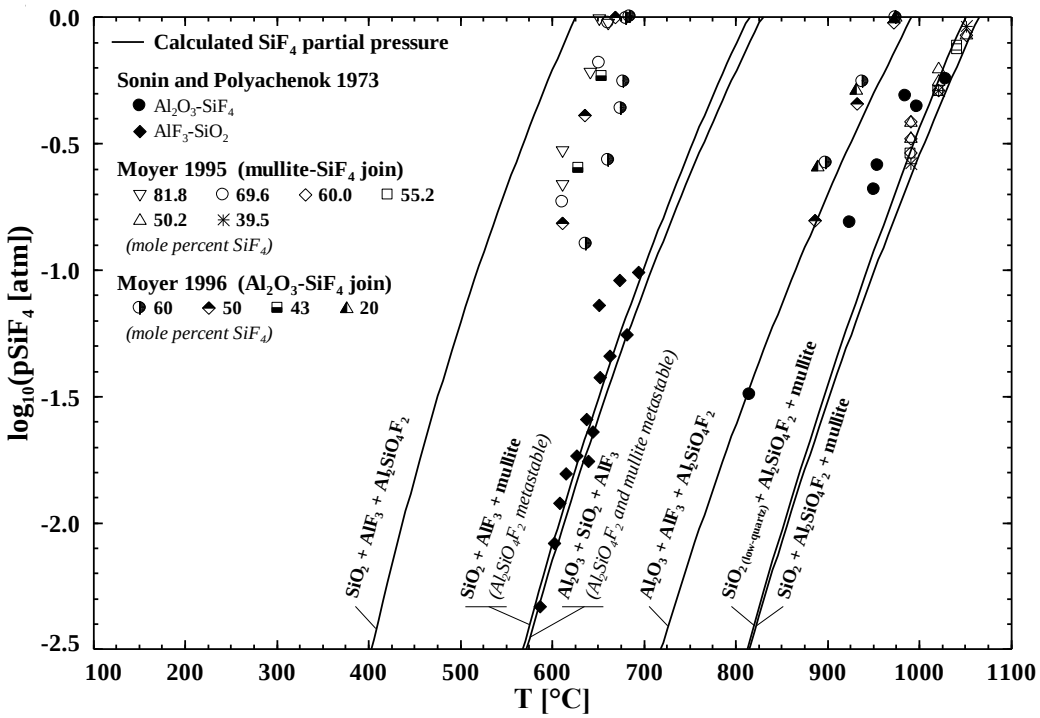


Figure 5-6 : Calculated SiF_4 partial pressures.

Locsei[83; 84] reacted AlF_3 with SiO_2 in a water-containing atmosphere to form mullite, and obtained results similar to those of Schober and Thilo[77]: Al_2O_3 and SiF_4 were stable above 600°C; topaz formed between 700°C and 900°C; topaz started to decompose to mullite, Al_2O_3 and SiF_4 above 900°C; and was no longer observed above 1100°C. Water-free AlF_3-SiO_2 mixtures heated at 800° and 1000°C did not completely transform to fluor-topaz and mullite formation started only between 1100°C and 1150°C.

Sonin and Polyachenok[85] used a sealed experimental apparatus in quartz with two separate compartments, one filled with AlF_3 and SiO_2 and the second with Al_2O_3, to study the following equilibrium:

$$4AlF_3 + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3SiF_4 \tag{5.11}$$

However $Al_2SiO_4F_2$ was formed above 700°C, in contradiction with Reaction (5.11). Therefore the authors supposed that AlF_3 and SiO_2 reacted to form $Al_2SiO_4F_2$ and SiF_4which further reacted with Al_2O_3 to form $Al_2SiO_4F_2$ and AlF_3. But no AlF_3 in equilibrium with $Al_2SiO_4F_2$ was observed by X-ray analysis. Due to the presence of SiO_2 from the apparatus, Reaction (5.10) is more likely to occur, explaining the absence of AlF_3. Sonin and Polyachenok[85] also measured the total pressure, considered to correspond to the SiF_4 partial pressure. Calculated SiF_4 partial pressures for different stable and metastable equilibrium are presented in Figure 5-6 along with the experimental data from Sonin and Polyachenok[85].

Rosenberg[86] formed fluor-topaz in sealed capsules under dry conditions. Rosenberg reported the possible formation of a melt, which quenches to a glass-like material on cooling. In this work, the formation of a SiO_2-rich liquid dissolving SiF_4 is predicted at 900°C and a SiF_4 partial pressure of 228 bar, explaining the glass-like material observed[86] but requiring a very high SiF_4 partial pressure. According to Rosenberg[86], fluor-topaz formed in dry conditions corresponds to $Al_2(Si_{1-x}Al_xO_{4-x}F_x)F_2$ due to coupled substitutions of Si^{4+} and O^{2-} by Al^{3+} and F^-. With a deficit of Al_2O_3, Rosenberg[86] observed defects in $Al_2SiO_4F_2$ due to O^{2-} substitution by F^- compensated by vacancies in the Si^{4+} lattice: $Al_2(Si_{1-x/4}O_{4-x}F_x)F_2$. These observations are not sufficient to model fluor-topaz as a solid solution in the present assessment.

Abdel Rehim[87] used DTA and thermogravimetric analysis to study AlF_3-SiO_2 equilibrium, but not under dry conditions as evidenced by DTA peaks corresponding to water. SiF_4 was removed when formed, inducing a shift in the sample composition. With an excess of AlF_3 of 50 percent (referred to Reaction (5.9)), peaks were recorded at: 550°C, quartz allotropic transition and start of the reaction between AlF_3 and SiO_2; 780°C, topaz formation; and 960°C, decomposition of topaz to Al_2O_3 and SiF_4. AlF_3 was observed at all temperatures, but no mullite was detected. With 25 percent excess AlF_3, DTA peaks were located at the same temperatures but mullite was present with topaz at 780°C and with Al_2O_3 at 960°C. AlF_3 was not detected. With a stoichiometric amount of AlF_3, peaks were recorded at: 480°C, AlF_3 allotropic transition; 560°C, quartz allotropic transformation and start of the reaction between AlF_3 and SiO_2; 760°C, topaz formation; and 1000°C, mullite formation. Al_2O_3 was not detected in this case. In the present assessment, equilibrium calculations performed with an open system (gas phase removed at every calculation step) show: AlF_3 allotropic transition at 454.9°C, quartz allotropic transformation at 574.9°C and fluor-topaz formation at 624.7°C. With an excess of AlF_3, a

reaction between $Al_2SiO_4F_2$ and AlF_3 to form Al_2O_3 and SiF_4 is predicted at 991.1°C, in reasonable agreement with experimental data: 950°C[77] and 960°C[87]. With a stoichiometric amount of AlF_3, $Al_2SiO_4F_2$ is predicted to decompose at 1121.8°C into mullite and Al_2O_3, in agreement with previous observations[77; 84] but not with those of Abdel Rehim[87].

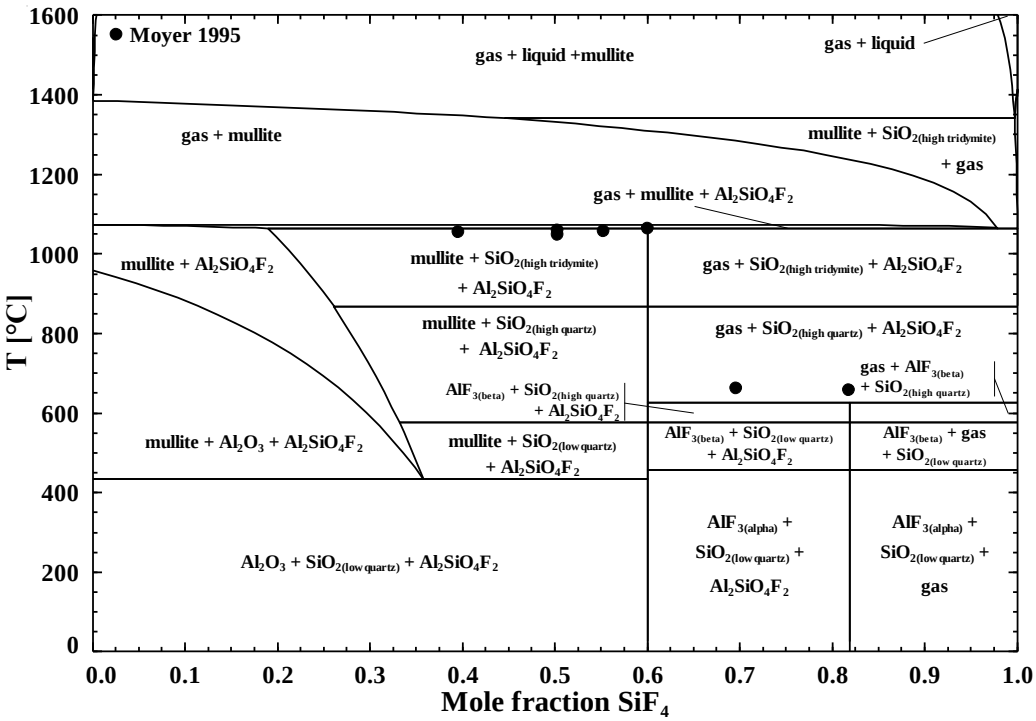


Figure 5-7 : Calculated $Al_6Si_2O_{13}$-SiF_4 isoplethal section at 1 bar.

Moyer and collaborators studied reactions in the AlF_3-SiF_4-Al_2O_3-SiO_2 system under a SiF_4 partial pressure of 1 bar for the production of mullite whiskers[1]. Using X-ray analysis, Moyer and Hughes[1] observed Al_2O_3 and AlF_3 at 600°C, the formation of fluor-topaz between 650°C and 950°C and mullite above 1100°C. Equilibrium calculations made with the same Al_2O_3 to SiO_2 ratio and under 1 bar of SiF_4 are in reasonnable agreement with these data: AlF_3 is stable at 600°C but in equilibrium with SiO_2; $Al_2SiO_4F_2$ forms at 624.7°C and mullite at 1063.7°C; while $Al_2SiO_4F_2$ is completely decomposed at 1077.5°C.

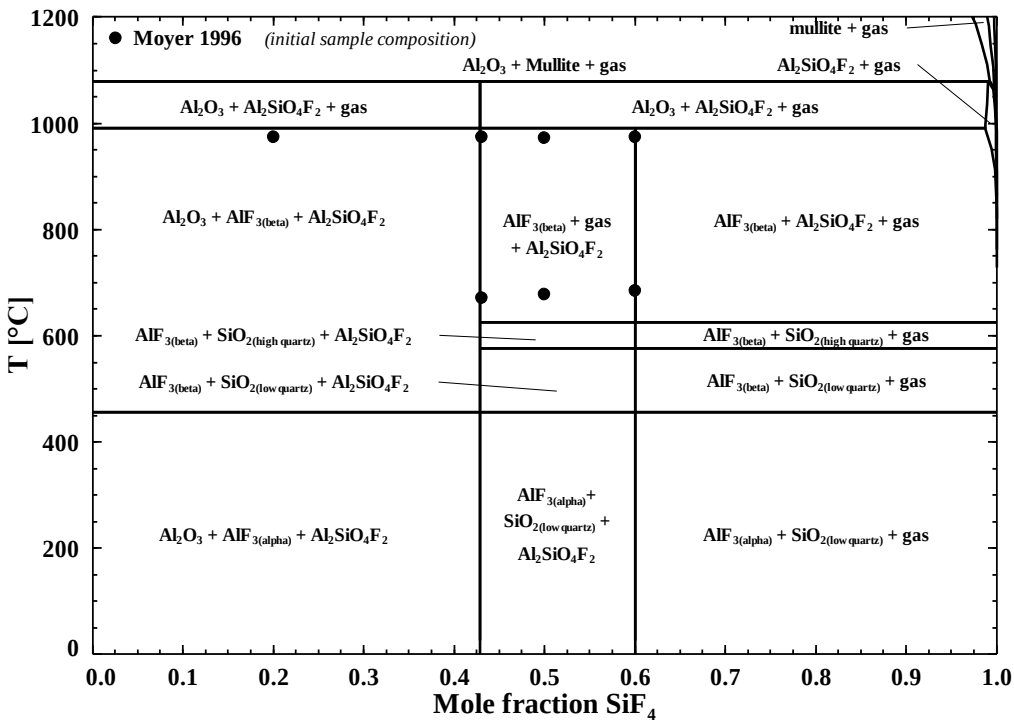


Figure 5-8 : Calculated Al_2O_3-SiF_4 isoplethal section at 1 bar.

Moyer and Rudolf[88] studied the solubility of SiO_2 in $Al_2SiO_4F_2$ based on lattice parameter measurements[88]. The solid solution was described as follows: $2Al_2O_3.SiF_4.xSiO_2$, with x varying between 1.07 and 1.53, thus not extending to $Al_2SiO_4F_2$ (x=1). Rosenberg[86] attributed a similar contraction in lattice parameters to the substitution of O^{2-} by F^- compensated by vacancies on Si^{4+} sites, not to SiO_2 solubility. Acicular mullite obtained from fluor-topaz decomposition[88] contains around 65.2 mole percent Al_2O_3, independent of the initial composition. According to Moyer and Rudolf[88], this Al_2O_3 content is similar to the one of mullite precipitated from a melt[50]. A liquid-phase mechanism for the formation of mullite from fluor-topaz would explain the Al_2O_3 enrichment observed. Later Moyer[89] reported visual evidence of a metastable liquid for both mullite and fluor-topaz formation. According to Moyer, the metastable eutectic extrapolated by Risbud and Pask[53] in the Al_2O_3-SiO_2 at 1260°C may explain the presence of a metastable liquid at a lower temperature in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 system. In the present assessment, the lowest temperature metastable liquid is a SiO_2-rich liquid dissolving SiF_4 and only at very high SiF_4 partial pressure. However the observed metastable liquid[89] might be due to the presence of minor oxides impurities in the kaolin used as one of the starting materials. Alkali oxides, Na_2O for example[19], will lower drastically the temperature of formation of a liquid.

Moyer also studied two isoplethal sections, $Al_6Si_2O_{13}$-SiF_4[89] and Al_2O_3-SiF_4[90], and measured SiF_4 partial pressures at different temperatures. These experimental data are well reproduced at high temperature (Figure 5-6). However, at low temperatures, the partial pressures measured might correspond to a metastable equilibrium where both $Al_2SiO_4F_2$ and mullite coexist with AlF_3 and SiO_2. Moyer[89; 90] also extrapolated these partial pressures up to 1 bar and reported the corresponding extrapolated temperatures as phase transformation temperatures. For some compositions, two different temperatures are reported[90] due to the compositional shift caused by the removal of SiF_4. These experimental data are plotted at the initial sample composition in the calculated isoplethal sections (Figure 5-7 and Figure 5-8).The isoplethal sections[89; 90] reported by Moyer must be regarded as metastable or tentative because the author considered the mullite to be stable at room temperature and did not take into account the allotropic transformations of AlF_3 and SiO_2. Experimental and calculated fluor-topaz decomposition temperatures are in good agreement in both sections, respectively: 1056±5°C and 1063.7°C in $Al_6Si_2O_{13}$-SiF_4, 973±8°C and 990.7°C in the Al_2O_3-SiF_4. Moyer's recommended average fluor-topaz formation temperature[90] is 660±7°C, approximately 30°C higher than the calculated temperature: 624.8°C. A better agreement could be obtained but would not permit the reproduction of the calorimetric data of Barton et al.[80] which have been favored over the extrapolated temperatures by Moyer.[89; 90]

Finally Ol'shankii[91] studied the reaction between silica and metal fluorides and reported no miscibility gap between SiO_2 and AlF_3.

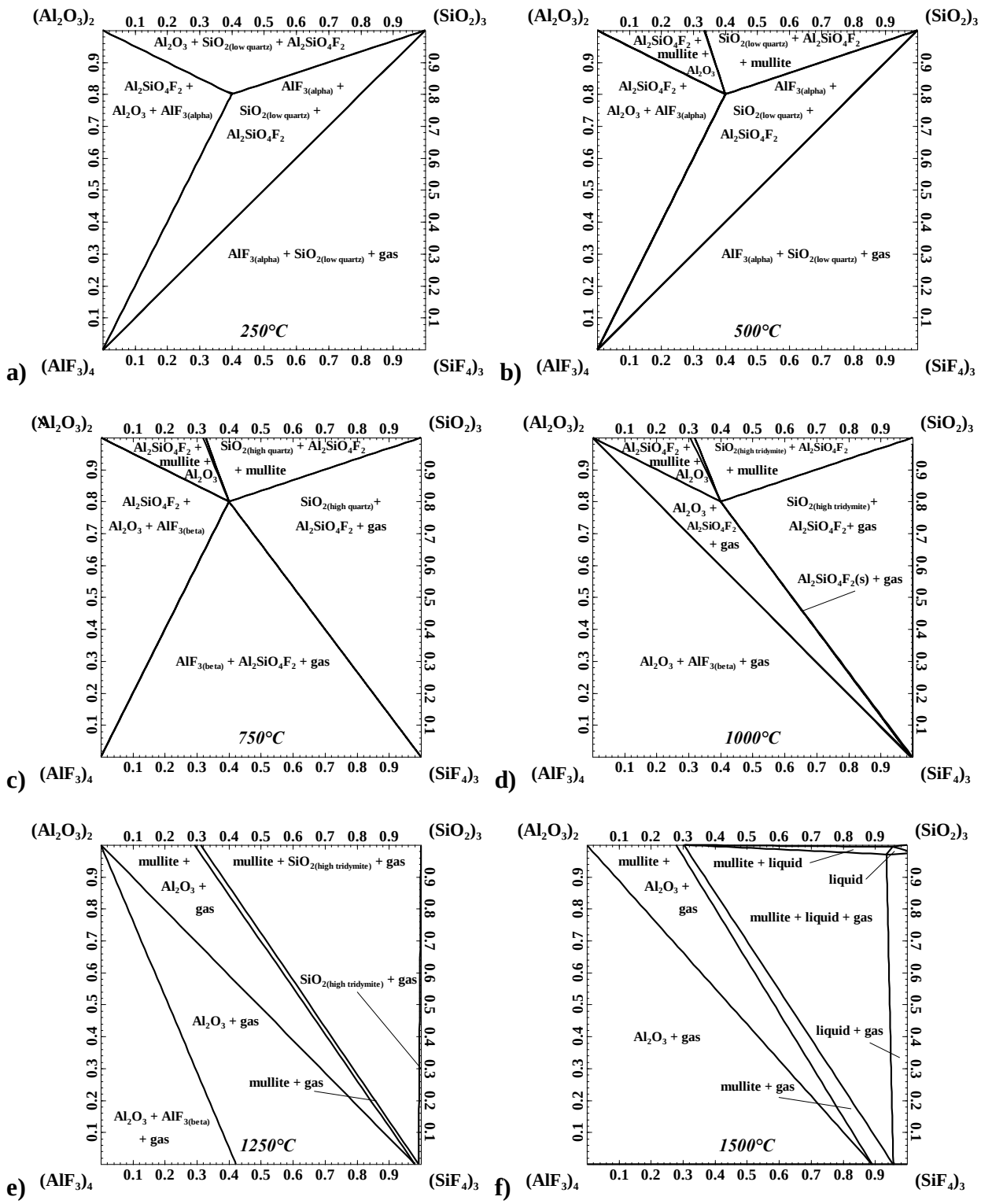


Figure 5-9 : Calculated isothermal sections in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4: a) 250°C, b) 500°C, c) 750°C, d) 1000°C, e) 1250°C and f) 1500°C.

5.4.3.3 Optimized model parameters

Apart from the observations of Rosenberg[86] and Moyer[89], no experimental data are available for the liquid solution in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 system and no additional reciprocal excess parameters were used in the present assessment. The SNN coordination numbers for the reciprocal quadruplet $[AlSiFO]_{quad}$ have been set to the default values[4]: $Z^{Al}_{AlSiFO} = 3.377$, $Z^{Si}_{AlSiFO} = 6.429$, $Z^{F}_{AlSiFO} = 1.324$ and $Z^{O}_{AlSiFO} = 2.648$.

Calculated isothermal sections and the liquidus projection are presented respectively in Figure 5-9 and Figure 5-10.

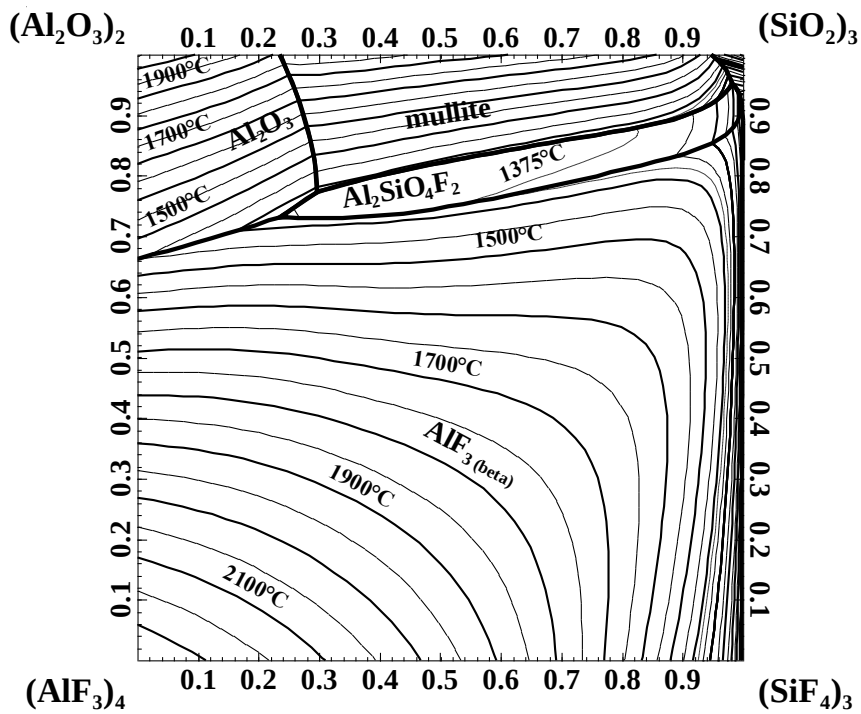


Figure 5-10 : Calculated liquidus projection in the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system without the gas phase.

5.5 Discussion

In the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system, only the Al_2O_3-SiO_2 binary system has been previously assessed by various authors[6; 14-17; 92], and both congruent and incongruent melting of mullite have been proposed. In the present work, the liquidus data of Horibe and Kuwabara[39], which were favored, were better reproduced over the entire reported composition

range assuming a congruent melting of mullite. However this does not constitute evidence for the congruent melting of mullite since both congruent and incongruent melting can be obtained with relatively similar model parameters. The calculated difference between the melting point of mullite and the mullite-SiO_2 eutectic is only 1.5°C, far less than the reported experimental error of ±10°C. Therefore the nature of the melting of mullite might not be determined experimentally due to the inevitable experimental error at high temperature. The present assessment is the first to take into account the SiO_2-mullite eutectic thermal arrests reported by Staronka et al.[58]

In reciprocal systems, immiscibility tendencies in the liquid solution are usually observed when the exchange reaction (Reaction (5.6)) is rather negative. The Gibbs energy change of the exchange reaction calculated in the present assessment at 1750°C (above the melting point of SiO_2) is only -11.1kJ per charge equivalent. Despite the fact that the calculation is based on the estimation of the properties of liquid SiF_4, it remains an indication that the Gibbs energy change is not very negative and the absence of a miscibility gap in the reciprocal system (Figure 5-10) appears reasonable. Additional experimental data regarding fluoride solubility in the oxide melt would help validate the liquid solution model. In the absence of detailed data for the solubility range or defects in fluor-topaz, $Al_2SiO_4F_2$ was modeled as a stoichiometric compound and the available phase equilibrium data are relatively well reproduced. In order to improve the accuracy of the thermodynamic modeling, experiments without the presence of any residual water in the starting materials or in the gas phase are needed. The present work constitutes the first assessment of the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system.

5.6 Conclusion

The ternary reciprocal system Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 has been assessed using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation for the liquid phase. Available calorimetric, phase equilibrium, activity and SiF_4 partial pressures data considered reliable are reproduced within the experimental error limits in the binary and reciprocal systems. The liquid phase model, which takes into account first-nearest-neighbor and second-nearest-neighbor short-range ordering, reproduces well the experimental data in the oxide melt, and predictions in the reciprocal system, where the exchange reaction is rather low, should be satisfactory. However additional experiments regarding $Al_2SiO_4F_2$ and the liquid phase in the reciprocal system would

help refine the assessment. This work constitutes the first description of the Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 reciprocal system over the complete compositional range at temperatures above 25°C.

5.7 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium and Rio Tinto Alcan. Financial support from the FQRNT-REGAL was also granted to G. Lambotte.

5.8 References

[1]J. R. Moyer and N. N. Hughes, "A catalytic process for mullite whiskers", J. Am. Ceram. Soc., 77[4] 1083-6 (1994).

[2]A. J. Pyzik, C. S. Todd, and C. Han, "Formation mechanism and microstructure development in acicular mullite ceramics fabricated by controlled decomposition of fluorotopaz", J. Eur. Ceram. Soc., 28[2] 383-91 (2007).

[3]M. W. J. Chase, "NIST-JANAF thermochemical tables", 4th ed. Vol. Monograph 9. American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology: New York, (1998).

[4]A. D. Pelton, P. Chartrand, and G. Eriksson, "The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation", Metall. Mater. Trans. A, 32A[6] 1409-16 (2001).

[5]C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases - recent developments", CALPHAD, 33[2] 295-311 (2009).

[6]V. Swamy, I.-H. Jung, and S. A. Decterov, "Thermodynamic modeling of the Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 system", J. Non-Cryst. Solids, 355[34-36] 1679-86 (2009).

[7]S. O. Agrell and J. V. Smith, "Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite", J. Am. Ceram. Soc., 43 69-76 (1960).

[8]C. W. Burnham, "The crystal structure of mullite", Year Book - Carnegie Inst. Washington, 1962 158-65 (1963).

[9]W. E. Cameron, "Mullite: a substituted alumina", Am. Mineral., 62[7-8] 747-55 (1977).

[10]W. E. Cameron, "Composition and cell dimensions of mullite", Am. Ceram. Soc. Bull., 56[11] 1003-7, 11 (1977).

[11]Y. Nakajima and P. H. Ribbe, "Twinning and superstructure of aluminum-rich mullite", Am. Mineral., 66[1-2] 142-7 (1981).

[12]M. Tokonami, Y. Nakajima, and N. Morimoto, "The diffraction aspect and a structural model of mullite, $Al(Al_{1+2x}Si_{1-2x})O_{5-x}$", Acta Crystallographica, Section A Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, A36[2] 270-6 (1980).

[13]R. J. Angel and C. T. Prewitt, "Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure", Am. Mineral., 71[11-12] 1476-82 (1986).

[14]G. Eriksson and A. D. Pelton, "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the calcia-alumina, alumina-silica, and calcia-alumina-silica systems", Metall. Trans. B, 24B[5] 807-16 (1993).

[15]M. Hillert, B. Sundman, and X. Wang, "A Thermodynamic Evaluation of the Al_2O_3-SiO_2 System", pp. 1-23. in Trita-Mac-0402. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1989.

[16]R. A. Howald and I. Eliezer, "The thermodynamic properties of mullite", J. Phys. Chem., 82[20] 2199-204 (1978).

[17]H. Mao, M. Selleby, and B. Sundman, "Phase equilibria and thermodynamics in the Al_2O_3-SiO_2 system - modeling of mullite and liquid", J. Am. Ceram. Soc., 88[9] 2544-51 (2005).

[18]M. Hillert, B. Jansson, and B. Sundman, "Application of the compound-energy model to oxide systems", Z. Metallkd., 79[2] 81-7 (1988).

[19]G. Lambotte and P. Chartrand, "Thermodynamic optimization of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation", J. Chem. Thermodyn. (submitted in revised form 12/20/2010).

[20]P. Chartrand and A. D. Pelton, "A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 system", pp. 245-52 in Light metals 2002.

[21]H. S. Booth and C. F. Swinehart, "Critical constants and vapor pressures at high pressure of some gaseous fluorides of group IV", J. Am. Chem. Soc., 57 1337-42 (1935).

[22]E. S. Shepherd, G. A. Rankin, and F. E. Wright, "The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia", Am. J. Sci., 28 293 (1909).

[23]N. L. Bowen and J. W. Greig, "The system alumina-silica", J. Am. Ceram. Soc., 7 238-54 (1924).

[24]N. L. Bowen, J. W. Greig, and E. G. Zies, "Mullite, a silicate of alumina", Journal of the Washington Academy of Sciences, 14 183-91 (1924).

[25]S. P. Chaudhuri, "Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? I. Phase equilibria of the system alumina-silica", Ceram. Int., 13[3] 167-75 (1987).

[26]S. P. Chaudhuri, "Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? II. Responsible factors for dual nature of mullite", Ceram. Int., 13[3] 177-81 (1987).

[27]Z. Gao, "Review of studies and controversy on the phase diagram of the alumina-silica system", Guisuanyan Xuebao, 9[2] 197-217 (1981).

[28]H. Mueller-Hesse, "The development of investigations and present-day knowledge of the system Al_2O_3-SiO_2", Ber. Deut. Keram. Ges., 40[5] 281-5 (1963).

[29]J. A. Pask, "Critical review of phase equilibria in the alumina-silica system", Ceram. Trans., 6[Mullite Mullite Matrix Compos.] 1-13 (1990).

[30]R. Roy, "The alumina-silica phase diagram: metastability and order-disorder", Ceram. Trans., 6[Mullite Mullite Matrix Compos.] 45-50 (1990).

[31]S. I. Shornikov and I. Y. Archakov, "Mass spectrometric determination of enthalpies and entropies of Al_2O_3-SiO_2 melts", Zh. Fiz. Khim., 76[7] 1179-86 (2002).

[32]S. I. Shornikov, I. Y. Archakov, and T. Y. Chemekova, "A mass-spectrometric study of vaporization and phase equilibria in the Al_2O_3-SiO_2 system", Zh. Fiz. Khim., 74[5] 775-82 (2000).

[33]I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and metastable equilibriums in the system silica-alumina", J. Am. Ceram. Soc., 58[11-12] 507-12 (1975).

[34]S. Aramaki and R. Roy, "Revised equilibrium diagram for the system Al_2O_3-SiO_2", Nature (London, U. K.), 184[Suppl. No. 9] 631-2 (1959).

[35]S. Aramaki and R. Roy, "Revised phase diagram for the system Al_2O_3-SiO_2", J. Am. Ceram. Soc., 45 229-42 (1962).

[36]P. P. Budnikov, S. G. Tresvyatskii, and V. I. Kushakovskii, "The refinement in the Al_2O_3-SiO_2 phase diagram", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 93 281-3 (1953).

[37]R. F. Davis and J. A. Pask, "Diffusion and reaction studies in the system aluminum oxide-silicon dioxide", J. Am. Ceram. Soc., 55[10] 525-31 (1972).

[38]G. Gelsdorf, H. Muller-Hesse, and H. E. Schwiete, "Incorporation experiments on synthetic mullite and substitution experiments with gallium oxide and germanium dioxide. II", Arch. Eisenhuettenwesen, 29 513-19 (1958).

[39]T. Horibe and S. Kuwabara, "Thermoanalytical investigation of phase equilibriums in the aluminum oxide-silicon dioxide system", Bull. Chem. Soc. Jpn., 40[4] 972-82 (1967).

[40]K. Konopicky, "The equilibrium diagram of the system SiO_2-Al_2O_3", Bull. soc. franc. ceram., No. 33 33-6 (1956).

[41]E. C. Shears and W. A. Archibald, "Alumino-silicate refractories", Iron and Steel (London), 27 26-30,61-6 (1954).

[42]V. Skola, "The decomposition of mullite", Keramische Rundschau und Kunst-Keramik, 45 188-90,200-2,12-13,15 (1937).

[43]N. A. Toropov and F. Y. Galakhov, "The system alumina-silica", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 78 299-302 (1951).

[44]G. Troemel, K. H. Obst, K. Konopicky, H. Baur, and I. Patzak, "The binary phase diagram silica-alumina", Ber. deut. keram. Ges., 34 397-402 (1957).

[45]J. H. Welch, "New interpretation of the mullite problem", Nature (London, U. K.), 186 545-6 (1960).

[46]I. A. Aksay and J. A. Pask, "Silica-alumina system. Stable and metastable equilibria at 1.0 atmosphere", Science (Washington, DC, U. S.), 183[4120] 69-71 (1974).

[47]P. P. Budnikov and V. I. Kushakovskii, "Al_2O_3-SiO_2 system", Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 35 2146-56 (1962).

[48]K. Hamano, T. Sato, and Z. Nakagawa, "Properties of mullite powder prepared by coprecipitation and microstructure of fired bodies", Yogyo Kyokaishi, 94[8] 818-22 (1986).

[49]F. J. Klug, S. Prochazka, and R. H. Doremus, "Alumina-silica phase diagram in the mullite region", J. Am. Ceram. Soc., 70[10] 750-9 (1987).

[50]W. M. Kriven and J. A. Pask, "Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite", J. Am. Ceram. Soc., 66[9] 649-54 (1983).

[51]K. Okada and N. Otsuka, "Change in chemical composition of mullite formed from $2SiO_2.3Al_2O_3$ xerogel during the formation process", J. Am. Ceram. Soc., 70[10] C/245-C/47 (1987).

[52]S. Prochazka and F. J. Klug, "Infrared-transparent mullite ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 66[12] 874-80 (1983).

[53]S. H. Risbud and J. A. Pask, "Silica-alumina metastable phase equilibrium diagram without mullite", J. Mater. Sci., 13[11] 2449-54 (1978).

[54]S. H. Risbud and J. A. Pask, "Mullite crystallization from silica-alumina melts", J. Am. Ceram. Soc., 61[1-2] 63-7 (1978).

[55]J. F. Schairer and N. L. Bowen, "Melting relations in the systems Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 and K_2O-Al_2O_3-SiO_2", Am. J. Sci., 245 193-204 (1947).

[56]J. F. Schairer and N. L. Bowen, "The system potassium oxide-alumina-silica", Am. J. Sci., 253 681-746 (1955).

[57]J. F. Schairer and N. L. Bowen, "The system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2", Am. J. Sci., 254 129-95 (1956).

[58]A. Staronka, H. Pham, and M. Rolin, "Cooling curve study on the silica-alumina system", Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires, 5[2] 111-15 (1968).

[59]N. A. Toropov and F. Y. Galakhov, "The mullite problem", Voprosy Petrog. i Mineral., Akad. Nauk S.S.S.R., 2 245-55 (1953).

[60]N. A. Toropov and F. Y. Galakhov, "Solid solutions in the Al_2O_3-SiO_2 system", Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1 8-11 (1958).

[61]J. H. Welch, "Observations on composition and melting behavior of mullite", Trans. Intern. Ceram. Congr., 7th, London, Engl. 197-206 (1961).

[62]J. F. MacDowell and G. H. Beall, "Immiscibility and crystallization in alumina-silica glasses", J. Am. Ceram. Soc., 52[1] 17-25 (1969).

[63]T. Takamori and R. Roy, "Rapid crystallization of silicon dioxide-aluminum oxide glasses", J. Am. Ceram. Soc., 56[12] 639-44 (1973).

[64]F. Y. Galakhov, V. I. Aver'yanov, V. T. Vavilonova, and M. P. Areshev, "Metastable liquation region in gallium(III) oxide-aluminum oxide-silicon(IV) oxide and aluminum oxide-silicon(IV) oxide systems", Fiz. Khim. Stekla, 2[2] 129-35 (1976).

[65]C. M. Jantzen, D. Schwahn, J. Schelten, and H. Herman, "The silica alumina system. Part 1. Later stage spinodal decomposition and metastable immiscibility", Phys. Chem. Glasses, 22[5] 122-37 (1981).

[66]V. I. Aver'yanov and M. P. Areshev, "Immiscibility regions in the high-melting glass-forming systems gallia-silica, alumina-silica, and alumina-gallia-silica", Fiz. Khim. Stekla, 15[6] 846-53 (1989).

[67]V. I. Aver'yanov, M. P. Areshev, V. V. Golubkov, and L. A. Doronina, "Phase decomposition in the aluminum oxide-silicon dioxide system", Fiz. Khim. Stekla, 10[3] 257-65 (1984).

[68]T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. Okada, "Calculation of metastable immiscibility region in the Al_2O_3-SiO_2 system using molecular dynamics simulation", J. Mater. Res., 15[1] 186-93 (2000).

[69]A. I. Zaitsev, A. D. Litvina, and B. M. Mogutnov, "Thermodynamic properties of mullite, $3Al_2O_3.2SiO_2$", Inorg. Mater., 31[6] 710-13 (1995).

[70]S. I. Shornikov, V. L. Stolyarova, and M. M. Shultz, "High temperature mass spectrometric study of $3Al_2O_3.2SiO_2$", Rapid Commun. Mass Spectrom., 8[6] 478-80 (1994).

[71]A. Dhima, B. Stafa, and M. Allibert, "Activity measurements in steelmaking-related oxide melts by differential mass spectrometry", High Temperature Science, 21[3] 143-59 (1986).

[72]S. I. Shornikov and I. Y. Archakov, "A mass spectrometric determination of the thermodynamic properties of Al_2O_3-SiO_2 melts", Zh. Fiz. Khim., 74[5] 783-88 (2000).

[73]J. Bjorkvall and V. L. Stolyarova, "A mass spectrometric study of Al_2O_3-SiO_2 melts using a Knudsen cell", Rapid Commun. Mass Spectrom., 15[10] 836-42 (2001).

[74]V. V. Bondar, S. I. Lopatin, and V. L. Stolyarova, "High-temperature thermodynamic properties of the Al_2O_3-SiO_2 system", Inorganic Materials, 41[4] 362-69 (2005).

[75]E. Jak, P. C. Hayes, A. D. Pelton, and S. A. Decterov, "Thermodynamic modeling of the Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-PbO-SiO_2-ZnO system with addition of K and Na with metallurgical applications", pp. 473-90. in VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – MOLTEN 2009. Edited by M. Sánchez, R. Parra, G. Riveros, andC. Díaz. Gecamin Ltd., Santiago, Chile, 2009.

[76]A. Kutoglu, "The rutile structure of aluminum oxyfluoride ($Al_{1-x\square x}O_{1-3x}F_{1+3x}$), x = 0.0886", Z. Kristallogr., 199[3-4] 197-201 (1992).

[77]R. Schober and E. Thilo, "Chemical investigations of silicates. X. Topaz, $Al_2SiO_4(F,OH,O)_2$, and its synthesis and a new aluminum oxide containing fluorine", Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 73B 1219-40 (1940).

[78]A. D. Vasiliev, S. V. Melnikova, and L. I. Isaenko, "Orthorhombic aluminum oxyfluoride, AlOF", Acta Crystallographica, Section C Crystal Structure Communications, C65[4] i20-i22 (2009).

[79]J. Leonhardt, "X-ray investigation of topaz", Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 59 216-29 (1924).

[80]M. D. Barton, H. T. Haselton, Jr., B. S. Hemingway, O. J. Kleppa, and R. A. Robie, "The thermodynamic properties of fluor-topaz", Am. Mineral., 67[3-4] 350-5 (1982).

[81]R. A. Robie, B. S. Hemingway, and J. R. Fisher, "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures", pp. 456. in U.S. Geological Survey Bulletin 1452. U.S. Department of the Interior, 1979.

[82]H. Sainte-Claire Deville and H. Caron, "Nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques", Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences, 46 764-68 (1858).

[83]B. Locsei, "Mullite formation in the AlF_3-SiO_2 system", Nature (London, U. K.), 190 907-8 (1961).

[84]B. Locsei, "Solid-phase kinetics of the reaction between AlF_3 and SiO_2", pp. 291-6 in 6th Conference on the Silicate Industry.

[85]V. I. Sonin and O. G. Polyachenok, "Reaction of aluminum fluoride with quartz glass", Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 9[8] 1420-2 (1973).

[86]P. E. Rosenberg, "Compositional variations in synthetic topaz", Am. Mineral., 57[1-2] 169-87 (1972).

[87]A. M. Abdel Rehim, "Formation of mullite, topaz, and corundum", Thermochim. Acta, 13[2] 231-9 (1975).

[88]J. R. Moyer and P. R. Rudolf, "Stoichiometry of fluorotopaz and of mullite made from fluorotopaz", J. Am. Ceram. Soc., 77[4] 1087-9 (1994).

[89]J. R. Moyer, "Phase diagram for mullite-SiF_4", J. Am. Ceram. Soc., 78[12] 3253-8 (1995).

[90]J. R. Moyer, "Phase diagram for the SiF4 join in the system SiO_2-Al_2O_3-SiF_4", J. Am. Ceram. Soc., 79[11] 2965-68 (1996).

[91]Y. I. Ol'shanskii, "Equilibrium of two liquid phases in the simplest silicon fluoride systems", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 114 1246-9 (1957).

[92]H. Gaye and J. Welfringer, "Modeling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags", pp. 357-75 in 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. H. A. Fine and D. R. Gaskell. Warrendale, PA, (1984)

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : THERMODYNAMIC MODELING OF THE (Al_2O_3+Na_2O), (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) AND (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) SYSTEMS.

G. Lambotte, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn., accepté pour publication 31.03.2012

6.1 Abstract

All available thermodynamic and phase diagram data for the condensed phases of the (Al_2O_3+Na_2O) binary system, the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system and the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) reciprocal system have been critically assessed. Model parameters for the solid solutions and for the liquid solution in the binary, ternary and ternary reciprocal systems have been found, which permit the reproduction of the most reliable experimental data. The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation was used for the oxyfluoride liquid solution which exhibits strong first-nearest-neighbor and second-nearest-neighbor short-range ordering. This thermodynamic model takes into account both types of short-range ordering as well as the coupling between them. The charge compensation effect present in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system was reproduced through postulating a $(NaAl)^{4+}$ species in the liquid solution.

6.2 Introduction

Oxyfluoride chemical systems are of great interest for numerous scientific and technological fields, including the aluminum industry. In aluminum electrolysis cells, a cryolite (Na_3AlF_6) bath with excess AlF_3 is used to dissolve Al_2O_3. The thermodynamics and phase equilibria related to this oxyfluoride system, extensively studied in the composition and temperature range of interest, has been assessed by Chartrand and Pelton [1]. Aluminosilicate-based refractory materials are used in the cathode lining of the cells, and its corrosion by the bath is an important factor affecting the lifetime of the cells. Hence, it is desirable to add SiO_2 (and SiF_4) to the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) thermodynamic model [1] in order to study the corrosion of the cathode lining in electrolysis cells. In a first approximation, the problems of corrosion can be simplified to a set of chemical interactions between oxides (aluminosilicate refractory

materials) and a fluoride melt (cryolite bath). This approach requires the thermodynamic modeling of the liquid and the solid solutions as well as the description of the thermodynamic properties of the stoichiometric compounds and gaseous species at all compositions and temperatures in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2+AlF_3+NaF+SiF_4) quaternary reciprocal system. Within the scope of this thermodynamic approach to the corrosion of the cathode lining, two systems have been previously assessed: (Na_2O+SiO_2+NaF+SiF_4) [2] and (Al_2O_3+SiO_2+AlF_3+SiF_4) [3]. The present study focuses on the thermodynamic modeling of the (Al_2O_3+Na_2O), (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) systems. Model parameters for (AlF_3+NaF) from Chartrand and Pelton [1] have been adopted, however, as a consequence of the modeling of (Al_2O_3+Na_2O) and due to the introduction of a $(NaAl)^{4+}$ species in the liquid, their model parameters for (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) had to be modified. Using the previously assessed systems, (Na_2O+SiO_2) [2] and (Al_2O_3+SiO_2) [3], model parameters for the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system have also been optimized.

The liquid solution was modeled with the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) [4] with the FactSage™ thermochemical software [5; 6].

6.3 Thermodynamic modeling

6.3.1 Liquid solution model

The MQMQA is a two-sublattice model which takes into account both first-nearest-neighbor (FNN) and second-nearest-neighbor (SNN) short-range order (SRO). The quadruplets considered in the model are constituted from two cationic and two anionic species and are not meant to represent real structural entities, but rather a simplified way of considering simultaneously first and second-nearest-neighbor pairs. Two ionic species from different sublattices (cations A, B, C.. and anions X, Y, Z..) are first-nearest neighbors, and two species from the same sublattice are second-nearest neighbors. Unary quadruplets represent the end-members of the liquid solution, for example $[Na_2O_2]_{quad}$ or $[Na_2F_2]_{quad}$ represent respectively pure liquid Na_2O and NaF. The relation between the standard Gibbs energy of a unary quadruplet, $g^{\circ}_{ij/kl}$, and the Gibbs energy of the corresponding end member (*i.e.* $[Na_2O_2]_{quad}$ and liquid Na_2O) has been previously described by Pelton et al. [4]. A SNN coordination number for each ionic species within a quadruplet is required, and is denoted $Z^{A}_{AB/XY}$, in this case for the

species A in the quadruplet $[ABXY]_{quad}$. SNN coordination numbers are not meant to represent the real physical coordination of the ions in the liquid phase but are rather model parameters which can be adjusted in order to set the composition of maximum SRO in the binary and reciprocal systems, usually with values close to the physical values. SNN coordination numbers have to respect the charge-neutrality condition as defined by Pelton et al. [4].

In binary systems, interactions between species in the liquid phase are modeled through a formation reaction of a binary quadruplet from the unary quadruplets:

$$\left[Na_2O_2\right]_{quad} + \left[Al_2O_2\right]_{quad} = 2\left[AlNaO_2\right]_{quad} \qquad \Delta g_{AlNa/O_2} \tag{6.1}$$

Similar reactions can be written for all the binary systems. No additional quadruplets are considered in ternary or higher order common ion systems. In reciprocal systems, a formation reaction of a reciprocal quadruplet from the binary quadruplets is considered:

$$1/2\left([AlNaF_2]_{quad} + [AlNaO_2]_{quad} + [Al_2FO]_{quad} + [Na_2FO]_{quad}\right) = 2\,[AlNaFO]_{quad} \qquad \Delta g_{AlNa/FO} \tag{6.2}$$

The Gibbs energy changes for the formation of the quadruplets, $\Delta g_{AB/XY}$ associated with Reactions (6.1) and (6.2), are adjustable model parameters and have been previously described [4]. Gibbs energy functions of binary and reciprocal quadruplets are expressed [4] in terms of the standard Gibbs energy of the unary quadruplets and the Gibbs energy change of the respective quadruplet formation reaction. The SNN coordination numbers of the different species constituting a reciprocal quadruplet set the composition of maximum ordering in the reciprocal system.

The properties of the liquid solution in the multicomponent system are adjusted with the extrapolation of binary parameters system, in common ion and reciprocal systems, as described in [7], and with ternary parameters. The extrapolation of the model parameters requires the use of composition variables, χ_{ij/k_2} and ξ_{ij/k_2}, described in [4; 7], which affect the composition dependence of $\Delta g_{AB/XY}$ in all reactions similar to Reactions (6.1) and (6.2). Recent modifications [8] for the extrapolation of model parameters in reciprocal systems have been presented in [2]. In common ion multicomponent systems, the extrapolation of binary parameters is made in each ternary subsystems according to two different possibilities [7]: a symmetric one and an

asymmetric one, similar to Kohler [9] and Kohler-Toop [10] equation respectively. In the model, each species is assigned to a group [7] which will determine the type of extrapolation: if three species are from the same group or from three different groups, the binary model parameters are extrapolated symmetrically, if two species are from the same group and the third one from a second group, the binary parameters are extrapolated asymmetrically with the species from the different group being the asymmetrical component. Exceptions can be defined in ternary subsystems when required [7].

The Gibbs energy of the liquid solution is then given by the model as follows:

$$G / J = \sum_{i=cations} \sum_{j=cations} \sum_{k=anions} \sum_{l=anions} n_{ij/kl} g^{\circ}_{ij/kl} - (T / K) \Delta S^{config} \tag{6.3}$$

where $n_{ij/kl}$ is the mole fraction of the *ij/kl* quadruplet and ΔS^{config} is the configurational part of the mixing entropy. ΔS^{config} corresponds to the distribution of all quadruplets over "quadruplet sites" considering the overlapping of FNN and SNN pairs. However no exact mathematical expression is known for ΔS^{config} and the configurational entropy has been approximated by Pelton et al. [4]. Recent improvements of this approximation have been made by Pelton et al. [8] and presented elsewhere [2]. An additional parameter, $\zeta_{i/k}$, has been introduced and the recommended values [2] have been adopted in the present work for all unary quadruplets.

In our previous work [2; 3], the following species have been used within the MQMQA to model the liquid oxyfluoride solution: Na^{+}, Al^{3+} and Si^{4+} for the cationic species and F^{-} and O^{2-} for the anionic species. In order to model the ($NaF+AlF_3$) system, Chartrand and Pelton [1] used more than one aluminum species, in agreement with previous description of this melt [11; 12] and with Raman spectroscopy experiments conducted by Gilbert and collaborators [13-15]. Gilbert et al. [15] reported that the existence of the "complex anions" AlF_6^{3-}, AlF_5^{2-} and AlF_4^{-} best explains the observed spectra. The aluminum cationic species introduced by Chartrand and Pelton [1] have been taken into account in the present assessment: a four coordinated aluminum cation , $Al_{(IV)}^{3+}$, corresponding to AlF_4^{-}, a five coordinated, $Al_{(V)}^{3+}$, corresponding to AlF_5^{2-}, and $Al_{(2)}^{6+}$ representing two dimerized (F-bridged) Al^{3+} and necessary to reproduce the steep AlF_3 liquidus. The six coordinated Al^{3+}, corresponding to AlF_6^{3-}, was not taking into account by Chartrand and Pelton [1] because it was found to further complicate the model without improving the assessment of the phase diagram and thermodynamic data.

Additionally, the modeling of the liquid solution in the SiO_2-rich region of (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) must include the charge compensation effect [16]. At high SiO_2 content, silicate melts consist mainly in polymerized network of silica tetrahedra formed by Si^{4+} with bridging O^{2-}. Tetrahedrally coordinated Al^{3+} can replace Si^{4+} when the difference in the charge is compensated by the presence of a coupled Na^+ [17]. Chartrand and Pelton [16] demonstrated that the limiting slope of the SiO_2 liquidus in (SiO_2+$NaAlO_2$) indicates that Al^{3+} and Na^+ must enter the solution as a "single particle" or $(NaAl)^{4+}$ particle. They successfully used a sodium-aluminum cation, $(NaAl)^{4+}$, within the MQMQA to model the liquid solution in the SiO_2-rich region of (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2). Jak et al. [18] used the same approach to assess this system over the complete composition range. In the present work, the charge compensation effect has been treated in the same way and a $(NaAl)^{4+}$ species has been introduced in the liquid solution. Overall, eight species are present in the liquid solution model, six cations: $Al_{(IV)}^{3+}$, $Al_{(V)}^{3+}$, $Al_{(2)}^{6+}$, Na^+, $(NaAl)^{4+}$ and Si^{4+}, and 2 anions: F^- and O^{2-}. Al_2O_3 and AlF_3 pure liquids then become a mixture of $Al_{(IV)}^{3+}$, $Al_{(V)}^{3+}$, $Al_{(2)}^{6+}$ and respectively O^{2-} or F^-. It was assumed that $Al_{(IV)}^{3+}$ is the dominant aluminum ion in both pure liquids. Therefore, in order to have a negligible amount of $Al_{(V)}^{3+}$ and $Al_{(2)}^{6+}$, the liquid $Al_{(V)}F_3$, $Al_{(2)}F_6$, $Al_{(V)2}O_3$ and $Al_{(2)}O_3$ species have been destabilized. The Gibbs energy functions for $Al_{(V)}F_3$ and $Al_{(2)}F_6$, corresponding respectively to one time and two times the Gibbs energy function for $AlF_{3(l)}$ given in table 6-2, have been previously [1] destabilized (41840 + 37.656·T/K) J.mol^{-1}. Similarly, a positive contribution of (83.68·T/K) J.mol^{-1} was added to the Gibbs energy functions of $Al_{(V)2}O_3$ and $Al_{(2)}O_3$, both corresponding to the Gibbs energy function for $Al_2O_{3(l)}$ given in table 6-2. Additionally, the Gibbs energy change for the formation of the $[Al_{(IV)}Al_{(V)}O_2]_{quad}$ and $[Al_{(IV)}Al_{(2)}O_2]_{quad}$ (Equation (6.1)) have been set to: (104600 + 2.092·T/K) J.mol^{-1}, to minimize their amount. The small entropic configurational contribution due to the mixing of the different cationic species does not affect the melting points of Al_2O_3 and AlF_3. Therefore the introduction of two additional cationic species of aluminum neither affected our previous assessment [3], nor required the modification of the reported model parameters which correspond to the parameters for $Al_{(IV)}^{4+}$ in the present work. The SNN coordination numbers for $[Al_{(V)}SiO_2]_{quad}$ and $[Al_{(2)}SiO_2]_{quad}$ have been set to the default values [4] and the Gibbs energy change for their formation (Equation (6.1)) have been set to: (104600 + 2.092·T/K) J.mol^{-1}, to prevent their formation in (Al_2O_3+SiO_2).

For the extrapolation of the binary parameters [7], Na^+ has been assigned to the first group, $Al_{(IV)}^{3+}$, $Al_{(V)}^{3+}$ and $Al_{(2)}^{6+}$ have been assigned to a second group and $(NaAl)^{4+}$ and Si^{4+} to a third one. When not specified, extrapolation of the binary parameters is done according to which groups the ions belong.

The presence of the $(NaAl)^{4+}$ species also requires the definition of thermodynamic functions for the corresponding hypothetical end-members of the liquid solution: $(NaAl)O_2$ and $(NaAl)F_4$, detailed further in this work.

6.3.2 Solid solutions

In the two reciprocal systems previously assessed [2; 3], mullite is the only solid solution present. In the present work, different solid solutions have been reported. The following solid solutions have been taken into account for the thermodynamic modeling.

6.3.2.1 Cryolite

High-temperature cubic cryolite (β-Na_3AlF_6, $Fm\bar{3}m$ [19]) dissolves some excess AlF_3 [20]. In the present work, the solid solution model used by Chartrand and Pelton [1] has been adopted and is described in Appendix.

6.3.2.2 Oxide solid solutions

A solubility range has been reported for many of the known oxide compounds in the ternary Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 system: α-Al_2O_3 [21], β-aluminas [22-24], $NaAlO_2$ [24-27], $NaAlSiO_4$ [28], $NaAlSi_3O_8$ [28] and mullite [3]. Additionally, a series of solid solutions have been reported between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ [26; 27; 29; 30], but the available experimental data are not sufficient to model them.

The solubility of Na_2O in α-Al_2O_3 was measured with Knudsen effusion mass spectrometry by Petric and Chatillon [21]. The only reported information is an activity coefficient at 1573 K and a Na_2O solubility of about 0.01 mole fraction between 1300 K and 1600 K. Because only these data were available, α-Al_2O_3 was kept as a stoichiometric compound in this work.

The β-aluminas are a family of sodium aluminates with similar crystal structures and properties, and they have been the subject of numerous studies since Yao and Kummer [31] reported their good ionic conductivity properties due to the rapid diffusion of sodium ions. Comprehensive and complementary reviews, among which [32-39], have already been presented on the properties and applications of the β-aluminas, therefore in the present work, only a selective review of the data relevant for the thermodynamic modeling has been made. According to Kennedy [32], samples prepared in laboratory present a composition within the range $Na_2O.5Al_2O_3$ to $Na_2O.9Al_2O_3$. Generally two compounds are considered: β-Al_2O_3 with a nominal composition of $Na_2O.11Al_2O_3$ (deduced from the structure), but usually containing some excess Na_2O, and β''-Al_2O_3 with a nominal composition of $Na_2O.5Al_2O_3$ but presenting a small deficiency in Na_2O [32]. For β''-Al_2O_3, Dell [38] reported the nominal composition as $Na_2O.5.33Al_2O_3$ which, according to Dell, correspond to $Na_6Al_{32}Va_{Al^{3+}}O_{51}$, where one cation vacancy, $Va_{Al^{3+}}$, is present per unit cell. Yamaguchi and Suzuki [40] reported an additional β'-Al_2O_3 with a composition of $Na_2O.7Al_2O_3$, but almost identical structurally to β''-Al_2O_3. This compound was not observed by Théry and Briançon [41] in their studies on sodium aluminate compounds, and Whittingham et al. [42] concluded that the β'-Al_2O_3 reported by Yamaguchi and Suzuki was rather a stoichiometric variation of β-Al_2O_3. Both β-Al_2O_3 [23; 41] and β''-Al_2O_3 [22; 24; 43; 44] have been reported metastable in regard to each other at temperature below 1823 K. De Vries and Roth [34] pointed out that the experimental conditions and kinetics might have a significant influence on the observed phase equilibria. They mentioned that β-Al_2O_3 formed at high temperature did not decompose all temperature below 2273 K, but it was not known if it corresponded to a true thermodynamic equilibrium or a metastable state. Based on the experimental data for β-aluminas in (Al_2O_3+Na_2O), phase equilibrium data in (AlF_3+NaF+Al_2O_3+Na_2O) and electrochemical data for β- and β''-Al_2O_3 (discussed further in this article), β- and β''-Al_2O_3 are both considered stable phases in the present work.

Despite differences in the reported stoichiometry of both β- and β''-Al_2O_3, experimental data for their composition range are limited and conflicting. Le Cars et al. [22] used the tendency of Na_2O to evaporate in order to measure the weigh loss of samples at different temperatures, and determined the phase equilibrium by X-ray analysis. They obtained a composition range for β-Al_2O_3 extending from $Na_2O.5.33Al_2O_3$ (corresponding to the β''-Al_2O_3 nominal composition

from Dell [38]) to $Na_2O.8.5Al_2O_3$ between 1673 K and 1823 K. Le Cars et al. [22] extrapolated the peritectic decomposition of β-Al_2O_3 to approximately 0.105 mole fraction Na_2O at 2273 K. Liebertz [23] prepared samples from Na_2CO_3 and Boehmite (AlO(OH)) at temperatures between 1573 K and 1923 K for relatively short time, 3 hours, in order to prevent Na_2O losses. Phase equilibria were measured by X-ray analysis, and Na_2O content by X-ray fluorescence. Liebertz [23] reported β''-Al_2O_3 to be stable between approximately $Na_2O.6Al_2O_3$ and $Na_2O.9Al_2O_3$ and temperature below 1833 K, above which β-Al_2O_3 is stable with a composition range between approximately $Na_2O.7Al_2O_3$ and $Na_2O.9Al_2O_3$. Weber and Venero [24] also studied the composition range with samples prepared from Na_2CO_3 and Al_2O_3 and by equilibrating the mixture 6 hours at temperatures between 1573 K and 2128 K before quenching. β- or β''-Al_2O_3 samples, analyzed to determine the Na_2O-rich composition limits, were obtained by leaching the quenched mixtures with diluted HCl and then dehydration in presence of $NaClO_3$ at a temperature between 543 K and 573 K. According to Weber and Venero [24] the samples recovered their original composition with this method. Chemical analysis to obtain the sodium content was done by atomic absorption. For the Al_2O_3-rich boundary, one point is reported for β-Al_2O_3, derived from diffraction peak intensity ratio and composition analysis, but did not measured the Al_2O_3-rich boundary for β''-Al_2O_3. The composition range reported for β-Al_2O_3 by Weber and Venero [24] is approximately between $Na_2O.8Al_2O_3$ and $Na_2O.9Al_2O_3$ for a temperature range extending from 1273 K to 2123 K. They determined the Na_2O-rich boundary for β''-Al_2O_3 between 1573 K and 1823 K to be approximately $Na_2O.7Al_2O_3$, and therefore very close to the Na_2O-rich boundary for β-Al_2O_3. They suggested a possible overlap of the composition ranges, and therefore the metastability of one of the phases, β''-Al_2O_3 according to them. Hodge [44] extrapolated phase equilibrium data from (Al_2O_3+Na_2O+Li_2O) at 1773 K in (Al_2O_3+Na_2O), and concluded that β-Al_2O_3 has a solubility range between 0.100 and 0.116 mole fraction Na_2O and that β''-Al_2O_3 is not stable in (Al_2O_3+Na_2O). Duncan and West [45; 46] also extrapolated phase equilibrium data from multicomponent systems: (Al_2O_3+Na_2O+Li_2O) [45] and (Al_2O_3+Na_2O+Li_2O+MgO) [46]. Duncan and West [45] first reported a β-Al_2O_3-β''-Al_2O_3 two phase region extending from around 0.120 to 0.160 mole fraction Na_2O at 1573 K and from around 0.110 to 0.155 mole fraction Na_2O at 1773 K. These authors also found that, at 1773 K, the amount of β''-Al_2O_3 decreased while the one of β-Al_2O_3 increased depending on the equilibration time but no precipitation of $NaAlO_2$ was observed, and they concluded that a

polymorphic transformation between β- and β''-Al_2O_3 occurred. Duncan and West [46] later revised their conclusions and acknowledged that thermodynamic equilibrium may not have been reached in their first study [45]. From the experimental data in (Al_2O_3+Na_2O+Li_2O), they extrapolated a solubility range for β-Al_2O_3 extending from 0.110 to 0.130 mole fraction Na_2O at 1773 K and considered β''-Al_2O_3 to be metastable in (Al_2O_3+Na_2O). Contradictorily, Duncan and West [46] also extended in (Al_2O_3+Na_2O) the β-Al_2O_3-β''-Al_2O_3 two phase region, approximately from 0.110 to 0.130 mole fraction Na_2O, they observed at 1773 K in (Al_2O_3+Na_2O+MgO). But Duncan and West [46] also added that, despite the long equilibration time, thermodynamic equilibrium may not have been reached. Ray and Subbarao [47] studied the synthesis of β and β''-Al_2O_3. These authors could not synthesize β- Al_2O_3 in the solid state at 1373 K and rather obtained β''-Al_2O_3 and α-Al_2O_3 at equilibrium. Ray and Subbarao [47] successfully obtained β-Al_2O_3 from a cooled melt. This result emphasizes the role played by kinetics in the equilibrium observed in (Al_2O_3+Na_2O) and might explain the discrepancies for the stability/metastability reported for the β-aluminas. Ray and Subbarao [47] also reported that β''-Al_2O_3 decomposes at 1723 K while MgO stabilized β''-Al_2O_3 remains stable above this temperature. However the phases observed by Ray and Subbarao [47], for their sample heated at 1723 K, are β''-Al_2O_3, $NaAlO_2$ and α-Al_2O_3. Therefore, these authors might have observed a metastable state due to Na_2O losses, which they have reported as a problem during their experiments. Jacob et al. [48] used EPMA on biphasic samples equilibrated 20 days at 1173 K to obtain the composition range at this temperature for β-Al_2O_3, between 0.095 and 0.110 mole fraction Na_2O, and β''-Al_2O_3, between 0.133 and 0.159 mole fraction Na_2O. Tietz et al. [49] prepared β-Al_2O_3 from Na_2O-fluxes and α-Al_2O_3 at 1903 K and measured, using EPMA, an average composition of $Na_{1.62}Al_{11}O_{17.31}$, or 0.128 mole fraction Na_2O.

A large discrepancy is observed between the different reported solubility ranges, certainly due to the influence of precursor materials, the presence of impurities, the preparation methods, the equilibration time, etc. Some data are in conflict and cannot be reproduced simultaneously. In the present work where both β-Al_2O_3 and β''-Al_2O_3 are considered stable, some reported experimental data cannot be reproduced.

The crystal structure for β-Al_2O_3 has been reported as hexagonal with the space group $P6_3/mmc$ [50; 51]. The structure corresponds to stacked spinel-type blocks of Al_2O_3, two for β-

Al_2O_3 [50; 51], held apart by Al-O-Al bonds creating planes where the sodium ions are contained, also known as conduction planes [32], which in the case of β-Al_2O_3 is a mirror plane [50; 51]. Three crystallographic sites, consistent with the ideal structure with the $P6_3/mmc$ space group, are available for the sodium ions [35]. Beevers and Ross [50] proposed the most probable sites for the sodium ions in the conduction plane (which is a mirror plane in the β-Al_2O_3 structure), also known as Beevers-Ross positions, and discarded the other sites, denoted anti-Beevers-Ross positions. However Felsche [52] noted that the Beever-Ross positions were under-occupied. Peters et al. [53] confirmed this observations with β-Al_2O_3 samples containing excess sodium, and reported an occupation of 75 percent of the Beevers-Ross positions, and found no evidence of occupation of the anti-Beevers-Ross positions. Peters et al. [53] reported another possible site for sodium in the mirror plane, referred to as mid-oxygen positions, around which they located the remaining sodium ions. In order to explain the excess sodium, Peters et al. [53] offered a charge compensation mechanism where three additional sodium ion entering the β-Al_2O_3 in the mid-oxygen positions are accommodated by an aluminum vacancy and three sodium ions being dislodged from the Beevers-Ross positions into the mid-oxygen positions. With Peters et al. [53] description of the solubility mechanism, β-Al_2O_3 could be described as follows: $Na_{1+x}Al_{11-x/3}O_{17}$, where x is the excess sodium oxide. Based on their neutron diffraction experiments, Roth et al. [54] suggested a different mechanism where a compound defect constituted by symmetric Frenkel defects, interstitial aluminum ion and vacancy on the aluminum site, in the spinel blocks linked by an interstitial oxygen ion in the conduction plane compensate the charge of two excess sodium ions in β-Al_2O_3. This charge compensation mechanism was later found energetically possible, based on potential energy calculations, by Wang [55]. The β-Al_2O_3 solid solution can in this case be simply described as $(Na_2O)_{1+x}(Al_2O_3)_{11}$. The defects are not explicitly expressed, but can be obtained if the compensation mechanism proposed by Roth et al. [54] for the excess Na_2O is considered. In this work, we adopted a similar description where excess Na_2O and vacancies occupy available sites in β-Al_2O_3 without explicitly describing the mechanism since the solubility range rather than the defects are of interest for the present thermodynamic modeling. β-Al_2O_3 is therefore modeled with a three-sublattice model, using the Compound Energy Formalism (CEF) [56], where Na_2O corresponding to the ideal composition $NaAl_{11}O_{17}$ occupies a first sublattice, the spinel-type

Al_2O_3 blocks correspond to a second sublattice, and excess Na_2O and vacancies mix on a third sublattice:

$$\left[Na_2O\right]_1\left\{Al_2O_3\right\}_{11}\left(Na_2O,Va\right)_1 \tag{6.4}$$

The Gibbs energies of the end-members then correspond to ideal β-Al_2O_3 for $Na_2Al_{22}O_{34}$ and to a hypothetical $Na_4Al_{22}O_{35}$ compound. The thermodynamic properties for $Na_2Al_{22}O_{34}$ have been modeled based on experimental data available for $NaAl_{11}O_{17}$, detailed further in this article. The thermodynamic properties for $Na_4Al_{22}O_{35}$ correspond to the summation of the properties of two $NaAl_{11}O_{17}$ and one $Na_2O_{(\alpha)}$ with an additional model parameter to stabilize the end-member necessary to reproduce the solubility range. Using the experimental data from Jacob et al. [48] at 1173 K to set the solubility range at low temperature, an excess parameter was introduced which also permits to reproduce relatively well the experimental data from Weber and Venero [24] (figure 6-4). Model parameters are given in table 6-1 and Gibbs energy functions are given in table 6-2.

The crystal structure of β''-Al_2O_3 is rhombohedral with the space group $R\bar{3}m$ [40; 57], and also consists of stacked spinel-type Al_2O_3 blocks, namely three, held apart by Al-O-Al bonds creating sodium-containing planes. However, the stacking of the spinel-type blocks is different [57] and the sites available for sodium are different. Bettman and Peters [57] reported two type of sites (in β''-Al_2O_3, Beevers-Ross and anti-Beevers-Ross positions are identical [32]), and examined two possibilities for the occupation of these sites by the sodium. They concluded that the sodium ions almost exclusively occupied one of the two sites in agreement with the work of Yamaguchi and Suzuki [40]. The β''-Al_2O_3 samples studied by Bettman and Peters [57] contained MgO, but these authors believed that the crystal structure is substantially the same in the absence of MgO. The presence of Mg^{2+} (or other divalent cations [38]) or Li^+ stabilize the β''-Al_2O_3 structure [38] by the substitution of an Al^{3+} in the spinel blocks by a Mg^{2+} or Li^+ while the charge stability is maintained by filling cation vacancies in the spinel blocks and removing interstitial oxygen ions in the conduction plane [38]. Bettman and Peters noticed that β''-Al_2O_3 is sodium deficient, and that the charge difference is compensated by structural defects. According to Bettman and Peters [57], when cation substitution is not present, the deficiency of Na^+ is likely to be compensated by Al^{3+} vacancies. They also offered other possible mechanisms such as excess O^{2-} in the sodium-containing plane. The defect mechanism related to the non-

stoichiometry of β''-Al_2O_3 being less certain, different thermodynamic model were tested in order to reproduce the data from Jacob et al. [48]. However no satisfying results were obtained, and β''-Al_2O_3 was finally considered in our modeling as a stoichiometric compound with the composition $Na_2Al_{12}O_{19}$ ($Na_2O.6Al_2O_3$), corresponding approximately to the average of the composition limits reported by Jacob et al. at 1173 K. The thermodynamic properties for β''-Al_2O_3 have been derived from the properties of $NaAl_{11}O_{17}$ and $Na_2O_{(\alpha)}$ and taking into account solid state electrochemistry data in order to reproduce a decomposition temperature located approximately between 1823 K and 1833 K [23; 34; 41]. Alden [58] reported that β''-Al_2O_3 was still coexisting with β-Al_2O_3 at 1950 K, but it might rather due to kinetic effects as mentioned by De Vries and Roth [34]. The Gibbs energy function is given in table 6-2.

In $NaAlO_2$, Weber and Venero [24] reported a very small range of Na_2O solubility in the high temperature form of $NaAlO_2$ in equilibrium with the liquid phase. At 1673 K, Weber and Venero reported a content of 0.499 mole fraction Na_2O in $NaAlO_2$. This solubility of Al_2O_3 or deficiency in Na_2O has not been taken into account in the present work, because the compositions were calculated by an indirect method using volume fractions (derived from area fractions measured with a visual method) of the different phases and density of the samples. The experimental error of this method might be greater than the maximum 0.006 mole fraction Al_2O_3 solubility reported at 1873 K by Weber and Venero [24]. Additionally, Jacob et al. [48] reported that, at 1173 K, $NaAlO_2$ in equilibrium with β''-Al_2O_3 was almost stoichiometric.

$NaAlO_2$ can dissolve SiO_2 in its structure. Barth and Posnjak [59; 60], while studying the cristobalite-like structure, noticed that α-carnegieite ($NaAlSiO_4$ high-temperature form) was able to dissolve some $NaAlO_2$. Later Barth [29] suggested that a continuous series of solid solutions might exist between $NaAlO_2$ and α-carnegieite, and that at least one of the allotropic forms of $NaAlO_2$ must have a similar structure as α-carnegieite. Barth [29] also reported that at room temperature $NaAlO_2$ presents similarities with β-carnegieite (low-temperature metastable form of carnegieite), and that X-ray diffraction patterns from $NaAlO_2$ gradually merges with that of β-carnegieite through intermediate mix-crystals with successive increasing amounts of SiO_2. Weber and Venero [24] confirmed the prediction of Barth [29] as they reported that, above 1683 K, the stable allotropic form of $NaAlO_2$, δ-$NaAlO_2$, is face-centered cubic and has presumably a cristobalite-like structure. Schairer and Bowen [26], based on their liquidus data and the linearly increasing maximum index of refraction of their crystallized samples up to the composition

$Na_2Al_2SiO_6$ in the $NaAlSiO_4$-$NaAlO_2$ isoplethal section, suggested a continuous solid solution between α-carnegieite and $NaAlO_2$ at high temperature. De Pablo-Galan and Foster [25], while studying β-Al_2O_3 in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 ternary system, observed a continuous solid solution between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ for their samples sintered at 1723 K and with a composition between 0.056 and 0.453 mole fraction SiO_2. However De Pablo-Galan and Foster did not discard the possibility of more complex relations between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ at lower temperatures. Below 1023 K, Tyabotina and Yakovlev [27] observed indeed the presence of additional patterns in their X-ray analysis, at the compositions $NaAlSi_{1.5}O_5$ and $Na_2Al_2SiO_6$. More recently, Thompson et al. [30; 61] and Whiters et al. [62] proposed a relatively more complex phase relationship at 1573 K with the presence of five additional intermediate solid solutions between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$. According to Thompson et al. [61], the previously reported continuous solid solution between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ might be due to the fact that the X-ray diffraction patterns in this composition range are dominated by the parent high-cristobalite reflections and if weaker satellite reflections are not taken into account one might conclude that a solid solution extends from $NaAlO_2$ to $NaAlSiO_4$. Rys [63] also observed, with X-ray analysis, some cristobalite-like related structures between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$, and reported some measured compositions but few details are given and no solid solution range is mentioned.

Discrepancies exist among the reported data and the losses of Na_2O mentioned by the different authors [26; 27; 61] do not guarantee that the reported phase equilibrium lies in the isoplethal section. Based solely on these data, it would not be possible to model the different solid solutions and the complex relationship in ($NaAlO_2$+$NaAlSiO_4$). However, in order to be able to reproduce the liquidus reported by Schairer and Bowen [26] (figure 6-13) in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2), the solubility of SiO_2 in $NaAlO_2$ had to be taken into account. In the present work, an approach similar as the one used by Jak et al. [18] has been adopted and a rather large solubility of SiO_2 in the high-temperature form of $NaAlO_2$ was introduced. A simple substitution of an Al^{3+} by a Si^{4+} and a Na^+ by a vacancy (Va^0), which respects the charge balance, was considered to represent the solubility of SiO_2 in the high-temperature form of $NaAlO_2$ with a two-sublattice model using the CEF:

$$\left[(Na\text{-}Al)^{4+}, (Va\text{-}Si)^{4+} \right]_1 \left\{ O^{2-} \right\}_2 \tag{6.5}$$

It must be emphasized that this very simple description is certainly not the real mechanism involved in the complete solid solution between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ and that the phase equilibrium calculated in this region do not correspond to the actual phase relationships. The $NaAlO_2$ solid solution is rather a modeling tool used to reproduce the liquidus data and do not extend up to α-carnegieite, which has been modeled separately. The Gibbs energies of the end-members are related to δ-$NaAlO_2$ for $NaAlO_2$ and high-cristobalite for $VaSiO_2$. The thermodynamic properties for δ-$NaAlO_2$ have been modeled based on available experimental data and detailed further in this article. Model parameters are given in table 6-1 and Gibbs energy functions are given in table 6-2.

For the solubility of SiO_2 in $NaAlSiO_4$, the available data on the solubility limits for both nepheline (referring in this work to the sodium end-member of the mineral nepheline, $NaAlSiO_4$) and carnegieite [28] as well as crystal structure information [59; 64-75] provide sufficient information to define a thermodynamic model for these solid solutions. Nepheline and, to a lesser extent, carnegieite have been extensively studied because they are end-members of tectosilicate minerals from the feldspathoid family [76], and nepheline is the most characteristic mineral of the alkaline minerals which occurs in igneous rocks [76]. Therefore, a complete review of all available studies on nepheline or carnegieite does not appear possible and is not the goal of this work. The most significant information and data for nepheline and carnegieite have been summarized by Deer et al. [76] in their book on framework silicates and in the book on feldspars and feldspathoids edited by Brown [77]. Most of the reported data are for nepheline samples containing additional element, mainly K and Ca. However, Dollase and Thomas [78] and Hippler and Böhm [79] have shown that the sodium end-member of the nepheline presents the same structure as the naturally occurring nepheline (idealized composition: $Na_6K_2Al_8Si_8O_{32}$ [76]).

The crystal structure of the stable form at room-temperature of nepheline is hexagonal with the space group $P6_3$ and contains 8 $NaAlSiO_4$ per unit cell [80]. The nepheline structure is a derivative from the SiO_2 high-tridymite structure [64], where AlO_4 tetrahedra replace half of the SiO_4 tetrahedra and the charge difference is balanced by sodium cations. The unit cell [70] contains four types of tetrahedral sites occupied by aluminum and silicon. The ordering of Al and Si on the different tetrahedral sites has been studied by different authors [66; 70; 74; 81; 82]. Long-range Al-Si disorder was observed by X-ray analysis [66; 70; 81], but NMR studies by

Stebbins et al. [74] and Hovis et al. [82] show that aluminum avoidance (aluminum tend not to be nearest neighbors) is respected and that Al-Si order is nearly complete, in agreement with the more recent study from Tait et al. [83]. The order implies that the mixing of Al and Si on the different tetrahedral sites does not need to be taken into account for the modeling of the nepheline solid solution. A completely disordered nepheline would present a higher symmetry, $P6_3/m$, according to Dollase [66]. The two different alkali cation sites are exclusively occupied by sodium since no other alkaline or alkaline-earth oxides are taken into account in the present work. The oxygen ions are located at the apices of the tetrahedra formed around Si and Al, and occupied 6 different types of sites [70]. One of this site is displaced in three randomly occupied positions [66; 70], which also account for the lower symmetry space group of nepheline [76]. When excess SiO_2 is present in the nepheline solid solution, Si replaces Al and the charge difference is usually compensated by a vacancy on the larger of the alkali cation site [76]. With the notation of Hippler and Böhm [79], the nepheline solid solution is described as: $Na_{(2-x)}Va_{(x)}Na_6Al_{(8-x)}Si_{(8+x)}O_{(32)}$, where *Va* is a vacancy on the Na sites and *x* corresponds to the excess SiO_2 in solution. Since a "couple" Na-Al is substituted by a "couple" *Va*-Si, the nepheline solid solution is modeled here with a three-sublattice model as follows:

$$\left(\left(Na\text{-}Al\right)^{4+},\left(Va\text{-}Si\right)^{4+}\right)_8\left[Si^{4+}\right]_8\left\{O^{2-}\right\}_{32} \tag{6.6}$$

The model is able to describe a composition range extending from $Na_8Al_8Si_8O_{32}$ to $Si_{16}O_{32}$, which is from nepheline to silica, and permits the solubility of SiO_2 to be well reproduced (figure 6-13). The Gibbs energies of the end-members are related to pure nepheline for $Na_8Al_8Si_8O_{32}$ and high-tridymite, from which the structure of nepheline is a derivative, for $Si_{16}O_{32}$. The thermodynamic properties for nepheline have been modeled based on experimental data available and detailed further in this article (thermodynamic data from γ-nepheline have been used for the solid solution). The model parameters used to reproduce the data from Greig and Barth [28] are given in table 6-1 and Gibbs energy functions for γ-nepheline are given in table 6-2.

Above 1523 K, carnegieite (α-carnegieite) is the stable $NaAlSiO_4$ compound, and has a derivative structure of the SiO_2 high-cristobalite structure [64]. According to Barth et al. [59], α-carnegieite is cubic with the space group $P2_13$ and contains 4 $NaAlSiO_4$ per unit cell. Thompson et al. [75] mentioned that early work on reports $F\bar{4}3m$ has the possible space group for α-

carnegieite. Borchert et al. [84] and Klingenberg and Felsche [85] effectively observed the space groupe $F\bar{4}3m$, but for α-carnegieite stabilized at lower temperature with excess Na_2O. According to these authors [84; 85], α-carnegieite can accommodate excess Na_2O in vacant position in its crystal structure, corresponding to positions of the $F\bar{4}3m$ space group, and form what Klingenberg and Felsche [85] referred as "interstitial compound". The solubility of Na_2O in α-carnegieite, which stabilizes the high-temperature form [84; 85], might also permit to explain the lowering of the carnegieite-nepheline transformation temperature reported by Tilley [86] in ($NaAlSiO_4$+Na_2SiO_3), rather than the solubility of Na_2SiO_3 (which appears less likely to enter the carnegieite structure) as proposed by Tilley [86] and Spivak [87]. However the available data for the solubility of Na_2O in α-carnegieite are not sufficient to permit its modeling. Similarly to the nepheline, Stebbins et al. [74] found no Al-Si disorder in carnegieite, thus the mixing of Al and Si on the different sites does not need be taken into account. The solubility of SiO_2 in α-carnegieite occurs in a similar manner as in nepheline, Si tetrahedron replaces Al tetrahedron and Na is replaced by a vacancy, the same modeling approach is thus used. Carnegieite is modeled as a three-sublattice as follows:

$$\left(\left(Na\text{-}Al\right)^{4+},\left(Va\text{-}Si\right)^{4+}\right)_4\left[Si^{4+}\right]_4\left\{O^{2-}\right\}_{16} \tag{6.7}$$

The composition range described by the model is the same as for nepheline, and the solubility of SiO_2 is also well reproduced (figure 6-13). The Gibbs energies of the end-members are related to pure carnegieite for $Na_4Al_4Si_4O_{16}$ and high-cristobalite, from which the structure of carnegieite is a derivative, for Si_8O_{16}. The thermodynamic properties for carnegieite have been modeled based on experimental data available and detailed further in this article (thermodynamic data from α-carnegieite have been used for the solid solution). The model parameters used to reproduce the data from Greig and Barth [28] are given in table 6-1 and Gibbs energy functions for α-carnegieite are given in table 6-2.

Table 6-1 : Solid solutions model parameters (/J.mol^{-1}).

β-alumina ($NaAl_{11}O_{17}$)
$g^o_{VaNa_2Al_{22}O_{34}} = 2g^o_{NaAl_{11}O_{17}}$ [a] $g^o_{Na_4Al_{22}O_{35}} = 2g^o_{NaAl_{11}O_{17}} + g^o_{Na_2O_{(\alpha)}} - 154808.0$ [a, b] ${}^0L_{Na_2O:Al_2O_3:Va,Na_2O} = -100416.0 - 14.6440(T/K)$
Sodium aluminate ($NaAlO_2$)
$g^o_{NaAlO_2} = g^o_{NaAlO_{2\,(\delta)}}$ [a] $g^o_{VaSiO_2} = g^o_{SiO_{2\,(\text{high-cristobalite})}} + 6276.0 + 4.1840(T/K)$ [a] ${}^0L_{NaAl,VaSi:O} = -11456.2 - 62.7600(T/K)$ [c]
Nepheline ($NaAlSiO_4$)
$g^o_{Na_8Al_8Si_8O_{32}} = 8g^o_{NaAlSiO_{4\,(\beta-\text{nepheline})}}$ [a] $g^o_{Va_8Si_{16}O_{32}} = 16\left(g^o_{SiO_{2\,(high-tridymite)}} + 6276.0\right)$ [a] ${}^0L_{NaAl,VaSi:Si:O} = -58.5760(T/K)$
Carnegieite ($NaAlSiO_4$)
$g^o_{Na_4Al_4Si_4O_{16}} = 4g^o_{NaAlSiO_{4\,(\alpha-\text{carnegieite})}}$ [a] $g^o_{Va_4Si_8O_{16}} = 8\left(g^o_{SiO_{2\,(high-cristobalite)}} + 4184.0\right)$ [a] ${}^0L_{NaAl,VaSi:Si:O} = -4037.6$
β-cryolite (Na_3AlF_6)
$g^o_{Na_3AlF_6^{[0]}} = g^o_{Na_3AlF_4^{[2+]}} = g^o_{Na_3AlF_{6\,(\beta)}}$ [a] $g^o_{Va_3AlF_6^{[3-]}} = g^o_{Va_3AlF_4^{[-]}} = g^o_{AlF_3(\beta)} + 302712.4 - 188.2800(T/K)$ [c]

[a] Gibbs energy functions of stoichiometric compounds are given in table 6-2.

[b] For the Gibbs energy function of the solid solution end-member, the C_p function of $Na_2O_{(\alpha)}$ for the temperature range above 1405 K was not taken into account and the C_p corresponds to a constant equivalent to the value obtained at 1405 K with the function for the 298.15 K-1405 K temperature range.

[c] $g^\circ_{AlF3\,(\beta)}$ is given in table 6-2, $H_{298.15\,K}$ and $S_{298.15\,K}$ for the solution end-members g° are obtained by extrapolating the value of $g^\circ_{AlF3(\beta)}$ at 728 K to 298.15 K using the high temperature C_p function of $AlF_{3(\beta)}$.

6.3.3 Thermodynamic properties of pure phases

All pure end-members and intermediate compounds present in the systems considered in this work have been either previously described [2; 3] or correspond to the work of Chartrand and Pelton [1]. The thermodynamic properties for the different species of the gas phase are taken from the Fact53 Database from FactSage™ [5] or correspond to the work of Chartrand and Pelton [1]. The thermodynamic properties of selected phases are given in table 6-2.

Table 6-2 : Thermodynamic properties of selected phases at 0.1 MPa.

Phase[a]	***T* range**[b]**/K**	$\Delta H^{\circ}_{298.15K}$[c] **/J.mol^{-1}**	$S^{\circ}_{298.15K}$[d] **/J.mol^{-1}.K^{-1}**	C_p**/J.mol^{-1}.K^{-1}**	**Ref.**
Al_2O_3 (α)	298.15–2327 2327–3000	–1675700.0	50.8200	$155.01888 - 38.61363\cdot10^5(T/K)^{-2} - 828.38698(T/K)^{-1/2} + 4.09083646\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 192.46400	[261]
Al_2O_3 (l)	298.15–2327 2327–3000	–1596353.2	43.5690	$179.36549 - 9.19225\cdot10^{-3}(T/K) + 9.75341\cdot10^5(T/K)^{-2} - 828.38698(T/K)^{-1/2} + 4.09083646\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 192.46400	[261]
Na_2O (γ)	298.15–1405 1405–1500	–417982.0	75.0610	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^5(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^2$ 104.60000	[262]
Na_2O (β)	298.15–1405 1405–1500	–416224.7	76.7788	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^5(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^2$ 104.60000	[262]
Na_2O (α)	298.15–1405 1405–1500	–404300.3	86.3720	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^5(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^2$ 104.60000	[262]
Na_2O (l)	298.15–1405 1405–1500	–356602.7	120.3205	$66.21600 + 4.38651\cdot10^{-2}(T/K) - 8.13370\cdot10^5(T/K)^{-2} - 1.40875\cdot10^{-5}(T/K)^2$ 104.60000	[262]
SiO_2 (low–quartz)	298.15–373 373–848 848–850	–910699.9	41.4600	$80.01199 - 240.27560(T/K)^{-0.5} - 35.46684\cdot10^5(T/K)^{-2} + 4.91568369\cdot10^8(T/K)^{-3}$ $80.01199 + 8.44002\cdot10^{-3}(T/K) - 35.46684\cdot10^5(T/K)^{-2} - 4.52127\cdot10^{-5}(T/K)^2 + 6.05504\cdot10^{-8}(T/K)^3 - 240.27600(T/K)^{-0.5} + 4.91568369\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 0.04184	[262]
SiO_2 (high–quartz)	298.15–1995.99 1995.99–3000	–908626.8	44.2068	$80.01199 - 240.27560(T/K)^{-0.5} - 35.46684\cdot10^5(T/K)^{-2} + 4.91568369\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 85.77200	[262]
SiO_2 (high–tridymite)	298.15–1991.28 1991.28–3000	–907045.1	45.5237	$75.37267 - 59.58095\cdot10^5(T/K)^{-2} + 9.58246123\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 85.77200	[262]
SiO_2 (high–cristobalite)	298.15–1995.99 1995.99–3000	–906377.2	46.0288	$83.51360 - 24.55360\cdot10^5(T/K)^{-2} - 374.69300(T/K)^{-0.5} + 2.80072194\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 85.77200	[262]
SiO_2 (l)	298.15–1995.99 1995.99–3000	–896795.9	50.8291	$83.51360 - 24.55360\cdot10^5(T/K)^{-2} - 374.69300(T/K)^{-0.5} + 2.80072194\cdot10^8(T/K)^{-3}$ 85.77200	[262]
AlF_3 (α)	298.15–728 728–3000	–1509168.8	66.0656	$798.56196 - 1097.31441\cdot10^{-3}(T/K) + 182.34515\cdot10^5(T/K)^{-2} + 650.00806\cdot10^{-6}(T/K)^2 - 1.96528\cdot10^5(T/K)^{-1}$ $92.33497 - 9.24352\cdot10^{-3}(T/K) - 7.70902\cdot10^5(T/K)^{-2}$	[5]

$AlF_{3\ (\beta)}$	298.15–728 728–3000	–1508605.6	66.8392	$798.56196 - 1097.31441\cdot10^{-3}(T/K) + 182.34515\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 650.00806\cdot10^{-6}(T/K)^{2} - 1.96528\cdot10^{5}(T/K)^{-1}$ $92.33497 - 9.24352\cdot10^{-3}(T/K) - 7.70902\cdot10^{5}(T/K)^{-2}$	[5]
$AlF_{3\ (l)}$	298.15–800 800–1850 1850–4000	–1421543.3	94.9005	$97.42045 + 1.46308\cdot10^{-3}(T/K) - 0.34507\cdot10^{5}(T/K)^{-2}$ $193.32053 - 161.92193\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 6202.05390(T/K)^{-1/2} + 1.19834\cdot10^{5}(T/K)^{-1}$ 125.52000	[5]
$NaF_{(s)}$	298.15–2500	–575384.0	51.2120	$46.58884 + 0.01170(T/K) - 212965.60000(T/K)^{-2}$	[263]
$NaF_{(l)}$	298.15–2500	–556963.4	52.9864	70.56734	[263]
$SiF_{4\ (l)}$	298.15–2500	–1639458.6	135.4117	128.68938	[2]
$Na_3AlF_{6(\alpha)}$	298.15–836 836–1200	–3315100.0	236.2484	$672.00000 - 12514.11356(T/K)^{-0.5} - 502.65938\cdot10^{5}(T/K)^{-2} + 78.22442803\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$ $179.62760 + 138.92601\cdot10^{-3}(T/K)$	[5]
$Na_3AlF_{6(\beta)}$	298.15–1500	–3319765.9	215.2290	283.25680	[5]
$NaAlO_{2\ (\beta)}$	298.15–2140	–1134391.9	70.3600	$139.16060 - 1143.49990(T/K)^{-0.5} + 1.40428967\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlO_{2\ (\gamma)}$	298.15–2140	–1133094.9	72.1127	$139.16060 - 1143.49990(T/K)^{-0.5} + 1.40428967\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlO_{2\ (\delta)}$	298.15–2140	–1131939.9	72.7989	$139.16060 - 1143.49990(T/K)^{-0.5} + 1.40428967\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlO_2$ (end-member liquid solution)	298.15–2140 2140–4000	–1066920.0	79.4960	$83.72990 + 0.03097(T/K) - 12.8012710^{5}(T/K)^{-2}$ 148.53200	This work
$Na_2Al_{12}O_{19}$ (s)	298.15–2000	–10670984.7	418.6424	$1157.35601 + 19.93868\cdot10^{-3}(T/K) - 34.89447\cdot10^{5}(T/K)^{-2} - 6.40341\cdot10^{-6}(T/K)^{2} - 10425.19423(T/K)^{-0.5} + 3.73188145\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAl_{11}O_{17}$ (s)	298.15–2400	–9518595.0	350.6617	$1033.31968 - 9556.42804(T/K)^{-0.5} -\cdot28.59755\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 3.42089133\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSiO_4$ (*δ–nepheline*)	298.15–2000	–2094518.3	122.8000	$228.26221 - 1641.05096(T/K)^{-0.5} -\cdot19.39261\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 2.248258167\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSiO_4$ (*β–nepheline*)	298.15–2000	–2093227.3	125.5874	$228.26221 - 1641.05096(T/K)^{-0.5} -\cdot19.39261\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 2.248258167\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSiO_4$ (*γ–nepheline*)	298.15–2000	–2092837.3	125.9271	$228.26221 - 1641.05096(T/K)^{-0.5} -\cdot19.39261\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 2.248258167\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSiO_4$ (*β –carnegieite*)	298.15–1000	–2092726.7	118.7000	$274.86470 - 2738.68859(T/K)^{-0.5} + 0.76277395\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSiO_4$ (*α–carnegieite*)	298.15–2000	–2083514.4	127.8933	$236.01526 - 1592.79852(T/K)^{-0.5} -\cdot35.34312\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 4.27578270\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSi_3O_8$ (low–albite)	298.15–2000	–3935000.0	207.4000	$394.18993 - 2438.11327(T/K)^{-0.5} -\cdot76.68033\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 10.17706412\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSi_3O_8$ (high–albite)	298.15–2000	–3923302.7	219.6723	$394.18993 - 2438.11327(T/K)^{-0.5} -\cdot76.68033\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 10.17706412\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work
$NaAlSi_3O_8$ (monalbite)	298.15–2000	–3915260.6	226.1000	$394.18993 - 2438.11327(T/K)^{-0.5} -\cdot76.68033\ 10^{5}(T/K)^{-2} + 10.17706412\cdot10^{8}(T/K)^{-3}$	This work

[a] the subscripts $_{(s)}$ and $_{(l)}$ respectively refer to "solid" and "liquid". The subscript $_{(s)}$ is used when a solid does not have a specific denomination (*i.e.* α, high-cristobalite, etc.)

[b] C_p is assumed to be constant above the maximum given temperature.

[c] Enthalpy relative to the elements in their standard state at 298.15 K.

[d] Absolute entropy (Third Law).

6.4 Assessments

6.4.1 The (Al_2O_3+Na_2O) binary system

The (Al_2O_3+Na_2O) system is a key system for many scientific and technological fields but was principally studied for the β-aluminas, due to their fast ionic conductivity properties [31] which make them attractive as solid electrolyte materials for batteries and numerous electrochemical applications [32; 33; 35]. Beside $NaAlO_2$ and β-aluminas, additional sodium aluminates with at higher Na_2O content have been reported [88-92]. Despite the relative detailed crystallographic information from Barker et al. [89] for the aluminates they reported, $Na_7Al_3O_8$, $Na_{17}Al_5O_{16}$ and Na_5AlO_4, the lack of thermodynamic data does not permit to include these sodium aluminates in the present work.

In the case of $NaAlO_2$, different allotropic forms [24; 41; 93-95] have been reported, but the generally accepted crystallographic data are from Théry et al. [93]: a low-temperature orthorhombic phase, β-$NaAlO_2$, with the Pna2$_1$ space group, an intermediate tetragonal phase, γ-$NaAlO_2$, and the previously mentioned face-centered cubic high-temperature phase, δ-$NaAlO_2$, observed by Weber and Venero [24]. The high-temperature cubic phase might, according to Weber and Venero, correspond to the β-cristobalite related phase predicted by Barth [29], and high-temperature cubic allotropic form have also been reported for other alkali aluminates ($LiAlO_2$ [96] and $KAlO_2$ [97]). The first allotropic transformation at low temperature has been measured at 723 K by Beletskii and Saksonov [95], 738 K by Arakelyan [94], 740 K by Christensen et al. [98], 743 K by Théry et al. [93]. For the γ- to δ-$NaAlO_2$ transformation, Weber and Venero [24] reported an average temperature of 1683 K. Rys [63] reported at temperature of 1703 K, but the average temperature from the reported differential thermal analysis (DTA) data (on heating, cooling and after annealing) is 1692 K. Rolin and Thanh [99; 100] also reported thermal arrests with an average temperature of 1684 K [99] and 1682 K [100] in the $NaAlO_2$-Al_2O_3 region as a eutectic, but these thermal arrests are rather likely to correspond to the γ- to δ-$NaAlO_2$ transformation as pointed out by De Vries and Roth [34]. In the present work, the β- to γ-$NaAlO_2$ transformation temperature from Christensen et al. [98] and the γ- to δ-$NaAlO_2$ transformation temperature from Weber and Venero [24], which are in good agreement with the other reported temperatures, were adopted.

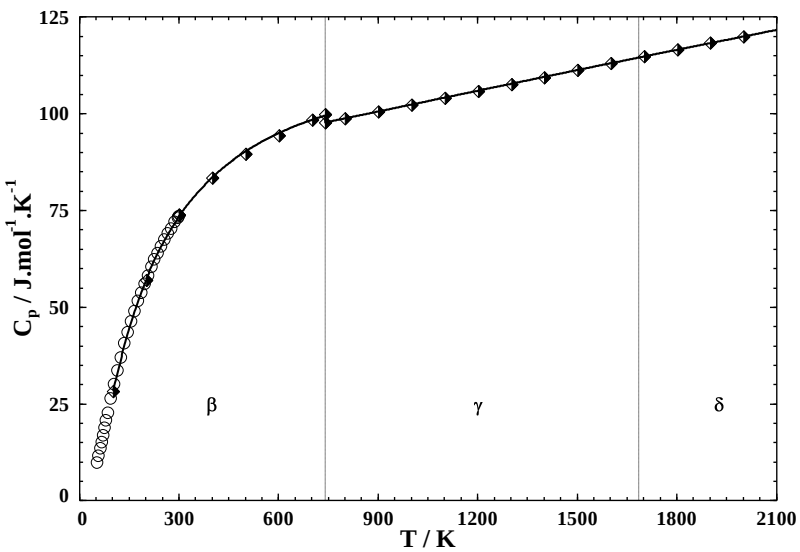


Figure 6-1. Calculated heat capacity for $NaAlO_2$. Experimental data: ○[101], ◆[102] (tabulated values).

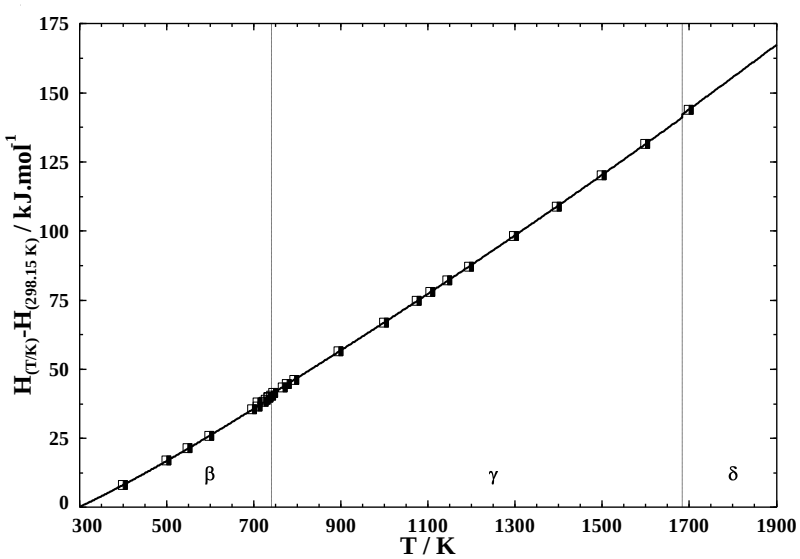


Figure 6-2. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlO_2$. Experimental data: ◨[98].

Heat capacity data have been measured at low-temperature by King [101] (figure 6-1), and it is mentioned in the JANAF thermochemical tables [102] that these data are in good agreement with unpublished data from Westrum. Christensen et al. [98] measured heat content up to 1698.6 K (figure 6-2) and their data have been used in this work along with the data from King [101] to derive a C_p function for $NaAlO_2$ using a least-square method. Enthalpies of transition for $NaAlO_2$ have been derived from the data of Christensen et al. [98]. The absolute

entropy derived by Westrum and reported in JANAF [102], 70.4 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, is used in the present work.

The enthalpy of formation of $NaAlO_2$, usually derived from the calculation of a thermodynamic cycle based on solution calorimetry data and ancillary thermodynamic data, has been reported by different authors. Coughlin [103] used hydrochloric acid solution calorimetry at 303 K and obtained an enthalpy of formation from the elements at 298.15 K of -1133194.6 ± 711 $J.mol^{-1}$, while Hemingway and Robie [104] used hydrofluoric acid solution calorimetry at 303 K and reported a value of -1135990.0 ± 1255 $J.mol^{-1}$. Later Hemingway and Haselton [105], based on the reevaluation of ancillary data, revised the value of Coughlin [103] to -1133730.0 ± 600 $J.mol^{-1}$, and the value from Hemingway and Robie [104] to -1135640.0 ± 1400 $J.mol^{-1}$. Zygan et al. [106] used oxide solution calorimetry with a $2PbO.B_2O_3$ solvent at 975 K, to measure enthalpies of solution for Na_2CO_3, 133218.6 ± 1046 $J.mol^{-1}$, and $NaAlO_2$, 19664.8 ± 460 $J.mol^{-1}$. Zygan et al. used tabulated data from JANAF [102] to derive the enthalpy of solution of Na_2O at 975 K, -172213.4 ± 4310 $J.mol^{-1}$, in order to obtain the enthalpy of formation of $NaAlO_2$ from the oxides at the corresponding temperature, -89286.6 ± 2218 $J.mol^{-1}$, using the enthalpy of solution of Al_2O_3, 32969.9 ± 1004 $J.mol^{-1}$ (but measured at 965 K), from Shearer and Kleppa [107]. With the thermodynamic properties of Al_2O_3, Na_2O and the C_p function for $NaAlO_2$ used in the present work, the enthalpy of formation at 298.15 K calculated with the data from Zygan et al. [106] is -1134262.2 $J.mol^{-1}$, in agreement with previous data [103-105]. Navrotsky et al. [108] measured the enthalpy of solution of $NaAlO_2$, 16359.4 ± 351 $J.mol^{-1}$, using oxide solution calorimetry with a $2PbO.B_2O_3$ solvent at 985 K. Petrovic and Navrotsky [109] measured in a similar fashion the enthalpy of solution of Al_2O_3 at 977 K: 32970.0 ± 860 $J.mol^{-1}$, but neither Navrotsky et al. [108] nor Petrovic and Navrotsky [109] measured the enthalpy of solution of Na_2O. Based on several enthalpies of solutions measured in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system by Navrotsky and collaborators, Navrotsky et al. [110] estimated an enthalpy of solution for Na_2O: -179368 ± 3789 $J.mol^{-1}$. However, this value was derived taking into account the enthalpy of solution of $NaAlO_2$, therefore it would biased to calculate the enthalpy of formation of $NaAlO_2$ using this enthalpy of solution of Na_2O estimated by Navrotsky et al. [110]. Later Fialips et al. [111] measured the enthalpy of solution for Na_2CO_3 with a drop calorimeter (samples are at room temperature before being dropped) at 973 K with $2PbO.B_2O_3$ as a solvent. Using ancillary data [102; 112], Fialips et al. [111] derived the enthalpy of drop solution for Na_2O. The

temperature subscripts in their table suggest that the calculation was done at 975 K, but the heat content from JANAF [102] for $CO_{2(g)}$ seems to be in agreement with 973 K. Using calculated heat content from 298.15 K to 973 K for Na_2CO_3 (Fact53 Database [5] equivalent to JANAF [102]) and Na_2O (this work), we derived the enthalpies of solution at 973 K, respectively 132023.4 ± 1260 J.mol^{-1} and -171111.3 ± 1330 J.mol^{-1}. These values are in good agreement with the data from Zygan et al. [106]. Kahl and Maresch [113] also derived the enthalpy of solution of NaO_2 from solution calorimetry data in $2PbO.B_2O_3$ at 973 K, but their thermodynamic cycle include jadeite, $NaAlSi_2O_6$. Due to uncertainties on the thermodynamic properties for this mineral, their calculated enthalpies of solution for Na_2O range from -97180 J.mol^{-1} to -113580 J.mol^{-1} depending on the set of ancillary data used. Enthalpies from Kahl et al. [113] have not been taken into account in this work.

The data from Navrotsky and collaborators [108; 109; 111] have been measured between 973 K and 985 K, and corrections to the measured enthalpies of solution are not easily done. However, data from Zygan et al. [106], Petrovic and Navrotsky [109] and Fialips et al. [111] have been measured in a smaller temperature range (from 973 K to 977 K). Using ancillary data (from Fact53 database [5] and this work), the enthalpy of formation of $NaAlO_2$ from the elements at 298.15 K can be obtained with the enthalpy of solution of Na_2O from Zygan et al. [106] and or Fialips et al. [111], respectively -1134439.2 J.mol^{-1} and -1133888.1 J.mol^{-1}, in good agreement with previous data [103-106]. All data, reported or calculated in this work, are within less than 3 kJ.mol^{-1}, and the average value (calculated with the corrected values of Hemingway and Haselton [105], the value obtained from the data of Zygan et al. [106] and the two values derived in this work from the data of Navrotsky and collaborators [109; 111]) of -1134391.9 J.mol^{-1} adopted in this work lies within the errors limits of the reported experimental data.

The melting point of $NaAlO_2$ has been studied by various authors, who reported very different temperatures. Matignon [114] reported a melting temperature between 1923 K and 1943 K depending on the heating rate. Brownmiller and Bogue [115] were limited by their furnace and observed no melting up to 1903 K. Kammermeyer and Peck [116] were limited by their platinum thermocouple and did not observed melting up to 1993 K. Schairer and Bowen [26] extrapolated a melting temperature of 2123 ± 30 K based on their liquidus data in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and with the assumption of a complete solid solution between $NaAlSiO_4$ and $NaAlO_2$. Théry and Briançon [41] reported a melting temperature of 1923 K, but mentioned

that, above 1323 K, β''-Al_2O_3 was already present due to Na_2O losses and that the observed melting at 1923 K was simultaneous to "massive" Na_2O losses. Rolin and Thanh [100] recorded a thermal arrest at 1839 K at the $NaAlO_2$ composition, but also reported Na_2O losses during experiments in this composition region. Weber and Venero [24] used sealed $NaAlO_2$ samples with a slight Na_2O excess, successively heated to higher temperatures, to determine the melting temperature, which they observed at 2140 ± 6 K, in good agreement with the extrapolation of Schairer and Bowen [26]. According Weber and Venero, the previously reported lower temperatures may be related to Na_2O losses. The melting point of Weber and Venero [24] is reproduced in the present assessment.

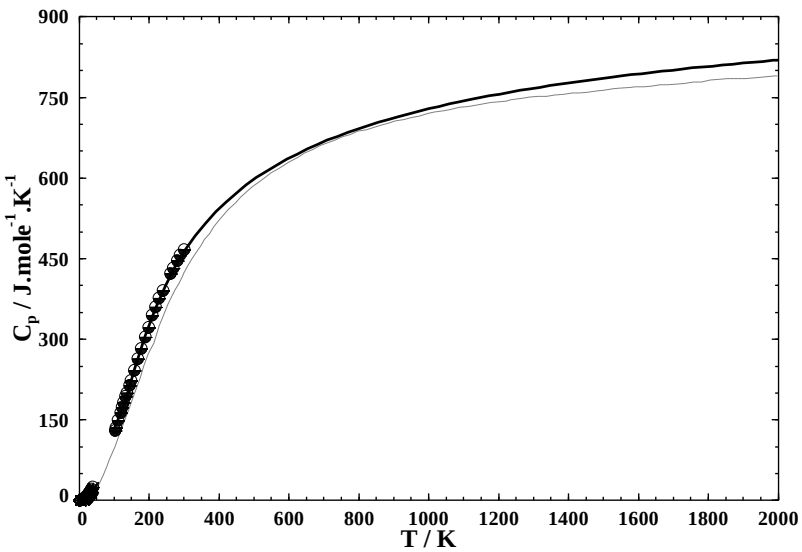


Figure 6-3. Calculated heat capacity $NaAl_{11}O_{17}$ (β-Al_2O_3). Experimental data: ✳[120], ◇[118], ◒[119], - - -[121] (MD).

No experimental data for the thermodynamic properties of fusion for $NaAlO_2$ have been found in the literature, due to the experimental challenges related to Na_2O losses. Skriptoon et al. [117] reported an enthalpy of fusion of 77900 J.mol^{-1} and an entropy of fusion of 41.8 J.mol^{-1}.K^{-1} calculated from the limiting slope of their solubility data of Al_2O_3 in NaOH at various temperature. No detailed calculations are given, but the use of the solubility of Al_2O_3 in NaOH to obtain fusion properties of $NaAlO_2$ appears erroneous. In the JANAF thermochemical tables [102], the fusion properties of $LiAlO_2$ have been estimated assuming that the entropy of fusion per atom was approximately the same as that of $BeAl_2O_4$: 11.32 J.mol^{-1}.K^{-1}. If a similar assumption is made for $NaAlO_2$, at 2140 K an enthalpy of fusion of 96882.6 J.mol^{-1} is obtained.

In the present work an enthalpy of fusion of 93603 J.mol^{-1} is calculated for $NaAlO_2$ at the calculated melting point 2140 K.

The β-aluminas, as previously mentioned, have been mainly studied for their ionic conductivity, but thermodynamic data for β''- and β-Al_2O_3 are relatively scarce except for data on the activity of Na_2O for solid-solid two-phase equilibria, usually in the ($NaAlO_2$+Al_2O_3) region. The crystal structures and the stoichiometric ranges have already been discussed. In the case of β-Al_2O_3, heat capacity data at low temperature have been measured [118-120] for samples containing excess Na_2O (1.22Na_2O.11Al_2O_3 [118; 119], 1.26Na_2O.11Al_2O_3 [120]). The experimental data are in good agreement in the overlapping temperature range. The heat capacity data above 100 K have been fitted, for the stoichiometric compound $NaAl_{11}O_{17}$, using a least-squares method and are well reproduced (figure 6-3). The C_p function obtained in this work agrees well at higher temperature with the heat capacity data derived by Edvardsson et al. [121] from their vibrational density of states obtained by molecular dynamics for $Na_{1.22}Al_{11}O_{17.11}$. The C_p function of $NaAl_{11}O_{17}$ has been used for the modeling of the β-Al_2O_3 solid solution. For β''-Al_2O_3, Garzon and Davies [122] and Ryan et al. [123] have reported heat capacity data, but the samples used contained additional elements (*i.e.* Mg or Li). These data have not been used. The C_p function for β''-Al_2O_3, with the stoichiometry $Na_2Al_{12}O_{19}$, has been obtained from the proportional summation of the heat capacity of $NaAl_{11}O_{17}$ and $Na_2O_{(\alpha)}$. C_p functions for $NaAl_{11}O_{17}$ and $Na_2Al_{12}O_{19}$ are given in table 6-2. The absolute entropy at 298.15 K for $NaAl_{11}O_{17}$, 377.7 J.mol^{-1}.K^{-1}, has been derived from the heat capacity data at low temperature, but was not adopted because it could not reconcile with the reported Na_2O activity data. The value derived from the non-stoichiometric β-Al_2O_3 might also reflect an additional configurational contribution to the entropy due to Na_2O solubility. No calorimetric data were found in the literature for the enthalpy of formation of either β- or β''-Al_2O_3.

The reported Na_2O activity data [33; 43; 48; 91; 124-138] are mainly derived from electrochemical measurements using galvanic cells. Näfe [139] and Barsoum [140] presented a comprehensive review of most of the experimental data obtained by *emf* measurement, and detailed the measuring principle, summarized the different experimental set-up, and presented possible explanations for the large discrepancy observed among the different studies. A review of these data will not be repeated here, and the explanations given by Näfe [139] and Barsoum [140] also apply to the additional *emf* studies of [43; 132; 136; 137]. Additionally, Jacob [141]

reported unpublished results from Jacob and Sreedharan for the Na_2O activity at 1173 K in solid-solid two-phase regions. However no information is given on the method used to obtain these activities, and it appears that the activity are referred to $Na_2O_{(\beta)}$. Dubreuil et al. [127], in addition to *emf* experiments, also measured the Na_2O activity at low temperature using a chronopotentiometric method [127]. Petric and Chatillon [142] used Knudsen cell mass spectrometry with mixtures of α-Al_2O_3+β-Al_2O_3. The enthalpy change of the reaction corresponding to the evaporation taking place in the Knudsen cell obtained by Petric and Chatillon depends significantly on the calculation method. They retain one calculation method [142] and derived the Na_2O activity using ancillary data [102; 143]. In addition to their activity data (referred to $Na_2O_{(\gamma)}$) presented in figure 6-5, their measured Na and O_2 partial pressures over α-Al_2O_3+β-Al_2O_3 are presented in figure 6-6 with the calculated partial pressures.

Although Näfe [139] mentioned the importance of knowing the Na activity at the reference electrode and the oxygen potential at the measuring electrode, his review mainly focused on the electrochemical aspects of the experiments. Näfe considered that the electronic conduction in the electrolyte and its impact on the validity of the Nernst equation used to obtain the Na_2O activity may explain the large discrepancies observed among the reported data. Barsoum [140] however, pointed out that the large discrepancies may in part due to the ancillary thermodynamic data used to calculate Na_2O activity. These data, such as the Na activity for the reference electrode or Gibbs energy of formation of phases used in the galvanic cell, are not always known precisely or are subject to uncertainties. Most of the authors have used data found in the literature, but not always the same. Therefore, the large discrepancies observed between the calculated activities for Na_2O may also be related to the quality of these ancillary thermodynamic data.

In order to be compared, the activity data should also be calculated with regard to the same reference state. In the temperature range where Na_2O activity data are reported, Na_2O experiences two allotropic transformations. In figure 6-5, the reference is always the low-temperature allotropic form of Na_2O, $Na_2O_{(\gamma)}$. In the present work, when available, the measured data (*i.e. emf*, partial pressures) have been used to recalculate the activity of Na_2O (figure 6-5) with ancillary thermodynamic data from this work or from FactSage™ databases. In the absence of detailed information, or when only the calculated activities for Na_2O were reported, the activity data are presented as such or corrected to the chosen reference state when needed. Thus, a part of the discrepancies between the data (figure 6-5) might still be related to uncertainties in

the ancillary thermodynamic data. Among the *emf* measurement, the study of Itoh et al. [131] appears to be one of the most reliable, because the authors independently measured the required data [144] for the Na reference and controlled that a symmetric cell (same mixture and electrodes on both side of the set-up) yielded a 0 *emf* and a cell with only a difference in the electrodes yielded the correct *emf* (in this case for a Pt-Mo junction). The data from Itoh et al. [131] presented in figure 6-5 have been calculated from their experimental *emf* data and with the thermodynamic properties of $Na_2O_{(\gamma)}$ used in the present work. The *emf* measurements from Dubreuil et al. [127] with the molten salt ($NaNO_2$+$NaNO_3$) as electrolyte, which should prevent the electronic conduction mentioned by Näfe [139] and insured the validity of the Nernst equation, and pure liquid Na, thus with an activity of 1, as the Na reference also appear to be reliable. However Dubreuil et al. [127] calculated the Na_2O activity with ancillary data for Na_2O different from the largely accepted recommended data from JANAF [102], and did not provide the experimental data for the *emf*. Therefore no corrections have been made.

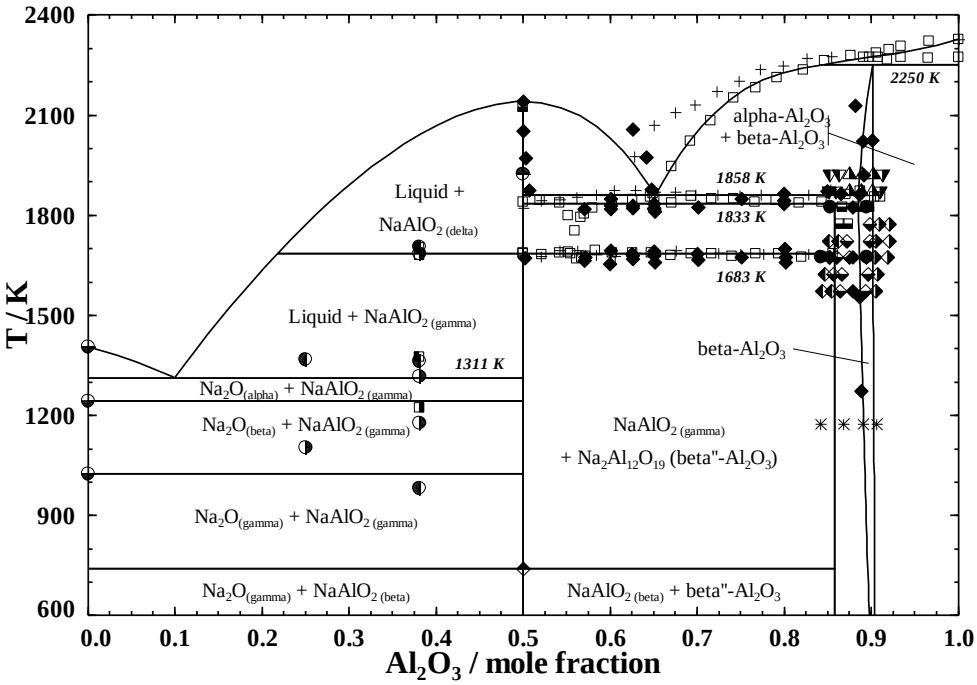


Figure 6-4. Calculated phase diagram for the (Na_2O+Al_2O_3) binary system. Experimental data: ◓[114], ⬓[26], ◈[98], +[99], □[100], ◒[264], ◆[24]; [23]: ▼(β-Al_2O_3+α-Al_2O_3), ▲β-Al_2O_3, ▼(β-Al_2O_3+liquid), ⬓(β-Al_2O_3+β''-Al_2O_3), ◆(β''-Al_2O_3+α-Al_2O_3), ◆ β''-Al_2O_3, ◆(β''-Al_2O_3+$NaAlO_2$); ●[22], ✳[48]; [63]: ◧heating, ◨cooling, ◐heating (annealed sample), ◑ cooling (annealed sample).

The enthalpy of formation from the elements at 298.15 K and the absolute entropy at 298.15 K for both β- and β''-Al_2O_3 have been optimized taking into account the Na_2O activity data but mainly in order to reproduce the phase equilibrium data in (Al_2O_3+Na_2O) and in (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) system (stability of β-Al_2O_3 in (Na_3AlF_6+Al_2O_3)). It should also be added that, despite many attempts, it was not possible to reproduce simultaneously the calorimetric data for the enthalpy of formation and the absolute entropy for $NaAlO_2$ (adopted in this work) and the reported Na_2O activity data for the ($NaAlO_2$+β''-Al_2O_3) two-phase region. Interestingly, the best compromise obtained for the thermodynamic properties for in order to reproduce most of the experimental data, with an emphasis on the phase equilibrium data, led to a Na_2O activity for the (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3) and the (β-Al_2O_3+$\beta''$$Al_2O_3$) two-phase regions in agreement with the experimental data from Itoh et al. [131] (figure 6-5). Thermodynamic data for β- and β''-Al_2O_3 are summarized in table 6-2.

In addition to the phase equilibrium data already mentioned, phase diagram data (liquidus, eutectic) have been reported by Rolin and Thanh [99; 100] and Weber and Venero [24]. Rolin and Thanh [99] developed an experimental set-up allowing cooling curves experiments at high temperature (up to 2373 K), and tested their set-up in (Na_2O+Al_2O_3). The first experimental data measured [99] were considered by the authors as a first estimate since the focus of the study was rather the set-up itself, and the purity of the starting materials was not controlled, nonetheless these data have been included in figure 6-4. The second study from Rolin and Thanh [100] was more careful, but they mentioned that the data obtained below 0.600 mole fraction Al_2O_3 are to be taken cautiously because Na_2O losses was observed. They recorded thermal arrests at 2273 K (no error limit is given) in the Al_2O_3-rich region corresponding to the melting of β-Al_2O_3, which they found to be congruent in regards to the thermal arrests for the Al_2O_3 liquidus, but based on the hypothesis that β-Al_2O_3 is stoichiometric with the composition $Na_2O.11Al_2O_3$. Rolin and Thanh [100] attributed the thermal arrests recorded between 0.650 and 0.900 mole fraction Al_2O_3 at 1853 ± 10 K to the incongruent melting of β''-Al_2O_3. At lower Al_2O_3 content, the thermal arrests seem to indicate a eutectic at around 0.550 mole fraction Na_2O between $NaAlO_2$ and β''-Al_2O_3. Therefore the thermal arrests recorded between 0.500 and 0.850 mole fraction Al_2O_3 at 1683 ± 10 K, have been identified as the eutectic by Rolin and Thanh [100]. As previously mentioned, based on the thermal arrests, they reported the melting point of $NaAlO_2$ at 1839 K, but Rolin and Thanh [100] indicated a higher uncertainty in the region 0.500

to 0.600 mole fraction Al_2O_3 due to the Na_2O losses. However, as pointed out by De Vries and Roth [34], the presence of a liquid at temperature below 1853 K in the ($NaAlO_2$+Al_2O_3) region is not compatible with other data on the system. De Vries and Roth [34] also mentioned their unpublished work where no liquid formation was observed until 1863 K in runs conducted in sealed platinum tubes in the same composition and temperature ranges. According to Weber and Venero [24], the lower thermal arrests from recorded by Rolin and Thanh [100] may be attributed to supercooling that they also experienced in this region. If the thermal arrests from Rolin and Thanh above 1723 K in the region 0.500 to 0.600 mole fraction Al_2O_3 are disregarded, their results can be interpreted differently. The thermal effect at 1853 K may be associated with the eutectic between $NaAlO_2$ and β-Al_2O_3, and the thermal effect at 1683 K with the allotropic transformation of $NaAlO_2$. Interpreted as such the results from Rolin and Thanh [100] are in very good agreement with the thermal arrest measured by Weber and Venero [24] with samples contained in tightly crimped platinum or platinum–rhodium tubes. Weber and Venero reported that the average temperature for the apparition of the liquid is 1858 K, and that samples cooled from above 1873 K are constituted from $NaAlO_2$ and β-Al_2O_3, no β''-Al_2O_3 was detected by X-ray. These authors associated the thermal effect at 1683 K with the γ- to δ-$NaAlO_2$ transformation. Weber and Venero [24] also measured a few data for the $NaAlO_2$ liquidus, but the liquid composition was also the result of the indirect calculation method from which they obtained the solubility of Al_2O_3 in $NaAlO_2$. These liquidus data have not been taken into account because they are subject to a large uncertainty due to the calculation method, but also because Weber and Venero [24] mentioned that in this region small volumes of liquid could be quenched to glass, and therefore the samples used to determine the liquidus composition might not be at equilibrium. Neither Rolin and Thanh [99; 100] nor Weber and Venero [24] recorded thermal arrests for the decomposition temperature of β''-Al_2O_3, but it was assumed by De Vries and Roth [34] that the heat effect would not be detected at rapid cooling rates. In the present work, β''-Al_2O_3 is considered a stable phase but no reliable data for the peritectoid decomposition to $NaAlO_2$ and β-Al_2O_3 have been found and the temperature estimated by De Vries and Roth [34] of 1833 K has been adopted.

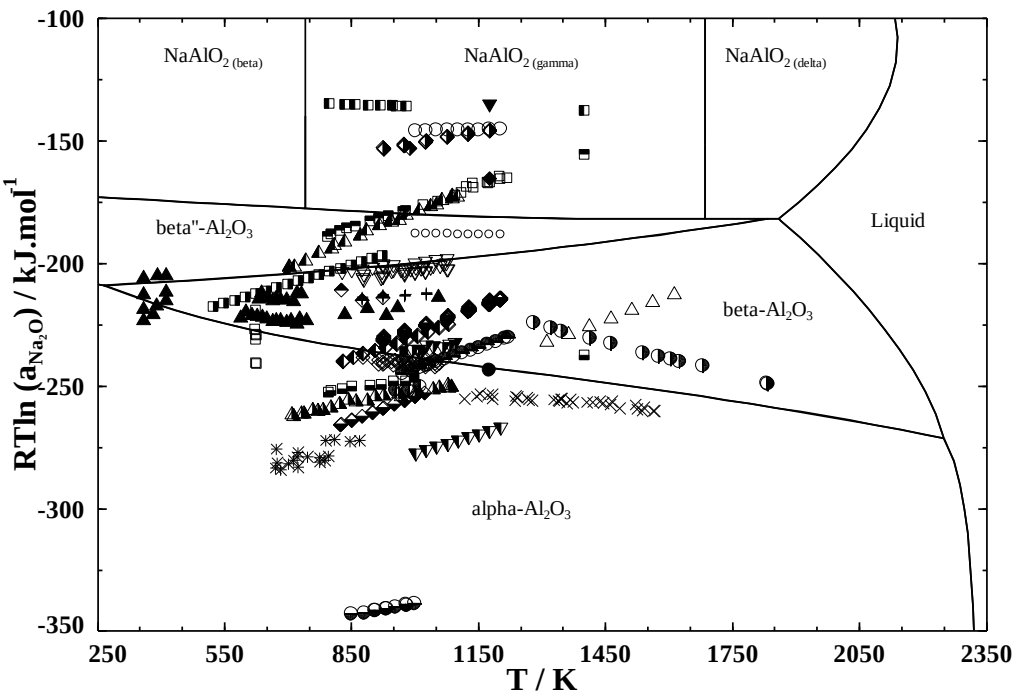


Figure 6-5. Calculated partial Na_2O Gibbs energies ($Na_2O_{(\gamma)}$ reference state) in the Al_2O_3-Na_2O binary system. Experimental data: (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3): ◑[33], ■[130], ⬙[128], ▲[127], ✳[124], ◓[135], ●[141], ⬖[129], ◇[131], ⧩[134], ×[132], ⬓[48], ◭[133], ▼[91], ◐[137], △[142], ▪[43]; (β-Al_2O_3): ◒[125], +[129]; (β-Al_2O_3+β''-Al_2O_3): ◆[141], ⬗[129], ▽[131], □[126], ⬒[48], ◬[133], ○[91], ◨[138], ⬘[136]; (β''-Al_2O_3+$NaAlO_2$): ▼[141], ◧[48], ○[91].

Rys [59] conducted simultaneous thermal analysis (STA), coupled DTA and thermogravimetry analysis, at two compositions in the Na_2O-rich part of (Al_2O_3+Na_2O), 0.620 and 0.750 mole fraction Na_2O. Samples were enclosed in platinum capsules. As previously mentioned, Rys reported the γ- to δ-$NaAlO_2$ transition at 1703 K, corresponding to the thermal effect observed on heating for samples at 0.620 mole fraction Na_2O before and after annealing. This thermal effect was not observed with an annealed sample at 0.750 mole fraction Na_2O, despite the fact that, according to Rys, samples were not completely molten in the experimental runs. If the thermal arrests observed on cooling are taken into account, the average temperature is 1692 K. Another thermal effect is observed at both compositions, but a large shift (up to 240 K at 0.750 mole fraction Na_2O after annealing) between the temperatures measured on heating and cooling is present. Additional peaks are also observed at 0.620 mole fraction Na_2O after annealing and the peaks recorded at around 1366 K for 0.620 and 0.750 mole fraction Na_2O after annealing became double peaks. Rys supposed that the thermal effect recorded on heating at an

average temperature of 1366 K might correspond to the eutectic, despite the presence of a double peak after annealing, between Na_2O and $NaAlO_2$ since no other phases up to 0.750 mole fraction Na_2O was observed. However, thermal effects for the allotropic transformations of Na_2O have not been recorded, and additional sodium aluminates have been reported by Barker et al. [89] with composition between Na_2O and $NaAlO_2$. The temperatures recorded by Rys [63] are included in figure 6-4.

In order to model the (Al_2O_3+Na_2O) binary system, an estimation of the Gibbs energy function for the $(NaAl)O_2$ end-member of the liquid solution is required. This Gibbs energy function is a model parameter and should not be interpreted formally as the thermodynamic properties of the aluminum ions entering the silicate network with the charge compensated by a sodium ion and represented here by the $(NaAl)^{4+}$ species. The (Al_2O_3+Na_2O) system is a limiting system for (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF), and therefore the thermodynamic properties of $(NaAl)O_2$ cannot be adjusted to reproduce the data just in (Al_2O_3+Na_2O) and (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2). The thermodynamic properties of the $(NaAl)O_2$ end-member of the liquid solution, based on the thermodynamic properties of Al_2O_3 and Na_2O liquid, are given in table 6-2.

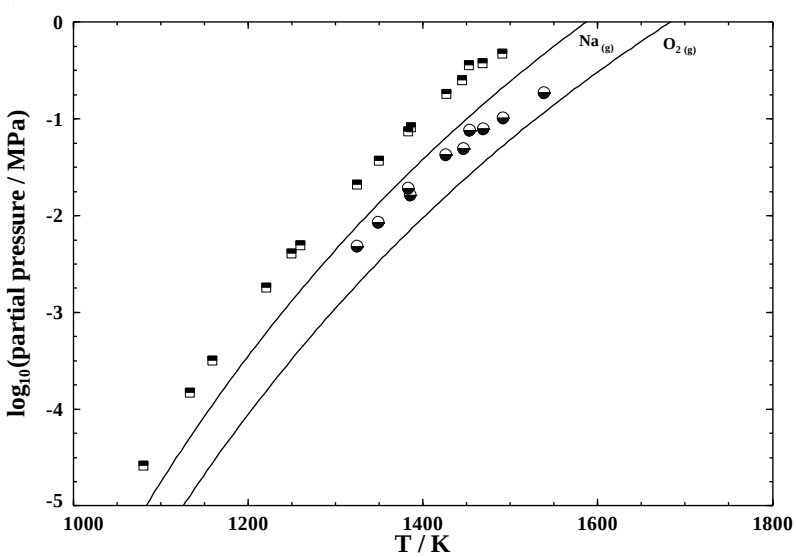


Figure 6-6. Calculated Na and O_2 partial pressure in the (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3) two-phase region. Experimental data: [142]: ⬒ $Na_{(g)}$, ◒ $O_{2(g)}$.

In the liquid solution, the SNN coordination numbers for $[Na_2O_2]_{quad}$ and $[Al_{(IV)2}O_2]_{quad}$ are taken from [2; 3]: $Z^{Na}_{Na_2/O_2}=3$, $Z^{O}_{Na_2/O_2}=6$ and $Z^{Al_{(IV)}}_{Al_{(IV)2}/O_2}=4.8$, $Z^{O}_{Al_{(IV)2}/O_2}=3.2$. For $[Al_{(V)2}O_2]_{quad}$ and $[Al_{(2)2}O_2]_{quad}$, the SNN coordination numbers correspond to the work of Chartrand and Pelton [1]: $Z^{Al_{(V)}}_{Al_{(V)2}/O_2}=6$, $Z^{O}_{Al_{(V)2}/O_2}=4$ and $Z^{Al_{(2)}}_{Al_{(2)2}/O_2}=6$, $Z^{O}_{Al_{(2)2}/O_2}=2$. Finally, for $[(NaAl)_2O_2]_{quad}$ similar SNN coordination numbers as $[Si_2O_2]_{quad}$ in [2] have been chosen: $Z^{(NaAl)}_{(NaAl)_2/O_2}=6$, $Z^{O}_{(NaAl)_2/O_2}=3$. The $\zeta_{i/j}$ parameters for $[Na_2O_2]_{quad}$, $[Al_{(IV)2}O_2]_{quad}$, $[Al_{(V)2}O_2]_{quad}$, $[Al_{(2)2}O_2]_{quad}$ and $[(NaAl)_2O_2]_{quad}$ have been set to the recommended values [2], respectively $\zeta_{Na/O}$=4, $\zeta_{Al(IV)/O}$=3.84, $\zeta_{Al(V)/O}$=4.8, $\zeta_{Al(2)/O}$=3 and $\zeta_{NaAl/O}$=4.

Among the binary quadruplets, the most significant is $[NaAl_{(IV)}O_2]_{quad}$ for which the maximum of SRO has been set at 0.500 mole fraction Na_2O: $Z^{Na}_{NaAl_{(IV)}/O_2}=4.8$, $Z^{Al_{(IV)}}_{NaAl_{(IV)}/O_2}=4.8$ and $Z^{O}_{NaAl_{(IV)}/O_2}=4.8$. The SNN coordination numbers for $[NaAl_{(V)}O_2]_{quad}$, $[NaAl_{(2)}O_2]_{quad}$, $[Na(NaAl)O_2]_{quad}$, $[(NaAl)Al_{(IV)}O_2]_{quad}$, $[(NaAl)Al_{(V)}O_2]_{quad}$ and $[(NaAl)Al_{(2)}O_2]_{quad}$ binary quadruplets have been set to their default values [4].

In (Al_2O_3+Na_2O), the only model parameter used to reproduce satisfactorily the experimental data is the Gibbs energy of formation of $[NaAl_{(IV)}O_2]_{quad}$:

$$\begin{aligned}&\Delta g_{NaAl_{(IV)}/O_2}\,/\,J\cdot mol^{-1}=\\&\quad -48492.6+4.6440\left(T/K\right)+\left(-30543.2+6.9036\left(T/K\right)\right)\chi_{Al_{(IV)}Na/O_2}\\&\quad +35564\chi^2_{Al_{(IV)}Na/O_2}+\left(-15480.8+4.1104\left(T/K\right)\right)\chi^3_{Al_{(IV)}Na/O_2}\end{aligned}\qquad(6.8)$$

The calculated melting point of $NaAlO_2$, 2140 K, decomposition temperature of β''-Al_2O_3, 1833 K, and the $NaAlO_2$-β-Al_2O_3 eutectic temperature and composition, 1858 K and 0.652 mole fraction Al_2O_3, are in very good agreement with the experimental data. In order to both reproduce the liquidus data and the incongruent melting point of β-Al_2O_3 (figure 6-4), the thermodynamic properties of β-Al_2O_3 would have to be adjusted, but the phase equilibria in (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) could then no longer be reproduced. The best possible compromise has been made and an incongruent melting point for β-Al_2O_3 is calculated at 2249.8 K. The calculated results for the (Na_2O+Al_2O_3) system are presented in figure 6-1 to 6-6.

6.4.2 The (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system

The (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system is a significant system in geology and has therefore been mainly studied in the region of interest for this field (relatively high silica content). However various experimental challenges, such as high vapor pressures at high Na_2O content, high viscosity values for melts at high SiO_2 content and high liquidus temperatures at high Al_2O_3 content, might also explain the few data reported in the literature for the ternary system.

Some of the solid compounds or solid solutions reported in the ternary system, in particular in the ($NaAlO_2$+$NaAlSiO_4$) composition range [30], have been discussed previously. At atmospheric pressure, two compounds are stable and have been extensively studied due to their occurrence in natural minerals: nepheline and the high-temperature form carnegieite with the composition $NaAlSiO_4$ and albite with the composition $NaAlSi_3O_8$. An exhaustive review of all reported experimental data for these compounds does not appear possible as the data are too numerous, and is not the purpose of the present work. Consistent thermodynamic datasets have been presented [145-149] for the minerals in oxide multicomponent systems of interest for geology and include some of the compounds studied in this work. Comprehensive reviews on feldspars and felspathoids, including $NaAlSiO_4$ and $NaAlSi_3O_8$, have been the object of different books [76; 77; 150]. Additionally, some experimental data involving jadeite, $NaAlSi_2O_6$, a metastable compound at atmospheric pressure, have not been taken into account since jadeite has not been modeled in this work. Data at high pressure or when water is present have also not been considered in the present thermodynamic modeling. The most significant data for the thermodynamic modeling have been reviewed, and selected references are presented in this work.

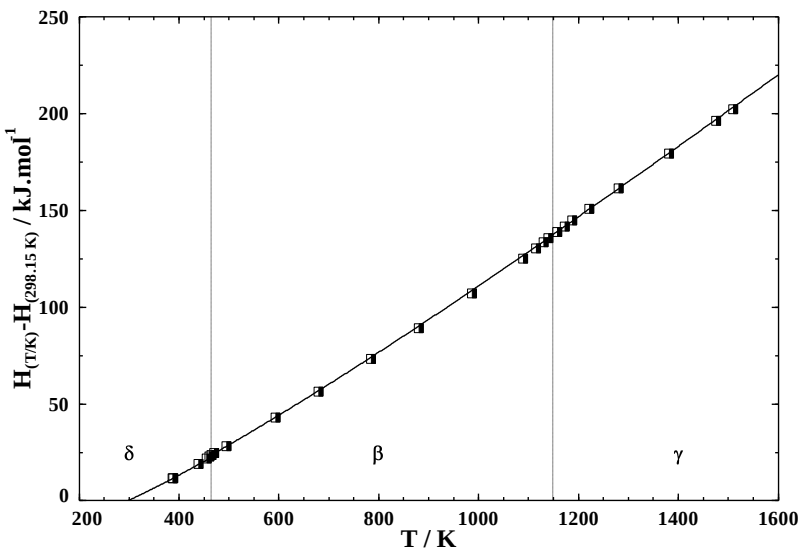


Figure 6-7. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlSiO_4$ (nepheline). Experimental data: ◨ [153].

The stable form at room temperature of nepheline is, as mentioned earlier, hexagonal with the space group $P6_3$ [65], and transformed at around 1148 K [76] (1083 K [68], 1173 K [73], 1123 K [151]) to a high-temperature orthorhombic [73] nepheline form. However, Morey [151], reporting results from Tuttle and Smith, indicated that the transformation temperature reported at 1123 K for dry-synthesized nepheline was observed at 1273 K for nepheline prepared hydrothermally. Moreover, Henderson and Roux [71] studied inversions in nepheline and observed that nepheline samples containing no potassium do not present the hexagonal structure reported by Hahn and Bürger [70]. The structures observed depend on the thermal history of the samples, the method of preparation and the composition (presence of potassium) [71]. Henderson and Roux [71] reported that nepheline samples containing no potassium transform at 463 ± 10 K to the hexagonal structure and that another reversible transformation was measured at 1148 ± 10 K in agreement with the temperature mentioned by Deer et al. [76]. Henderson and Roux [71] also observed that potassium tend to lower the temperature of the first transformation and increase the high-temperature transformation, which might explain why some authors have not observed the low-temperature inversion. Cohen and Klement [152] studied the influence of pressure on the transformation temperatures, and reported 458 K for the low temperature transformation and extrapolated 1145 K (heating) and 1118 K (cooling) at 0.1 MPa for the high-temperature transformation. Kelley et al. [153] measured the heat content for synthetic and natural nepheline samples between 298.15 K and 1513 K (figure 6-7) and also observed two

transformations at 467 K and 1180 K, which, according to the authors, involve "heat-capacity peaks" rather than true isothermal heat absorptions. The heat capacity data measured by Henderson and Thompson [154], using DSC, present such a peak at approximately 463 K, in good agreement with the reported low-temperature transformation [71; 153]. Heat capacity data (figure 6-8) have also been measured by Kelley et al. [153] and De Ligny et al. [155], both using adiabatic calorimeter, but at temperatures lower than the low-temperature transformation.

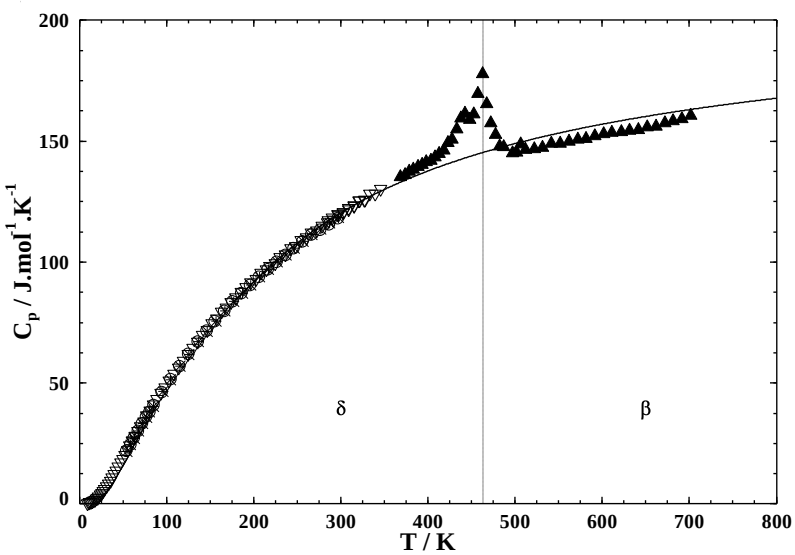


Figure 6-8. Calculated heat capacity for $NaAlSiO_4$ (nepheline). Experimental data: [153]: ○ synthetic nepheline, ✳natural nepheline; ▲[154], ▽[155].

The transformation temperatures from Henderson and Roux [71] have been adopted for the properties of stoichiometric nepheline. A unique C_p function for the heat capacity of nepheline has been optimized using a least-squares method taking into account both the heat content data [153] and the heat capacity data at low temperature [153-155]. As mentioned by Kelley et al. [153], the enthalpies of transformation are small and hard to detect on the heat content data. However, based on the heat capacity data from Henderson and Roux [71] (integration from the peak measured at approximately 463 K), an enthalpy of transformation of 1291 J.mol^{-1} was obtained for the transformation from δ- to β-nepheline and an enthalpy of transformation of 390 J.mol^{-1} was obtained for the transformation from β- to γ-nepheline from the heat content data of Kelley et al. [153]

The absolute entropy at 298.15 K calculated by De Ligny et al. [155], 112.8 J.mol^{-1}.K^{-1}, rather than the one obtained by Kelley et al. [153], 124.3 J.mol^{-1}.K^{-1}, because De Ligny et al.

measured the heat capacity down to 8.5 K compared to 51 K for Kelley et al., limiting the uncertainty related to the extrapolation to 0 K.

Enthalpy of formation for nepheline has been obtained by various authors and usually derived from solution calorimetry data. Morey [151] reported data from Kracek and Neuvonen, who conducted acid solution calorimetry experiments at 347.8 K and measured, directly or indirectly, the enthalpy of solution for Al_2O_3, Na_2O, SiO_2 and for synthetic nepheline. The enthalpy of formation for nepheline at 298.15 K from α-Al_2O_3, Na_2O and $SiO_{2(low\text{-}quartz)}$ is reported, -151628.2 J.mol^{-1}, but not all the ancillary data used to calculate it. With the thermodynamic data from the present work for the oxides, the enthalpy of formation of nepheline from the elements at 298.15 K is -2109169.1 J.mol^{-1}. Later Kelley [156] corrected the value from Kracek and Neuvonen, based on new data for the enthalpy of solution for Al_2O_3, and obtained a enthalpy of formation from the oxides of -129285.6 J.mol^{-1} or -2086826.5 J.mol^{-1} from the elements at 298.15 K. Barany [157], also using acid solution calorimetry, obtained an enthalpy of formation of -2096184 ± 2092 J.mol^{-1} but for nepheline solid solution with a composition of $Na_{0.7794}K_{0.2206}AlSiO_4$. Robie and Waldbaum [158] calculated an enthalpy of formation of -2079569.3 ± 4184 J.mol^{-1} based on reported experimental data, among which the enthalpy of solution for nepheline from Kracek and Neuvonen [159], but no details are given on the calculation. Hemingway and Robie [104] conducted acid solution calorimetry experiments to determine some data necessary to calculate the enthalpy of formation for some sodium aluminosilicate compounds and obtained, for the nepheline, an enthalpy of formation of -2110290 ± 2040 J.mol^{-1}. However in their thermodynamic compilations, Robie and Hemingway [112; 160] corrected this enthalpy to -2092110 J.mol^{-1} and later to -2090400 J.mol^{-1}. Using the high-temperature solution calorimetry data [106; 108; 109; 161] in a similar way as for $NaAlO_2$, the calculated enthalpy of formation for nepheline is -2092592.1 J.mol^{-1}, but is subjected to the same uncertainty related to the difference in the experimental temperatures. Using the ancillary thermodynamic data reported by Hemingway and Haselton [105], the enthalpy of solution for nepheline from Kracek and Neuvonen [159] and with a similar cycle as used by Hemingway and Haselton [105] for microcline ($KAlSi_3O_8$), an enthalpy of formation of -2093818.3 ± 3700 J.mol^{-1}. Additional data for the enthalpy of formation of nepheline have been recommended in thermodynamic compilations: -2094661 J.mol^{-1} [162], -2092635 J.mol^{-1} [147], -2087976 J.mol^{-1} [163] and -2105440 ± 3850 J.mol^{-1} [149]. Based on the value calculated from the data of Kracek

and Neuvonen [159] and with the cycle outlined by Hemingway and Haselton [105], but also taken into account the phase equilibrium data in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 system, an enthalpy of formation at 298.15 K from elements of -2094518.3 J.mol^{-1} has been adopted. Thermodynamic data for the stoichiometric nepheline are presented in table 6-2, and the nomenclature (δ-, β- and γ-nepheline from low to high temperature) from Kelley et al. [153] was adopted.

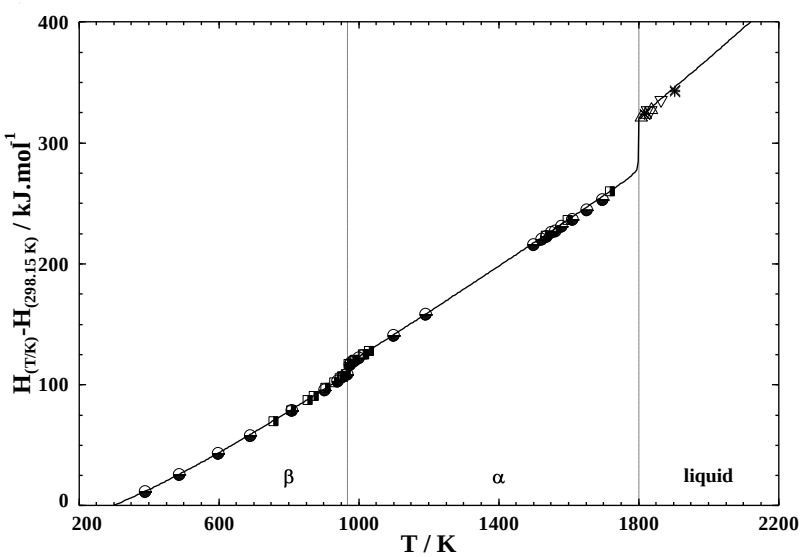


Figure 6-9. Calculated ($H_{(T/K)}$-$H_{(298.15\ K)}$) for $NaAlSiO_4$ (carnegieite). Experimental data: ◒[153], ◨[165]; corrected data for the liquid (see text for details): ✳[168], △[167], ▽[165].

Carnegieite, or α-carnegieite, is stable above approximately 1523 K (1521 K [59; 86; 164], 1523 K [73] and 1527 K [28]). As previously mentioned, α-carnegieite is cubic with the space group $P2_13$ [59]. However due to the sluggishness of the nepheline-carnegieite transformation [73; 153], metastable carnegieite can be obtained at lower temperatures. A transformation in carnegieite has been observed between 958 K and 980 K (963 K [59], 965.2 K [164], 966 K [165], 958 K to 980 K [152] and 980 K [153]) below which β-carnegieite is stable. Smith and Tuttle [73] could not obtain large enough crystals to determine the structure of β-carnegieite, but according to Klingeberg et al. [166], β-carnegieite is a triclinic derivative of the cristobalite structure, and its space group is $P1$ or $P\bar{1}$. However Thompson et al. [75] reinvestigated the structure of low-carnegieite and proposed the space group $Pb2_1a$, and supposed that the space group reported by Klingerberg et al. was due to the fact that their samples were multiphase mixtures. Experimental data for the enthalpy of transformation between α- and β-carnegieite are in good agreement, 8911.9 J.mol^{-1} [164], 8535.36 J.mol^{-1} [153] 8100

J.mol^{-1} [165], and an average value of 8515.7 J.mol^{-1} has been adopted along with the transformation temperature of Richet et al. [165], 966 ± 3 K.

Heat content data have been measured by Kelley et al. [153] and Richet et al. [165] (figure 6-9) using drop-calorimetry. The lack of data between 1200 K and 1500 K was explained by Kelley et al. [153] by a tendency of the carnegieite samples to transform to nepheline during heating for the experiments. Richet et al. [165] reference temperature is 273.15 K, and in order to compare both set of data, a correction has been applied to their data, 3133.7 J.mol^{-1}, calculated based on the heat capacity measured by these authors at low temperature. C_p functions for α- and β-carnegieite have been optimized using a least-squares method taking into account the heat capacity data from Richet et al. [165] for β-carnegieite (figure 6-10), and the heat content data [153; 165]. Gibbs energy functions for α- and β-carnegieite are given in table 6-2. From the heat capacity data at low temperature (8.5 K to 342.9 K), Richet et al. derived an absolute entropy at 298.15 K of 118.7 J.mol^{-1}.K^{-1} adopted here for β-carnegieite.

The enthalpy of formation of β-carnegieite is constrained in the present work by the adopted enthalpy of transformation for carnegieite, the absolute entropy of β-carnegieite and the γ-nepheline-α-carnegieite transformation temperature, 1523 K. The calculated enthalpy of formation from the elements at 298.15 K for β-carnegieite is -2092726.7 J.mol^{-1}, corresponding to an enthalpy of 17714.4 J.mol^{-1} for the γ-nepheline-α-carnegieite transformation, in good agreement with the 18200 J.mol^{-1} calculated by Richet et al. [165]

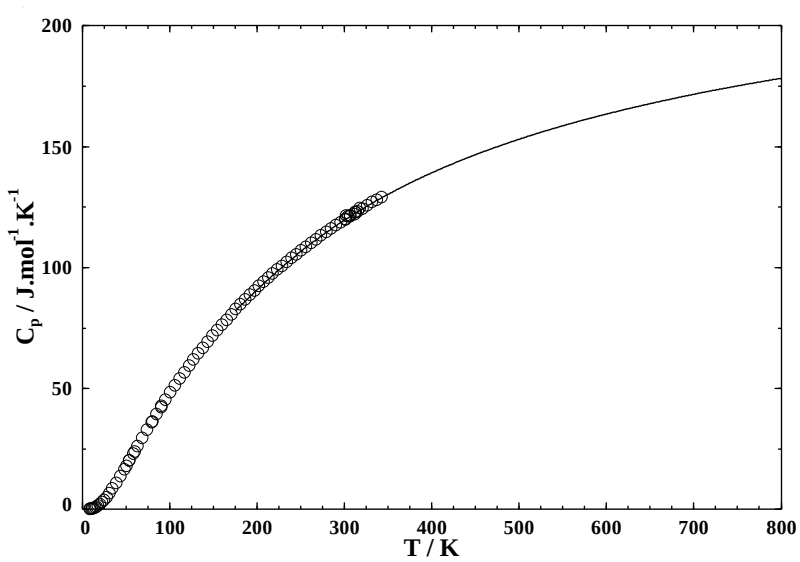


Figure 6-10. Calculated heat capacity for $NaAlSiO_4$ (β-carnegieite). Experimental data: ○[165].

The melting point of carnegieite has been reported at 1799 K [28; 86], and Richet et al. [165] reported an enthalpy of fusion of 21700 ± 3000 J.mol^{-1}. However, this enthalpy of fusion was calculated from enthalpies of solution, from oxide solution calorimetry at 1023 K with a $(Bi_2O_3)_4(B_2O_3)_6$ solvent, for carnegieite and glass (considered to be supercooled liquid because above the glass transition [165]) samples and extrapolated to 1799 K with the heat capacity measured by these authors. In this work, the reported enthalpy of fusion of $NaAlSiO_4$ and the liquidus data in the ternary system could not be reproduced simultaneously. The calculated enthalpy of fusion at 1799 K is 43770.1 J.mol^{-1}.

Heat content for the liquid at the $NaAlSiO_4$ composition has been measured by drop calorimetry by Richet and Bottinga [167] and Richet et al. [165], where the sample is in the calorimeter maintained at 273.15 K. The data from Richet and Bottinga [167] and Richet et al. [165] can be corrected for the 25 K difference in reference temperature by 2539 J.mol^{-1} reported by Richet and Bottinga [167] (difference between the constants for the heat content equations for the liquid with the different reference temperature, *i.e.* 273.15 K or 298.15 K). Stebbins et al. [168] also conducted drop calorimetry with the calorimeter maintained at 300 K. The corrections for the data of to account for the 2 K difference with the 298.15 K reference are likely to be negligible. However as explained by Stebbins et al. [168], the heat content data for the liquid have to be referred to $NaAlSiO_4$ glass and not δ-nepheline since the liquid sample dropped in the calorimeter at low temperature is rapidly cooled to a glass. Stebbins et al. [168] also noted the influence of annealing of the glass samples on the heat content measured for the liquid (remelted glass sample), but in the case of $NaAlSiO_4$ glass, these authors suggested that the contribution is negligible. The corrections to refer the heat content to δ-nepheline require the enthalpy of vitrification at 298.15 K, the difference between the heat content of the glass and the solid up to the glass temperature and the difference between the heat content of the supercooled liquid and the solid up to the melting temperature. Some of the necessary data are available [108; 168; 169], but in the present work, data related to the glass phases have not been reviewed and it was considered that the corrections to the experimental are likely to introduce additional uncertainties. Therefore, the heat content data for the liquid have not been taken into account for the thermodynamic modeling of the liquid phase. Nonetheless, these data are presented in figure 6-9, but corrected to correspond at 1799 K to the sum of the heat content and the enthalpy of fusion calculated in this work for α-carnegieite.

Albite, $NaAlSi_3O_8$, as an end-member of the alkali-feldspar solid solution and the plagioclase feldspar, has also been extensively studied. Moreover, albite has also been the subject of many studies related to the order/disorder of Al and Si and its different structure, and despite a relative general agreement some aspects are still debated [170]. Smith and Brown [150] have reviewed all the aspects of these minerals in their book on feldspar, therefore, only a few selected references are presented here.

The crystal structure of albite corresponds to the general description of the feldspar [150]: a framework of tetrahedra constituted by an aluminum or a silicon atom and four oxygen at the apices, and sodium atoms in the interstices of the alumino-silicate framework. Albite can present either a monoclinic symmetry (space group $C2/m$) or a triclinic symmetry (space group $C\bar{1}$). When the configuration of the tetrahedrons formed by the oxygen only is considered (regardless of the central atom), the symmetry of the structure is referred as topological symmetry [170]. However, ordering between Al and Si occurs on the tetrahedral sites of the alumino-silicate framework. When the distribution of Al and Si is taken into account the symmetry is referred as topochemical symmetry [170]. Kroll et al. [170] summarized, based on this topological/topochemical symmetry, the different reported stable and metastable structures as well as the various nomenclatures used in the literature. At low temperature, low-albite present a high Al/Si order and has triclinic topological and topochemical symmetry (space group $C\bar{1}$ [170]) and transform to high-albite at approximately 953 K [171], which has a low Al/Si order and present the same topological and topochemical symmetry: triclinic with the space group $C\bar{1}$. At approximately 1251 K [171], high-albite transform to monalbite which is Al/Si disordered and present a monoclinic topological and topochemical symmetry [170]. According to Smith [171], monalbite has a strong Al/Si disorder, and if some order is present, albite will remain triclinic at all temperature. Winter et al. [172] also observed experimentally that natural samples of albite did not present the triclinic-monoclinic transformation, whereas other samples were monoclinic at 1253 K and that the thermal history of the sample has an impact on the transformation temperature due to differences in the degree of Al/Si disorder created by the different annealing treatments. Kroll et al. [170] mentioned that it is generally accepted that the Al/Si ordering occurring for the monoclinic-triclinic transformation on cooling is the result of a diffusive transformation and that due to slow kinetics, non-equilibrium is common. The

influence of kinetics might explain the discrepancies in the temperature for the monalbite-high-albite transformation, 1203 K to 1253 K [170], the fact that Al/Si order appears to take place over a temperature range rather than definite temperature [171; 173] and the related discussion on the character (first order or not) of the high-albite-low-albite transformation [171; 174]. Kroll et al. [170] also described the triclinic metastable structure (referred as analbite), topochemically monoclinic but topologically triclinic (also presenting the space $C\bar{1}$ group [170]), obtained by rapid cooling and occurring due to a displacive transformation. Salje et al. [175; 176] modeled sodium feldspar, in particular albite, with a two order parameters model which takes into account both diffusive and displacive transformation. The nomenclature for albite can vary among the authors and high-albite (as per Kroll et al.) is sometimes described as intermediate albite, and analbite (as per Kroll et al.) is sometimes referred as high-albite.

In the present work, albite is treated as a simple stoichiometric compound and Al/Si order on the tetrahedral sites cannot be reproduced. A description of albite with three allotropic forms [150; 170] has been adopted. The low-albite-high-albite and high-albite-monalbite transformation temperatures mentioned by Smith [171], respectively 953 K and 1251 K, have been adopted.

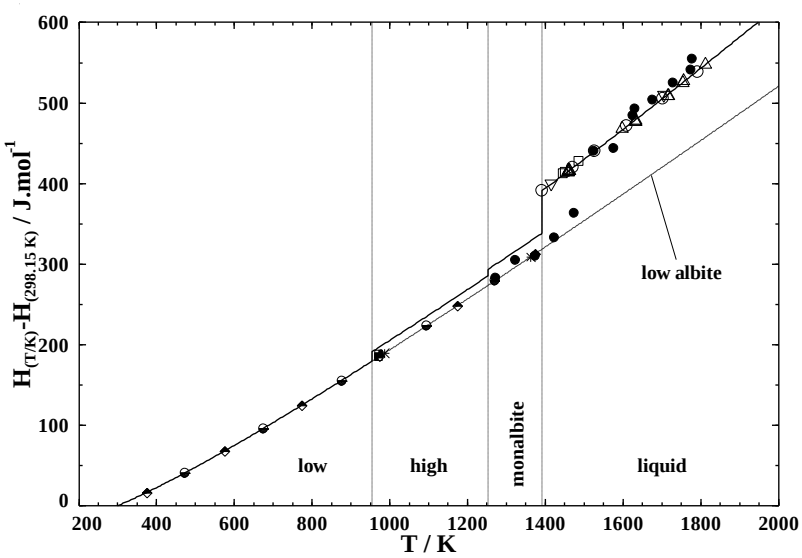


Figure 6-11. Calculated heat content ($H_{(T)}$-$H_{(298.15K)}$) for $NaAlSi_3O_8$. Experimental data (see text for details concerning the allotropic forms of albite): ◇ low-albite [181], ◒ low-albite [153], [173]: ◧ low-albite, ◨ high-albite; ✳ analbite [168], ● high-albite/liquid [182]; corrected data for the liquid (see text for details): □ [195], △ [196], ▽ [168], ○ [167].

Enthalpies of solution obtained by acid solution calorimetry [177-179] or oxide solution calorimetry [108] for low albite have been reported, but an enthalpy of formation has usually not been calculated. However Waldbaum [180], Hemingway and Robie [104] and Hemingway and Haselton [105] have used the required ancillary thermodynamic data to derive the enthalpy of formation from the elements at 298.15 K for low albite, respectively -3921018.9 ± 3096 $J.mol^{-1}$, -3935115.0 ± 3415 $J.mol^{-1}$ and -3935000.0 ± 2600 $J.mol^{-1}$. Hemingway and Haselton [105] evaluated thoroughly all the solution calorimetry data and the enthalpies of formation for low-albite they derived from each set of data agree within the reported uncertainty. Their enthalpy of formation from the elements at 298.15 K for low-albite, -3935000.0 ± 2600 $J.mol^{-1}$, was adopted.

Heat content has been measured by White [181] and Kelley et al. [153] for low-albite using drop calorimetry. The data from White [181] were referred to 273.15 K and have been corrected to a reference temperature of 298.15 K. Holm and Kleppa [173] reported only two values measured at 971 K using transposed drop-calorimetry (the sample, initially at 298.15 K, is dropped in the calorimeter at 971 K). One value is for low-albite, the other is for a sample described as high-albite, but based on the nomenclature used by Holm and Kleppa [173] (intermediate albite is used), it is likely that the high-albite sample do not correspond to the high-albite as described by Kroll et al. [170]. Holm and Kleppa obtained their high-albite samples by heat treating low-albite at 1318 K for different period of times. Based on their enthalpies of solution, it appears that the Al/Si disordering is completed after 504 hours of heat-treatment. If the triclinic-monoclinic transformation has taken place during the heat treatment (might not have occured if some Al/Si order remains [172]) and the samples were quenched, they may correspond to the description of analbite from Kroll et al. [170] (topologically triclinic and topochemically monoclinic). However, the kinetics of disordering might be very different between natural albite samples as reported by Navrotsky et al. [182]. Despite using a similar heat treatment protocol (1323 K for approximately 1320 hours) as for Amelia albite [108], Navrotsky et al. [182] concluded that, based on their calorimetric and lattice parameters measurements, their heat-treated albite sample from the Fransiscan vein seems to have remained in a structural state close to low-albite. Stebbins et al. [168] reported two heat content data obtained at 985 K and 1360 K using drop calorimetry with a calorimeter maintained at 300 K. Stebbins et al. described their disordered triclinic albite samples as analbite. Stebbins et al. [168] also described the high-albite sample from Holm and Kleppa [173] as analbite. The samples from Stebbins et al. were

from heat treated (at 1325 K for 712 hours) natural albite described by Hovis and Waldbaum [183], who studied the sanidine-analbite system, $(K,Na)AlSi_3O_8$, but specified that this feldspar series is topochemically monoclinic. In the case of the samples of Stebbins et al. [168], it is not known if the triclinic-monoclinic transformation had taken place during heat treatment and if the samples have the analbite metastable structure or rather the disordered triclinic (both topological and topochemical) high-albite structure. The data measured at 1360 K is located above the high-albite-monalbite transformation temperature, but based on the comparison of their heat content data with extrapolated data from Hemingway et al. [184], Stebbins et al. [168] concluded that the transformation has no or little effect on the heat content. Heat content data are presented in figure 6-11.

Heat capacity data have been measured from low temperature up to 1000 K. Kelley et al. [153] measured low-albite heat capacity between 54 K and 297 K using an adiabatic calorimeter. Openshaw et al. [185] reported data for low-albite and analbite, using an adiabatic calorimeter, between 15 K and 375 K. However, the description of their analbite sample is similar to the description of Stebbins et al. [168] (disordered triclinic albite obtained by heat treating low-albite at 1325 K for more than 700 hours). Similarly, it is possible that the analbite from Openshaw et al. [185] might not correspond to the description of analbite from Kroll et al. [170]. Hemingway et al. [184] measured heat capacity for low-albite and analbite using DSC, between 340 K and 998 K. The samples used by Hemingway et al. [184], in particular for analbite, are from the same material as Openshaw et al. [185]. Haselton et al. [186] used an adiabatic calorimeter to measure the heat capacity at low temperature, 6 K to 371 K, for analbite. Haselton et al. prepared their analbite by heating low albite, same material as Openshaw et al. [185], at 1325 K for 755 hours. No details are given if the triclinic-monoclinic transformation has taken place during heat treatment, and thus if the samples correspond to analbite according to the nomenclature of Kroll et al. [170]. Salje et al. [176] reported heat capacity data measured by DSC between 340 K and 690 K, for low albite and analbite. Salje et al. (Kroll being one of the co-authors) made the distinction between high-albite and analbite. Nonetheless their analbite samples have also been prepared by heat treatment, but at a slightly higher temperature (1363 K) and for a rather longer time (2460 hours). All heat capacity data are presented in figure 6-12. Due to the uncertainty related to nature of the samples reported as analbite and the lack of data for high-albite, only the heat content and heat capacity data for low-albite have been taken into account and a unique C_p

function for the different allotropic forms of albite has been obtained by a least-squares method (table 6-2). Nonetheless, it should be noted that the difference between the heat capacity and heat content data reported for the different albite is very small and that the choice of a unique C_p function will have a marginal impact on thermodynamic properties of the different allotropic form of albite.

From the heat capacity data at low temperature, the absolute entropy at 298.15 K for low-albite was calculated by Kelley et al. [153], 210.0 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, and Openshaw et al. [185] 207.4 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. The entropy from Openshaw et al. was adopted because their calculated entropy is based on data measured at lower temperature than Kelley et al. [153] limiting the uncertainty due to the extrapolation to 0 K.

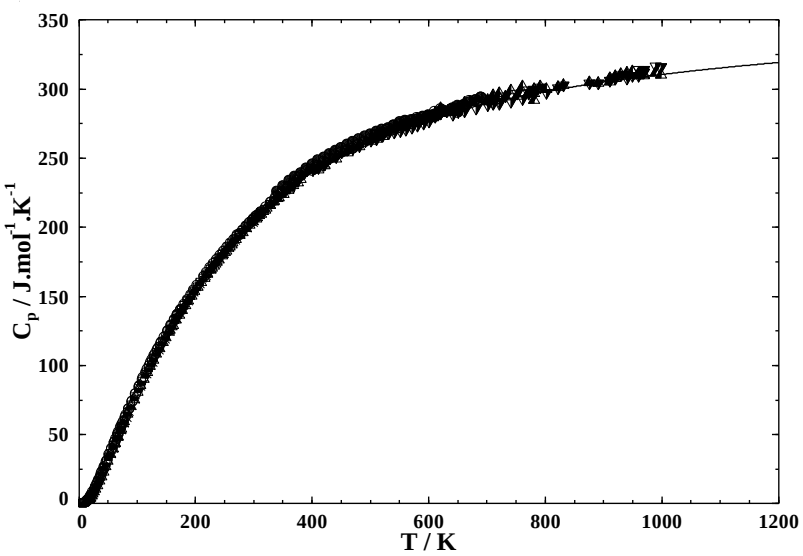


Figure 6-12. Calculated heat capacity for $NaAlSi_3O_8$. Experimental data (see text for details concerning the allotropic forms of albite): ✳low albite [153], [185]: ○low-albite , △analbite; [184]: ▽low-albite, ◭analbite; ⬓analbite [186], [176]: ◐low-albite, ◑analbite.

Since the heat capacity data are relatively similar, the absolute entropy for the different forms of albite are also similar, Openshaw et al. [185] obtained a difference of 0.3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ between low-albite and analbite. However, the Al/Si disorder present in high-albite and monalbite must be taken into account and a configurational contribution to the entropy must be added. Ordering mechanisms in feldspars has been extensively studied and numerous configurational entropies have been proposed. The upper limiting case being complete disorder

which yields a contribution of 18.7 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ [173] based on a random mixing of Al and Si on the four different tetrahedral sites: $-4R(0.75 \ln 0.75 + 0.25 \ln 0.25)$ [173]. Hemingway et al. [184] mentioned that if aluminum avoidance (2 aluminum atoms cannot be nearest neighbors on tetrahedral sites) is taken into account, the configurational entropy due to disorder is 12.6 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Salje et al. [176] also reported different possibilities for the entropy difference at 298.15 K: 17.97 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ between a fully ordered and a fully disordered albite and 14.37 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ for a more realistic case between a slightly disordered and a slightly ordered albite. However, the enthalpy of transformation for low-albite to high-albite (usually heat treated low-albite, thus maybe analbite) has been measured by different authors [173; 177; 187-191] using low-temperature acid solution calorimetry or high-temperature oxide solution calorimetry. These experimental data are in a relative good agreement, within 2500 J of the average value 11697.3 $J.mol^{-1}$, which was adopted in this work for the low-albite to high-albite transformation. This enthalpy, in combination with the low-albite to high-albite transformation temperature adopted in this work, 953 K, and the fact that similar C_p functions are used for both low- and high-albite, constrains the absolute entropy at 298.15 K at 219.7 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, corresponding to a configurational entropy contribution of 12.4 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. The configurational contribution to entropy for monalbite was set to 18.7 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ based on the fact that complete disorder seems to be necessary to allow the high-albite-monalbite transformation [171]. The corresponding enthalpy of transformation at 1251 K is 8042.1 $J.mol^{-1}$. The thermodynamic properties for the allotropic forms of albite modeled in the present work are summarized in table 6-2.

The melting temperature of albite has been reported over a rather large range, from 1372.6 K to 1448 K, and Anovitz and Blencoe [192] as well as Lange [193] have reviewed the different data and the different reasons for the observed discrepancies. Both studies concluded that the melting temperature of albite at 0.1 MPa was 1373 ± 3 K in agreement with the data from Boettcher et al. [194], however their result is constrained in order to reproduce data measured at high-pressure. In this work, the melting temperature reported at 1391 ± 3 K by Greig and Barth [28] and Schairer and Bowen [26] has been adopted in order to be consistent with the liquidus data reported by these authors in system involving albite.

Heat content for the liquid at the albite composition has been measured by Richet and Bottinga [167; 195], Stebbins et al. [168; 196] using drop calorimetry with a respective reference temperature of 273.15 K and 300 K. Based on a similar analysis as for the heat content for the

liquid at the nepheline composition, the heat content data for the liquid from Richet and Bottinga [167; 195] and Stebbins et al. [168; 196] have not been taken into account for the thermodynamic modeling of the liquid phase. These data are nonetheless presented in figure 6-11, but corrected to correspond at 1391 K to the sum of the heat content and the enthalpy of fusion calculated in this work for albite. Navrotsky et al. [182] also measured the heat content for the liquid at the albite composition, but with transposed drop calorimetry. In this case, the sample at 298.15 K is dropped in the calorimeter at the desired experimental temperature. The measured heat content data are then referred to a crystalline reference state. As previously described, their samples have been heat treated but data suggest that they remained in a structural state close to low-albite according to Navrotsky et al. [182]. The reference for the heat content data is therefore low-albite, but it unclear if some Al/Si disorder is present in the albite samples and what might be the influence on the experiments. Navrotsky et al. [182] also pointed out that the uncertainty for the measured heat content around 500000 $J.mol^{-1}$ is relatively large, 10000 to 15000 $J.mol^{-1}$. The data reported between 973 K and 1773 K are considered to correspond to high-albite and liquid. Up to 100-150 K above its melting, albite melted too slowly for the experiment, and samples analyzed after the runs consisted of a mixture of glass and crystals. The heat content data are reproduced in figure 6-11.

The enthalpy of fusion has been reported by different authors based on calculation from calorimetric data for the glass as described by Weill et al. [197]. Stebbins et al. [168] used their calorimetric for the glass but also for the liquid to derive an enthalpy of fusion at 1373 K of 62760 $J.mol^{-1}$ for albite. Richet and Bottinga [167] also used calorimetric data for glass and liquid and recommended an enthalpy of fusion of 64500 ± 3000 $J.mol^{-1}$ at 1393 K. Navrotsky et al. [182], despite mentioning that their heat content data confirmed previous reported enthalpies of fusion, did not explicitly report a value for the enthalpy of fusion. Based on a simple linear extrapolation of the data (without the data where samples were biphasic) for high albite and for liquid to the adopted melting temperature of albite, an enthalpy of fusion of 59228.7 $J.mol^{-1}$ was calculated in this work, in relative agreement with the previous reported enthalpy of fusion considering the large uncertainty reported for the heat content data [182]. The calculated enthalpy of fusion is 52849.8 $J.mol^{-1}$. A better agreement with the values derived from the data of Navrotsky et al. [182] or the data from Richet and Bottinga [167] could not be obtained, in the present work, simultaneously with a good agreement with the liquidus data in the ternary system.

In the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 ternary system, additional experimental data have been reported. Navrotsky et al. [108] measured enthalpies of solution, using oxide solution calorimetry at 985 K, for glass samples having a composition in the $NaAlO_2$-SiO_2 isoplethal section, from SiO_2 to $NaAlSiO_4$. Later [198], an additional experimental data for a composition between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ was reported. The enthalpy of solution for $NaAlO_2$ has been measured only for the crystalline phase and not the glass, therefore Navrotsky et al. [199] had to estimate en enthalpy of vitrification, 12970.4 ± 5020 $J.mol^{-1}$, to calculate the enthalpy of mixing in glasses along the $NaAlO_2$-SiO_2 section. However, the properties of the liquid cannot be modeled with this enthalpy of mixing, and not all the necessary ancillary data (in particular for $NaAlO_2$) to transpose these enthalpies of solution for a liquid reference (enthalpy of vitrification, glass temperature, heat capacity for the glass and the liquid) have been measured. Richet and Bottinga [167] have estimated some of the required ancillary data within the composition range ($NaAlSiO_4$+SiO_2) and have corrected some of the enthalpies of solution from Navrotsky et al. [108] for a temperature of 1800 K. However in the absence of reliable data for $NaAlO_2$ glass or for the enthalpy of fusion of $NaAlO_2$, any estimation for the enthalpy of mixing in the liquid solution along the $NaAlO_2$-SiO_2 isoplethal section will be subject to a rather large uncertainty. Therefore these data have not been used in the present work.

Itoh et al. [200] conducted *emf* measurements in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2). The galvanic cell consisted of a β-Al_2O_3 electrolyte and a melt with a composition 0.400 mole fraction Na_2O, 0.600 mole fraction SiO_2 as the reference electrode. *Emf* in the ternary system have been measured for melts with different Na_2O/SiO_2 ratio at three Al_2O_3 content: 0.05, 0.100 and 0.150 mole fraction. Itoh et al. [200] did not report Na_2O activity in the melt, due to the lack of reference for the Na_2O activity for the reference electrode, but reported the *emf* data as well as partial Gibbs energy for Na_2O at 1400 K. Based on our previous modeling of (Na_2O+SiO_2) [2], the calculated Na_2O activity (with a liquid reference state for Na_2O) at the reference composition is used to derive the Na_2O activity in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) from the *emf* data. The adjusted Na_2O activities are presented in figure 6-23 for the same temperature as Itoh et al. [200], however the corresponding *emf* data have been measured at 1400 ± 5 K.

Liquidus data have been reported in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) mainly in the silica rich region. Most of these data have been obtained by the quenching method, where samples are equilibrated at one temperature, quenched and the phases present in the sample are analyzed. Depending on

the viscosity of the melt in equilibrium at the sample composition, the required equilibration may be significant or difficult to attain. Additionally, the liquidus temperatures are not obtained directly but located between two experimental temperatures.

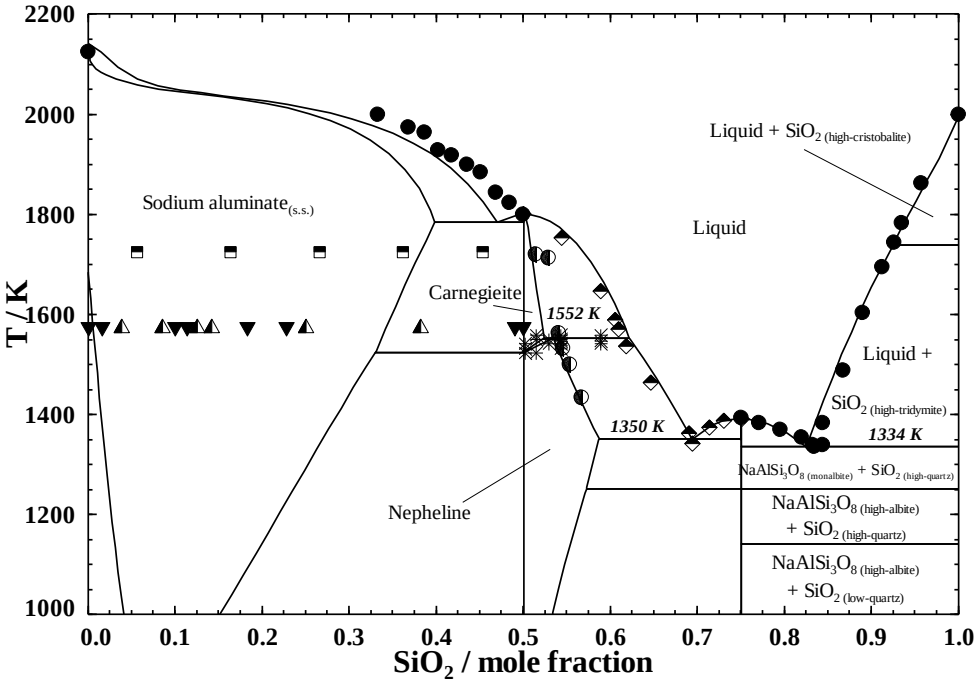


Figure 6-13. Calculated phase diagram for the ($NaAlO_2$+SiO_2) isoplethal section. Experimental data: [28]: ◇ liquidus, ◐ solidus, ✳ nepheline-carnegieite transition; ● [26], ▬ $NaAlO_2$-carnegieite solid solution [25], ▼ ◭ solubility limits of the intermediate solid solutions [61].

Tilley [86] obtained the liquidus temperature by the quenching method for ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$) (figure 6-15) and (Na_2SiO_3+$NaAlSiO_4$) (figure 6-16) as well as for some compositions in (Na_2SiO_3+$Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$). Both isoplethal sections are simple eutectics, respectively 1179 K and 1041 K, and Tilley [86] also reported a ternary eutectic at 1033 K in (Na_2SiO_3+$Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$). Later, Spivak [87] refined the eutectic temperature to 1173 ± 2 K in (Na_2SiO_3+$NaAlSiO_4$). The ternary eutectics reported by Tilley are given in table 6-3 and are compared to the calculated results. Greig and Barth [28] also used the quenching method to determine the liquidus in ($NaAlSiO_4$+$NaAlSi_3O_8$) as well as to obtain the melting temperature for carnegieite and albite, respectively 1799 K and 1391 K. The eutectic between nepheline and albite was located at 1341 ± 5 K. As previously mentioned, Greig and Barth [28] also reported solidus data for the nepheline and carnegieite solid solutions, as well as the evolution of the

transition temperature with the composition (figure 6-13). Schairer and Bowen [26] conducted an extensive study of (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) with the quenching method. The reported liquidus data are mainly located within ($NaAlSiO_4$+Na_2SiO_3+SiO_2), and the compositions have been selected to lie in section between Al_2O_3 and a composition in (Na_2O+SiO_2) (figure 6-20 and 6-21). Additional data have also been measured in ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSi_3O_8$) (figure 6-14), (Na_2SiO_3+$NaAlO_2$) (figure 6-17), ($NaAlO_2$+$NaAlSiO_4$) (figure 6-13), ($NaAlSi_3O_8$+Al_2O_3) (figure 6-18) and ($NaAlSiO_4$+Al_2O_3) (figure 6-19). Schairer and Bowen [26] mentioned that no difficulties were encountered with losses due to Na_2O evaporation for 0.500 mole fraction SiO_2 or more, and a selected composition can be obtained by synthesis as precisely as this composition can be verified by chemical analysis [201]. However, for SiO_2 content lower than 0.500 mole fraction Schairer and Bowen [26] reported that Na_2O losses were observed at temperatures above approximately 1798 K and that no reliable data could be obtained even at lower temperature for compositions with SiO_2 content lower than (Na_2SiO_3+$NaAlO_2$). Selected invariants points measured by Schairer and Bowen [26] are given in table 6-3 and are compared to the calculated results. Galakhov [202] reported a few experimental data obtained by the quenching method in the Al_2O_3-rich region of the ternary system, but the temperature interval between two experiments at the same composition is 50 K. Therefore, the temperature where the quenched sample is only glass does not necessarily correspond to the liquidus at the corresponding composition. The data from Galakhov [202] have not been taken into account.

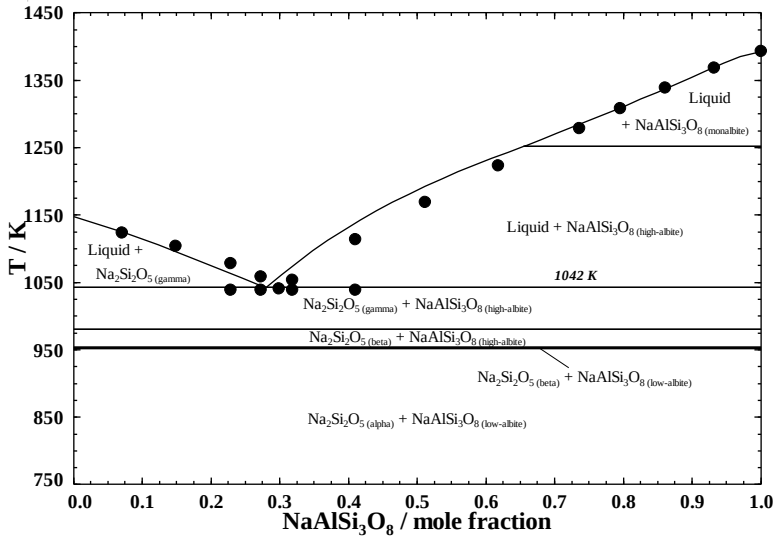


Figure 6-14. Calculated phase diagram for the ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSi_3O_8$) isoplethal section. Experimental data: ● [26].

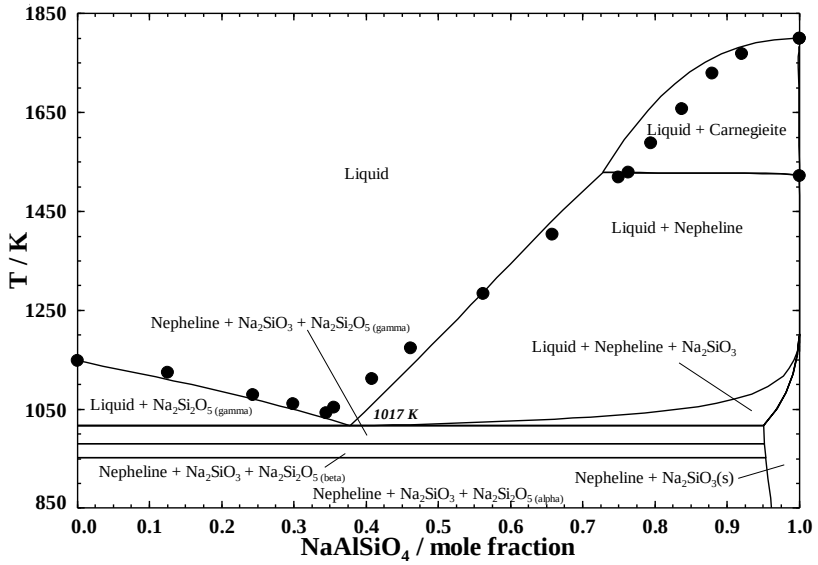


Figure 6-15. Calculated phase diagram for the ($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$) isoplethal section. Experimental data: ● [86].

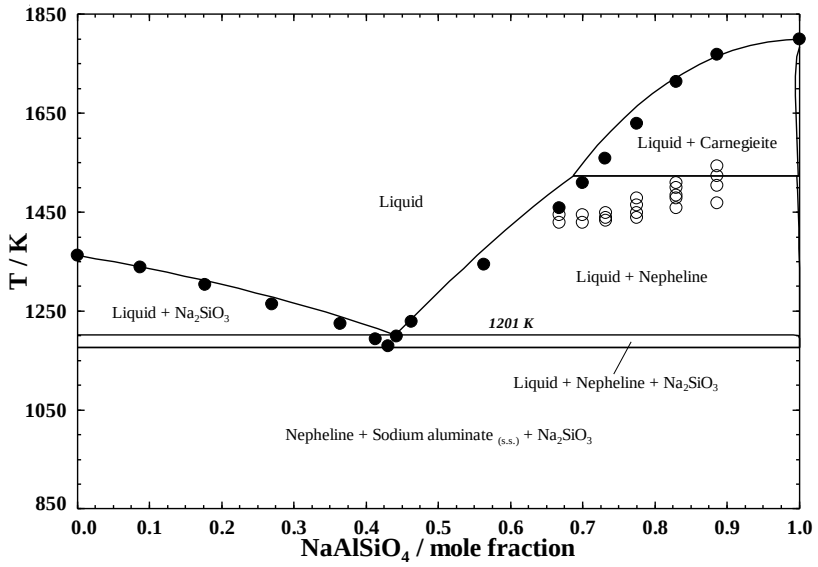


Figure 6-16. Calculated phase diagram for the (Na_2SiO_3+$NaAlSiO_4$) isoplethal section. [86]: ● liquidus, ○ nepheline-carnegieite transition.

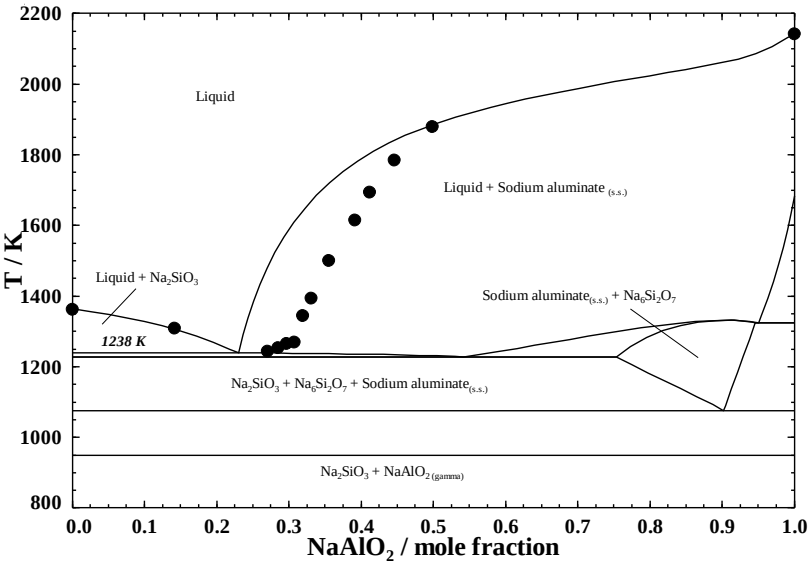


Figure 6-17. Calculated phase diagram for the (Na_2SiO_3+$NaAlO_2$) isoplethal section. Experimental data: ● [26].

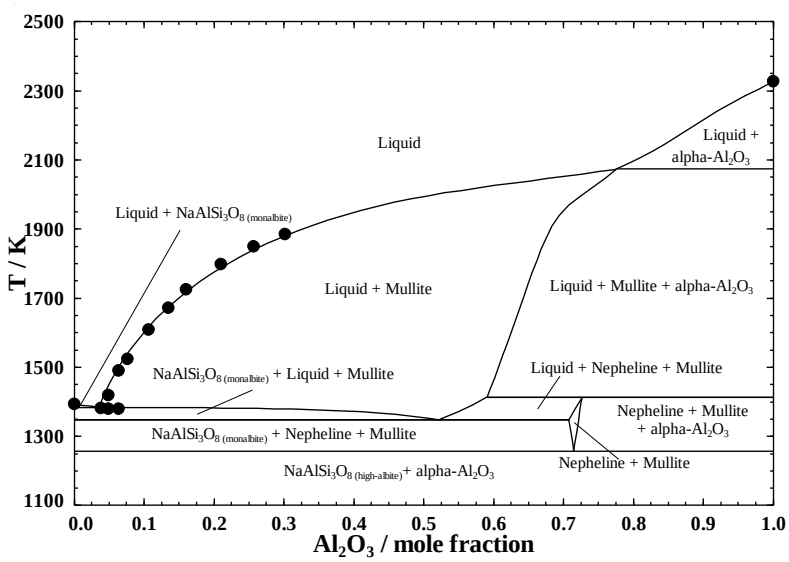


Figure 6-18. Calculated phase diagram for the ($NaAlSi_3O_8$+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [26].

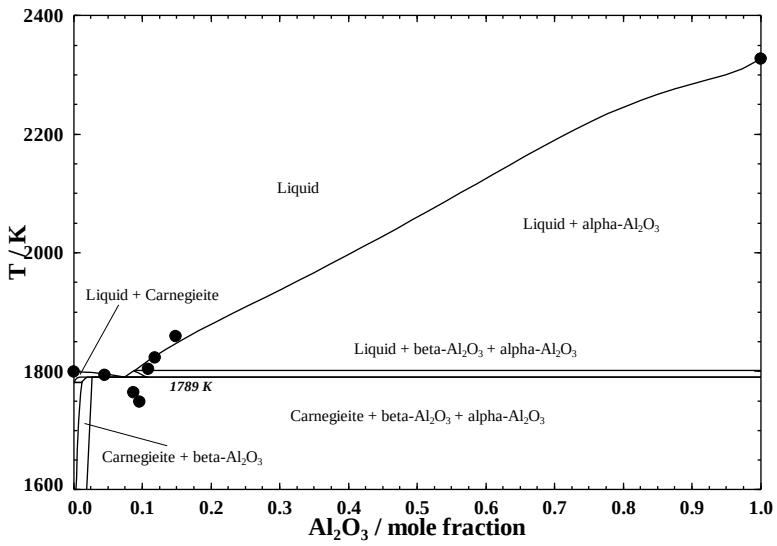


Figure 6-19. Calculated phase diagram for the ($NaAlSiO_4$+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [26].

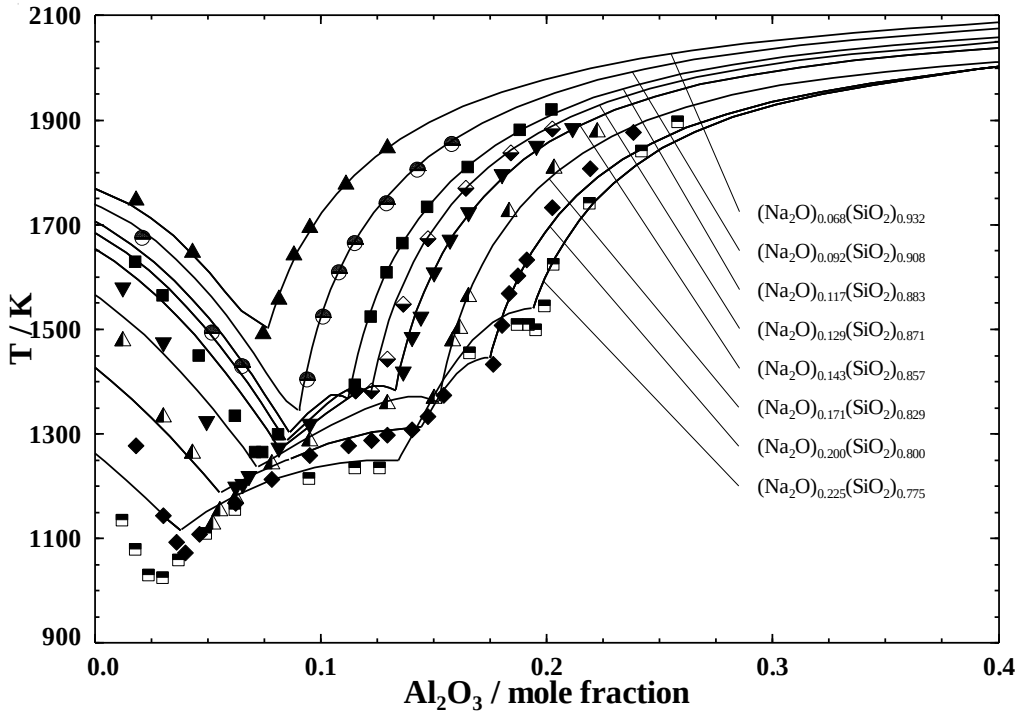


Figure 6-20. Calculated liquidus curves for (($(Na_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$+Al_2O_3) isoplethal sections. Experimental data: [26]: ▲$(Na_2O)_{0.068}(SiO_2)_{0.932}$, ◓$(Na_2O)_{0.092}(SiO_2)_{0.908}$, ■ $(Na_2O)_{0.117}(SiO_2)_{0.883}$, ◇$(Na_2O)_{0.129}(SiO_2)_{0.871}$, ▼$(Na_2O)_{0.143}(SiO_2)_{0.857}$, ◭$(Na_2O)_{0.171}(SiO_2)_{0.829}$, ◆$(Na_2O)_{0.200}(SiO_2)_{0.800}$, ⬒$(Na_2O)_{0.225}(SiO_2)_{0.775}$.

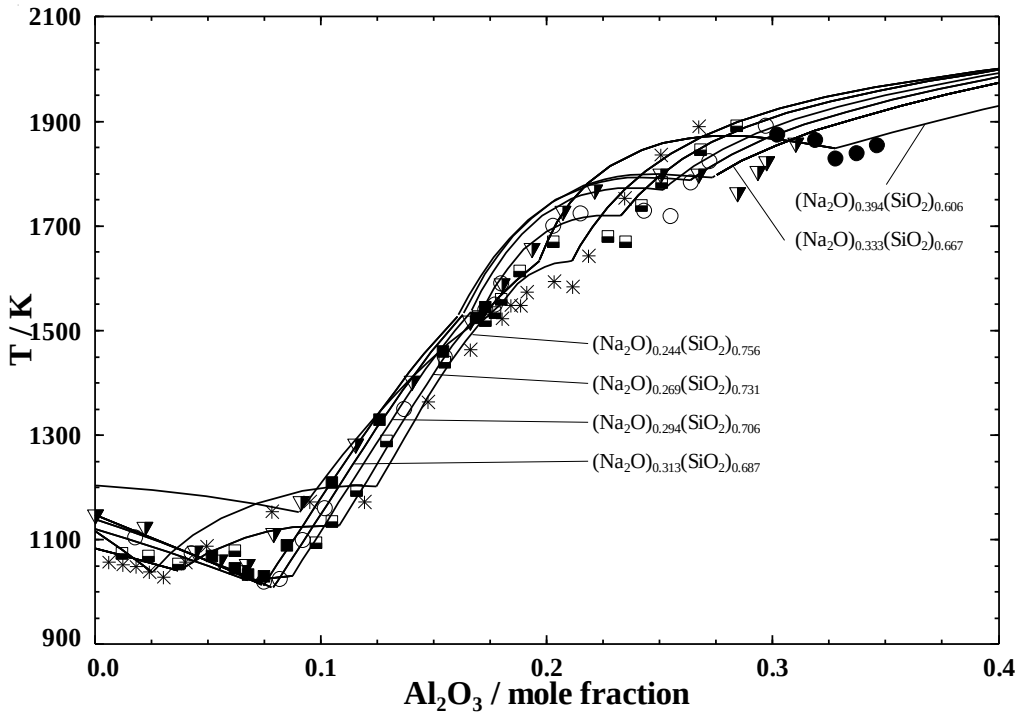


Figure 6-21. Calculated liquidus curves for $((Na_2O)_x(SiO_2)_{1-x}+Al_2O_3)$ isoplethal sections. Experimental data: [26]: ✳$(Na_2O)_{0.244}(SiO_2)_{0.756}$, ⬓ $(Na_2O)_{0.269}(SiO_2)_{0.731}$, ○ $(Na_2O)_{0.294}(SiO_2)_{0.706}$, ■ $(Na_2O)_{0.313}(SiO_2)_{0.687}$, ▼$(Na_2O)_{0.333}(SiO_2)_{0.667}$, ● $(Na_2O)_{0.394}(SiO_2)_{0.606}$.

De Pablo-Galan and Foster [25] studied the stability of β-Al_2O_3 in $(Al_2O_3+Na_2O+SiO_2)$ using sintering and quenching experiments in order to establish the phase equilibrium, for composition within $(Al_2O_3+NaAlO_2+NaAlSiO_4+Al_6Si_2O_{13})$, at various temperatures. Their data for the phase equilibrium at 1873 K are presented in figure 6-22.

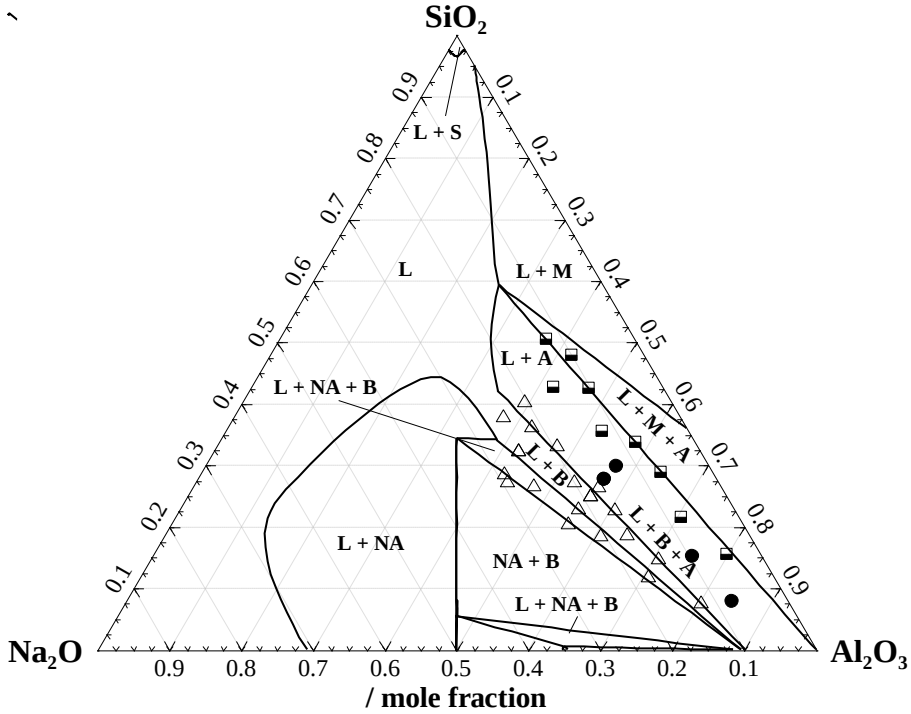


Figure 6-22. Calculated isothermal section at 1873 K in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system. Experimental data: [25]: ⬓ (α-Al_2O_3+Liquid), ● (α-Al_2O_3+β-Al_2O_3+Liquid), △ (β-Al_2O_3+Liquid); Calculated phase equilibria: A=α-Al_2O_3, B=β-Al_2O_3, L=liquid, M=mullite, NA=sodium aluminate (solid solution), S=$SiO_{2(\text{high-cristobalite})}$.

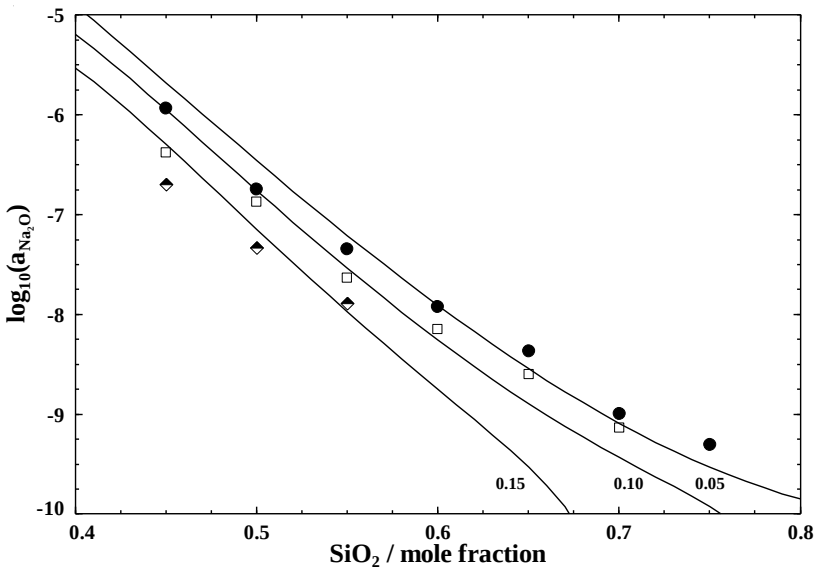


Figure 6-23. Calculated activity of Na_2O (liquid reference state) at 1400 K in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system. Experimental data (corrected see text for details): [200]: ● 0.05 mole fraction Al_2O_3, □ 0.10 mole fraction Al_2O_3, ◆ 0.15 mole fraction Al_2O_3.

The thermodynamic model developed, in this work, for the liquid solution is not limited to this ternary system but also intended for (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) and ultimately the quaternary reciprocal system involving SiO_2 and SiF_4, therefore additional constraints have to be taken into account and compromises were necessary. The thermodynamic model for liquid solution in the ternary system contains all unary and binary quadruplets previously mentioned. An additional quadruplet, $[(NaAl)SiO_2]_{quad}$, is formed between $[(NaAl)_2O_2]_{quad}$ and $[Si_2O_2]_{quad}$ and is considered, as defined in the model, as a binary quadruplet even if its composition lies in (Na_2O+Al_2O_3+SiO_2). The values for the SNN coordination numbers for $[(NaAl)SiO_2]_{quad}$ are: $Z^{(NaAl)}_{(NaAl)Si/O_2} = 4$, $Z^{Si}_{(NaAl)Si/O_2} = 6$ and $Z^{O}_{(NaAl)Si/O_2} = 2.4$. The choice of these values is setting a maximum of SRO at 0.400 mole fraction SiO_2 along the $NaAlO_2$-SiO_2 isoplethal section. The Gibbs energy of formation of the $[(NaAl)SiO_2]_{quad}$ quadruplet (Equation (6.9)) constitutes the main model parameter used to reproduce the experimental data in the ternary system, in particular along the ($NaAlO_2$+SiO_2) isoplethal section:

$$\begin{aligned}&\Delta g_{(NaAl)Si/O_2} / J \cdot mol^{-1} = \\ &\quad -51709.2 + 2.5923(T/K) + \left(-16736 - 6.9664(T/K)\right)\chi_{Si(NaAl)/O_2} \\ &\quad + \left(3696.6 + 7.5312(T/K)\right)\chi^2_{Si(NaAl)/O_2} + \left(-6999.8 + 6.6735(T/K)\right)\chi_{(NaAl)Si/O_2}\end{aligned} \tag{6.9}$$

In the ternary system, exceptions to the extrapolation of the binary parameters [7] have been used in order to be able to reproduce the experimental data. For the binary parameters involving Na^+-$(NaAl)^{4+}$-Si^{4+} and $Al_{(IV)}{}^{3+}$-$(NaAl)^{4+}$-Si^{4+}, the extrapolation is asymmetrical [7] with Si^{4+} being the asymmetric component. All other binary parameters are extrapolated as defined by the group of the species previously given. Three small ternary parameters [4] have been introduced, which permit to adjust the properties of the $[(NaAl)SiO_2]_{quad}$ binary quadruplet in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system, in order to reproduce the experimental liquidus data in the other isoplethal sections.

$$g^{001}_{Si(NaAl)_{(Na)}/O_2} / J \cdot mol^{-1} = -4602.4 + 0.9205(T/K) \tag{6.10}$$

$$g^{101}_{Si(NaAl)_{(Na)}/O_2} / J \cdot mol^{-1} = 12133.6 \tag{6.11}$$

$$g^{011}_{Si(NaAl)_{(Al_{(IV)})}/O_2} / J \cdot mol^{-1} = -49676.6 \tag{6.12}$$

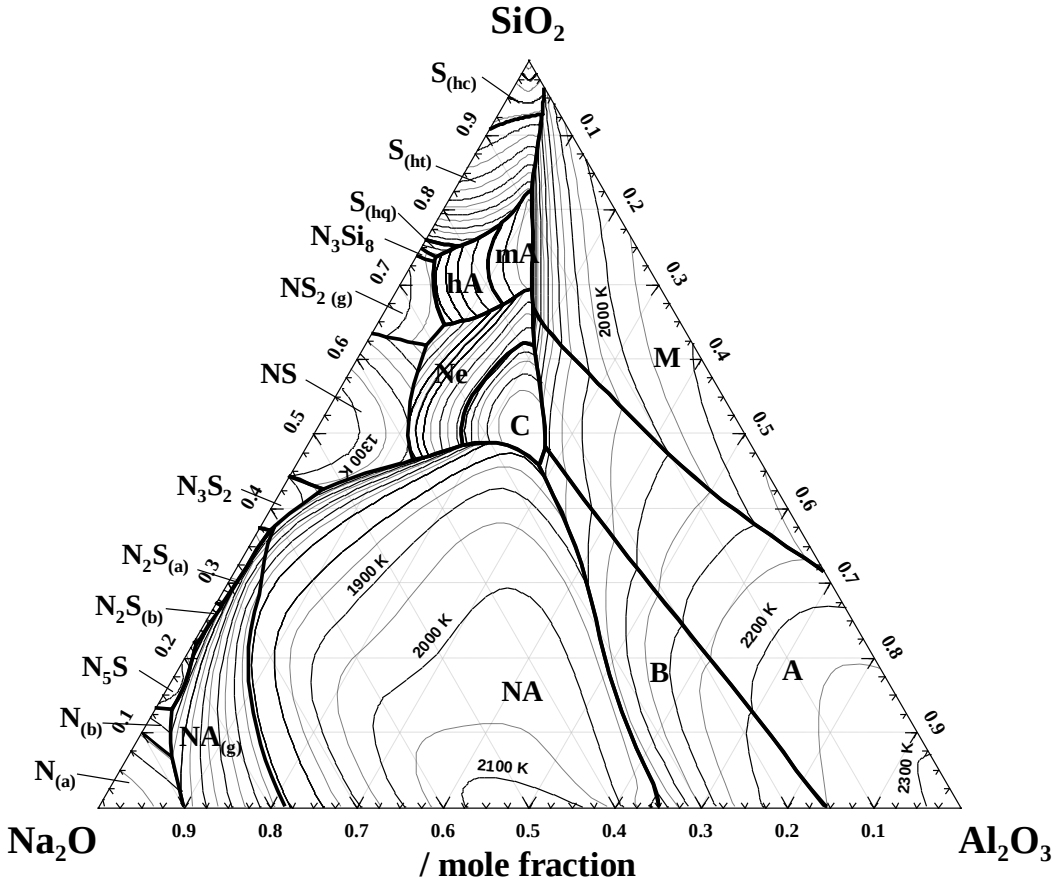


Figure 6-24. Calculated liquidus projection (every 50 K) in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system (selected invariant points are given in table 6-3). Primary phase field: A=α-Al_2O_3, B=β-Al_2O_3, C=carnegieite, hA=high-albite, mA=monalbite, M=mullite, NA=sodium aluminate (solid solution), $NA_{(g)}$=$NaAlO_{2(\gamma)}$, Ne=nepheline, $N_{(a)}$=$Na_2O_{(\alpha)}$, $N_{(b)}$=$Na_2O_{(\beta)}$, N_5S=$Na_{10}SiO_7$, $N_2S_{(a)}$=$Na_4SiO_{4(\alpha)}$, $N_2S_{(b)}$=$Na_4SiO_{4(\beta)}$, N_3S_2=$Na_6Si_2O_7$, NS=Na_2SiO_3, $NS_{2(g)}$=$Na_2Si_2O_{5(\gamma)}$, N_3S_8=$Na_6Si_8O_{19}$, $S_{(hq)}$=$SiO_{2(high\text{-}quartz)}$, $S_{(ht)}$=$SiO_{2(high\text{-}tridymite)}$, $S_{(hc)}$=$SiO_{2(high\text{-}cristobalite)}$.

At SiO_2 content higher than the $NaAlSiO_4$ composition, most of the experimental data for the melting points, the ternary invariant points (table 6-3) and the liquidus data are reproduced relatively well. At lower SiO_2 content and for temperature above 1798 K, the agreement with the liquidus data is not as good but no additional parameters was introduced considering that Schairer and Bowen [26] reported that their data might not be reliable. It should also be noted that due to the solubility of SiO_2 in Nepheline and in Carnegieite, it is possible that for ($NaAlSiO_4$+Na_2SiO_3) and ($NaAlSiO_4$+$Na_2Si_2O_5$) the liquid at equilibrium with $NaAlSiO_4$ has a composition outside the isoplethal section even if the overall composition lies within the section.

Therefore, the experimental error for the liquidus temperatures reported for these sections might be larger than reported by Schairer and Bowen [26]. Additionally, despite having tested different sets of parameters, it was not possible to simultaneously reproduce the phase equilibrium data at 1873 K from De Pablo-Galan and Foster [25] and the liquidus data from Schairer and Bowen [26] between $NaAlSiO_4$ and $NaAlO_2$. The best possible compromise was obtained considering the uncertainties for this composition region.

Table 6-3 : Selected invariant points in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system.

Phases at equilibrium with the liquid phase	Experimental				Calculated			
	Composition /mole fraction			T/K	Composition /mole fraction			T/K
	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2		Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	
($NaAlSiO_4$+Na_2SiO_3)	0.107 0.108	0.393 0.392	0.500 0.500	1179 [86] 1173 ± 2 [87]	0.110	0.390	0.500	1201.0
($Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$)	0.065	0.312	0.623	1041 [86]	0.094	0.302	0.604	1016.6
($NaAlSi_3O_8$+$NaAlSiO_4$)	0.153	0.153	0.694	1341 ± 5 [28]	0.153	0.153	0.694	1350.0
($NaAlSi_3O_8$+SiO_2)	0.083	0.083	0.834	1335 ± 3 [26]	0.087	0.087	0.825	1334.3
($NaAlSi_3O_8$+$Na_2Si_2O_5$)	0.045	0.258	0.697	1040 ± 3 [26]	0.035	0.275	0.690	1041.9
($NaAlSi_3O_8$+Al_2O_3)	0.158	0.120	0.722	1381 ± 3 [26]	0.155	0.121	0.724	1383.0
($NaAlSiO_4$+Al_2O_3)	0.288	0.238	0.475	1748 ± 10 [26]	0.329	0.224	0.447	1789.5
(Na_2SiO_3+$Na_2Si_2O_5$+$NaAlSiO_4$)	0.063	0.327	0.610	1033 [86]	0.072	0.310	0.618	1016.5
($NaAlSi_3O_8$+$Na_6Si_8O_{19}$+SiO_2)[a]	0.028	0.214	0.758	1013 ± 5 [26]	0.024	0.239	0.737	1026.2
($NaAlSi_3O_8$+$Al_6Si_2O_{13}$+SiO_2)	0.084	0.080	0.835	1323 ± 10 [26]	0.092	0.086	0.822	1325.8
($NaAlSiO_4$+$Al_6Si_2O_{13}$+Al_2O_3)[b]	0.129	0.119	0.752	1377 ± 3 [26]	0.169	0.160	0.671	1409.7
($NaAlSi_3O_8$+$NaAlSiO_4$+$Al_6Si_2O_{13}$)[c]	0.156	0.149	0.695	1336 ± 5 [26]	0.157	0.151	0.692	1346.7
($NaAlSi_3O_8$+$NaAlSiO_4$+$Na_2Si_2O_5$)	0.078	0.268	0.654	1005 ± 5 [26]	0.079	0.276	0.645	1005.7

[a] described as ($NaAlSi_3O_8$+$Na_2Si_2O_5$+SiO_2) in [26]

[b] described as ($NaAlSi_3O_8$+$Al_6Si_2O_{13}$+Al_2O_3) in [26]

[c] described as ($NaAlSi_3O_8$+$NaAlSiO_4$+Al_2O_3) in [26]

6.4.3 The (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) reciprocal system

In the scope of the thermodynamic modeling of the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2+AlF_3+NaF+SiF_4) reciprocal system to permit equilibrium calculations related to the corrosion of the refractory materials of the electrolysis cell cathode lining, (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) is a system of great importance. The cryolite bath used as electrolyte in the aluminum electrolysis cells is mainly constituted from NaF and AlF_3, and the main corrosive melt attacking the refractory materials is usually a NaF-enriched cryolite bath.

Therefore the thermodynamic modeling of the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) reciprocal system, and in particular the NaF-rich region, is important.

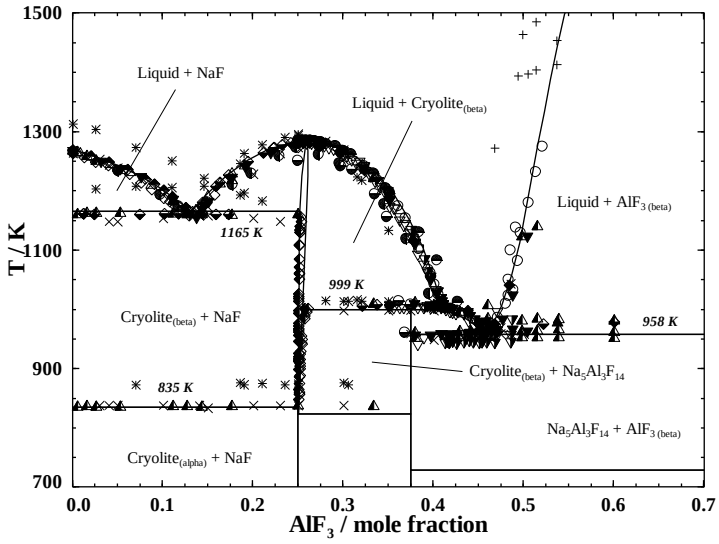


Figure 6-25. Calculated phase diagram for (NaF+AlF_3) binary system. Experimental data: ╳ [207], ✳[214], ◒[219], ◐[205], ▼[213], ⬙[12], ▲[211], ▽[215], □[208], ⬘[204], ◇[203], △[216], ◭[210], ◆[209], ＋[212], ○[206], ⬖[20], ⧩[218], ◓[217].

The most significant experimental data for (NaF+AlF_3) have already been presented by Chartrand and Pelton [1] and will not be detailed here. Their model parameter for the binary liquid solution, including the SNN coordination numbers, and their solid solution model for cryolite are used as such in the present work. Details are given in Appendix. Due to the introduction of the $(NaAl)^{4+}$ species in the liquid solution model, quadruplets involving this cation are also present in the (NaF+AlF_3) liquid solution model. The standard molar Gibbs energy of the hypothetical liquid end-member $(NaAl)F_4$ corresponds to the summation of the standard molar Gibbs energy of NaF and AlF_3, given in table 6-2, and an additional parameter of -83680/J.mol^{-1}. The $[(NaAl)_2F_2]_{quad}$ quadruplet is present in negligible amounts at all temperatures and compositions, and does not affect the previous modeling of the system [1]. The values of the SNN coordination numbers for the $[(NaAl)_2F_2]_{quad}$ have been chosen as follows: $Z^{(NaAl)}_{(NaAl)_2/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{(NaAl)_2/F_2} = 1.5$, and the recommend value [2] for $\zeta_{NaAl/F}$=2.4 was adopted. The SNN coordination numbers for the binary quadruplets involving $(NaAl)^{4+}$ have been set to their

default values [4]. The calculated ($NaF+AlF_3$) phase diagram is presented in figure 6-25 with the same experimental data [12; 20; 203-219] presented by Chartrand and Pelton [1].

In the aluminum reduction cells, ($Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF$) is a key system, which includes the ($Na_3AlF_6+Al_2O_3$) isoplethal section, related to the dissolution of alumina in the cryolite bath (usually with some excess AlF_3). Therefore this reciprocal system has been the subject of numerous experimental studies, mainly located in the region of interest for the aluminum electrolysis process (low oxide contents). Similarly to the ($NaF+AlF_3$) system, Chartrand and Pelton [1] have presented the most important experimental data from these studies. In the present work, modifications to the model parameters from the work of Chartrand and Pelton were necessary due to the fact that the ($Al_2O_3+Na_2O$) system has been modeled differently in this work, and due to the addition of $(NaAl)^{4+}$ to the present model. The thermodynamic modeling of the reciprocal system has been conducted in the present work using the experimental data reviewed by Chartrand and Pelton [1], and only selected experimental data are presented in this work. The ($Na_3AlF_6+Al_2O_3$) isoplethal section is the most studied [207; 217; 220-239]. Despite some uncertainty for the Al_2O_3 liquidus (figure 6-26) or the decomposition temperature of β-Al_2O_3, agreement between the numerous experimental data is good. Based on the experimental data, the temperature and composition for the ($Na_3AlF_6+Al_2O_3$) eutectic is approximately located at 1235 ± 2 K and 0.191 ± 0.005 mole fraction Al_2O_3. In the present work (figure 6-26), the eutectic is calculated at 1235 K and 0.189 mole fraction Al_2O_3. Additional liquidus data have been measured in ($Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF$) for various compositions. Three isoplethal sections are presented which show the agreement between the calculated and the experimental data for composition range representative of the reciprocal system: ($Na_3AlF_6+NaAlO_2$) (figure 6-27), ($Na_3AlF_6+Na_2O$) (figure 6-28) and ($NaF+Al_2O_3$) (figure 6-29). In these figures, the experimental data from Holm [240] have been obtained by DTA and by the quenching method with samples enclosed in platinum crucibles and with the phase analysis conducted by optical microscopy or X-ray analysis. The experimental data from Foster [241; 242] have been obtained by the quenching method with samples sealed in a platinum crucible under argon atmosphere, and with the phases analysis conducted by refractive index measurements and X-ray analysis. Pavlikov and Artemov [243] conducted experiments using DTA, a petrographic method and X-ray analysis in the ($NaF+Al_2O_3$) isoplethal section, but did

not report directly the experimental data. Their observations are however in relative agreement with the data from Foster [241].

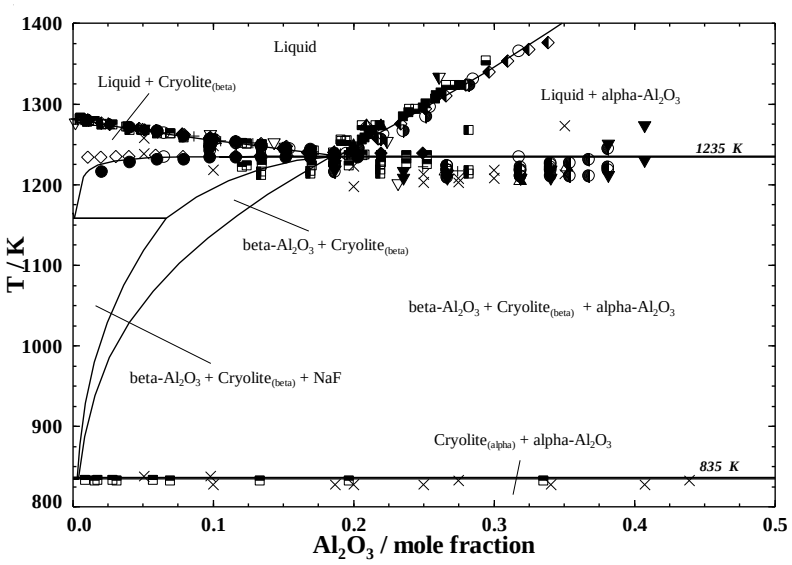


Figure 6-26. Calculated phase diagram for the (Na_3AlF_6+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ×[207], ▼[220], ◭[221], ◐[222], +[223], ▽[224], ◑[225], ▲[226], ○[227], ●[228], ⬒[229], ■[230], ◇[231], ▼[232], □[233], ⬖[234], ◆[235], ⬙[236], △[217], ⬓[238], ◭[237], ◧[239].

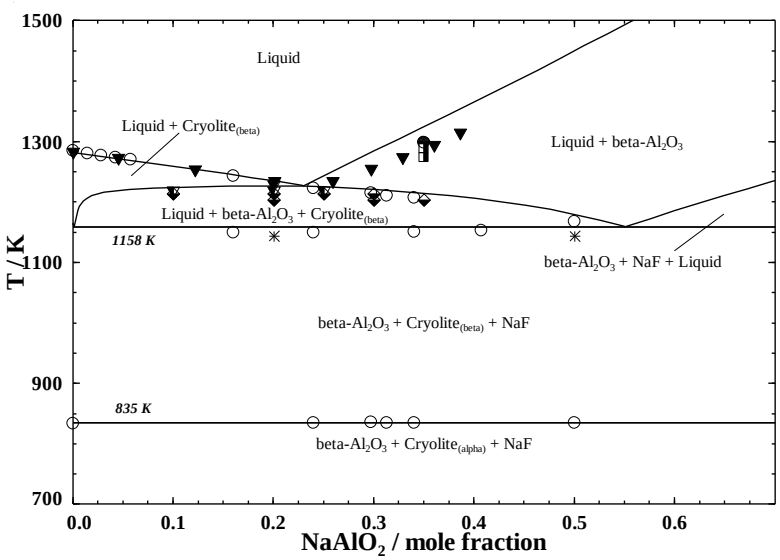


Figure 6-27. Calculated phase diagram for the (Na_3AlF_6+$NaAlO_2$) isoplethal section. Experimental data: ▼[242], [240]: ○ thermal analysis, phase analysis: ◓liquid, ◨(β-Al_2O_3+liquid), ⧩(Cryolite+liquid), ⬙ (Cryolite+β-Al_2O_3+liquid), ✳(Cryolite+β-Al_2O_3+NaF).

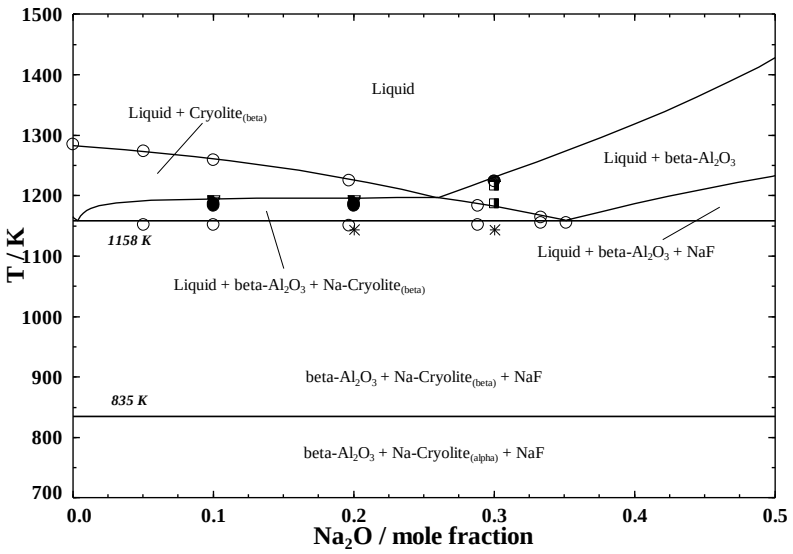


Figure 6-28. Calculated phase diagram for the (Na_3AlF_6+Na_2O) isoplethal section. Experimental data: [240]: ○ thermal analysis, phase analysis: ◓liquid, ◨(β-Al_2O_3+liquid), ▼(Cryolite+liquid), ● (Cryolite+β-Al_2O_3+liquid), ✳(Cryolite+β-Al_2O_3+NaF).

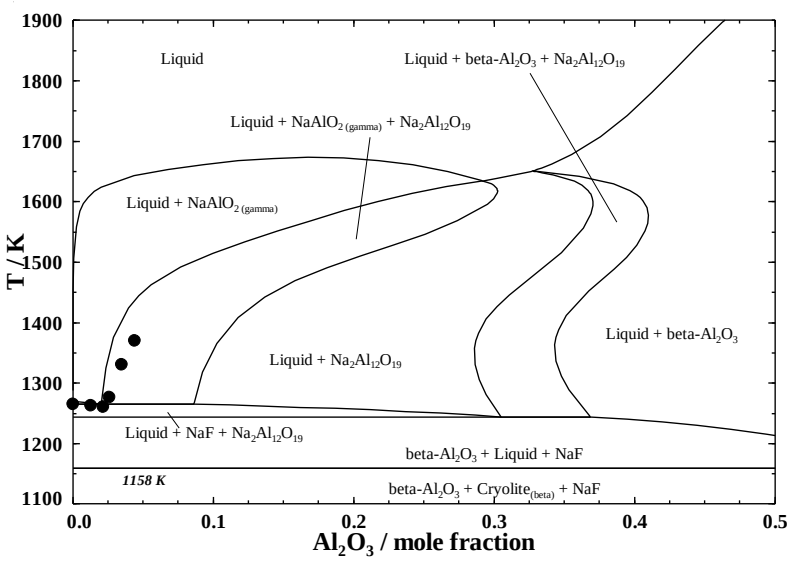


Figure 6-29. Calculated phase diagram for the (NaF+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [241].

In addition to the phase equilibrium experiments, *emf* data related to the activity of NaF and AlF_3 in the liquid phase have been taken into account to insure that the present thermodynamic model is similar to the previous work of Chartrand and Pelton [1]. In (Na_3AlF_6+Al_2O_3), Sterten and Maeland [244] reported the following *emf*:

$$E/V = -\frac{R(T/K)}{3F}\ln\left[\frac{a_{AlF_3}^{sat}}{a_{AlF_3}}\left(\frac{a_{NaF}}{a_{NaF}^{sat}}\right)^3\right] \tag{6.13}$$

where $a_{AlF_3}^{sat}$ and a_{NaF}^{sat} correspond to the activity of AlF_3 and NaF in the reference melt saturated in α-Al_2O_3, a_{NaF} and a_{AlF_3} to the activity of AlF_3 and NaF in the measured melt, while R/(J.mol^{-1}.K^{-1}) is the perfect gas constant, T/K the absolute temperature and F/(C.mol^{-1}) the Faraday constant. The calculated *emf* is presented in figure 6-30 with the experimental data.

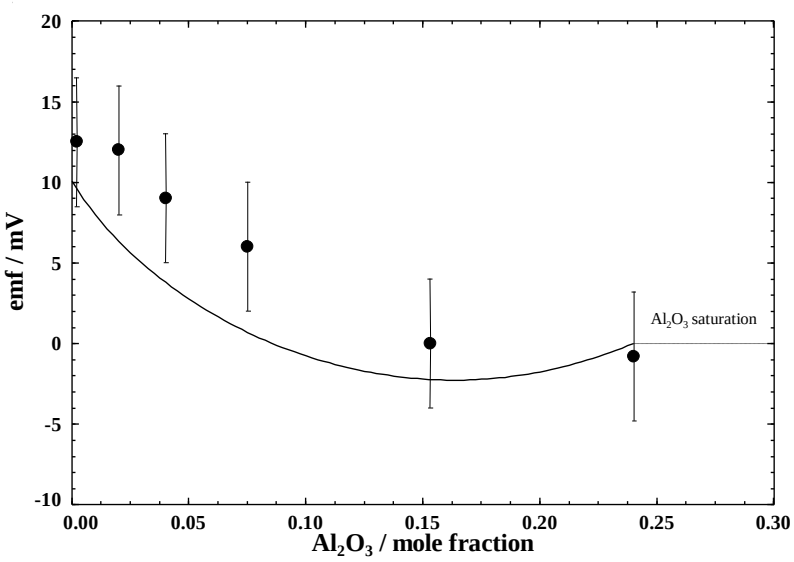


Figure 6-30. Calculated *emf* at 1285 K (see text for details) in the (Na_3AlF_6+Al_2O_3) isoplethal section. Experimental data: ● [244].

Similar *emf* data [245-247] are reported for melts always saturated in Al_2O_3 and having a varying cryolite ratio (CR), which is the NaF/AlF_3 molar ratio, and where the reference is the cryolite composition (CR=3):

$$E/V = -\frac{R(T/K)}{3F}\ln\left[\frac{a_{AlF_3}^{CR=3}}{a_{AlF_3}}\left(\frac{a_{NaF}}{a_{NaF}^{CR=3}}\right)^3\right] \tag{6.14}$$

The calculated *emf* is presented in figure 6-31 with the experimental data.

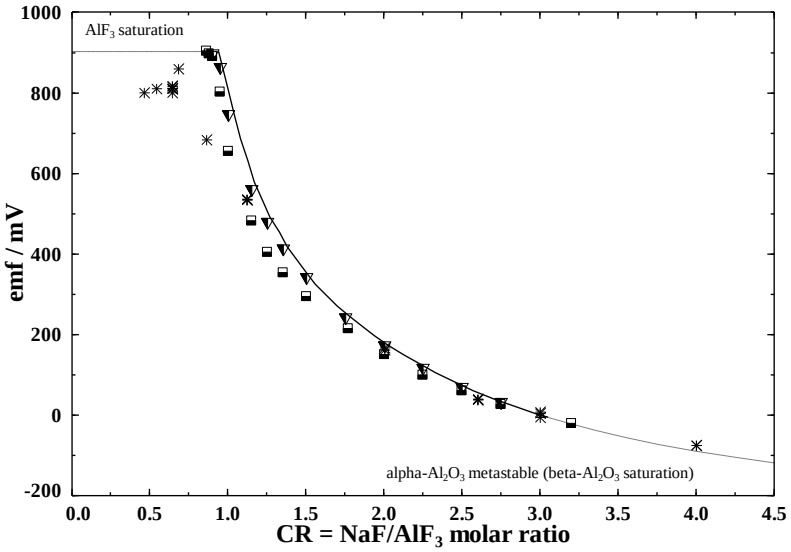


Figure 6-31. Calculated *emf* at 1278 K and Al_2O_3 saturation for different CR (NaF/AlF_3 molar ratio) in the ($NaF+AlF_3+Al_2O_3$) system (see text for details). Experimental data: ✳[247], ⬓ [245], ▼[246].

Due to the presence in the liquid solution of three aluminum cations ($Al_{(IV)}^{3+}$, $Al_{(V)}^{3+}$ and $Al_{(2)}^{6+}$) and $(NaAl)^{4+}$, ten reciprocal quadruplets are present in ($Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF$). The quadruplets formed from two aluminum species, F^- and O^{2-} have a composition defined in the ($Al_2O_3+AlF_3$) system. Most of them are not essential for the modeling of the system and the coordination numbers for the species of these reciprocal quadruplets correspond to the default values [4].

In the ($Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF$) system, complex anions ($Al_2OF_6^{2-}$ and $Al_2O_2F_4^{2-}$) have been reported [248; 249] and explicitly used by other authors for thermodynamic modeling [250]. Data for these ionic entities have been reviewed in [251]. The $[NaAl_{(IV)}FO]_{quad}$ quadruplet can be conceptually associated with the reported $Al_2OF_6^{2-}$ and $Al_2O_2F_4^{2-}$ complex anions (where Al^{3+} is IV-coordinated) and has been considered the main stable quadruplet. The values of the SNN coordination numbers for $[NaAl_{(IV)}FO]_{quad}$ have been defined as follows: $Z^{Na}_{NaAl_{(IV)}/FO} = 4.0$, $Z^{Al_{(IV)}}_{NaAl_{(IV)}/FO} = 4.0$, $Z^{F}_{NaAl_{(IV)}/FO} = 2.3810$ and $Z^{O}_{NaAl_{(IV)}/FO} = 3.4483$. The maximum of SRO is then set in the vicinity the composition corresponding to the complex anion $Al_2O_2F_4^{2-}$. The Gibbs energy

of formation of the $[NaAl_{(IV)}OF]_{quad}$ quadruplet (Equation (6.1)) is the main model parameter used to reproduce the experimental data in (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF):

$$\Delta g_{NaAl_{(IV)}/FO} / J \cdot mol^{-1} = -12467.3 + 6.5689(T/K) - 5857.6X_{Na_2/F_2} + 3138X^2_{Na_2/F_2} \quad (6.15)$$

The quadruplets involving other aluminum cations ($Al_{(V)}^{3+}$, $Al_{(2)}^{6+}$) with Na^+, F^- and O^{2-} have their values for $\Delta g = 0$, and the values for the SNN coordination numbers have been set to the default values [4]. In order to reproduce the experimental data in the (NaF+Na_3AlF_6+Na_2O+Al_2O_3) region of the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) system, the values for the SNN coordination numbers for $[Na(NaAl)FO]_{quad}$ have been set to: $Z^{Na}_{Na(NaAl)/FO} = 6.0$, $Z^{(NaAl)}_{Na(NaAl)/FO} = 6.0$, $Z^{F}_{Na(NaAl)/FO} = 6.0$ and $Z^{O}_{Na(NaAl)/FO} = 3.0$, and the Gibbs energy of formation to:

$$\Delta g_{Na(NaAl)/FO} / J \cdot mol^{-1} = -20920.0 \quad (6.16)$$

In addition, the SNN coordination numbers for $[(NaAl)_2FO]_{quad}$ and $[Al_{(IV)}(NaAl)FO]_{quad}$ have been set respectively to: $Z^{NaAl}_{(NaAl)_2/FO} = 4.8$, $Z^{F}_{(NaAl)_2/FO} = 3.0$, $Z^{O}_{(NaAl)_2/FO} = 1.5$ and $Z^{Al_{(IV)}}_{Al_{(IV)}(NaAl)/FO} = 5.0$, $Z^{(NaAl)}_{Al_{(IV)}(NaAl)/FO} = 6.6667$, $Z^{F}_{Al_{(IV)}(NaAl)/FO} = 2.5641$ and $Z^{O}_{Al_{(IV)}(NaAl)/FO} = 2.4691$,and their values for Δg to 0.

6.5 Discussion

Few thermodynamic models for the subsystems studied in the present work have been previously reported. De Vries and Roth [34] and Barsoum [140] assessed thoroughly the experimental data for (Al_2O_3+Na_2O) and proposed possible phase equilibria, but did not model the system. Besmann and Spear [252] and Yazhenskikh et al. [253] modeled the (Al_2O_3+Na_2O) system with an associate model, which is similar to a regular solution model where the species are treated as molecules, such as $NaAlO_2$. The choice of the associate is arbitrary as outlined by Yazhenskikh et al. [253], and is mainly made in order to be able to reproduce the liquidus data rather than really describing any short range order in the liquid solution. It seems unlikely that the model parameters for $NaAlO_2$, fitted in the binary system, permits the modeling of the charge composition effect in the ternary system. Additionally the thermodynamic properties for the solid phases, in particular for $NaAlO_2$, used by these authors do not reproduce the available

calorimetric data. Eriksson et al. [143] and Jak et al. [18] modeled the (Al_2O_3+Na_2O) system using the Modified Quasichemical Model. Eriksson et al. [143] only presented the calculated phase diagram, but the agreement with experimental liquidus data is approximate and they disregarded the calorimetric data for $NaAlO_2$ in order to favor the Na_2O partial Gibbs energy despite the large discrepancies. Jak et al. [18] used the MQMQA and have also introduced a $(NaAl)^{4+}$ species for the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) system, which is therefore present in (Al_2O_3+Na_2O). In the presented phase diagram [18], the experimental liquidus data are relatively well reproduced, but from the phase equilibria involving the solid phases, it appears that not all experimental data have been taken into account. No details and thermodynamic properties are provided, making difficult the evaluation of their modeling.

Chartrand and Pelton [16] focused their study on the charge composition effect, which they were the first to model, using a $(NaAl)^{4+}$ species, and their model reproduced well the liquidus data in the SiO_2-rich region. The only thermodynamic model reported for the complete (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system is from Jak et al. [18] who use the same approach for the charge compensation effect ($NaAl^{4+}$). From the reported calculated figures, it appears that the liquidus data are well reproduced, but no explanations are given for their analysis regarding the activity of Na_2O [200] and the necessary calculations for the enthalpies of solution [108] along ($NaAlO_2$+SiO_2). In the absence of the model parameters for the liquid and the thermodynamic data for the solid phases, the validity of their modeling with all the experimental data in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) cannot be evaluated. Besmann and Spear [252] and Yazhenskikh [254] extended their respective associate model for the three limiting binary systems and introduced ternary associates to model the ternary system. Yazhenskikh [254] only presented preliminary results for ($NaAlSiO_4$+SiO_2). Similarly Besmann and Spear [252] only presented ($NaAlSiO_4$+SiO_2) without experimental data, making difficult the evaluation of their model for the ternary system. Furthermore, their thermodynamic data for the solid phases in the ternary do not appear to be in agreement with reported experimental data. Ghiorso and Sack [163] and Holland and Powell [255] have included, in their thermodynamic dataset for geological application, thermodynamic properties for liquid end-member (*i.e.* albite) defined with the same stoichiometry as the corresponding minerals. Regular solution parameters between the liquid end-members have been optimized in order to reproduce liquid-solid equilibria in the

multicomponent system. However, these models cannot be applied to reproduce most of the experimental data in (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2).

In the (Al_2O_3+Na_2O+NaF+AlF_3) system, numerous authors [256-258] have reported empirical equations in order to reproduce limited experimental data in the fluoride-rich region among. However theses equations are limited in composition and temperature and are not meant to reproduce all the thermodynamic data. Chartrand and Pelton [1] have modeled the fluoride-rich region with the MQMQA and reproduced most of the experimental data in the region of interest for the aluminum industry: the (NaF+AlF_3+Al_2O_3) subsystem up to the saturation of the melt in Al_2O_3 and for temperatures below 1373 K. However their model does not include (Na_2O+Al_2O_3) for which the liquid was assumed ideal.

Dolejs and Baker [259] have reported a thermodynamic model in the system (Na_2O+$NaAlO_2$+SiO_2+F_2O_{-1}) and have reproduced data for some isoplethal sections in reciprocal subsystems, but have not modeled the limiting binary systems or (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2).

The thermodynamic model, developed in the present work, allows the calculation of phase equilibria at all compositions and temperatures for atmospheric pressures in the (Al_2O_3+Na_2O), (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) systems. Experimental data for the oxide systems have been critically reviewed and the experimental data, previously reviewed by Chartrand and Pelton [1], for the reciprocal system have been considered. The modeling is very challenging due to the fact that the (Al_2O_3+Na_2O) system constitutes the limiting system for both higher order systems, but large uncertainties exist between the experimental data for this system and few experimental data are available close to this binary system in the higher order system. Therefore, in order to reproduce the available experimental data in the SiO_2-rich region of the ternary system and in the fluoride-rich region of the reciprocal system within the experimental errors, the best possible compromises have been made. Improvements of the model could have been made in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) or the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) systems but not simultaneously. In the scope of a thermodynamic approach to the corrosion of the cathode refractory lining in the aluminum electrolysis cell, reasonable agreement must be attained in all systems in order to perform thermodynamic calculations in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2+AlF_3+NaF+SiF_4) reciprocal system.

Moreover the simple thermodynamic model for the solid solution between $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ must be considered as preliminary due to the lack of sufficient experimental data regarding the complex phase equilibrium in this composition region. Additional liquidus data, solid phase equilibrium and thermodynamic data for the different reported solid solutions [61] would permit to greatly improve the model in this composition range. Additional experimental data for the (Al_2O_3+Na_2O) system and for the region close to this binary system in the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) systems would also allow to constraint further the model parameter for the liquid solution and improve the prediction capability of the model in higher order system.

6.6 Conclusion

The (Al_2O_3+Na_2O) binary system, the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) ternary system and the (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) ternary reciprocal system have been assessed. The liquid phase was modeled using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation, and model parameters have been obtained which permits to reproduce the experimental data within the error limits. Solid solutions have been modeled within the Compound Energy Formalism when sufficient data were available. Predictions of the model outside the measured sections should be relatively satisfactory. The present work constitutes the first description of (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2) and (Al_2O_3+Na_2O+AlF_3+NaF) systems over the complete compositional range and for all temperatures above 298.15 K at 0.1 MPa. With our previous thermodynamic modeling of (Na_2O+SiO_2+NaF+SiF_4) [2] and (Al_2O_3+SiO_2+AlF_3+SiF_4) [3], the present work complete the thermodynamic modeling of the systems (almost no data being reported for (AlF_3+NaF+SiF_4)) required to allow the modeling of the (Al_2O_3+Na_2O+SiO_2+AlF_3+NaF+SiF_4) reciprocal system in order to perform equilibrium calculations related to the corrosion of the refractory lining in aluminum electrolysis cell.

6.7 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Constellium, Hydro Aluminium and Rio Tinto Alcan. Financial support from the FQRNT-REGAL was also granted to G. Lambotte.

6.8 Appendix: Cryolite solid solution model and model parameters for liquid phase in the ($NaF+AlF_3$) system from Chartrand and Pelton [1].

In order to model the non-stoichiometry of solid cubic cryolite, Na_3AlF_6, Chartrand and Pelton [1] used a two-sublattice model, the Modified Quasichemical Model in the Pair Approximation [260], and the solid solution was described as follows:

$$\left[Na^{+},\ Va^{0}\right]_{3}\left(AlF_{6}^{3-},\ AlF_{4}^{-}\right)_{1} \qquad \text{(A.1)}$$

where Va^0 refers to a neutral cation vacancy on the Na^+ sites. The Gibbs energy change of the exchange reaction between the four end-members (Na_3AlF_6, $Na_3AlF_4^{2+}$, $Va_3AlF_6^{3-}$ and $Va_3AlF_4^{-}$) of the solid solution was set to zero, and no excess parameters in the common ion binary systems were introduced. The model parameters of Chartrand and Pelton [1] and are given in table 6-1, and the Gibbs energy functions in table 6-2. The Gibbs energy of the β-cryolite is then given by:

$$G/J=\sum_{c}\sum_{a}n_{c/a}g_{c/a}^{0}+R\left(T/K\right)\left(\sum_{c}\sum_{a}n_{c/a}\ln\left(\frac{X_{c/a}}{X_{c}X_{a}}\right)+\sum_{c}n_{c}\ln\left(X_{c}\right)+\sum_{a}n_{a}\ln\left(X_{a}\right)\right) \qquad \text{(A.2)}$$

where for the pair c/a, $n_{c/a}$ is its number of mole, $g^{\circ}_{c/a}$ is its Gibbs energy, $X_{c/a}$ is its pair fraction and X_c is the site fraction of the species c on the corresponding sublattice. The relation between the Gibbs energy of a pair and the Gibbs energy of the corresponding end-member as well as the different relations between the variables have been given by Chartrand and Pelton [260]. The model also requires the definition of a "sublattice coordination number" [260], Z, which is a model parameter rather than the physical coordination of the species, and which was set to 15 for the anionic species and 5 for the cationic species. The number of moles of the four end-members at equilibrium is the one that minimizes the Gibbs energy and respect the phase electro-neutrality.

As previously mentioned, Chartrand and Pelton [1] used three aluminum species in the liquid solution model, $Al_{(IV)}^{3+}$, $Al_{(V)}^{3+}$ and $Al_{(2)}^{6+}$, to reproduce the experimental data in ($NaF+AlF_3$). The standard molar Gibbs energy for NaF and AlF_3 liquid are given in table 6-2,

and the Gibbs energies for the $Al_{(IV)}F_3$, $Al_{(V)}F_3$ and $Al_{(2)}F_6$ end-members in the liquid solution were defined [1] as followed: $g^{\circ}_{Al_{(IV)}F_3} / J.mol^{-1} = g^{\circ}_{AlF_3}$ (A.3)

$$g^{\circ}_{Al_V F_3} / J \cdot mol^{-1} = g^{\circ}_{AlF_3} + 41840.0 + 37.6560\left(T / K\right) \quad (A.4)$$

$$g^{\circ}_{Al_2 F_6} / J \cdot mol^{-1} = 2g^{\circ}_{AlF_3} + 41840.0 + 37.6560\left(T / K\right) \quad (A.5)$$

The SNN coordination numbers for $[Al_{(IV)2}F_2]_{quad}$ and $[Na_2F_2]_{quad}$ are respectively: $Z^{Al_{(IV)}}_{Al_{(IV)2}/F_2} = 4.8$ and $Z^{F}_{Al_{(IV)2}/F_2} = 1.6$, $Z^{Na}_{Na_2/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{Na_2/F_2} = 6$, and were also used in our previous work [2; 3]. The SNN coordination numbers for $[Al_{(V)2}F_2]_{quad}$ and $[Al_{(2)2}F_2]_{quad}$ were set by Chartrand and Pelton [1]: $Z^{Al_{(V)}}_{Al_{(V)2}/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{Al_{(V)2}/F_2} = 2$, $Z^{Al_{(2)}}_{Al_{(2)2}/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{Al_{(2)2}/F_2} = 1$. The recent modifications of the MQMQA [2] require to set the $\zeta_{i/j}$ parameters for the different unary quadruplets, and the recommended default values [2] have been chosen: $\zeta_{Al/F}$=2.4, $\zeta_{Al(V)/F}$=3, $\zeta_{Al(2)/F}$=1.714 and $\zeta_{Na/F}$=6.

The composition of maximum SRO for the binary quadruplets has been set by Chartrand and Pelton [1] using the following SNN coordination numbers: $Z^{Na}_{NaAl_{(IV)}/F_2} = 4$, $Z^{Al_{(IV)}}_{NaAl_{(IV)}/F_2} = 4$ and $Z^{F}_{NaAl_{(IV)}/F_2} = 2$ for $[NaAl_{(IV)}F_2]_{quad}$; $Z^{Na}_{NaAl_{(V)}/F_2} = 3$, $Z^{Al_{(V)}}_{NaAl_{(V)}/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{NaAl_{(V)}/F_2} = 2.4$ for $[NaAl_{(V)}F_2]_{quad}$ and $Z^{Na}_{NaAl_{(2)}/F_2} = 6$, $Z^{Al_{(2)}}_{NaAl_{(2)}/F_2} = 6$ and $Z^{F}_{NaAl_{(2)}/F_2} = 1.7143$ for $[NaAl_{(2)}F_2]_{quad}$.

Finally, the binary parameters for the ($NaF+AlF_3$) liquid solution from Chartrand and Pelton [1] are given as follows:

$$\Delta g_{NaAl_{(IV)}/F_2} / J \cdot mol^{-1} = -34601.68 - 20.9200\left(T / K\right) \quad (A.6)$$

$$\Delta g_{NaAl_{(V)}/F_2} / J \cdot mol^{-1} = -67430.74 - 7.1128\left(T / K\right) - 3765.6\chi_{NaAl_{(V)}/F_2} \quad (A.7)$$

$$\Delta g_{NaAl_{(2)}/F_2} / J \cdot mol^{-1} = -35431.5 - 33.4720\left(T / K\right) \quad (A.8)$$

6.9 References

[1] P. Chartrand, A.D. Pelton, Light metals (2002) 245-252.

[2] G. Lambotte, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 1678-1699.

[3] G. Lambotte, P. Chartrand, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 4000-4008.

[4] A.D. Pelton, P. Chartrand, G. Eriksson, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1409-1416.

[5] C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, CALPHAD 33 (2009) 295-311.

[6] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, CALPHAD 26 (2002) 189-228.

[7] A.D. Pelton, P. Chartrand, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1355-1360.

[8] A.D. Pelton, G. Eriksson, P. Chartrand, Y.-B. Kang, D. Lindberg, Unpublished results, 2009.

[9] F. Kohler, Monatsh. Chem. 91 (1960) 738-740.

[10] G.W. Toop, Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng. 233 (1965) 850-855.

[11] N.X. Feng, H. Kvande, Acta Chem. Scand., Ser. A A40 (1986) 622-630.

[12] K. Grjotheim, Contribution to the Theory of Aluminum Electrolysis, Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter Institutt for Silikatforskning, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norway, 1956, pp. 1-90.

[13] B. Gilbert, G. Mamantov, G.M. Begun, J. Chem. Phys. 62 (1975) 950-955.

[14] B. Gilbert, T. Materne, Appl. Spectrosc. 44 (1990) 299-305.

[15] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J.E. Olsen, T. Oestvold, Inorg. Chem. 35 (1996) 4198-4210.

[16] P. Chartrand, A.D. Pelton, CALPHAD 23 (1999) 219-230.

[17] B.O. Mysen, P. Richet, Silicate Glasses & Melts : Properties and Structure, Elsevier, 2005.

[18] E. Jak, P.C. Hayes, A.D. Pelton, S.A. Decterov, Thermodynamic modeling of the Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-PbO-SiO_2-ZnO system with addition of K and Na with metallurgical applications. in: M. Sánchez, R. Parra, G. Riveros, C. Díaz, (Eds.), VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – MOLTEN 2009, Gecamin Ltd., Santiago, Chile, 2009, pp. 473-490.

[19] Q. Zhou, B.J. Kennedy, J. Solid State Chem. 177 (2004) 654-659.

[20] E.W. Dewing, Metall. Trans., B 9B (1978) 687-690.

[21] A. Petric, C. Chatillon, Schriften des Forschungszentrums Juelich, Reihe Energietechnik/Energy Technology 15 (2000) 415-418.

[22] Y. Le Cars, J. Thery, R. Collongues, C.R. Acad. Sci. C Chim. 274 (1972) 4-7.

[23] J. Liebertz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 49 (1972) 288-290.

[24] N. Weber, A.F. Venero, Revision of the Phase Diagram $NaAlO_2$-Al_2O_3. in: T.A.C. Society, (Ed.), 72nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Philadelphia, PA, USA, 1970.

[25] L. de Pablo-Galan, W.R. Foster, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 491-498.

[26] J.F. Schairer, N.L. Bowen, Am. J. Sci. 254 (1956) 129-195.

[27] L.S. Tyabotina, L.K. Yakovlev, Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskikh Nauk (1979) 133-137.

[28] J.W. Greig, T.F.W. Barth, Am. J. Sci. 35A (1938) 93-112.

[29] T.F.W. Barth, J. Chem. Phys. 3 (1935) 323-325.

[30] J.G. Thompson, R.L. Withers, A. Melnitchenko, S.R. Palethorpe, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. B54 (1998) 531-546.

[31] Y.-F.Y. Yao, J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2453-2475.

[32] J.H. Kennedy, The β-aluminas. in: S. Geller, (Ed.), Solid Electrolytes, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1977, pp. 105-141.

[33] J.T. Kummer, Prog. Solid State Chem. 7 (1972) 141-175.

[34] R.C. De Vries, W.L. Roth, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 364-369.

[35] G.J. May, J. Power Sources 3 (1978) 1-22.

[36] R.O. Ansell, J. Mater. Sci. 21 (1986) 365-379.

[37] X. Lu, G. Xia, J.P. Lemmon, Z. Yang, J. Power Sources 195 (2010) 2431-2442.

[38] R.M. Dell, P.T. Moseley, J. Power Sources 6 (1981) 143-160.

[39] R.M. Dell, P.T. Moseley, J. Power Sources 7 (1981) 45-63.

[40] G. Yamaguchi, K. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 41 (1968) 93-99.

[41] J. Thery, D. Briancon, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1 (1964) 221-227.

[42] M.S. Whittingham, R.W. Helliwell, R.A. Huggins, U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD, 1969, pp. 86 pp.

[43] F. Vandecruys, E. Brauns, J. Vangrunderbeek, R.V. Kumar, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1153-1166.

[44] J.D. Hodge, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 183-185.

[45] G.K. Duncan, A.R. West, Solid State Ionics 9-10 (1983) 259-264.

[46] G.K. Duncan, A.R. West, Solid State Ionics 28-30 (1988) 338-343.

[47] A.K. Ray, E.C. Subbarao, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 583-590.

[48] K.T. Jacob, K. Swaminathan, O.M. Sreedharan, Electrochim. Acta 36 (1991) 791-798.

[49] F. Tietz, J. Koepke, W. Urland, J. Cryst. Growth 118 (1992) 314-318.

[50] C.A. Beevers, M.A.S. Ross, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 97 (1937) 59-66.

[51] W.L. Bragg, C. Gottfried, J. West, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 77 (1931) 255-274.

[52] J. Felsche, Naturwissenschaften 54 (1967) 612-613.

[53] C.R. Peters, M. Bettman, J.W. Moore, M.D. Glick, Acta Crystallogr., Sect. B 27 (1971) 1826-1834.

[54] W.L. Roth, F. Reidinger, S. LaPlaca, Superionic Conduct. (1976) 223-241.

[55] J.C. Wang, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5786-5795.

[56] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, Z. Metallkd. 79 (1988) 81-87.

[57] M. Bettman, C.R. Peters, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1774-1780.

[58] M. Alden, Solid State Ionics 20 (1986) 17-23.

[59] T.F.W. Barth, E. Posnjak, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 81 (1932) 135-141.

[60] T.F.W. Barth, E. Posnjak, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 81 (1932) 370-375,376-385.

[61] J.G. Thompson, A. Melnitchenko, S.R. Palethorpe, R.L. Withers, J. Solid State Chem. 131 (1997) 24-37.

[62] R.L. Withers, J.G. Thompson, A. Melnitchenko, S.R. Palethorpe, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. B54 (1998) 547-557.

[63] M. Rys, Investigation of thermodynamic properties of alkali metals in oxide systems relevant to coal slags, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen University, Aachen, 2008, pp. 132.

[64] M.J. Buerger, Am. Mineral. 39 (1954) 600-614.

[65] M.J. Buerger, G.E. Klein, G. Donnay, Am. Mineral. 39 (1954) 805-818.

[66] W.A. Dollase, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem. 132 (1970) 27-44.

[67] W.A. Dollase, D.R. Peacor, Contrib. Mineral. Petrol. 30 (1971) 129-134.

[68] G. Donnay, J.F. Schairer, J.D.H. Donnay, Mineral. Mag. 32 (1959) 93-109.

[69] M. Gregorkiewitz, Bulletin de Mineralogie 107 (1984) 499-507.

[70] T. Hahn, M.J. Buerger, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 106 (1955) 308-338.

[71] C.M.B. Henderson, J. Roux, Contrib. Mineral. Petrol. 61 (1977) 279-298.

[72] G. Rossi, R. Oberti, D.C. Smith, Eur. J. Mineral. 1 (1989) 59-70.

[73] J.V. Smith, O.F. Tuttle, Am. J. Sci. 255 (1957) 282-305.

[74] J.F. Stebbins, J.B. Murdoch, I.S.E. Carmichael, A. Pines, Phys. Chem. Miner. 13 (1986) 371-381.

[75] J.G. Thompson, R.L. Withers, A.K. Whittaker, R.M. Traill, J.D. Fitz Gerald, J. Solid State Chem. 104 (1993) 59-73.

[76] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Rock-Forming Minerals Volume 4B: Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, 2nd ed., Geological Society of London, London, 2004.

[77] W.L. Brown, Feldspars and Feldspathoids: Structures, Properties and Occurrences, NATO Advanced Science Institutes Rennes, France, 1983.

[78] W.A. Dollase, W.M. Thomas, Contrib. Mineral. Petrol. 66 (1978) 311-318.

[79] B. Hippler, H. Boehm, Z. Kristallogr. 187 (1989) 39-53.

[80] M.J. Buerger, G.E. Klein, G. Donnay, Am. Mineral. 39 (1956) 805-818.

[81] N. Foreman, D.R. Peacor, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem. 132 (1970) 45-70.

[82] G.L. Hovis, D.R. Spearing, J.F. Stebbins, J. Roux, A. Clare, Am. Mineral. 77 (1992) 19-29.

[83] K.T. Tait, E. Sokolova, F.C. Hawthorne, A.P. Khomyakov, Can. Mineral. 41 (2003) 61-70.

[84] W. Borchert, J. Keidel, Heidelberg.Beitr.Mineral. u. Petrog. 1 (1947) 17-30.

[85] R. Klingenberg, J. Felsche, J. Solid State Chem. 61 (1986) 40-46.

[86] C.E. Tilley, Mineral. Petrog. Mitt. 43 (1933) 406-421.

[87] J. Spivak, Journal of Geology 52 (1944) 24-52.

[88] M.G. Barker, P.G. Gadd, M.J. Begley, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1981) 379-381.

[89] M.G. Barker, P.G. Gadd, M.J. Begley, J. Chem. Soc. Dalton (1984) 1139-1146.

[90] G. Rog, A. Kozlowska-Rog, K. Zakula, Pol. J. Chem. 65 (1991) 631-635.

[91] G. Rog, A. Kozlowska-Rog, K. Zakula, J. Chem. Thermodyn. 24 (1992) 41-44.

[92] E. Zintl, W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236 (1938) 372-410.

[93] J. Thery, A.M. Lejus, D. Briancon, R. Collongues, Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 973-975.

[94] O.I. Arakelyan, Khim. i Prakt. Primenenie Silikatov, Inst. Khim. Silikatov, Akad. Nauk S.S.S.R. (1960) 63-71.

[95] M.S. Beletskii, Y.G. Saksonov, Zh. Neorg. Khim. 4 (1959) 972-974.

[96] P. Hagenmuller, L. Debray, Compt. rend. 250 (1960) 3847-3848.

[97] A.P. de Kroon, G.W. Schafer, F. Aldinger, J. Alloys Compd. 314 (2001) 147-153.

[98] A.U. Christensen, K.C. Conway, K.K. Kelley, Bureau of Mines Report of Investigations No. 5565 (1960) 7 pp.

[99] M. Rolin, P.H. Thanh, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 1030-1035.

[100] M. Rolin, P.H. Thanh, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 2 (1965) 175-185.

[101] E.G. King, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3189-3190.

[102] M.W.J. Chase, NIST-JANAF thermochemical tables, 4th ed., American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, New York, 1998.

[103] J.P. Coughlin, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 2397-2399.

[104] B.S. Hemingway, R.A. Robie, Journal of Research of the U.S. Geological Survey 5 (1977) 413-429.

[105] B.S. Hemingway, H.T. Haselton, Jr., A Reevaluation of the calorimetric data for the enthalpy of formation of some K- and Na-bearing Silicate Minerals, United State Geological Survey, 1994, pp. 33.

[106] V.N. Zygan, Y.A. Kesler, I.V. Gordeev, Y.D. Tret'yakov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy 14 (1978) 1087-1089.

[107] J.A. Shearer, O.J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 1073-1078.

[108] A. Navrotsky, R. Hon, D.F. Weill, D.J. Henry, Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980) 1409-1423.

[109] I. Petrovic, A. Navrotsky, Microporous Materials 9 (1997) 1-12.

[110] A. Navrotsky, R.L. Hervig, B.N. Roy, M. Huffman, High Temperature Science 19 (1985) 133-150.

[111] C.-I. Fialips, A. Navrotsky, S. Petit, Am. Mineral. 86 (2001) 304-311.

[112] R.A. Robie, B.S. Hemingway, U.S. Geological Survey Bulletin 2131 (1995) 456pp.

[113] W.-A. Kahl, W.V. Maresch, Am. Mineral. 86 (2001) 1345-1357.

[114] C. Matignon, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 177 (1923) 1290-1293.

[115] L.T. Brownmiller, R.H. Bogue, Bureau of Standards Journal of Research 8 (1932) 289-307.

[116] K. Kammermeyer, A.B. Peck, J. Am. Ceram. Soc. 16 (1933) 363-366.

[117] I.N. Skriptoon, M.N. Bil'chenko, O.G. Zarubitskii, Rasplavy (2001) 68-74.

[118] P.J. Anthony, A.C. Anderson, Physical Review B: Solid State 16 (1977) 3827-3828.

[119] J.L. Bjorkstam, P. Ferloni, M. Villa, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2932-2936.

[120] D.B. McWhan, C.M. Varma, F.L.S. Hsu, J.P. Remeika, Physical Review B: Solid State 15 (1977) 553-560.

[121] S. Edvardsson, L. Ojamae, J.O. Thomas, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 1319-1332.

[122] F.H. Garzon, P.K. Davies, Solid State Ionics 28-30 (1988) 377-380.

[123] M.A. Ryan, R.M. Williams, C.E. Allevato, C.B. Vining, C.K. Lowe-Ma, S.B. Robie, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 1255-1260.

[124] R.J. Brisley, D.J. Fray, Metall. Trans. B 14B (1983) 435-440.

[125] N.S. Choudhury, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1663-1667.

[126] N.S. Choudhury, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 425-429.

[127] A. Dubreuil, M. Malenfant, A.D. Pelton, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2006-2008.

[128] F.A. Elrefaie, W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1443-1447.

[129] F.A. Elrefaie, W.W. Smeltzer, Solid State Ionics 12 (1984) 517-524.

[130] D.J. Fray, Metall. Trans. B 8B (1977) 153-156.

[131] M. Itoh, K. Kimura, Z. Kozuka, Trans. Jpn. Inst. Met. 26 (1985) 353-361.

[132] C. Ji, Y. Jiang, Chin. J. Met. Sci. Technol. 4 (1988) 40-43.

[133] G.M. Kale, Metall. Trans. B 23B (1992) 833-839.

[134] R.V. Kumar, D.A.R. Kay, Metall. Trans. B 16B (1985) 295-301.

[135] G. Rog, S. Kozinski, A. Kozlowska-Rog, Electrochim. Acta 28 (1983) 43-45.

[136] R. Subasri, H. Nafe, Electrochem. Commun. 5 (2003) 426-430.

[137] L. Zhang, D.J. Fray, J.C. Dekeyser, F. De Schutter, Metallurgical and Materials Transactions B Process Metallurgy and Materials Processing Science 27B (1996) 794-800.

[138] H. Naefe, F. Meyer, F. Aldinger, Electrochim. Acta 45 (2000) 1631-1638.

[139] H. Naefe, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 943-948.

[140] M. Barsoum, J. Mater. Sci. 25 (1990) 4393-4400.

[141] K.T. Jacob, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 469-472.

[142] A. Petric, C. Chatillon, Proc. - Electrochem. Soc. 97-39 (1997) 718-725.

[143] G. Eriksson, P. Wu, A.D. Pelton, CALPHAD 17 (1993) 189-205.

[144] M. Itoh, E. Sugimoto, Z. Kozuka, Trans. Jpn. Inst. Met. 25 (1984) 504-510.

[145] R.G. Berman, T.H. Brown, H.J. Greenwood, An Internally Consistent Thermodynamic Database for Minerals in the System Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2, Atomic Energy of Canada Limited, 1985, pp. 68.

[146] R.G. Berman, J. Petrol. 29 (1988) 445-522.

[147] M. Gottschalk, Eur. J. Mineral. 9 (1997) 175-223.

[148] T.J.B. Holland, R. Powell, Journal of Metamorphic Geology 3 (1985) 343-370.

[149] T.J.B. Holland, R. Powell, Journal of Metamorphic Geology 8 (1990) 89-124.

[150] J.V. Smith, W.L. Brown, Feldspar Minerals. Volume1: Crystal Structures, Physical, Chemical, and Microtextural Properties, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, N.Y., 1988.

[151] G.W. Morey, Year Book - Carnegie Inst. Washington 52 (1953) 39-96.

[152] L.H. Cohen, W. Klement, Jr., Mineral. Mag. 40 (1976) 487-492.

[153] K.K. Kelley, S.S. Todd, R.L. Orr, E.G. King, K.R. Bonnickson, Bureau of Mines Report of Investigations No. 4955 (1953) 21 pp.

[154] C.M.B. Henderson, A.B. Thompson, Am. Mineral. 65 (1980) 969-979.

[155] D. de Ligny, P. Richet, E.F. Westrum, Jr., J. Roux, Phys. Chem. Miner. 29 (2002) 267-272.

[156] K.K. Kelley, Bureau of Mines Report of Investigations (1962) 32 pp.

[157] R. Barany, Bureau of Mines Report of Investigations No. 6784 (1966) 8 pp.

[158] R.A. Robie, D.R. Waldbaum, U.S. Geological Survey Bulletin No. 1259 (1968) 256 pp.

[159] F.C. Kracek, K.J. Neuvonen, G. Burley, J. Washington Acad. Sci. 41 (1951) 373-383.

[160] R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 1452, U.S. Department of the Interior, 1979, pp. 456.

[161] I. Petrovic, P.J. Heaney, A. Navrotsky, Phys. Chem. Miner. 23 (1996) 119-126.

[162] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany, 1989.

[163] M.S. Ghiorso, R.O. Sack, Contrib. Mineral. Petrol. 119 (1995) 197-212.

[164] N.L. Bowen, J.W. Greig, Am. J. Sci. 10 (1925) 204-212.

[165] P. Richet, R.A. Robie, J. Rogez, B.S. Hemingway, P. Courtial, C. Tequi, Phys. Chem. Miner. 17 (1990) 385-394.

[166] R. Klingenberg, J. Felsche, G. Miehe, J. Appl. Crystallogr. 14 (1981) 66-68.

[167] P. Richet, Y. Bottinga, Geochim. Cosmochim. Acta 48 (1984) 453-470.

[168] J.F. Stebbins, I.S.E. Carmichael, D.E. Weill, Am. Mineral. 68 (1983) 717-730.

[169] P. Richet, Y. Bottinga, Reviews of Geophysics 24 (1986) 1-25.

[170] H. Kroll, H.U. Bambauer, U. Schirmer, Am. Mineral. 65 (1980) 1192-1211.

[171] J.V. Smith, Rev. Mineral. 2 (1983) 223-239.

[172] J.K. Winter, F.P. Okamura, S. Ghose, Am. Mineral. 64 (1979) 409-423.

[173] J.L. Holm, O.J. Kleppa, Am. Mineral. 53 (1968) 123-133.

[174] J.R. Goldsmith, D.M. Jenkins, Am. Mineral. 70 (1985) 911-923.

[175] E. Salje, Phys. Chem. Miner. 12 (1985) 93-98.

[176] E. Salje, B. Kuscholke, B. Wruck, H. Kroll, Phys. Chem. Miner. 12 (1985) 99-107.

[177] F.C. Kracek, K.J. Neuvonen, Am. J. Sci., Bowen Vol. Pt. 1 (1952) 293-318.

[178] G.L. Hovis, Am. Mineral. 67 (1982) 950-955.

[179] G.L. Hovis, J. Petrol. 29 (1988) 731-763.

[180] D.R. Waldbaum, Contrib. Mineral. Petrol. 17 (1968) 71-77.

[181] W.P. White, Am. J. Sci. 47 (1919) 1-43.

[182] A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike, P. Maniar, Contrib. Mineral. Petrol. 101 (1989) 122-130.

[183] G.L. Hovis, D.R. Waldbaum, Am. Mineral. 62 (1977) 680-686.

[184] B.S. Hemingway, K.M. Krupka, R.A. Robie, Am. Mineral. 66 (1981) 1202-1215.

[185] R.E. Openshaw, B.S. Hemingway, R.A. Robie, D.R. Waldbaum, K.M. Krupka, Journal of Research of the U.S. Geological Survey 4 (1976) 195-204.

[186] H.T. Haselton, Jr., G.L. Hovis, B.S. Hemingway, R.A. Robie, Am. Mineral. 68 (1983) 398-413.

[187] G.K. Blinova, I.A. Kiseleva, Geokhimiya (1982) 713-719.

[188] R.C. Newton, T.V. Charlu, O.J. Kleppa, Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980) 933-941.

[189] A.B. Thompson, Contrib. Mineral. Petrol. 48 (1974) 123-136.

[190] D.R. Waldbaum, R.A. Robie, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 134 (1971) 381-420.

[191] M.A. Carpenter, J.D.C. McConnell, A. Navrotsky, Geochim. Cosmochim. Acta 49 (1985) 947-966.

[192] L.M. Anovitz, J.G. Blencoe, Am. Mineral. 84 (1999) 1830-1842.

[193] R.A. Lange, Am. Mineral. 88 (2003) 109-120.

[194] A.L. Boettcher, C.W. Burnham, K.E. Windom, S.R. Bohlen, Journal of Geology 90 (1982) 127-138.

[195] P. Richet, Y. Bottinga, Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980) 1535-1541.

[196] J.F. Stebbins, D.F. Weill, I.S.E. Carmichael, L.K. Moret, Contrib. Mineral. Petrol. 80 (1982) 276-284.

[197] D.F. Weill, R. Hon, A. Navrotsky, The igneous system calcium magnesium silicate ($CaMgSi_2O_6$)-calcium aluminum silicate ($CaAl_2Si_2O_8$)-sodium aluminum silicate ($NaAlSi_3O_8$) variations on a classic theme by Bowen, 1980, pp. 49-92.

[198] B.N. Roy, A. Navrotsky, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 606-610.

[199] A. Navrotsky, G. Peraudeau, P. McMillan, J.P. Coutures, Geochim. Cosmochim. Acta 46 (1982) 2039-2047.

[200] H. Itoh, T. Yokokawa, Trans. Jpn. Inst. Met. 25 (1984) 879-884.

[201] J.F. Schairer, N.L. Bowen, Am. J. Sci. 253 (1955) 681-746.

[202] F.Y. Galakhov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya (1959) 770-773.

[203] G.A. Bukhalova, V.T. Mal'tsev, Zh. Neorg. Khim. 10 (1965) 189-193.

[204] S. Cantor, W.T. Ward, J. Phys. Chem. 67 (1963) 2766-2769.

[205] E.P. Dergunov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 60 (1948) 1185-1188.

[206] E.W. Dewing, Met. Trans. 3 (1972) 495-501.

[207] P.P. Fedotieff, W. Iljinsky, Z. Anorg. Chem. 80 (1913) 113-154.

[208] A. Fenerty, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 993-997.

[209] P.A. Foster, Jr., J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 598-600.

[210] H. Ginsberg, K. Wefers, Zeitschrift fuer Erzbergbau und Metallhuettenwesen 20 (1967) 156-161.

[211] K. Grjotheim, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Skrifter 2 (1957) 1-90.

[212] G. Mesrobian, M. Rolin, H. Pham, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 9 (1972) 139-146.

[213] N.W.F. Phillips, R.H. Singleton, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 690-692.

[214] N.A. Pushin, A.V. Baskov, Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva 45 (1913) 82-101.

[215] M. Rolin, Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) 671-677.

[216] M. Rolin, M. Rey, Bull. Soc. Chim. Fr. (1966) 2785-2790.

[217] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Stoen, A. Sterten, T. Store, Metall. Mater. Trans. B 27B (1996) 739-744.

[218] J. Vrbenska, M. Malinovsky, Chemicke Zvesti 34 (1980) 47-55.

[219] L. Wasilewski, S. Mantel, Przem. Chem. 14 (1930) 25-31.

[220] G.A. Roush, M. Miyake, Trans. Am. Electrochem. Soc. 48 (1925).

[221] P. Drossbach, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 42 (1936) 65-70.

[222] G. Fuseya, C. Sugihara, N. Nagao, I. Teraoka, Denki Kagaku 18 (1950) 65-67.

[223] M. Rolin, Ann. Phys., 12ème Sér. 6 (1951) 970-1053.

[224] A. Vajna, Alluminio 22 (1953) 635-643.

[225] N.W.F. Phillips, R.H. Singleton, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 648-649.

[226] J.L. Henry, W.M. Lafky, J. Ind. Eng. Chem. 48 (1956) 126-128.

[227] P.A. Foster, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 66-68.

[228] M. Rolin, Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) 1201-1203.

[229] J. Brynestad, K. Grjotheim, F. Gronvold, J.L. Holm, S. Urnes, Discuss. Faraday Soc. (1961) 90-96.

[230] D.A. Chin, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 736-739.

[231] J.J. Duruz, R. Monnier, Chimia 21 (1967) 572-575.

[232] M.M. Vetyukov, V.B. Nguyen, Tsvetnye Metally 44 (1971) 31-32.

[233] O. Skar, Liquiduskurver i Kryolittsmelter ved Tilsats av Oksyder, NTH University of Trondheim, Trondheim, Norway, 1981.

[234] Y. Ohta, K. Morinaga, T. Yanagase, Keikinzoku 34 (1984) 86-90.

[235] Å. Sterten, O. Skar, Aluminium 64 (1988) 1051-1054.

[236] J.E. Olsen, Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminiumfluoride melts with additions of calcium fluoride, magnesiumfluoride and alumina : vapour pressure, solubility and Raman spectroscopic studies, Institutt for Uorganisk Kjemi, NTH University of Trondheim, Trondheim, Norway, 1996, pp. 65.

[237] E. Robert, J.E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Oestvold, B. Gilbert, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9447-9457.

[238] E. Skybakmoen, A. Solheim, A. Sterten, Metall. Mater. Trans. B 28B (1997) 81-86.

[239] V.I. Moskvitin, Tsvetn. Met. (Moscow) (1998) 54-55.

[240] J.L. Holm, Undersøker av struktur og faseforhold for en del systemer med tilknytning til aluminiumelektrolysen, Institutt for Uorganisk Kjemi, Norges Tekniske Høgskole, University of Trondheim, Trondheim, Norway, 1963, pp. 105.

[241] P.A. Foster, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 145-148.

[242] P.A. Foster, Jr., J. Chem. Eng. Data 9 (1964) 200-203.

[243] V.N. Pavlikov, V.A. Artemov, Zh. Neorg. Khim. 22 (1977) 1943-1947.

[244] Å. Sterten, I. Maeland, Acta Chem. Scand., Ser. A A39 (1985) 241-257.

[245] Å. Sterten, K. Hamberg, Light Metals 1 (1976) 203-221.

[246] Å. Sterten, K. Hamberg, I. Maeland, Acta Chem. Scand., Ser. A A36 (1982) 329-344.

[247] K. Yoshida, E.W. Dewing, Met. Trans. 3 (1972) 683-686.

[248] V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.-P. Coutures, D. Massiot, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1862-1868.

[249] V. Danek, O.T. Gustavsen, T. Ostvold, Can. Metall. Q. 39 (2000) 153-162.

[250] Å. Sterten, Electrochim. Acta 25 (1980) 1673-1677.

[251] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Híveš, H. Kvande, Å. Sterten, Aluminum Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 2001.

[252] T.M. Besmann, K.E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2887-2894.

[253] E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Mueller, CALPHAD 30 (2006) 397-404.

[254] E. Yazhenskikh, Development of a new database for thermodynamic modelling of the system Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2, 2005, pp. 125.

[255] T. Holland, R. Powell, J. Petrol. 42 (2001) 673-683.

[256] A. Solheim, A. Sterten, Light Met. (Warrendale, Pa.) (1999) 445-452.

[257] Y. Zhang, S. Gupta, Y. Sahai, R.A. Rapp, Metall. Mater. Trans. B 33B (2002) 315-319.

[258] R.A. Rapp, Y. Zhang, Monatsh. Chem. 136 (2005) 1853-1860.

[259] D. Dolejs, D.R. Baker, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 5537-5556.

[260] P. Chartrand, A.D. Pelton, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 1397-1407.

[261] G. Eriksson, A.D. Pelton, Metall. Trans. B 24B (1993) 807-816.

[262] P. Wu, G. Eriksson, A.D. Pelton, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2059-2064.

[263] E. Renaud, C. Robelin, M. Heyrman, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 666-682.

[264] R. Bouaziz, G. Papin, A.P. Rollet, C.R. Acad. Sci. C Chim. 262 (1966) 1051-1054.

CHAPITRE 7 MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME QUATERNAIRE RÉCIPROQUE Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4

Afin de permettre le calcul des équilibres chimiques impliqués dans la corrosion du garnissage réfractaire des cuves d'électrolyse, la modélisation thermodynamique obtenue pour les systèmes Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4, Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4, Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O doit être étendue au système AlF_3-NaF-SiF_4 et finalement au système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4.

7.1 Modélisation

Lors de la modélisation des systèmes ternaires réciproques ainsi que du système ternaire d'oxydes, les informations disponibles concernant la structure du liquide ont été prises en compte.

Pour le système quaternaire réciproque, quelques données relatives à la structure de la solution liquide, et en particulier de la position du fluor dans la solution liquide pour la région riche en SiO_2 du système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-F, ont été obtenues par spectroscopie Raman par Mysen & Virgo (Mysen & Virgo, 1985b). Ces auteurs concluent que, pour la région de composition étudiée, le fluor dissous ne s'associe pas avec Si^{4+} de coordination IV ou VI, Al^{3+} de coordination IV, mais est simplement compensé par Na^+ ou Al^{3+}, ou encore forme des complexes similaires à ceux observés dans NaF-AlF_3 (Chapitre 6).

Par ailleurs, Siljan (Siljan, 1990) rapporte les conclusions de Myhre (Myhre, 1985) qui suggèrent, à partir de l'analyse de mesures cryoscopiques dans les sections isoplèthes NaF-Na_2SiO_3, NaF-$NaAlSiO_4$ et NaF-$NaAlSi_3O_8$, la formation de complexes silico-oxyfluorés. Par analogie Siljan (Siljan, 1990) propose la formation de complexes alumino-silico-oxyfluorés de type $Si_xAl_yO_zF_i^{-(i+2z-4x-3y)}$ en supposant que la région étudiée étant diluée en SiO_2, le silicium n'est présent que sous la forme SiO_4^{4-} et réagit avec les complexes alumino-oxyfluorés présents dans cette région. D'après Siljan, la réaction entre la silice et la phase liquide conduit à la formation de $Al_2SiO_4F_6^{4-}$ qui peut se dissocier pour donner F^- et $Al_2SiO_4F_4^{2-}$, et cette capacité à former des complexes conditionne la solubilité de la silice dans la phase liquide riche en

fluorures. De plus, la formation de ces complexes nécessitant la présence d'alumine cela expliquerait la plus grande solubilité de la silice dans les régions où le ratio Al_2O_3/SiO_2 est supérieur à 1 (Siljan, 1990).

Ces données structurelles sont difficiles à utiliser dans le cadre de ce doctorat car elles concernent des régions de composition bien différentes et semblent ne pas être en accord. Il est important de noter que les complexes proposés par Siljan sont obtenus indirectement à partir de l'analyse d'expériences de cryoscopie et par analogie avec les complexes observés dans le système AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O.

Dans le cadre de cette thèse, aucune nouvelle espèce ionique complexée n'a été introduite car il a été estimé que les données sur la structure du liquide étant très limitées et différentes en fonction de la région de composition, elles ne permettaient pas de définir de manière précise une nouvelle espèce ionique complexée pouvant être utilisée pour la modélisation. De plus la présence du cation $NaAl^{4+}$ dans le modèle thermodynamique implique la présence d'un quadruplet réciproque $[Si(NaAl)FO]_{quad}$ dont la composition à l'intérieur du système $NaAlF_4$-SiF_4-$NaAlO_2$-SiO_2 en fait par défaut une entité structurelle dans le système quaternaire réciproque. La composition d'ordre à courte distance est limitée à ce système ternaire réciproque, mais ce quadruplet réciproque peut-être en quelque sorte assimilé à une espèce complexée présente dans le système quaternaire réciproque.

Mis à part les paramètres du modèle liés au quadruplet réciproque $[Si(NaAl)FO]_{quad}$, peu de paramètres sont disponibles pour modéliser les propriétés de la solution liquide oxyfluorée dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4. Aucun des paramètres optimisés précédemment dans les systèmes ternaires réciproques et dans le système ternaire d'oxydes, ne peut être modifié sans avoir un impact sur ces systèmes. Par ailleurs, il n'existe pas dans le MQMQA de paramètres spécifiques aux systèmes d'ordre supérieur au système ternaire réciproque, ou la possibilité de définir l'extrapolation des propriétés d'un quadruplet d'un système ternaire réciproque en fonction d'un autre quadruplet du système quaternaire réciproque. Les seuls paramètres disponibles pour modéliser les propriétés de la solution liquide dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 sont des paramètres liés aux quadruplets du système ternaire AlF_3-NaF-SiF_4 et du système ternaire réciproque $NaAlF_4$-SiF_4-$NaAlO_2$-SiO_2.

Les nombres de coordination des espèces constituant le quadruplet [Si(NaAl) FO]$_{quad}$ ont été définis afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles lors de l'optimisation du système quaternaire réciproque : $Z^{Si}_{Si(NaAl)/FO} = 6.0$, $Z^{(NaAl)}_{Si(NaAl)/FO} = 5.4286$, $Z^{F}_{Si(NaAl)/FO} = 7.1250$ and $Z^{O}_{Si(NaAl)/FO} = 1.5833$. Ces nombres de coordination correspondent à une composition du quadruplet réciproque proche de $NaAlSiO_4$ dans le système $NaAlF_4$-SiF_4-$NaAlO_2$-SiO_2. L'énergie de formation de ce quadruplet obtenue après optimisation du système est :

$$\Delta g_{Si(NaAl)/FO} = -7322.0\ J \cdot mol^{-1} \tag{7.1}$$

Par ailleurs, deux paramètres permettant de définir l'influence de F sur le quadruplet [Si(NaAl)O_2]$_{quad}$ ont été introduits pour reproduire les données expérimentales dans le système quaternaire réciproque, et s'ajoutent à l'énergie de formation du quadruplet [Si(NaAl)O_2]$_{quad}$ définie au Chapitre 6 Équation (6.9) :

$$\Delta g_{Si(NaAl)/O_2} = \Delta g_{Si(NaAl)/O_2}(equation\ 6.9) + \left(2.0920 \cdot T\right) Y_F + 41840.0 Y_F \chi_{Si(NaAl)/O_2} \tag{7.2}$$

Des paramètres concernant l'influence de Si sur les quadruplets [$NaAl_{(V)}F_2$]$_{quad}$ et [$NaAl_{(IV)}F_2$]$_{quad}$ ont aussi été introduits afin de reproduire les données expérimentales dans le système quaternaire réciproque, et non pour le système ternaire de fluorures, où aucune donnée n'est disponible, bien que ces paramètres soient définis comme des paramètres ternaires. Les paramètres optimisés pour [$NaAl_{(V)}F_2$]$_{quad}$ sont les suivants :

$$g^{001}_{NaAl_{(V)(Si)}/F_2} = -7531.2\ J \cdot mol^{-1} \tag{7.3}$$

$$g^{101}_{NaAl_{(V)(Si)}/F_2} = 20920.0\ J \cdot mol^{-1} \tag{7.4}$$

$$g^{501}_{NaAl_{(V)(Si)}/F_2} = -7112.8\ J \cdot mol^{-1} \tag{7.5}$$

Un paramètre similaire a été utilisé pour [$NaAl_{(IV)}F_2$]$_{quad}$:

$$g^{301}_{NaAl_{(IV)(Si)}/F_2} = 20920.0\ J \cdot mol^{-1} \tag{7.6}$$

De plus, l'interpolation des paramètres précédemment présentés pour les systèmes binaires NaF-SiF_4 (Article 1) et NaF-AlF_3 (Article 3), le système AlF_3-SiF_4 (Article 2) ayant été laissé idéal, a aussi être modifiée. La méthode d'interpolation des paramètres binaires a été définie de la manière suivante : dans les sous-systèmes (définis par les espèces ioniques

présentes dans la solution liquide) impliquant Na^+, Si^{4+} et Al_{IV}^{3+}, Al_V^{3+} ou $NaAl^{4+}$, l'espèce Na^+ a été définie comme le constituant asymétrique (Pelton & Chartrand, 2001). Dans le système impliquant Si^{4+}, Al_{IV}^{3+} et $NaAl^{4+}$, l'interpolation par défaut (Pelton & Chartrand, 2001) définissant Al_{IV}^{3+} comme l'espèce asymétrique a été modifiée afin que l'interpolation des paramètres soit symétrique.

7.2 Système ternaire AlF_3-NaF-SiF_4

Les données expérimentales dans le système ternaire AlF_3-NaF-SiF_4 sont extrêmement rares, certainement à cause des difficultés expérimentales liées au fait que SiF_4 est stable uniquement sous forme gazeuse à toutes températures sous une pression de 1 atm. La seule étude (Jansen & Trinschek, 1993) concerne les équilibres de phases à l'état solide dans le pseudo-système binaire entre la cryolithe et la malladrite : Na_3AlF_6-Na_2SiF_6. Basé sur des mesures de conductivité, de paramètres de mailles (obtenus par rayons X) ainsi que des mesures d'analyse thermique différentielle, Jansen & Trinschek rapportent une solution solide complète (en dessous de 600°C) jusqu'à 73 % mol en Na_2SiF_6 pour les deux formes allotropiques de la cryolithe : monoclinique (à basse température) et cubique (stable au-dessus de ≈560°C). D'après ces auteurs (Jansen & Trinschek, 1993), la température de transition entre les deux formes allotropiques chute avec la teneur en Na_2SiF_6, et atteint 239°C à 50 % mol en Na_2SiF_6. Entre 73 et 90 % mol, Jansen & Trinschek observent une nouvelle phase avec une structure tétragonale ne correspondant pas à Na_3AlF_6 ou Na_2SiF_6. Cependant cette phase est en équilibre avec la phase cubique de Na_3AlF_6 et Na_2SiF_6 (structure hexagonale), et son apparition est dépendante de la vitesse de refroidissement lors de la préparation des échantillons. D'après ces auteurs (Jansen & Trinschek, 1993), cette nouvelle phase est donc métastable, et l'équilibre thermodynamique correspond à une séparation de phases entre Na_3AlF_6 (cubique) et Na_2SiF_6 (hexagonale). La solubilité de la cryolithe dans la malladrite est mentionnée comme étant inférieure à 2 % mol. D'après le diagramme de phase présenté (Jansen & Trinschek, 1993), une solubilité complète existerait entre Na_3AlF_6 et Na_2SiF_6 au-dessus de 560°C, où les deux composés présentent une structure cubique. Cependant, les auteurs rapportent aussi que dans la plupart de leurs expériences la tendance de SiF_4 à s'évaporer provoque des difficultés, notamment pour les compositions riches en Na_2SiF_6 où, au-dessus de 400°C, les pertes en SiF_4 entraînent la décomposition de l'échantillon, observée par la formation de NaF, malgré l'utilisation de

capsules fermées lors des expériences. Avec 10 % mol en Na_2SiF_6, les pertes de SiF_4 sont notables aux alentours de 600°C. Dans le cadre de cette thèse, le modèle de cryolithe proposé par Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002) et utilisé dans ces travaux lors de la modélisation du système AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O, n'a pas été modifié pour prendre en compte la solubilité de Na_2SiF_6. Il est cependant peu probable que cela affecte beaucoup la validité des résultats obtenus lors des calculs thermodynamiques pour la corrosion des réfractaires, car il faudrait une pression partielle en SiF_4 très importante pour que l'équilibre thermodynamique soit déplacé vers le système Na_3AlF_6-Na_2SiF_6.

Les paramètres du modèle et les méthodes d'interpolation utilisés dans le système ternaire de fluorures ont été définis à la section précédente.

7.3 Système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4

Dans le système quaternaire réciproque, des données expérimentales sont disponibles, et proviennent généralement d'études liées à la corrosion des réfractaires dans l'industrie de l'aluminium, mais aussi d'études géologiques. Certaines études liées à la production d'alliages d'aluminium-silicium, parmi lesquelles (Boe et al., 1971a, 1971b; Grjotheim et al., 1973; Grjotheim et al., 1971), en utilisant le même procédé d'électrolyse que pour la production d'aluminium mais avec Al_2O_3 et SiO_2 dissous dans la cryolite, rapportent quelques données expérimentales. Cependant la plupart de ces données sont principalement d'ordre technologique ou concernent le procédé d'électrolyse et ne sont pas exploitables dans le cadre de ce projet.

7.3.1 NaF-$NaAlSi_3O_8$

Kogarko (Kogarko, 1967) a étudié la présence d'une lacune de miscibilité à l'aide de la méthode de trempe pour différentes sections isoplèthes du système quaternaire réciproque, dont NaF-$NaAlSi_3O_8$, afin de situer la région d'immiscibilité dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4. Kogarko rapporte quelques données à 1250°C et observe la présence d'une lacune de miscibilité pour une gamme de composition restreinte dans la région riche en NaF.

Koster van Groos & Wyllie (Koster van Groos & Wyllie, 1968) ont étudié le système $NaAlSi_3O_8$-NaF-H_2O ainsi que l'influence de la pression sur les équilibres de phases, mais

rapportent aussi des données expérimentales à pression atmosphérique et en absence d'eau. Ces données ont été obtenues par la méthode de trempe, qui consiste à maintenir un échantillon à une température jusqu'à obtenir l'équilibre et ensuite le tremper afin d'analyser les phases correspondant à l'équilibre à cette température. Les échantillons sont encapsulés dans des récipients en or ou en platine afin de prévenir les pertes par évaporation. L'analyse des phases présentes dans l'échantillon après la trempe a été faite par diffraction de rayons X (XRD) et Koster van Groos & Wyllie n'ont observé la présence que de NaF et de l'albite ($NaAlSi_3O_8$) pour les phases solides. La température du liquidus ne peut pas être déterminée directement mais simplement située entre deux températures où, pour une composition donnée, la disparition complète des phases solides est constatée pour la température la plus élevée. Ces auteurs (Koster van Groos & Wyllie, 1968) ont porté une attention particulière à la présence d'une lacune de miscibilité mais n'en ont pas observé pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$. Cependant, le liquidus relativement plat dans la région riche en NaF traduit une tendance à l'immiscibilité. D'après Koster van Groos & Wyllie, l'eutectique est situé à 860°C et approximativement à 45 % mol. $NaAlSi_3O_8$.

Delitsin & Melent'ev (Delitsin & Melent'ev, 1970) ont effectué des mesures pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$ à l'aides des mêmes techniques expérimentales utilisées par Delitsina & Melent'ev (Delitsina & Melent'ev, 1969) : méthode visuelle polythermale pour déterminer les températures de liquidus et méthode de trempe pour étudier l'immiscibilité dans le liquide. Il est fort probable que pour les expériences de Delitsin & Melent'ev (Delitsin & Melent'ev, 1970) une certaine évaporation ait eu lieu de manière similaire à celle observée par Delitsyn & Melent'ev (Delitsyn et al., 1986). Delitsin & Melent'ev observent, contrairement à Koster van Groos & Wyllie, une lacune de miscibilité s'étendant sur une large gamme de composition, même à 1400°C. Delitsin & Melent'ev rapportent un eutectique situé à 880°C et 49.6 % mol. $NaAlSi_3O_8$.

Bragina & Anfilogov (Bragina & Anfilogov, 1980) ont étendu leur étude du système Na_2O-SiO_2-NaF (Bragina & Anfilogov, 1977), détaillée au Chapitre 4, en incluant Al_2O_3. Les expériences ont été réalisées par la méthode visuelle polythermale. Les auteurs mentionnent que malgré l'utilisation d'ampoules scellées pour les échantillons, il était possible que l'équilibre soit déplacé en dehors de la section étudiée suite à la formation de SiF_4 comme l'atteste la présence de silicates de sodium observée par analyse de rayons X. Bragina & Anfilogov rapportent la

présence d'une lacune de miscibilité du côté riche en NaF et significativement plus réduite que celle observée par Delitsin & Melent'ev (Delitsin & Melent'ev, 1970). Par ailleurs, Bragina & Anfilogov rapportent un eutectique situé à 902°C et 42.8 % mol. $NaAlSi_3O_8$. Dans le système ternaire réciproque Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4, une différence notable entre les données expérimentales de Bragina & Anfilogov (Bragina & Anfilogov, 1977) et celles de trois autres auteurs (dont les données sont en très bon accord) semblait démontrer que la méthode visuelle polythermale pouvait ne pas être fiable pour ce système. Une différence similaire entre les données de Koster van Groos & Wyllie et les données de Bragina & Anfilogov pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$ semble indiquer une déviation systématique des données obtenues par cette méthode expérimentale. D'après Bragina & Anfilogov, la différence est due à l'évaporation de SiF_4, qui implique que les données de Koster van Groos & Wyllie (Koster van Groos & Wyllie, 1968) sont surement situées à des compositions réelles à l'extérieur de la section isoplèthe où, d'après Bragina & Anfilogov, la température de cristallisation du dernier liquide est plus basse.

Rutlin (Rutlin, 1998) a étudié le système NaF-$NaAlSi_3O_8$ à l'aide de l'analyse thermique différentielle (DTA) et par la méthode de trempe. Dans le cas des expériences de DTA, les échantillons étaient encapsulés dans des tubes en platine et les résultats ont été obtenus lors de la chauffe et du refroidissement. Rutlin précise que dans le système quaternaire réciproque, une température invariante est mesurée pour la lacune de miscibilité uniquement si la composition des liquides formés se situe dans le pseudo-système binaire étudié. Afin d'étudier les limites de la lacune de miscibilité observée par DTA, Rutlin (Rutlin, 1998) a effectué des expériences à l'aide de la méthode de trempe. Les échantillons ont aussi été encapsulés dans des tubes en platine et équilibrés entre 1 et 120 heures de manière à obtenir une séparation de phases suffisante pour les analyser. Rutlin mentionne aussi qu'il est possible que la formation métastable d'un seul liquide soit obtenue dans la région d'immiscibilité parce que le processus de séparation nécessite une certaine énergie d'activation (dans la région binodale) afin de permettre la nucléation et la croissance du second liquide. Ce processus est contrôlé par la diffusion et dépend donc de la viscosité des phases liquides. Dans la région spinodale, la séparation des deux phases liquides peut-être spontanée car la barrière énergétique pour la formation des deux liquides est beaucoup plus faible. Contrairement aux autres données expérimentales, Rutlin (Rutlin, 1998) n'a pas simplement déterminé la présence ou non d'une lacune de miscibilité,

mais a analysé de manière quantitative la composition des deux liquides (pour des échantillons ayant une composition à l'intérieur de la lacune de miscibilité) à l'aide de mesures d'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX). Cependant cette technique présente certaines limites, et des erreurs systématiques sur la teneur en fluor et en oxygène, ont obligé Rutlin (Rutlin, 1998) à déterminer la composition des deux liquides à partir des ratios des cations sodium-aluminium et sodium-silicium, du bilan de matière et en tenant compte de l'électroneutralité. Cependant cette méthode est sujette à une incertitude relativement importante compte tenu du fait qu'il est très probable que la composition des liquides ne soit pas située dans la section isoplèthe. Rutlin mentionne aussi d'autres difficultés rencontrées, notamment le fait que pour les liquides riches en fluorure et donc moins visqueux, il est difficile d'éviter d'obtenir un verre et d'empêcher une cristallisation secondaire qui affecte la composition du liquide riche en fluorure. Rutlin rapportent peu de données dans ce système, principalement dans la région riche en NaF, à cause de difficultés rencontrées lors des expériences. L'eutectique est observé à 868 ± 5°C et à une composition estimée à 40 % mol. $NaAlSi_3O_8$. Ces résultats sont en accord avec les mesures de Koster van Groos & Wyllie; cependant contrairement à ces auteurs, Rutlin observe une lacune de miscibilité dans la région riche en NaF en accord avec les observations de Bragina & Anfilogov. Les données de Rutlin ont été privilégiées dans cette section isoplèthe.

La Figure 7-1 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$. La principale différence entre les données expérimentales et l'équilibre de phases calculé est l'eutectique. L'eutectique calculé est situé environ 60°C (793.5°C) plus bas que les températures rapportées. Cette différence vient probablement du fait que, lors des expériences, les composés formant les échantillons réagissent avant d'atteindre l'équilibre. Bien que la plupart des échantillons soient encapsulés, il est probable que du SiF_4 soit formé (voir isobares Figure 7-1), modifiant la composition de l'échantillon vers des compositions plus riche en Na_2O (probablement plus proche du système ternaire réciproque AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O) où les températures de solidus sont plus élevées (la température de solidus calculée dans le système NaF-Na_2O-$NaAlO_2$ étant de 835°C) que dans le système plus riche en SiO_2. Après avoir testé plusieurs jeux de paramètres, il n'a pas été possible de reproduire simultanément la température de l'eutectique et la lacune de miscibilité rapportée par plusieurs auteurs dans la région riche en NaF. Par ailleurs, la présence de cryolithe dans le diagramme de phase calculé est due au fait que la phase liquide qui se forme

n'a pas une composition dans la section isoplèthe mais plus riche en SiO_2. Le fait que les données expérimentales près de NaF ne semblent pas indiquer la présence d'un monotectique, validerait l'hypothèse que la phase liquide a une composition située en dehors de la section NaF-$NaAlSi_3O_8$. Par ailleurs, il est fort probable que la cryolithe ne soit pas observée lors des analyses aux rayons-X car, à basse température, NaF est à l'équilibre avec $NaAlSi_3O_8$ et il est difficile d'empêcher la cristallisation de NaF lors de la trempe. Les limites de la lacune de miscibilité reproduisent relativement bien les données de Rutlin (Rutlin, 1998). L'équilibre de phases sous la température de solidus correspond aux observations expérimentales des différents auteurs.

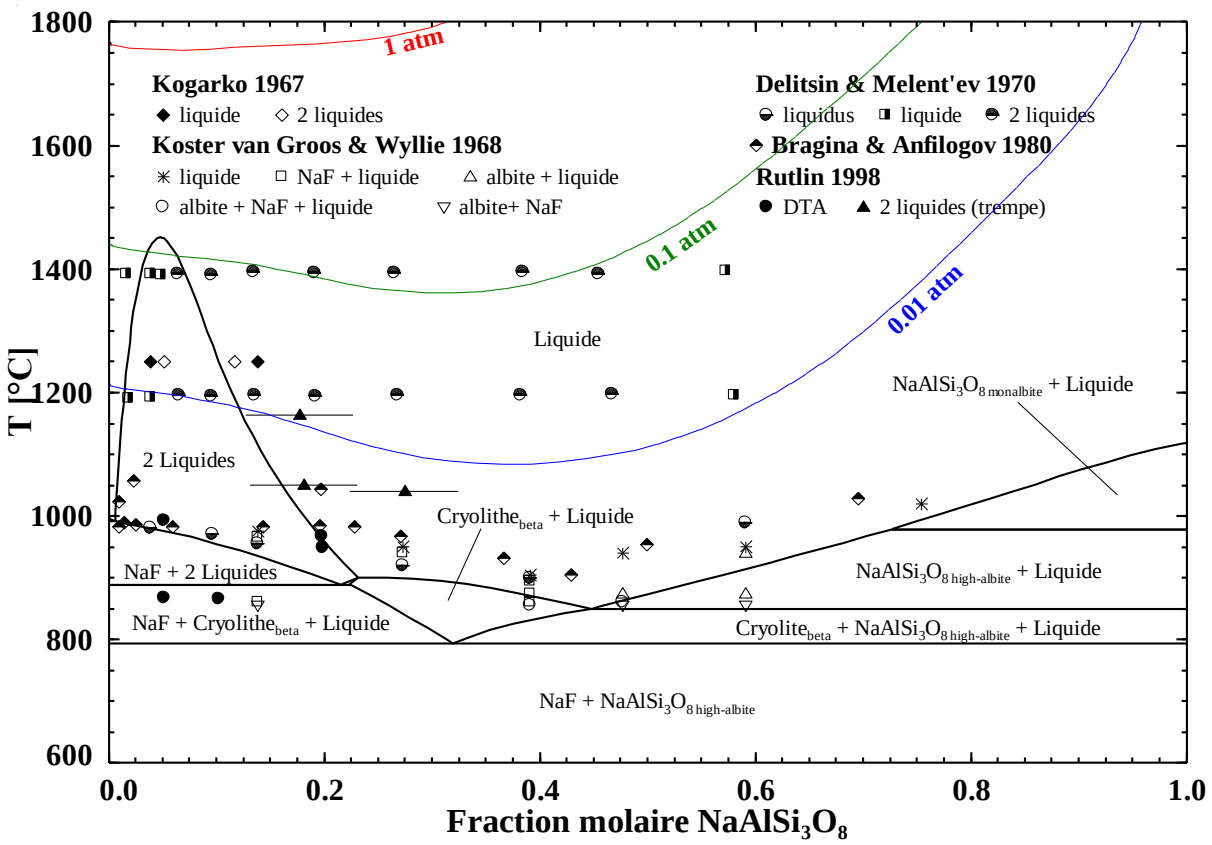


Figure 7-1: Section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$ avec isobares de pression totale

7.3.2 Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$

Kogarko (Kogarko, 1967) rapporte quelques données à 1250°C pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$, obtenues à l'aide de la méthode de trempe dans le cadre de son étude sur la région d'immiscibilité dans le système quaternaire réciproque, et observe la présence d'une

lacune de miscibilité sur une gamme de composition relativement large située principalement du côté de Na_3AlF_6.

Rutlin (Rutlin, 1998) dans son étude du système quaternaire réciproque a effectué des expériences de DTA dans la section isoplèthe Na_3AlF_6- $NaAlSi_3O_8$. D'après Rutlin, le solidus est situé à 897 ± 2°C et l'eutectique entre Na_3AlF_6 et $NaAlSi_3O_8$ est localisé à 70 ± 3 % mol. $NaAlSi_3O_8$. Une lacune de miscibilité est observée du côté riche en fluorure, et selon Rutlin, l'analyse des résultats des expériences de DTA dans cette région est compliquée mais laisse supposer un équilibre entre Na_3AlF_6 et deux liquides entre 981 ± 5°C et 1000 ± 3°C. La présence de cette zone triphasée sur une gamme de température indique que la composition des liquides est située en dehors de la section isoplèthe. Les limites de la lacune de miscibilité dans la section Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ d'après les expériences de DTA sont entre 11 ± 5 et 63 ± 5 % mol. $NaAlSi_3O_8$. Le point consolute n'a pas été mesuré, mais est supérieur à 1150°C d'après Rutlin (Rutlin, 1998). Une série d'expériences à l'aide de la méthode de trempe et avec une analyse similaire à celle utilisée dans la section NaF-$NaAlSi_3O_8$, c'est-à-dire analyse par EDX des deux liquides obtenus pour des échantillons avec une composition à l'intérieur de la lacune par la méthode de trempe, localisent la lacune de miscibilité dans la même région de composition que celle obtenue par DTA. Par ailleurs, les analyses XRD dans cette section isoplèthe ont montré uniquement la présence de Na_3AlF_6 et $NaAlSi_3O_8$ comme phases solides à l'équilibre.

La Figure 7-2 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$. Dans cette section isoplèthe les données expérimentales sont bien reproduites, notamment la température eutectique calculée à 895.6°C et correspondant, à l'intérieur de l'erreur expérimentale, à la valeur rapportée par Rutlin (Rutlin, 1998). La lacune de miscibilité calculée correspond elle aussi très bien aux limites de composition observées par Rutlin. Le point consolute calculé est plus bas que celui supposé par Rutlin, mais malgré le test de plusieurs jeux de paramètres pour le modèle, il n'a pas été possible d'obtenir un point consolute plus élevé sans introduire une lacune de miscibilité dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, où Rutlin (Rutlin, 1998) n'a pas observé de lacune. Le meilleur compromis a été fait afin de reproduire le mieux possible les données expérimentales dans les deux sections isoplèthes. L'équilibre de phases sous la température du solidus montre la présence de NaF qui n'a pas été rapportée par Rutlin. Cependant la présence de

NaF est négligeable et s'explique par la non-stœchiométrie de la solution solide de cryolithe (plus riche en AlF_3) à haute température.

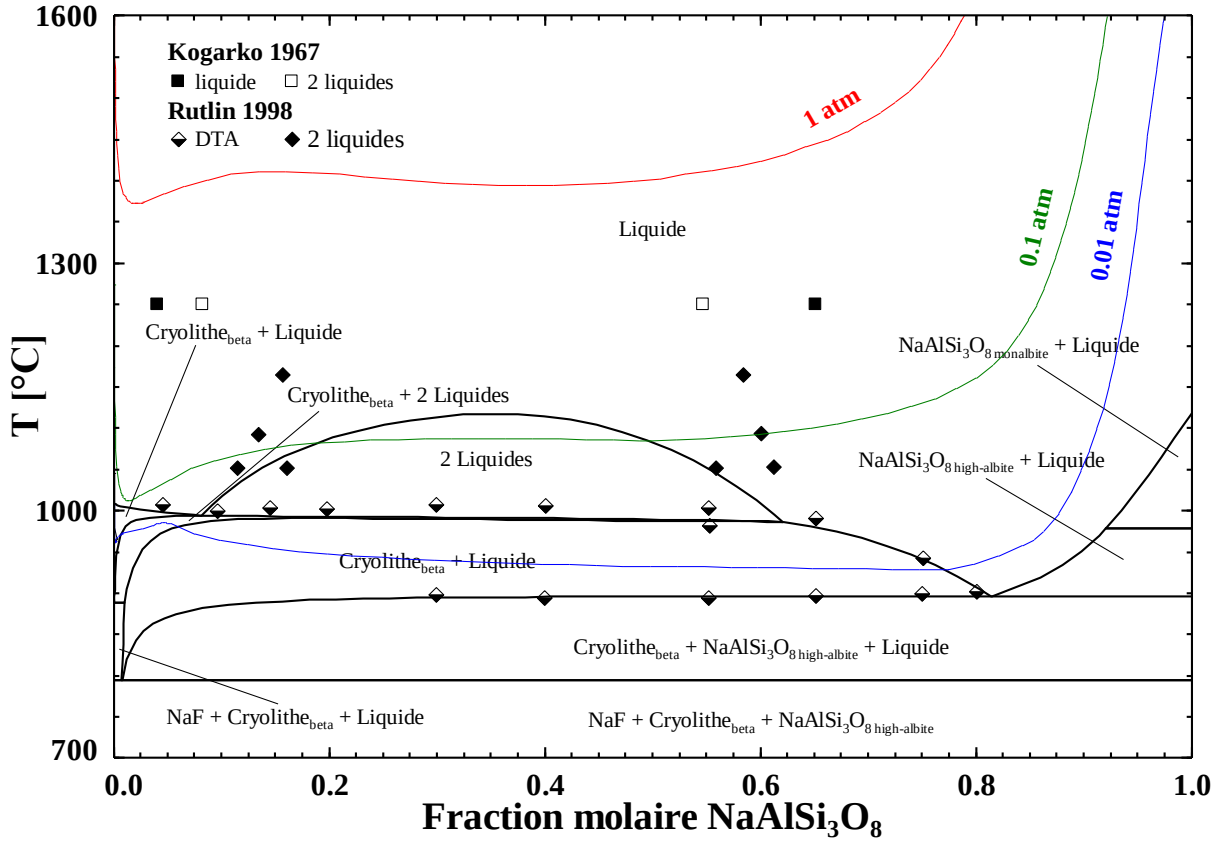


Figure 7-2: Section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ avec isobares de pression totale

7.3.3 NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$

Rutlin (Rutlin, 1998) a aussi effectué des expériences de DTA pour le système ternaire formé par NaF, Na_3AlF_6 et $NaAlSi_3O_8$. Il rapporte une température eutectique de 865 ± 5°C et la composition est estimée à 59 ± 5 % mol. NaF, 2 ± 1 % mol. Na_3AlF_6 et 39 ± 5 % mol. $NaAlSi_3O_8$, soit très proche de l'eutectique dans la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$, en accord avec la faible différence de température (3°C) entre ces deux eutectiques. En se basant sur deux échantillons obtenus, à 1060°C, par la méthode de trempe et analysés par EDX suivant la même méthode, Rutlin suppose que la lacune de miscibilité est continue entre les deux sections isoplèthes mais restreinte aux champs primaires de cristallisation de NaF et Na_3AlF_6 (Figure 7-3).

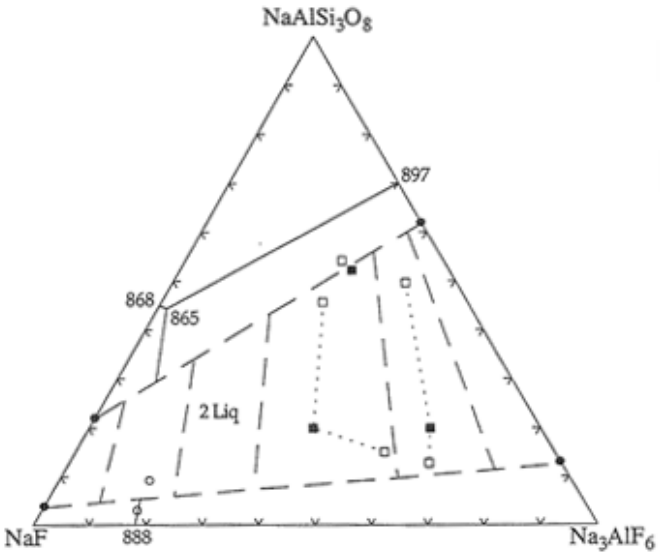


Figure 7-3 : Estimation de la projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ basée sur les données disponibles dans les systèmes binaires et les données expérimentales de DTA dans le système ternaire (Rutlin, 1998)

La projection du liquidus calculée (Figure 7-4) est similaire à l'estimation proposée par Rutlin (Rutlin, 1998), notamment pour la région d'immiscibilité. En revanche, contrairement à Rutlin l'eutectique ternaire calculé est situé proche du système binaire NaF-Na_3AlF_6 (1.0 % mol. $NaAlSi_3O_8$, 77.7 % mol. NaF, 21.3 % mol. Na_3AlF_6 et 888.5°C) et non dans la région riche en albite, où un point de selle reliant les deux eutectiques binaires est prédit par le modèle (Figure 7-4).

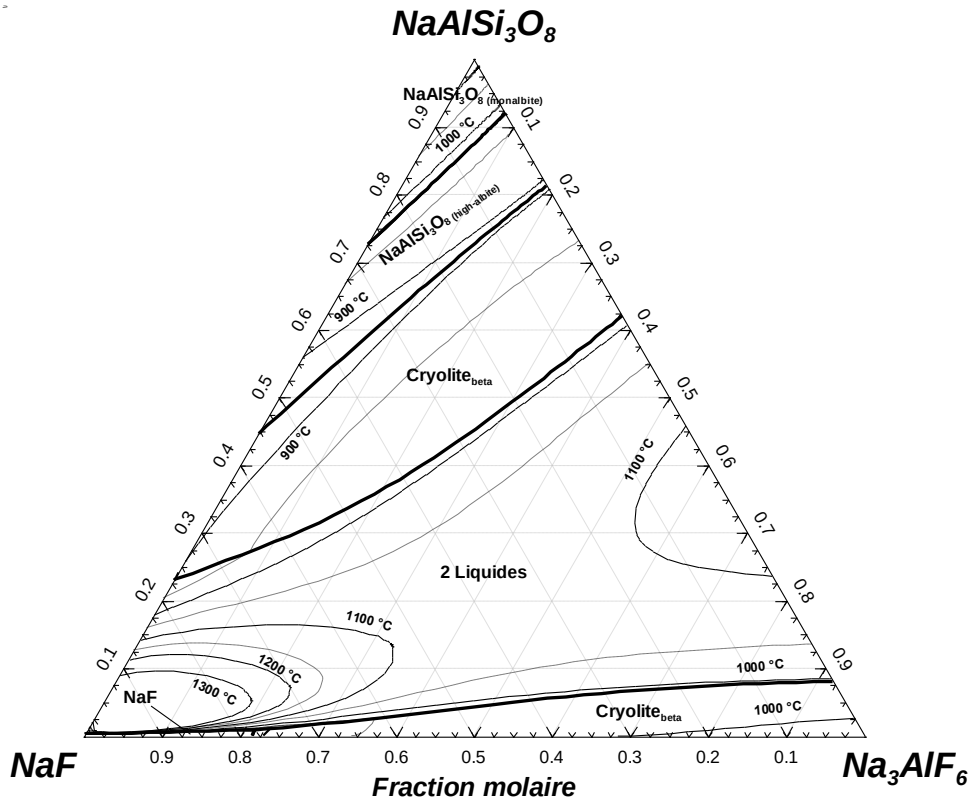


Figure 7-4 : Projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$

7.3.4 NaF-$NaAlSiO_4$

Dans le cadre de son étude de l'immiscibilité dans le système quaternaire réciproque, Kogarko (Kogarko, 1967) rapporte quelques données à 1250°C pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ et observe une lacune de miscibilité sur une gamme de composition relativement large. Plus tard, Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970, 1975) ont étudié de manière plus détaillée cette section à l'aide de la méthode de trempe avec des échantillons encapsulés dans des ampoules en platine. L'analyse des phases est faite par microscopie optique. Ces auteurs observent la présence d'une large lacune de miscibilité ainsi qu'une région où les verres obtenus lors de la trempe présentent des micro-inhomogénéités mais que Kogarko & Krigman différencient de la lacune de miscibilité. Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970) rapportent aussi la présence d'une phase non-identifiée, présentant les caractéristiques d'une phase cubique et un indice de réfraction différent de la néphéline. D'après Kogarko & Krigman, le solidus est situé à 970°C et le fait que la région triphasée $NaAlSiO_4$-2 liquides soit présente

entre 1030°C et 1065°C indique que les 2 liquides ont une composition située en dehors de la section isoplèthe.

Delitsina & Melent'ev (Delitsina & Melent'ev, 1969) rapportent des données pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ obtenues par une méthode visuelle polythermale et par la méthode de trempe. La méthode visuelle polythermale est une technique expérimentale qui consiste à l'observation in-situ à l'aide d'un microscope de la fusion de l'échantillon, ainsi que la présence d'un second liquide dans le cas d'une lacune de miscibilité. Cette technique est cependant sujette à une incertitude relativement importante pour des systèmes où les pressions partielles sont élevées, ou pour des systèmes où les cinétiques de réactions sont lentes (liquide à forte viscosité). Delitsina & Melent'ev rapportent les températures du liquidus pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ et ont observé (avec la méthode de trempe) une lacune de miscibilité couvrant presque toute la gamme de composition à 1400°C. Delitsyna & Melent'ev (Delitsyna & Melent'ev, 1972) rapportent aussi la présence d'une phase non identifiée et supposent qu'il s'agit de la phase observée par Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970).

Par la suite, Delitsyn et al. (Delitsyn et al., 1986) ont rapporté des données supplémentaires pour cette section, obtenues par la méthode de trempe, qui ne changent cependant pas les conclusions de Delitsina & Melent'ev. Delitsyn et al. (Delitsyn et al., 1986) ont mesuré la teneur en fluor de leur échantillon après un traitement thermique à 1200°C pendant 1 heure et n'ont pas constaté de perte notable jusqu'à environ 14 % mol. en NaF. En revanche, Delitsyn et al. (Delitsyn et al., 1986) mentionnent qu'ils observent une forte évaporation pour des teneurs plus élevées en NaF et l'utilisation d'ampoules scellées en platine était nécessaire. Ils ajoutent aussi que la méthode de trempe était rendue difficile à cause de la cristallisation. Il est probable que, suite à la forte évaporation, les mesures de Delitsina & Melent'ev (Delitsina & Melent'ev, 1969) ainsi que Delitsyn et al. (Delitsyn et al., 1986) ne correspondent pas à des équilibres dans la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ pour des teneurs en NaF supérieures à 14 % mol. L'analyse des phases a été effectuée par microscopie électronique à balayage. D'après Delitsyn et al., le solidus est situé à 965°C, en accord avec les résultats de Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970, 1975). Cependant, Delitsyn et al. rapportent la présence d'un monotectique à une température de 1065°C, mais qui ne correspond pas en composition aux limites de la lacune de miscibilité qu'ils observent, ce qui apparait peu probable. Il est possible que pour des raisons de cinétique la formation du deuxième liquide nécessite une certaine

énergie d'activation et que par conséquent la température mesurée par la méthode visuelle polythermale ne corresponde pas à une situation d'équilibre.

Rutlin (Rutlin, 1998) n'a pas étudié la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ de manière aussi systématique que les autres sections mais rapporte malgré tout les arrêts thermiques obtenus par DTA pour une composition, 20 %mol. $NaAlSiO_4$. Les températures obtenues, solidus à 975°C, $NaAlSiO_4$ en équilibre avec deux liquides à 1040°C, deux liquides en équilibre à 1080°C, sont 5 à 10°C plus élevées que les résultats de Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970, 1975). Rutlin précise par ailleurs que la viscosité de $NaAlSiO_4$ liquide pose des problèmes dans l'interprétation des courbes de DTA.

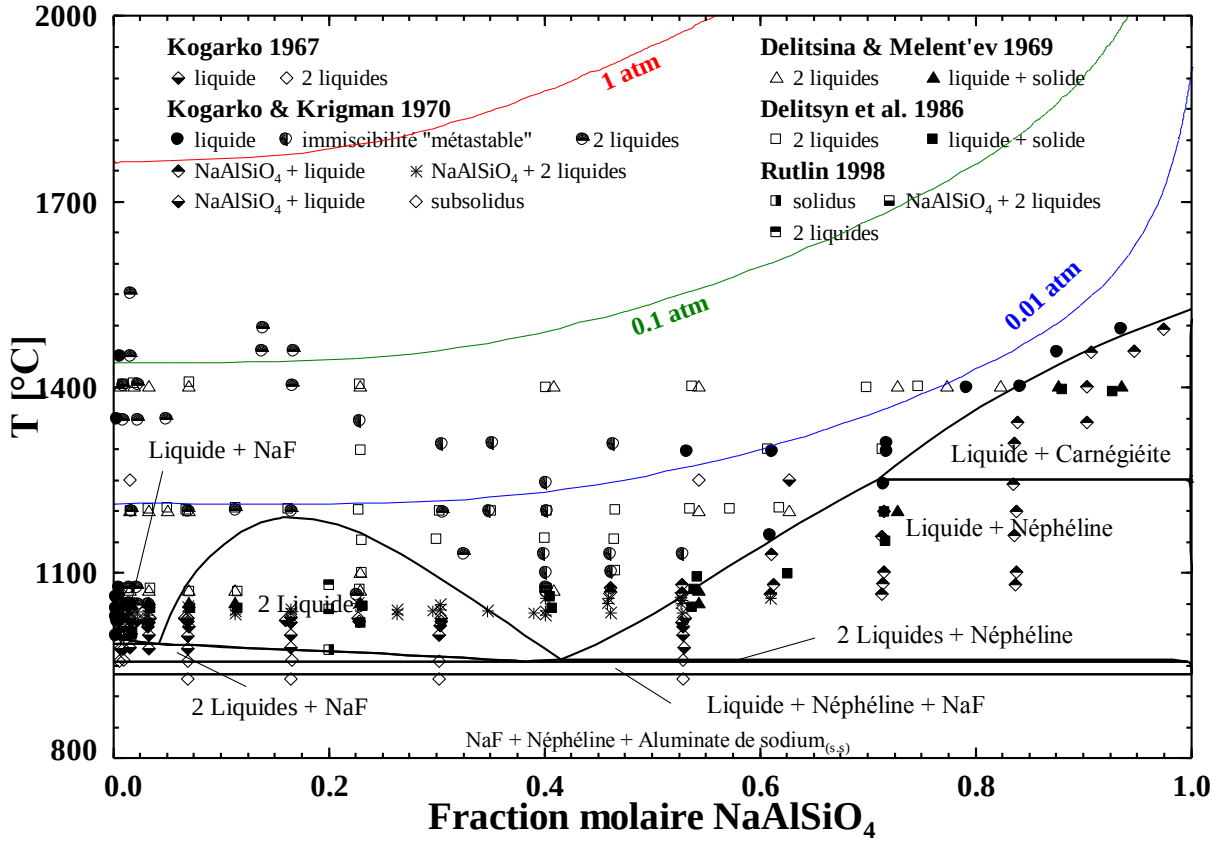


Figure 7-5 : Section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$ avec isobares de pression totale

La Figure 7-5 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe NaF-$NaAlSiO_4$. De manière similaire à la section isoplèthe NaF-$NaAlSi_3O_8$, il n'a pas été possible malgré de nombreux tests de reproduire simultanément la température de solidus et la lacune de miscibilité. La température de

solidus calculée, 935°C, est environ 35°C plus basse que les observations expérimentales. Par ailleurs, le jeu de paramètres permettant de reproduire la température de solidus ne permet pas de reproduire les données expérimentales dans les sections isoplèthes du système quaternaire réciproque impliquant Na_3AlF_6. De plus, comme il est possible de le voir sur la Figure 7-5 (isobares pression totale), il est plus que probable que lors des expériences une certaine évaporation ait lieu et que les équilibres de phases observés par les différents auteurs correspondent à des compositions en dehors de la section isoplèthe. Finalement, l'équilibre de phases sous le solidus est en accord avec les observations expérimentales; la présence d'aluminate de sodium (solution solide de $NaAlO_2$) s'explique par la non-stœchiométrie de la néphéline.

7.3.5 Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$

Lors de son étude sur la région d'immiscibilité dans le système quaternaire réciproque à l'aide de la méthode de trempe, Kogarko (Kogarko, 1967) rapporte quelques données à 1250°C pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ et observe la présence d'une lacune de miscibilité sur une gamme de composition relativement large et située principalement du côté de $NaAlSiO_4$ (néphéline/carnégiéite).

Prutskov et al. (Prutskov et al., 1990) ont étudié la section isoplèthe à l'aide de différentes techniques expérimentales et en particulier ont effectué des expériences couplées de thermogravimétrie (TG) et de DTA, ainsi que des expériences selon la méthode de trempe pour lesquelles l'analyse des phases a été faite à l'aide de microscopie optique et XRD. Prutskov et al. présentent un diagramme de phase, mais aucune donnée expérimentale n'est directement rapportée. Ces auteurs situent l'eutectique à 965°C et 41 % mol. $NaAlSiO_4$, proposent un monotectique pour la lacune de miscibilité à 1200°C entre 49.6 et 81.6 % mol. $NaAlSiO_4$ et un point consolute à 1500°C et 66.6 % mol. $NaAlSiO_4$. La présence d'un monotectique semblerait indiquer que cette section isoplèthe est un système pseudo-binaire, mais aucune indication n'est donnée par rapport à la composition des deux liquides formés. Par ailleurs, Prutskov et al. concluent, à partir des indices de réfraction mesurés pour les échantillons obtenus par la méthode de trempe, que la néphéline peut dissoudre une certaine quantité de cryolithe. À 965°C, la néphéline pourrait dissoudre jusqu'à 11 % mol. Na_3AlF_6 en solution solide.

Rutlin (Rutlin, 1998) n'ayant pas observé de lacune de miscibilité lors des expériences de DTA effectuées dans cette section isoplèthe, aucune expérience à l'aide de la méthode de trempe n'a été faite. Cependant la pente très faible du liquidus de la cryolithe est l'indication d'une tendance à l'immiscibilité. Immiscibilité qui, d'après l'auteur, nécessite un liquide plus riche en NaF pour devenir stable. La transition allotropique pour la cryolithe est mesurée par Rutlin dans la section isoplèthe à 567° C, similaire à la cryolithe pure, indiquant une solubilité au mieux très faible, sinon inexistante de la néphéline dans la cryolithe. La transition entre les formes allotropiques δ- et β- de la néphéline est mesurée en dessous de 200°C, et entre les formes allotropiques β- et γ- (voir Chapitre 6) à 850°C. Rutlin situe l'eutectique à 952 ± 2°C et 68 ± 1 % mol. $NaAlSiO_4$. L'analyse des phases présentes en dessous de la température de solidus obtenue par XRD ne montre la présence que de la cryolithe et de la néphéline.

La Figure 7-6 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$. Les données expérimentales de Rutlin (Rutlin, 1998) ont été considérées comme les plus fiables, et sont relativement bien reproduites par le modèle. L'eutectique calculé est situé à 943.6°C et 48.3 %mol. $NaAlSiO_4$. Comme supposé par Rutlin, une tendance à l'immiscibilité est présente et le modèle prédit une lacune de miscibilité dans la région riche en Na_3AlF_6, mais à des températures plus basses que le liquidus. Comme pour les sections isoplèthes précédentes, l'équilibre de phases calculé sous le solidus correspond aux observations expérimentales, la présence de NaF étant due à la non-stœchiométrie de la solution solide de cryolithe.

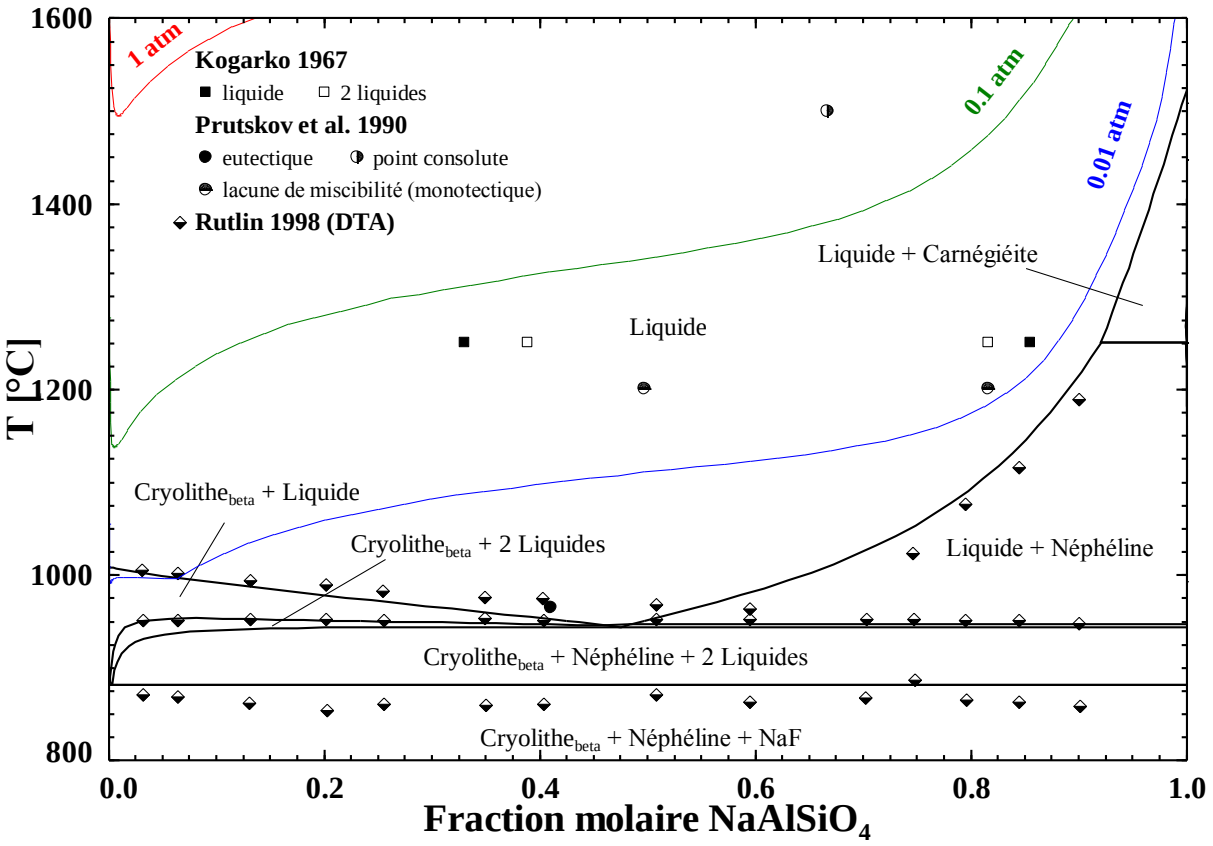


Figure 7-6: Section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ avec isobares de pression totale

7.3.6 NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$

De manière similaire au système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$, Rutlin (Rutlin, 1998) a étendu ses expériences de DTA dans le système ternaire formé par NaF, Na_3AlF_6 et $NaAlSiO_4$ (Figure 7-7). Une analyse des phases présentes à l'équilibre semble confirmer uniquement la présence de ces trois composants. La température du solidus est mesurée à 873 ± 4°C mais la composition a seulement été estimée : 78 % mol. NaF, 16 % mol. Na_3AlF_6 et 6 % mol. $NaAlSiO_4$, soit relativement proche de l'eutectique dans la section isoplèthe NaF-Na_3AlF_6, en accord avec la différence de température relativement faible (15°C) entre ces deux eutectiques. Une série de mesures DTA le long de la section isoplèthe Na_3AlF_6-(0.8 NaF-0.2 $NaAlSiO_4$) dans ce système ternaire, ont conduit Rutlin (Rutlin, 1998) à conclure que l'immiscibilité observée dans la section NaF-$NaAlSiO_4$ ne s'étend pas au-delà de 15 % mol. Na_3AlF_6 dans la section isoplèthe où les mesures ont été effectuées. Cependant, Rutlin précise malgré tout que la nature relativement lente de la fusion de $NaAlSiO_4$ ainsi que le processus de démixtion compliquent l'interprétation

des résultats de DTA, et nécessitent un traitement thermique suffisamment long sous la température de solidus afin d'obtenir l'équilibre lors des expériences de DTA. Ces résultats sont relativement différents de la représentation qualitative estimée précédemment par Rutlin & Grande (Rutlin & Grande, 1997), à partir des données de Kogarko & Krigman ainsi que de quelques mesures DTA de Dverset (Dverset, 1991) dans la section Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, et où une lacune de miscibilité s'étendant de NaF-$NaAlSiO_4$ à Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ était envisagée.

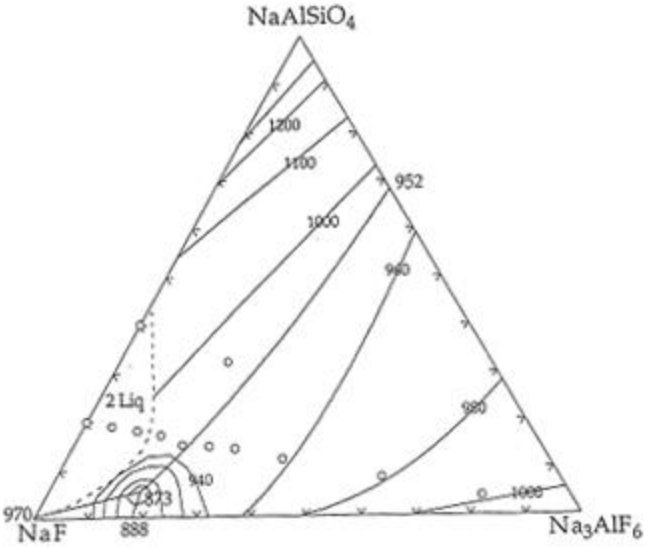


Figure 7-7 : Estimation de la projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ basée sur les données disponibles dans les systèmes binaires et les données expérimentales de DTA dans le système ternaire (Rutlin, 1998)

La projection du liquidus calculée (Figure 7-8) correspond à l'estimation de Rutlin, la lacune de miscibilité s'étendant cependant sur une région de composition plus étendue. L'eutectique ternaire prédit par le modèle (2.8 % mol. $NaAlSiO_4$, 74.9 % mol. NaF, 22.3 % mol. Na_3AlF_6 et 885.2°C) est en accord avec l'estimation de Rutlin.

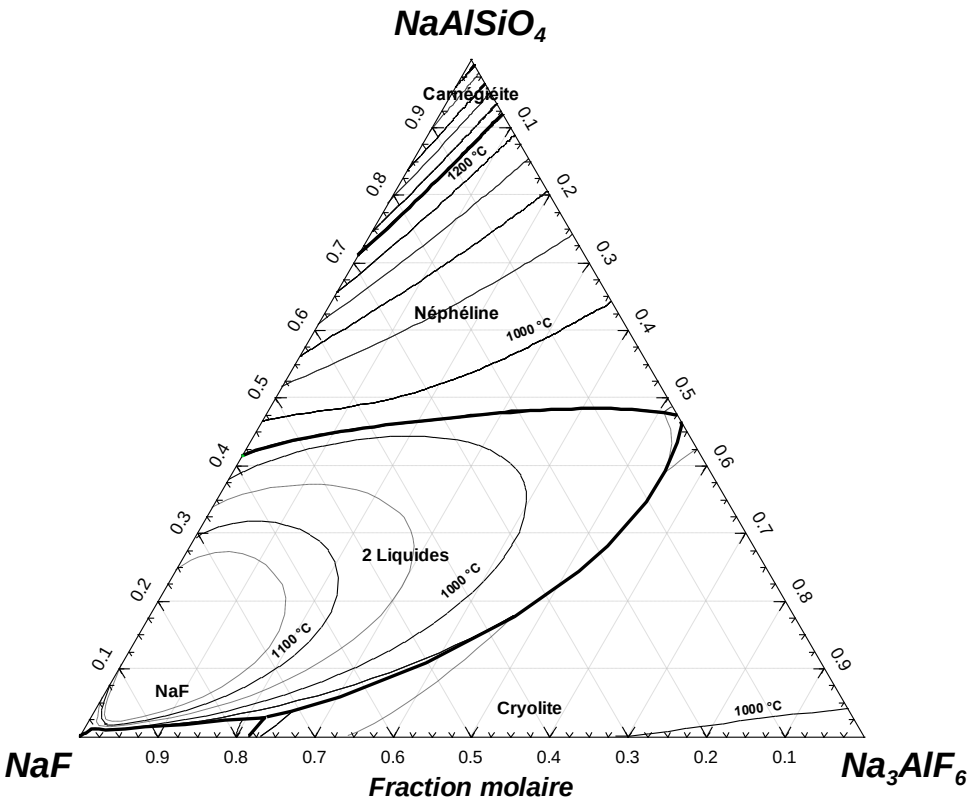


Figure 7-8 : Projection du liquidus dans le système NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$

7.3.7 NaF-$Al_6Si_2O_{13}$

Cette section isoplèthe est très importante pour l'étude de la corrosion des réfractaires, car elle correspond presque à la situation où un bain cryolithique, après avoir traversé la cathode et s'être enrichi en NaF, attaque les matériaux réfractaires pouvant être représentés de manière générale (en terme de composition) par la mullite, $Al_6Si_2O_{13}$.

Des données expérimentales pour la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (Figure 7-9) ont été rapportées par Rutlin & Grande (Rutlin & Grande, 1997) et détaillées ensuite par Rutlin (Rutlin, 1998). L'étude est en revanche limitée à une gamme de composition comprise entre 0 et 30 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$. Les équilibres de phases dans cette section ont été déduits à partir des températures mesurées par DTA (de manière similaire aux autres sections rapportées par Rutlin) ainsi que d'analyses de phases par rayons X. Cette section isoplèthe n'est pas un système pseudo-binaire comme la plupart des sections précédentes, et NaF et $Al_6Si_2O_{13}$ ne coexistent pas.

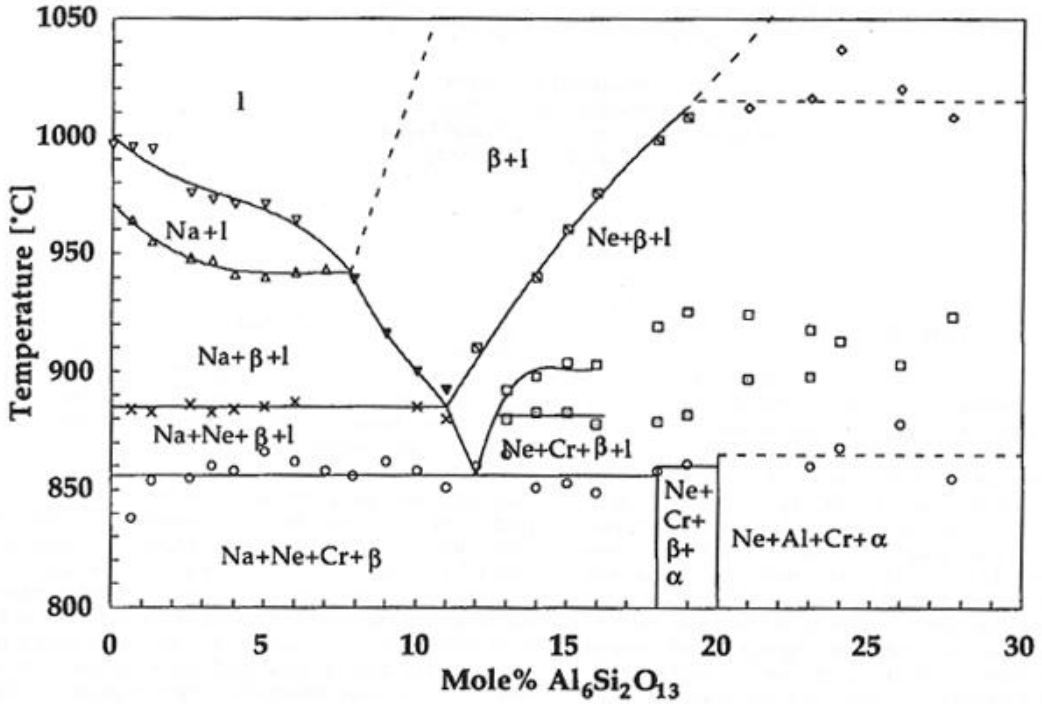


Figure 7-9 : Équilibres de phases estimés dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (α=Al_2O_3, β=alumine β, Al=albite, Cr=Cryolithe, l=liquide, Na=NaF, Ne=néphéline) d'après (Rutlin & Grande, 1997)

La température de liquidus la plus basse mesurée est de 942 ± 5°C, à l'intersection des champs de cristallisation de NaF et de β-Al_2O_3. La température de solidus est rapportée à 857 ± 6°C. Les phases à l'équilibre en dessous de la température de solidus et pour une teneur en mullite inférieure à 18 % mol. sont : NaF, cryolithe, β-Al_2O_3, et un aluminosilicate de sodium présentant une structure similaire à la carnégiéite ($NaAlSiO_4$). D'après Rutlin (Rutlin, 1998), la présence de cet aluminosilicate de sodium coïncide avec un pic observé aux alentours de 700°C dans les expériences de DTA et qui correspondrait à la transition métastable entre les deux formes allotropiques de la carnégiéite (voir Chapitre 6), 693°C. Pour cette raison, Rutlin suppose que cet aluminosilicate de sodium a une composition proche de la néphéline, qui serait donc la phase à l'équilibre, et propose un mécanisme de formation correspondant à la réaction (1.6). Les températures de liquidus pour β-Al_2O_3 n'ont pas pu être déterminées par DTA. La composition du liquidus à 1050°C a été estimée par la méthode de trempe et localisée entre 8 et 13 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$. Entre 18 et 20 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$, l'équilibre de phases devient : cryolithe, α-Al_2O_3, β-Al_2O_3 et néphéline (stœchiométrique). D'après Rutlin, le fait que ce soit la néphéline qui soit

stable et non l'aluminosilicate de sodium ayant une structure comparable à la carnégiéite explique la nature lente de la réaction et la forme du pic observé dans les expériences de DTA. Par ailleurs, selon Rutlin la température du solidus devrait être plus élevée que 857 ± 6°C dans cette région si l'on considère que la température de solidus des sous-systèmes (par exemple Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$) limitant cette région de composition est généralement voisine de 950°C. Les températures plus basses mesurées sont dues à la difficulté d'obtenir un échantillon homogène lors du refroidissement et donc d'atteindre l'équilibre lors des expériences. Au-delà de 20 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$, seules la cryolithe, α-Al_2O_3 et la néphéline sont observées ainsi qu'une phase amorphe, qui doit avoir une composition similaire à l'albite selon Rutlin. À partir de 30 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$, la néphéline n'est plus observée, et pour des teneurs supérieures à 40 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$, seuls α-Al_2O_3 et une phase amorphe sont obtenues. Les températures mesurées aux alentours de 866 ± 10°C pour l'apparition du premier liquide pour des teneurs supérieures à 20 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$ sont, d'après Rutlin (Rutlin, 1998) dues à la présence de cette phase amorphe. La forte viscosité de la phase liquide riche en oxydes, les cinétiques lentes de réactions expliquent certainement les difficultés expérimentales dans cette région de composition, ainsi que la difficulté à obtenir des résultats reproductibles.

La Figure 7-10 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe NaF-mullite. Les équilibres de phases prédits par le modèle sont plus complexes que ceux prédits par Rutlin & Grande (Rutlin & Grande, 1997), en partie à cause de la présence des solutions solides. Cependant, la plupart des arrêts thermiques sont relativement bien reproduits en particulier la température de solidus dans la région riche en NaF : 850.6°C. Le liquidus de la cryolithe (entre environ 12.5 et 25 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$) est aussi relativement bien reproduits, en revanche le liquidus de la néphéline est prédit à plus haute température que les arrêts thermiques rapportés par Rutlin & Grande. Cependant, il est fort probable que les températures plus basses obtenues pour le liquidus de la néphéline par ces auteurs soient dues au fait qu'un aluminosilicate de sodium ayant la structure de la carnégiéite, et donc métastable à cette température, est observé par Rutlin & Grande à la place de la néphéline. Par ailleurs, la nature singulière des données expérimentales dans la région du liquidus de NaF, pourrait s'expliquer par la présence de la solution solide d'aluminate de sodium prédite par le modèle. Finalement, une séparation de phases entre un liquide riche en

SiO_2 et un liquide riche en fluorures est calculée aux environs de 40 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$ et pourrait être liée à la lacune métastable observée dans le système binaire Al_2O_3-SiO_2 (Figure 5-3).

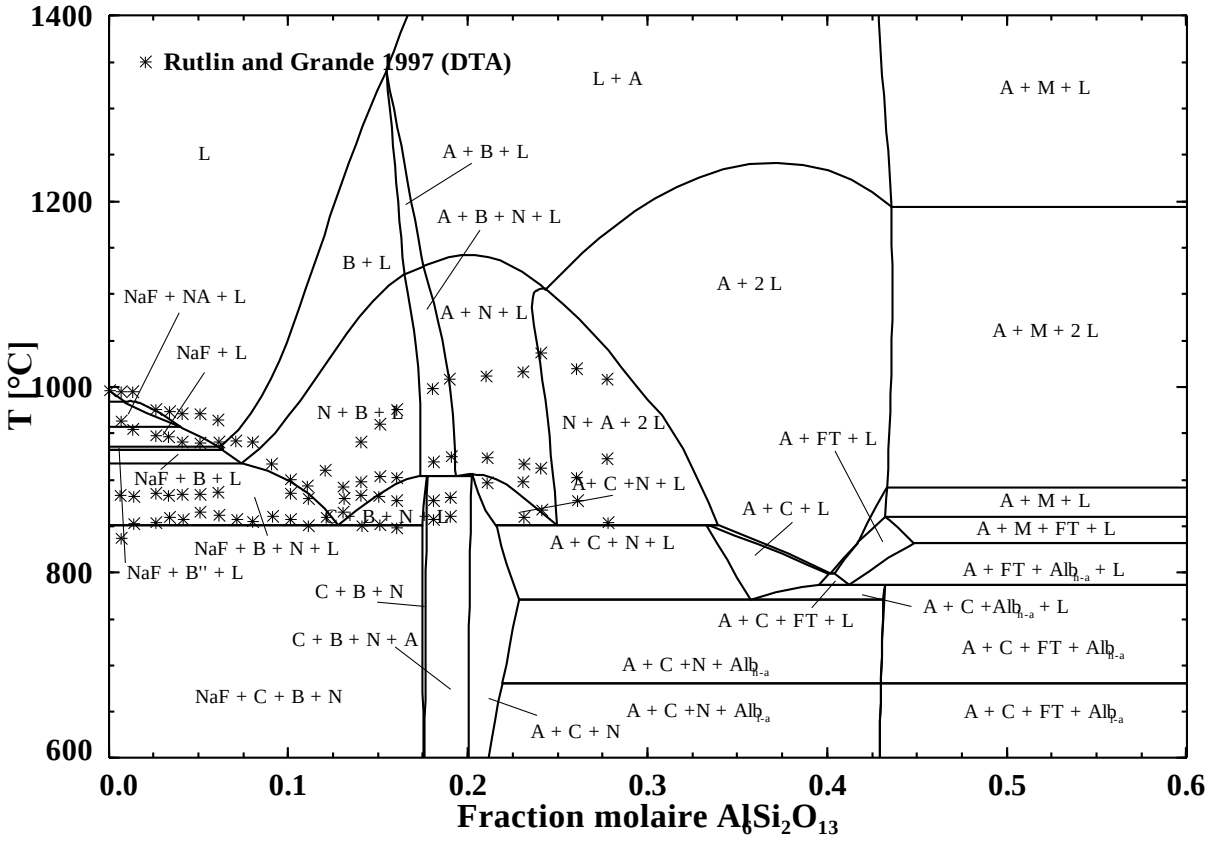


Figure 7-10 : Section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), B''=alumine β'' ($Na_2Al_{12}O_{19}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF)

7.3.8 Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$

Siljan (Siljan, 1990) rapportent des données expérimentales dans la section isoplèthe cryolithe-mullite, Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ (Figure 7-11), obtenues par des mesures cryoscopiques, des mesures calorimétriques (équivalentes à des mesures DSC) ainsi que par la méthode de trempe (l'analyse des phases présentes étant faite par SEM et XRD).

La méthode cryoscopique utilisée par Siljan (Siljan, 1990) consiste à mesurer les arrêts thermiques lors du refroidissement de cryolithe fondue à laquelle est ajoutée successivement une

quantité connue de mullite. L'échantillon est contenu dans un creuset en graphite fermé, mais permettant cependant l'ajout d'oxydes, tandis que l'homogénéité de l'échantillon est assurée par un mélangeur en graphite. Un fil en platine a été ajouté afin d'empêcher la surfusion. Siljan rapporte une précision de ± 1°C pour les températures de liquidus et de ± 5°C pour les températures de solidus et de ± 0.01 % mol. pour le calcul de la composition après ajout de mullite. Les phases obtenues après solidification ont été analysées par XRD. Siljan rapporte aussi que les pertes en fluor, bien que faibles (environ 2.6 % pds après 8 jours d'expériences à des températures comprises entre 700°C et 960°C), sont présentes, sûrement suivant un schéma réactionnel similaire à :

$$4Na_3AlF_{6(l)} + 3SiO_{2(s)} = 3SiF_{4(g)} + 12NaF_{(l)} + 2Al_2O_{3(s)} \quad (7.7)$$

Il est donc possible que les données mesurées par Siljan soient affectées par le changement compositionnel induit par les pertes en fluor.

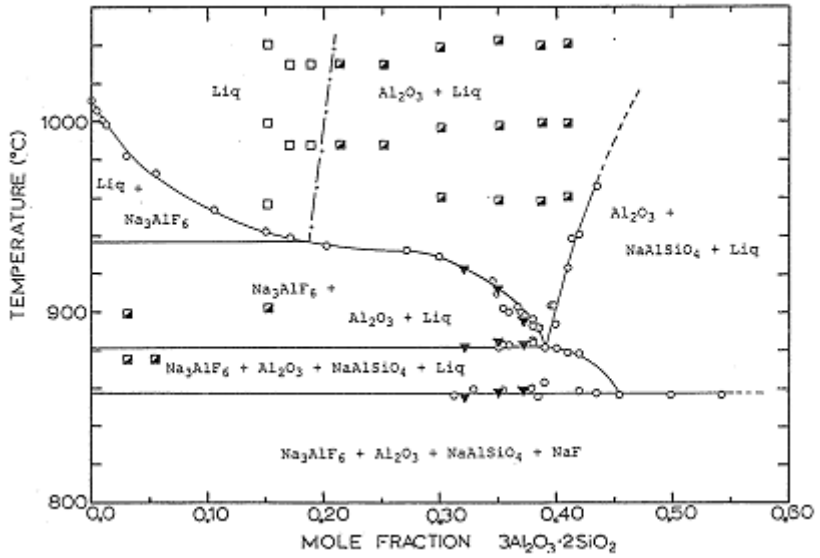


Figure 7-11 : Équilibres de phases observés dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ d'après (Siljan, 1990)

Les mesures calorimétriques effectuées par Siljan (Siljan, 1990) s'apparentent à des mesures DSC et ont été réalisées grâce à un calorimètre à flux de chaleur en effectuant un balayage en température. Une mesure préalable du flux de chaleur, enregistré à vide, est soustraite des mesures effectuées. La différence des flux de chaleur pour la référence et l'échantillon est mesurée lors de l'expérience, la référence étant simplement la chambre vide

avec un thermocouple recouvert d'un tube en platine tandis que les échantillons sont contenus dans une capsule en platine scellée. Les échantillons sont fondus une première fois à 1100°C avant les expériences afin de garantir un bon mélange des matériaux qui sont initialement sous forme de poudres. Siljan rapporte une précision de ± 2°C pour les températures et de ± 0.01 % mol. pour les compositions.

Pour les expériences utilisant la méthode de trempe, deux approches ont été mises en œuvre par Siljan (Siljan, 1990). La première consiste à chauffer l'échantillon contenu dans une capsule en platine à 1020°C afin d'obtenir un liquide dans lequel la mullite peut se dissoudre; l'échantillon est ensuite maintenu à la température désirée pendant environ 20 heures avant d'être trempé. Cependant, dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, une phase vitreuse a tendance à se former et la cristallisation de cette phase vitreuse est difficile à obtenir. Pour cette raison, une seconde approche a été utilisée par Siljan. Un mélange de poudres de cryolithe et de mullite est chauffé, pendant 2 heures, 30 à 40°C au-dessus de la température de fusion de la cryolithe et ensuite trempé. Les échantillons trempés, consistant en une phase vitreuse, ont été broyés, compactés et introduits dans un creuset en graphite fermé pour être ensuite maintenus entre 50 et 170 heures à la température désirée. Cette méthode ayant pour but de limiter la formation de liquide et de favoriser les réactions à l'état solide. L'analyse des phases présentes dans les échantillons obtenus après la trempe a été faite par XRD et SEM.

Les données expérimentales obtenues par Siljan (Siljan, 1990) par cryoscopie et par calorimétrie sont en très bon accord et les équilibres de phases suggérés sont basés sur l'analyse des phases présentes dans les échantillons obtenus par la méthode de trempe. D'après les mesures cryoscopiques Siljan observe un eutectique « apparent » à 39 % mol. mullite, qui correspond à la limite de solubilité de la mullite dans la cryolithe, la phase saturante étant la néphéline. Selon les phases observées dans les échantillons obtenus par la méthode de trempe, Siljan estime qu'à 938°C α-Al_2O_3 précipite à environ 18.55 ± 2 % mol. mullite, et environ 20 ± 2 % mol. mullite à 1010°C. Aucune immiscibilité n'a été constatée pour la gamme de composition étudiée dans cette section isoplèthe. La température du solidus est mesurée à 857.9 ± 2°C, mais la détermination des phases à l'équilibre en dessous de cette température est rendue difficile à cause de la tendance à la formation de la phase vitreuse. Selon Siljan (Siljan, 1990), dans les échantillons obtenus par la méthode de trempe dans les creusets en graphite les phases observées sont la cryolithe, la néphéline, α-Al_2O_3 et NaF. Cependant la présence simultanée de NaF et α-

Al_2O_3 semble contraire aux équilibres observés notamment dans le système ternaire réciproque AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O. Siljan (Siljan, 1990) dans l'analyse de ses résultats conclut d'ailleurs que les phases observées correspondent à un équilibre métastable et que la cryolithe et β-Al_2O_3 devraient être les phases en équilibre avec la néphéline en dessous de la température du solidus. Il y a parfois des différences entre les valeurs rapportées par Siljan (Siljan, 1990) dans le tableau et les données présentées sur la figure dans le cas des données obtenues par la méthode de trempe. Les données présentées dans la figure reflètent l'analyse des résultats par Siljan (Siljan, 1990) et ont donc été utilisées dans le cadre de ces travaux.

Siljan rapporte aussi la présence d'une nouvelle phase observée par XRD dans un échantillon, avec une composition de 42.02 % mol. mullite, obtenu par la méthode de trempe après un maintien à 840°C pendant 73 heures. La nouvelle phase identifiée présente un spectre XRD très similaire au minéral haüyne (de structure cubique et appartenant au groupe sodalite (Siljan, 1990)) mais en l'absence d'éléments présents normalement dans ce minéral (Ca, S), Siljan propose la composition suivante : $6NaAlSiO_4.3NaF$. Cependant après un traitement thermique plus long (168 heures à 840°C), Siljan n'observe plus cette phase mais la présence de néphéline/carnégiéite bien que la carnégiéite ne devrait pas non plus être stable à cette température. L'apparition de néphéline/carnégiéite s'accompagnant aussi d'une perte massique, Siljan envisage deux possibilités : soit la cristallisation de néphéline/carnégiéite à partir de la phase vitreuse accompagnée d'un dégagement de SiF_4 ou la décomposition de la nouvelle phase observée. D'après Siljan (Siljan, 1990), la nouvelle phase observée correspond sûrement à la phase cubique observée par Delitsyna & Melent'ev (Delitsyna & Melent'ev, 1972) et Kogarko & Krigman (Kogarko & Krigman, 1970). Cependant Siljan conclut que cette phase, qui correspond en quelque sorte à une structure où NaF est incorporé dans la néphéline, est sûrement métastable et que sa formation doit être favorisée par la présence de NaF dans le liquide. Par ailleurs selon Siljan, la présence de carnégiéite en dessous de la température de transition néphéline/carnégiéite est probablement due au fait que la structure de la carnégiéite étant cubique, sa formation est favorisée lors de la décomposition de la nouvelle phase, elle aussi supposée cubique.

La Figure 7-12 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-mullite. Le liquidus de la cryolithe ainsi que les équilibres de phases obtenus par la méthode de trempe sont relativement bien reproduits par le modèle. En revanche, il n'a pas été possible, malgré les tests avec

différents jeux de paramètres, de reproduire l'eutectique apparent observé par Siljan à environ 39% mol. $Al_6Si_2O_{13}$. Par ailleurs, dans la région de composition où Siljan observe la nouvelle phase, le modèle prédit la présence de la fluor-topaze qui, cependant, a une structure orthorhombique et non cubique. La lacune de miscibilité observée dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ est aussi présente dans cette section.

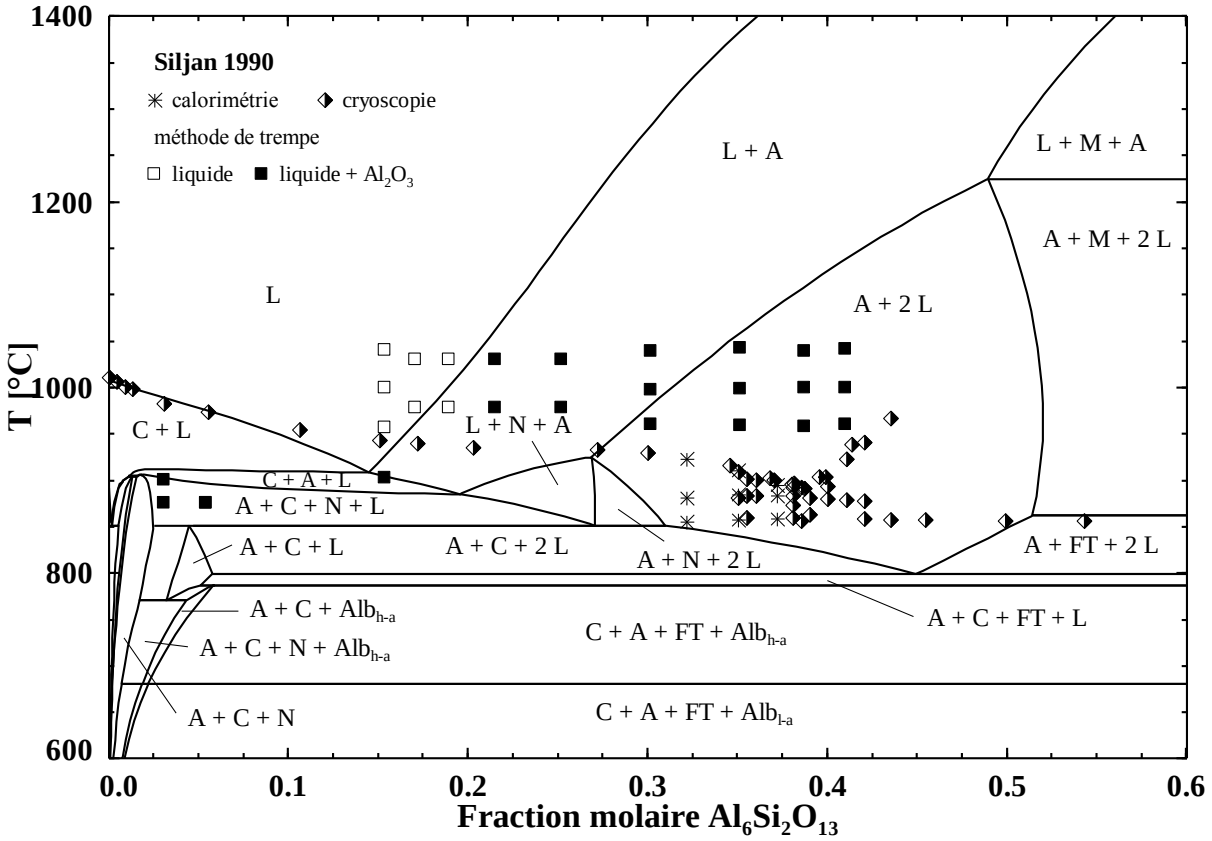


Figure 7-12 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$))

7.3.9 $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}\text{-}Al_6Si_2O_{13}$

Cette section isoplèthe s'étendant de l'eutectique entre NaF et Na_3AlF_6 (17.98 % mol. Na_3AlF_6 d'après (Siljan, 1990)) à la mullite a été étudiée par Siljan (Siljan, 1990) avec les mêmes méthodes expérimentales que la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$: cryoscopie, calorimétrie (équivalente à de la DSC) et méthode de trempe. Il est important de noter que la

composition chimique proposée par Siljan, 82.02 % mol. NaF, 17.98 % mol. Na_3AlF_6, ne correspond pas à l'eutectique entre NaF et Na_3AlF_6 (Figure 6-25), qui d'après la plupart des données expérimentales est situé à environ 13 % mol. AlF_3 dans le système binaire NaF-AlF_3 (calculé à 13.07 % mol. AlF_3 dans le cadre de ce doctorat), soit 21.3 % mol. Na_3AlF_6 dans le système NaF-Na_3AlF_6. Cette différence non négligeable en termes de composition implique forcément une différence au niveau des équilibres de phases calculés si les données expérimentales correspondent effectivement à l'eutectique mais sont rapportées pour une composition chimique différente.

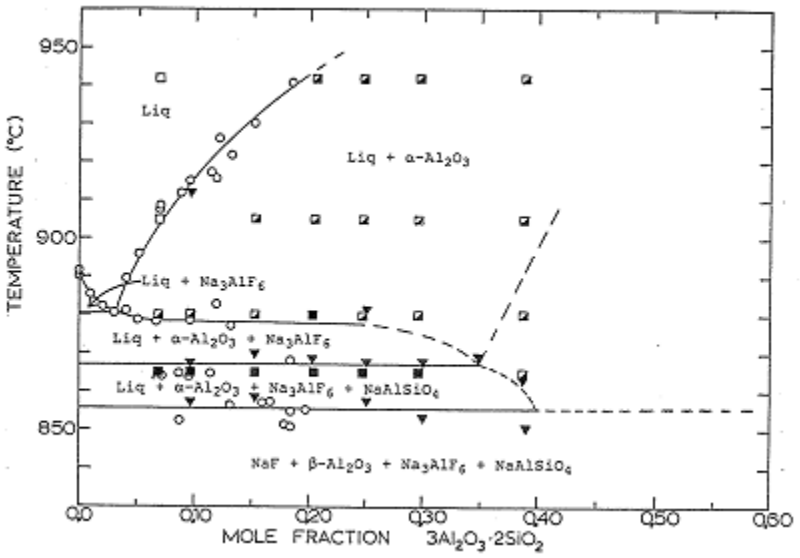


Figure 7-13 : Équilibres de phases observés dans la section isoplèthe $((NaF)_{0.8202}(Na_3AlF_6)_{0.1798})$-$Al_6Si_2O_{13}$ d'après (Siljan, 1990)

Contrairement à la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, aucune donnée expérimentale fiable n'a pu être obtenue par Siljan au-delà de 15 à 20 % mol. en mullite avec la méthode cryoscopique à cause de la viscosité de la phase liquide de l'échantillon qui ne permettait pas l'ajout et la dissolution d'une quantité additionnelle de mullite. De manière similaire, Siljan mentionne que la détermination de la température du solidus est rendue problématique par la viscosité de la phase liquide, et les données obtenues par les mesures calorimétriques sont considérées comme plus fiables. La température du solidus a été mesurée à 855.4 ± 5.3°C, correspondant à l'intérieur de l'erreur expérimentale à la température du solidus mesurée dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$. Les mesures calorimétriques ont aussi permis à Siljan de

situer à 867°C, entre 0 et 35 % mol. mullite, la température de cristallisation de $NaAlSiO_4$; au-delà de 35 % mol. la mullite sature le mélange NaF-Na_3AlF_6. La solubilité en mullite est donc apparemment très similaire dans les deux sections isoplèthes étudiées par Siljan (Siljan, 1990). Cependant la limite de solubilité pour la section $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$ a été estimée à partir des données obtenues par calorimétrie et par la méthode de trempe et peut, d'après Siljan, avoir été surestimée. Au-delà de 35 % mol. mullite et au-dessus de 950°C, Siljan rapporte qu'aucune donnée expérimentale satisfaisante n'a pu être obtenue par calorimétrie. Par ailleurs, Siljan (Siljan, 1990) mentionne que les échantillons utilisés pour les mesures calorimétriques ont subi au préalable un traitement thermique à 810°C pendant 200 heures et que des pertes sous forme gazeuse (SiF_4 et $NaAlF_4$) ont pu avoir lieu et modifier la composition des échantillons. Les données expérimentales doivent donc, selon Siljan, être considérées plutôt comme indicatives qu'absolues.

Les phases présentes dans les échantillons obtenus par la méthode de trempe et analysés par Siljan sont similaires aux phases précédemment observées dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$. Les phases observées sont aussi en accord avec les données obtenues par la méthode cryoscopique, et aucune immiscibilité n'a été observée par Siljan. Cependant dans cette section isoplèthe, Siljan n'observe pas la présence de β-Al_2O_3 (mis à part dans le cas d'un échantillon où des conditions favorables ont permis la formation de cristaux de β-Al_2O_3) bien que cette phase doive être la phase stable. Siljan propose quelques explications, notamment d'aspect cinétique, pour expliquer le fait que, dans les mesures qu'il a effectuées, α-Al_2O_3 est la phase observée. À partir de l'analyse des échantillons obtenus par la méthode de trempe, Siljan attribue les mesures obtenues par cryoscopie à α-Al_2O_3 et rapporte une limite de solubilité située à 3 % mol. en mullite (dans la section isoplèthe $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$) à 880.5°C. Il y a parfois un conflit dans le cas des données obtenues par la méthode de trempe par Siljan entre les valeurs rapportées dans le tableau et les données présentées sur la figure. Les données présentées sur la figure reflètent l'analyse des résultats par Siljan et ont donc été utilisées dans le cadre de ces travaux.

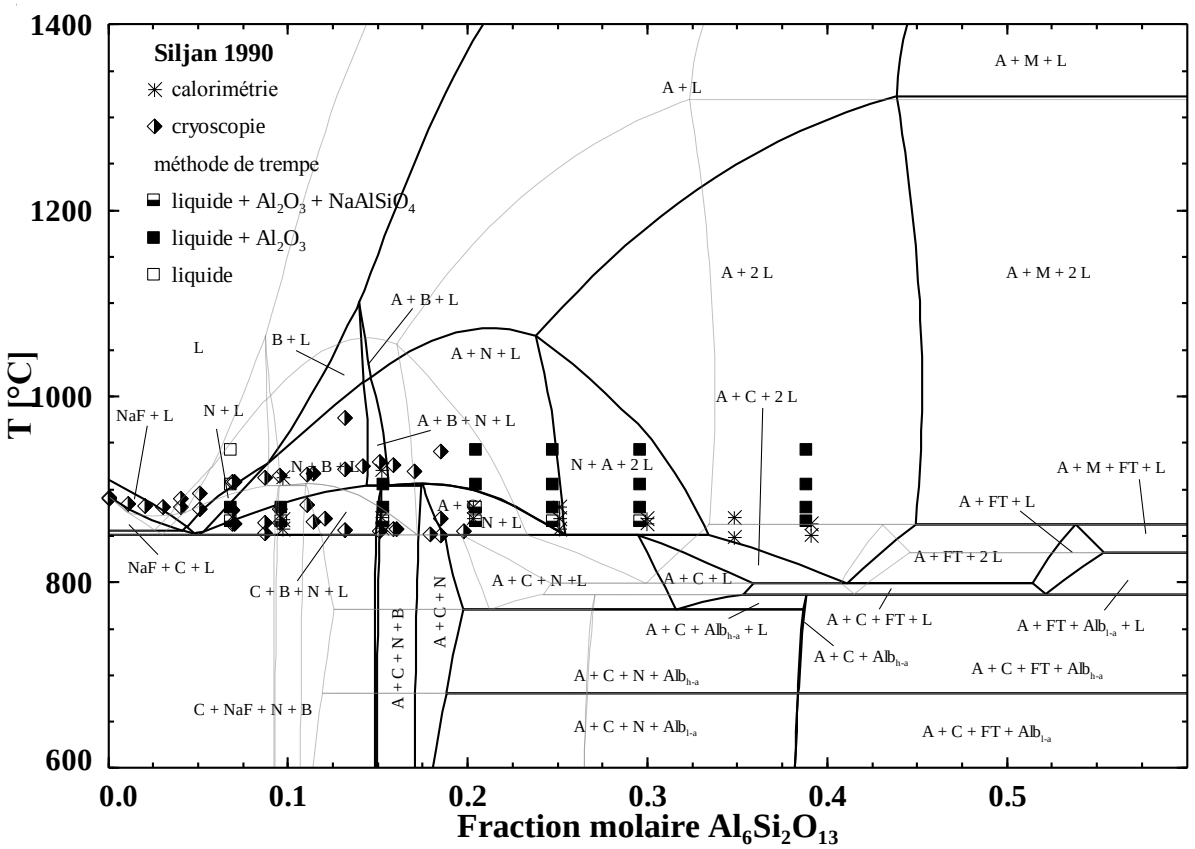


Figure 7-14: Sections isoplèthes $((NaF)_{0.8202}$-$(Na_3AlF_6)_{0.1798})$-$Al_6Si_2O_{13}$ et $((NaF)_{0.7850}$-$(Na_3AlF_6)_{0.2150})$-$Al_6Si_2O_{13}$ (lignes pointillées) ($A=Al_2O_3$, Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), L=liquide, 2 L=2 liquides, M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF)

La Figure 7-14 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe $(NaF+Na_3AlF_6)_{eutectique}$-mullite. Contrairement aux conclusions de Siljan (Siljan, 1990), il est plus probable que les arrêts thermiques obtenus par cryoscopie dans la région riche en fluorure correspondent au liquidus de la cryolithe (de manière similaire aux données de Rutlin & Grande (Rutlin & Grande, 1997) dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$) qu'au liquidus de Al_2O_3. Les données obtenues par cryoscopie sont mieux reproduites par le modèle pour la section correspondant à l'eutectique et présentée en lignes pointillées à la Figure 7-14. La lacune de miscibilité observée précédemment dans les sections isoplèthes avec NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ et Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ est logiquement présente dans cette section.

7.3.10 Na_3AlF_6-Na_2SiO_3

Lors de son étude sur la région d'immiscibilité dans le système quaternaire réciproque à l'aide de la méthode de trempe, Kogarko (Kogarko, 1967) rapporte quelques données à 1250°C pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-Na_2SiO_3 et observe la présence d'une lacune de miscibilité sur une gamme de composition relativement large et située principalement du côté de $NaAlSiO_4$.

Šimko & Boča (Simko & Boca, 2007) ont étudié la section isoplèthe Na_3AlF_6-Na_2SiO_3 avec une méthode d'analyse thermique. Les arrêts thermiques sont mesurés (au chauffage et au refroidissement) pour des échantillons contenus dans un creuset en platine; il n'est pas mentionné que le creuset est scellé avant les expériences mais Šimko & Boča précisent que les expériences ont été conduites sous une atmosphère d'argon. La précision rapportée est de ± 2°C. D'après les données expérimentales Šimko & Boča concluent à la présence de deux « quasi-eutectiques » situés à 886°C et respectivement 42.8 et 46.3 % mol. Na_2SiO_3. Entre ces deux « quasi-eutectiques », Šimko & Boča suggèrent la présence d'une lacune de miscibilité qui semble être confirmée d'après ces auteurs par l'obtention pour l'échantillon à 44.5 % mol. Na_2SiO_3 de deux couches facilement séparables. L'analyse par spectroscopie infrarouge des deux couches obtenues pour cet échantillon montre que l'une de ces deux couches est principalement constituée d'aluminosilicates tandis que la seconde correspond principalement à la cryolithe. Šimko & Boča ont aussi effectué l'analyse des phases obtenues dans les échantillons après les mesures d'analyse thermique par XRD. Seule la présence de Na_3AlF_6, de NaF et d'une phase vitreuse, identifiée comme un aluminosilicate par spectroscopie IR, a été observée. Selon Šimko & Boča, le fait que l'intensité des pics XRD pour NaF augmente avec la quantité de Na_2SiO_3 indique que NaF est un produit de réaction entre Na_3AlF_6 et Na_2SiO_3, et non de la dissociation de la cryolithe. Par ailleurs Šimko & Boča ont aussi effectué des mesures de TG afin d'évaluer les pertes dues à la volatilisation. Après une heure à 1020°C, les pertes massiques pour la cryolithe pure sont de 10.8 % pds. Les pertes par volatilisation décroissent de manière constante avec l'ajout de Na_2SiO_3 et atteignent 3.2 % pds à 60 % mol. Na_2SiO_3. Cela signifie que les arrêts thermiques mesurés par Šimko & Boča sont peut-être affectés par ces pertes par volatilisation, et les données doivent être considérées avec précaution.

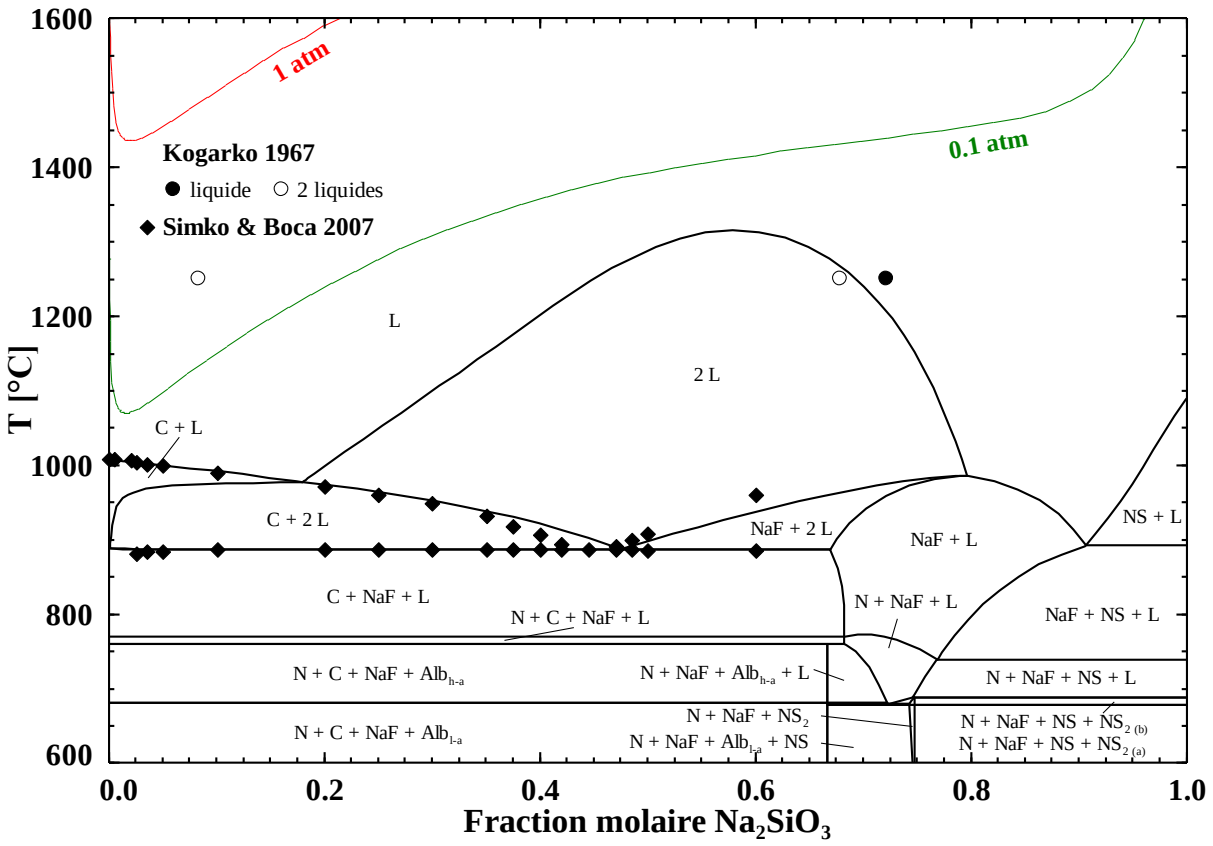


Figure 7-15 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-Na_2SiO_3 avec isobares de pression totale (Alb_{l-a}=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), Alb_{h-a}=high-albite, C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), L=liquide, 2 L=2 liquides, N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF, NS=Na_2SiO_3, $NS_{2(a)}$=$Na_2Si_2O_{5(\alpha)}$, $NS_{2(b)}$=$Na_2Si_2O_{5(\beta)}$)

La Figure 7-15 montre les points expérimentaux mentionnés précédemment de même que les équilibres de phases calculés pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-Na_2SiO_3. Les données expérimentales de Šimko & Boča (Simko & Boca, 2007) sont bien reproduites, notamment les arrêts thermiques à environ 886°C, calculé à 886.4°C. Par ailleurs, il est important de noter que le modèle prédit correctement que les données au-delà de 50 % mol. Na_2SiO_3 correspondent au liquidus de NaF. Contrairement aux conclusions peu probables de Šimko & Boča (i.e. présence de deux « quasi-eutectiques ») qui sont basées sur une interprétation stricte des résultats d'analyse thermique, le modèle prédit la jonction des liquidus de NaF et Na_3AlF_6 dans cette région de composition. L'immiscibilité observée par Šimko & Boča est aussi prédite par le modèle, mais sur une plus large gamme de composition, et la limite de la lacune dans la région riche en Na_2SiO_3 correspond aux observations de Kogarko (Kogarko, 1967).

7.3.11 Données expérimentales additionnelles d'équilibres de phases

Les données expérimentales présentées ici ont été analysées dans le cadre de la revue de la littérature pour le système quaternaire réciproque mais n'ont pas été prises en compte lors de la modélisation thermodynamique.

Kogarko (Kogarko, 1967) a réalisé des expériences à 1250°C à l'aide de la méthode de trempe et avec des échantillons encapsulés dans des ampoules en platine afin d'observer la présence ou non d'une lacune de miscibilité pour des échantillons avec des compositions initiales à l'intérieur du système : NaF-Na_3AlF_6-Na_4SiO_4-$NaAlSiO_4$-SiO_2. Ces résultats permettent de situer, avec une large incertitude, la tendance à l'immiscibilité à 1250°C dans le système quaternaire réciproque. Kogarko observe une lacune de miscibilité sur une large gamme de composition et généralement située du côté riche en fluorure dans les sections isoplèthes suivantes : Na_3AlF_6-Na_4SiO_4, Na_3AlF_6-$Na_2Si_2O_5$, Na_3AlF_6-SiO_2 ainsi que dans les sections présentées précédemment : Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$, NaF-$NaAlSiO_4$ et NaF-$NaAlSi_3O_8$. Comme pour la plupart des résultats précédemment détaillés, il est fort probable que les fortes pressions partielles favorisent l'évaporation d'une partie de l'échantillon et entraînent une variation de la composition en dehors de la section isoplèthe étudiée.

Petit (Petit, 1951) rapporte quelques données obtenues par mesure cryoscopique, mesures d'arrêts thermiques pour des ajouts successifs d'oxydes dans la cryolithe fondue, sur une gamme de composition restreinte pour des silicates (Na_2SiO_3 et quelques compositions dans Al_2O_3-SiO_2). Cependant Petit ne présente les résultats que sous la forme de différence de température molaire divisée par une constante cryoscopique, rendant leur exploitation difficile. Ces données n'ont pas pu être prises en compte dans le cadre de cette thèse.

Ivanova (Ivanova, 1960) a étudié la formation d'aluminosilicates dans le système Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2. L'analyse des phases obtenues dans les échantillons est faite par microscopie optique, les phases étant identifiées par leur indice de réfraction. Ivanova rapporte la formation d'une nouvelle solution solide d'aluminosilicate. En-dessous de 50 % pds. en cryolithe, Ivanova observe la présence d'aluminosilicates de sodium avec la solution solide et l'absence presque totale de cryolithe. Par ailleurs Ivanova (Ivanova, 1960) mentionne que la phase vitreuse est inhomogène, indiquant par conséquent la présence d'une lacune de miscibilité dans cette section isoplèthe contrairement aux observations de Siljan (Siljan, 1990) pour

Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$. En revanche, l'absence de cryolithe est expliquée par Ivanova, qui a fait ses expériences dans un creuset ouvert, par la réaction entre la cryolithe et les oxydes pour former les aluminosilicates observés ainsi que du SiF_4. Il est donc plus que probable que les phases observées ne correspondent pas à un équilibre ayant une composition dans le système étudié par Ivanova (Ivanova, 1960). Par conséquent, les équilibres observés par Ivanova n'ont pas été pris en compte dans ce travail.

Weill & Fyfe (Weill & Fyfe, 1964) ont étudié les équilibres de phases dans le système Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2 à l'aide de la technique de trempe. Les échantillons, encapsulés dans des tubes en platine scellés ont été maintenus pendant plusieurs jours à 800°C ou 1010°C avant d'être trempés. Les phases présentes après trempe ont été analysées par microscopie optique par XRD. Weill & Fyfe (Weill & Fyfe, 1964) ont utilisé de la cryolithe, du corindon et du quartz comme matériau de départ. Ces auteurs n'observent pas d'autres phases que celles de départ (mis à part pour la transformation allotropique du quartz en tridymite pour les expériences à 1010°C) en dehors de la phase liquide. Weill & Fyfe mentionnent que cela n'est pas en accord avec le fait que Al_2O_3 et SiO_2 ne sont pas stables par rapport à la mullite (et la sillimanite) à ces températures. Pour cette raison, Weill & Fyfe présentent leurs résultats comme ne correspondant pas à l'équilibre thermodynamique, mais plutôt comme l'équilibre métastable pour le système cryolithe, corindon et silice. Par ailleurs, aucune phase ternaire (néphéline, albite) n'a été observée; ce qui est contraire à toutes les autres études menées dans ce système. À 800°C, Weill & Fyfe observent la présence d'un liquide tandis que Siljan (Siljan, 1990) rapportait la température du solidus, mesurée dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, comme étant 855.4°C. Le liquide observé à plus basse température par Weill & Fyfe est surement lié à la nature métastable des résultats obtenus. Les données expérimentales obtenues par Weill & Fyfe (Weill & Fyfe, 1964) n'ont pas été prises en compte. Il est aussi intéressant de noter que Weill & Fyfe ne mentionnent pas la présence d'une lacune de miscibilité dans le système Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2 aux températures étudiées.

Par la suite Weill (Weill, 1966) a étudié la solubilité d'aluminosilicates, dont la mullite, dans la cryolithe à 800°C et 1010°C, le long de la section isoplèthe Na_3AlF_6-Al_2SiO_5. Là encore, Weill (Weill, 1966) ne rapporte pas la présence de phases ternaires et une phase liquide est obtenue à 800°C, et pour les mêmes raisons que pour les expériences de Weill & Fyfe, ces

limites de solubilité pour la mullite à 800°C et 1010°C n'ont pas été utilisées pour la modélisation.

Snow & Welch (Snow & Welch, 1972) ont étudié les réactions dans le système Na_3AlF_6-SiO_2 à 1010°C dans un creuset ouvert avec un flux d'azote. Après réaction, l'échantillon est trempé et traité avec une solution d'$AlCl_3$ pour dissoudre les fluorures. La teneur en aluminium, sodium et silicium dans le résidu obtenu est obtenue par spectroscopie d'absorption atomique et par des techniques de photométrie de flamme. Le ratio NaF/AlF_3 dans la phase liquide a été mesuré par titration. Snow & Welch ont observé des pertes très importantes dues à l'évaporation, principalement SiF_4, lors de la réaction entre Na_3AlF_6 et SiO_2. Ces auteurs observent plusieurs étapes dans leurs expériences qu'ils associent avec différentes réactions successives permettant d'expliquer la composition, similaire à la jadéite ($NaAlSi_2O_6$), du résidu final obtenu dans les réactions. Dans un premier temps, Snow & Welch supposent que Na_3AlF_6 et SiO_2 réagissent pour former un aluminosilicate et NaF accompagné par un dégagement de SiF_4; par la suite SiO_2 réagirait avec le NaF pour former un silicate de sodium et du SiF_4. Finalement, le silicate de sodium réagirait avec l'aluminosilicate pour former la jadéite. Snow & Welch proposent une réaction alternative conduisant directement à la jadéite à partir de l'aluminosilicate formé. L'évaporation de SiF_4 continue pour des temps de réaction plus longs sans que la composition du résidu évolue. Snow & Welch proposent alors plusieurs réactions possibles, notamment la dissociation de la jadéite en néphéline et en albite, pour expliquer ces observations. Les données de Snow & Welch (Snow & Welch, 1972) sont cependant d'intérêt limité pour la modélisation du système quaternaire réciproque.

Prutskov et al. (Prutskov et al., 1989) ont effectué une série d'expériences dans le système Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2, en particulier des mesures de TG couplés à un spectromètre de masse à 1323 K pour des échantillons de cryolithe auxquels sont ajoutées de la silice et de l'alumine. À partir des données de spectrométrie, Prutskov et al. ont obtenu la pression totale pour cinq différentes compositions; cependant les résultats sont présentés de manière peu claire, et non pas été pris en compte. Prutskov et al. ont aussi effectué des mesures de XRD, de spectroscopie IR d'analyse de rayons X à l'aide d'une microsonde, et rapportent notamment que, pour des échantillons contenant Na_3AlF_6 et 6 % mol. SiO_2, trempés depuis 1323 K, $NaAlSiO_4$ et NaF étaient observés en équilibre avec Na_3AlF_6. Prutskov et al. (Prutskov et al., 1989) proposent donc une réaction entre Na_3AlF_6 et SiO_2 conduisant à l'équilibre observé accompagné d'un

dégagement de SiF_4. Pour les échantillons contenant Na_3AlF_6, Al_2O_3 et SiO_2, Prutskov et al. observent la présence de chiolite, $Na_5Al_3F_{14}$, mais proposent malgré tout une réaction entre Na_3AlF_6, SiO_2 et Al_2O_3 conduisant à un équilibre entre Na_3AlF_6, $NaAlSiO_4$ et AlF_3 alors que Na_3AlF_6 et AlF_3 ne coexistent pas à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, à partir des expériences de spectroscopie IR, Prutskov et al. envisagent la formation possible de complexes dans la phase liquide.

Prutskov et al. (Prutskov et al., 1990), en plus des mesures de DTA dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, ont effectué des mesures électrochimiques. Ces mesures ont été faites avec une pile galvanique constituée d'une cellule de référence, contenant de la cryolithe fondue saturée en $NaAlSiO_4$, connectée par un petit trou à la cellule de mesure, contenant de la cryolithe fondue avec différentes teneurs en $NaAlSiO_4$. Basé sur leurs mesures de spectroscopie IR et l'analyse de l'abaissement du point de fusion de la cryolithe par $NaAlSiO_4$ (selon lesquelles Prutskov et al. supposent que 3 $NaAlSiO_4$ se dissolvent dans Na_3AlF_6 en 3 Na^+ et $(AlSiO_4)_3^{3-}$), ces auteurs rapportent une activité pour $NaAlSiO_4$ dans le liquide à partir des *emf* obtenues. Cependant, l'analyse de Prutskov et al. (Prutskov et al., 1990) apparaît quelque peu simplifiée en comparaison du traitement des mesures d'*emf* faite par Sterten & Maeland (Sterten & Maeland, 1985) pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-Al_2O_3. Les données d'*emf* n'ont pas pu être exploitées dans ces travaux.

Siljan (Siljan, 1990) a aussi fait des expériences de TG dans les sections isoplèthes Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ et $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$. Cependant les résultats de perte de poids des échantillons en fonction du temps ne sont pas exploitables dans le cadre de ce travail de doctorat.

7.3.12 Pressions partielles dans le système quaternaire réciproque

Bien que la formation de SiF_4 pour des sections du système quaternaire réciproque ait été mentionnée par plusieurs auteurs, seul Siljan (Siljan, 1990) a effectué des mesures spécifiques visant à mesurer les pressions partielles. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une cellule d'effusion de Knudsen couplée à un spectromètre de masse (KEMS), dans les sections isoplèthes Na_3AlF_6-SiO_2, Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$ et Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$. Les échantillons sont préparés préalablement en fusionnant dans un creuset en graphite fermé une charge avec la composition désirée suivi par un traitement thermique puis une trempe. Les

échantillons obtenus sont broyés sous forme de poudre et analysés par XRD avant d'être introduits dans la cellule d'effusion. Des expériences de calibration ont été effectuées afin de déterminer la constante de calibration de l'appareillage nécessaire à la détermination des pressions partielles. Siljan (Siljan, 1990) mentionne aussi que des simplifications doivent être faites afin d'obtenir une relation de proportionnalité entre l'intensité de SiF_3^+ mesurée et la pression partielle de SiF_4 ainsi qu'entre l'intensité de AlF_2^+ et la pression partielle de $NaAlF_4$. Siljan rapporte une erreur inférieure à 10% pour la détermination quantitative des pressions partielles. En utilisant la relation de Clausius-Clapeyron combinée avec les intensités mesurées pour les différents ions, Siljan calcule aussi les enthalpies de réaction correspondant selon lui aux mécanismes de réactions expliquant la formation de SiF_4 et compare ces valeurs avec les enthalpies de réaction calculées à partir de compilations thermodynamiques (Chase, 1998; Robie et al., 1979).

Les mesures dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-SiO_2 servent principalement à la calibration, et Siljan envisage les mécanismes réactionnels suivants afin d'expliquer les données expérimentales:

$$Na_3AlF_{6(s)} + 4SiO_{2(s)} = 2NaF_{(s)} + NaAlSi_3O_{8(s)} + SiF_{4(g)} \tag{7.8}$$

$$Na_3AlF_{6(s)} = NaAlF_{4(g)} + 2NaF_{(s)} \tag{7.9}$$

$$NaF_{(s)} = NaF_{(g)} \tag{7.10}$$

Les phases observées par XRD pour un échantillon maintenu à 650°C pendant 150 heures, Na_3AlF_6, NaF et $NaAlSi_3O_8$, semblent valider les hypothèses de Siljan. Cependant les enthalpies de réaction calculées à partir des pressions partielles diffèrent des enthalpies de réaction obtenues avec les données des compilations thermodynamiques. D'après Siljan (Siljan, 1990), les différences s'expliquent entre autres par le fait que le système n'a pas atteint l'équilibre pour des températures basses, et aussi par le fait que des réactions secondaires, notamment entre $NaAlF_4$ et SiO_2 à haute température pour former SiF_4 et $NaAlSi_3O_8$, influent sur les mesures. Avec ces mesures et des pressions partielles calculées à partir des compilations thermodynamiques pour les réactions considérées, Siljan a dérivé (moyenne pour plusieurs températures) la constante de calibration utilisée pour calculer les pressions partielles de SiF_4 dans les autres sections

isoplèthes. Il est donc possible que des erreurs expérimentales se soient propagées aux autres pressions partielles rapportées par Siljan.

Dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, la pression partielle de SiF_4 est supérieure à la limite maximale pour des mesures de KEMS, saturant le spectromètre de masse et sous-estimant les pressions de SiF_4 calculées. De plus, la différence entre les pressions partielles de $NaAlF_4$ et SiF_4 rend les mesures difficiles. Lors de ces mesures initiales, Siljan (Siljan, 1990) suppose que la pression partielle de SiF_4 est relativement élevée parce que la mullite dissoute dans la cryolithe continue de réagir. Après un traitement thermique prolongé à 765°C, et basé sur des mesures de XRD montrant la présence de NaF, Na_3AlF_6, $NaAlSiO_4$ et Al_2O_3, en accord avec les phases observées par Siljan dans cette section isoplèthe lors des mesures de DTA et de méthode de trempe, Siljan propose le mécanisme réactionnel suivant :

$$5Na_3AlF_{6(s)} + 3NaAlSiO_{4(s)} = 18NaF_{(s)} + 4Al_2O_{3(s)} + 3SiF_{4(g)} \tag{7.11}$$

D'après Siljan (Siljan, 1990) cela correspond aux phases coexistant dans le cas d'un système ouvert. Les pressions mesurées ne doivent donc pas correspondre à l'équilibre. Selon Siljan les fortes pressions partielles de SiF_4 mesurées correspondent plutôt à un état « réactionnel » conduisant à la formation de l'assemblage de phases observé, et n'ont pas de signification physique. Cependant, cet équilibre de phases ne correspond pas aux phases attendues à l'équilibre thermodynamique, car β-Al_2O_3 devrait être stable. De plus pour la teneur en mullite la plus élevée, Siljan calcule, à partir des intensités mesurées, une enthalpie de réaction négative signifiant que le processus d'évaporation serait exothermique; ce qui est contraire à tout processus d'évaporation. Il est aussi intéressant de noter que les pressions partielles de SiF_4 calculées par Siljan diminuent avec l'augmentation de la teneur en mullite.

Pour la section $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$ Siljan rapporte les pressions partielles de SiF_4 pour des échantillons ayant le même ratio SiO_2/Na_3AlF_6 que pour la section Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ afin d'évaluer l'influence de l'ajout de NaF. Selon Siljan (Siljan, 1990), la diminution de la pression partielle de SiF_4 lors de l'addition de NaF à la cryolithe s'explique par le fait que NaF réduit l'activité de AlF_3 dans la phase liquide, limitant la force motrice derrière la formation de SiF_4 représentée par la réaction suivante :

$$4AlF_{3(en\ solution)} + 3SiO_{2(en\ solution)} = 2Al_2O_{3(en\ solution)} + 3SiF_{4(g)} \tag{7.12}$$

Par ailleurs, Siljan observe aussi que l'addition de mullite réduit aussi la pression partielle de SiF_4. L'addition de NaF par rapport à la section Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ semble favoriser la formation de $NaAlSiO_4$ (comme le démontrent des analyses XRD où de la néphéline, ayant précipité lors du refroidissement, est observée) favorisant la Réaction (7.11) pour laquelle la pression partielle de SiF_4 est plus faible d'après Siljan. Une série d'expériences avec des échantillons ayant subit un traitement thermique prolongé à 790°C a aussi été réalisé par Siljan dans cette section isoplèthe. Les phases observées par analyse XRD dans ces échantillons, Na_3AlF_6, NaF, $NaAlSiO_4$ et β-Al_2O_3, correspondent aux phases identifiées lors des mesures DTA et de méthode de trempe pour cette section. Les pressions partielles de SiF_4 calculées sont plus faibles que lors des expériences initiales, mais des difficultés ont été rencontrées lors de ces expériences dues aux faibles niveaux des intensités mesurées. Ces résultats doivent être considérés comme indicatifs selon Siljan (Siljan, 1990).

Dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, les analyses XRD effectuées sur les échantillons montrent uniquement la présence de ces deux composés et Siljan suppose que la réaction dans ce système correspond à la Réaction (7.11). Cependant là encore, les intensités mesurées sont très faibles et conduisent à des pressions partielles calculées imprécises.

Les pressions partielles de SiF_4 calculées pour les différentes sections étudiées par Siljan sont présentées à la Figure 7-16 avec les données expérimentales. Les données expérimentales pour la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$ sont bien reproduites. Pour les autres sections où les équilibres de phases sont plus complexes (comme le montre l'évolution des pressions partielles en fonction de la température), et où Siljan lui-même doute de ses résultats, l'accord entre les pressions partielles calculées et les données expérimentales est moins bon notamment pour la section $((NaF)_{0.8202}$-$(Na_3AlF_6)_{0.1798})$-$Al_6Si_2O_{13}$.

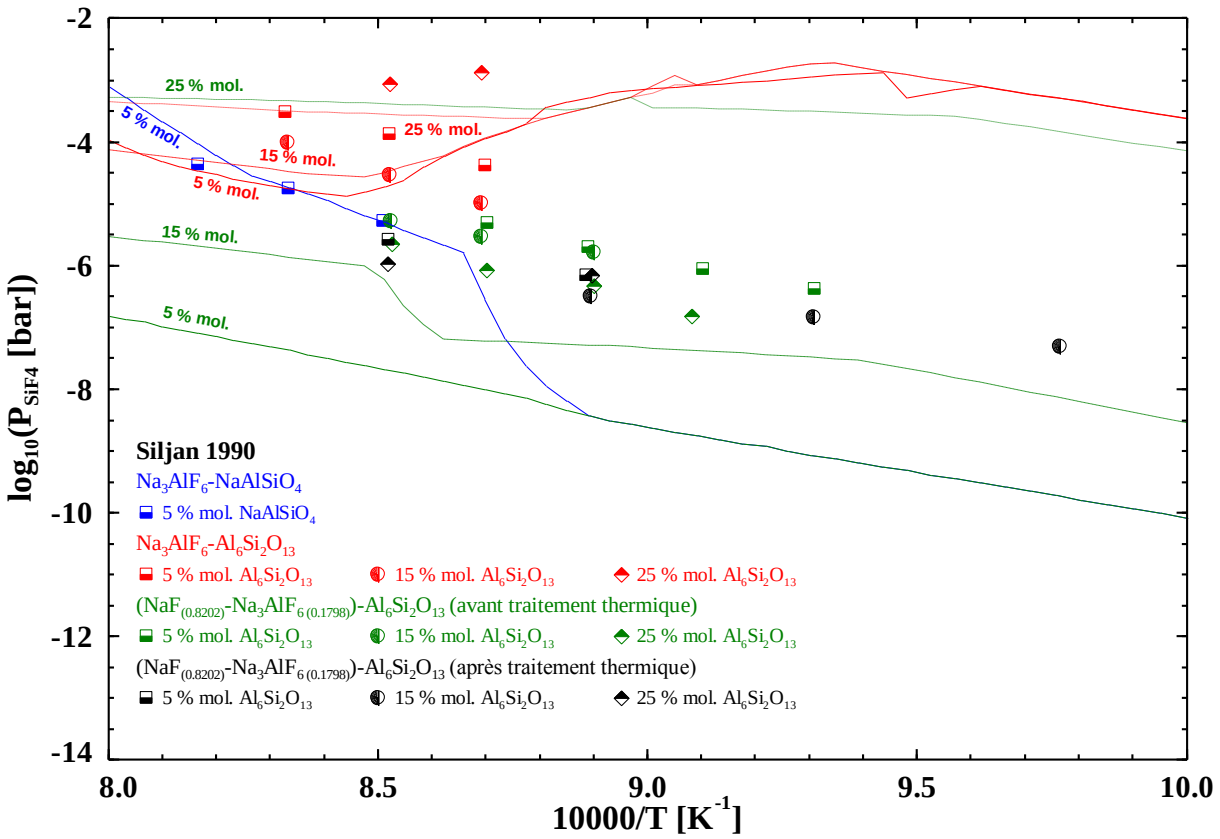


Figure 7-16 : Pression partielle de SiF_4 pour différentes sections isoplèthes dans le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4

7.3.13 Équilibres de phases solide-solide à basse température

Dans la plupart des sections isoplèthes du système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 les équilibres de phases calculés à basse température, qui sont importants pour la problématique de corrosion des matériaux réfractaires aluminosilicates, sont en accord avec les observations expérimentales. Les prédictions du modèle, concernant les équilibres à l'état solide entre les espèces corrosives ou les produits de corrosions et les matériaux réfractaires, en dehors des régions de composition étudiées sont donc probablement proches des équilibres réels.

Les équilibres de phases pour trois sous-systèmes ternaires du système quaternaire réciproque sont présentés à la Figure 7-17.

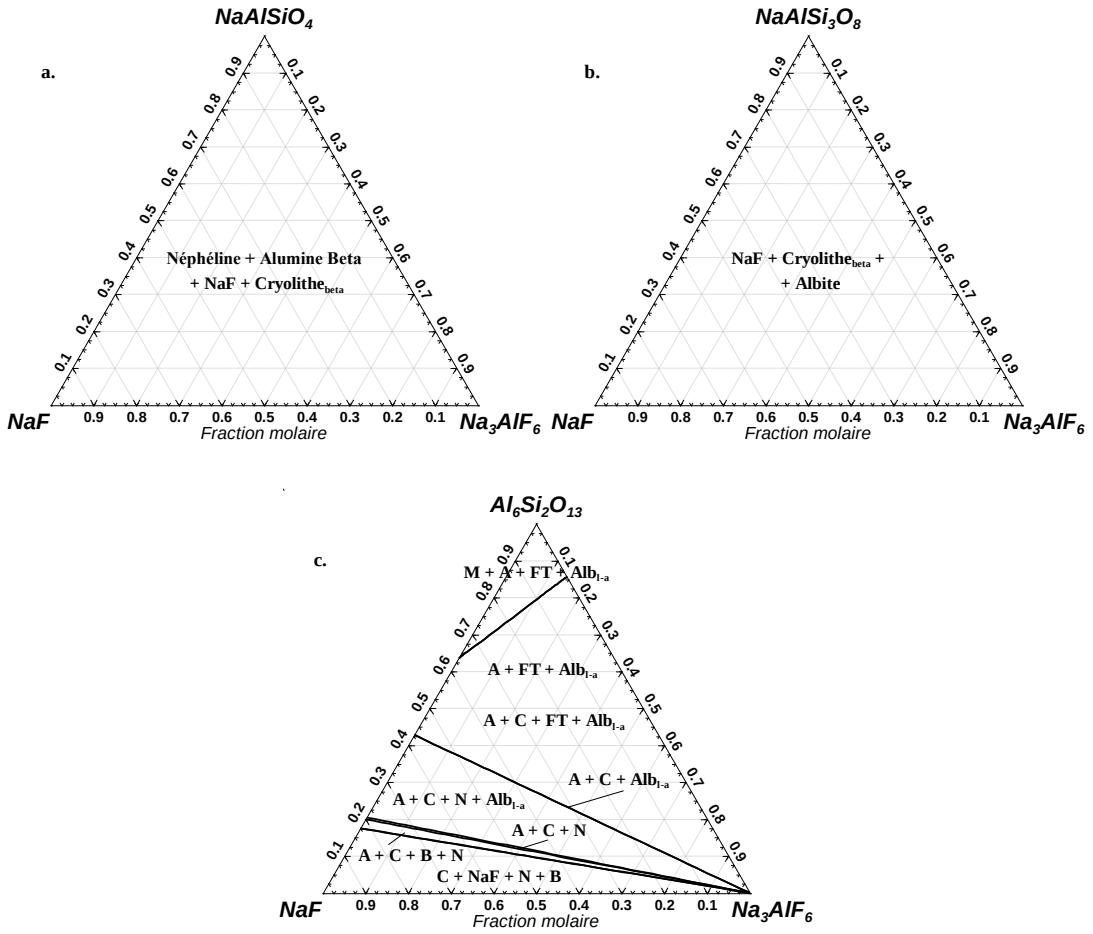


Figure 7-17 : Équilibre de phases à 500°C pour les systèmes : a. NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSiO_4$, b. NaF-Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ et c. NaF-Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ (A=Al_2O_3, $Alb_{l\text{-}a}$=low-albite ($NaAlSi_3O_8$), B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe$_{(\beta)}$ (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), M=mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF)

7.4 Discussion

Dans le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4, seuls deux autres modélisations ont été proposées dans la littérature. Dolejš & Baker (Dolejs & Baker, 2005) ont développé un modèle basé sur la structure du liquide (Chapitre 4) et Siljan (Siljan, 1990) a proposé une modélisation basée sur le modèle de Temkin et en utilisant des espèces complexées alumino-silicofluorées. Cependant ces deux modèles n'ont été testés que dans des régions de composition très limitées et en ne tenant compte que de très peu de données expérimentales. Siljan (Siljan, 1990), par exemple, n'a cherché qu'à reproduire quelques données

de cryoscopie dans la région riche en Na_3AlF_6 du système quaternaire réciproque. Dolejš & Baker (Dolejs & Baker, 2005) n'ont considéré que la partie riche en $NaAlSi_3O_8$ de la section isoplèthe Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ et testé leur modèle qu'avec les données de Rutlin (Rutlin, 1998) concernant les limites de la lacune de miscibilité à la température du monotectique.

La modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4, et en particulier de la phase liquide, constitue donc la première modélisation du système permettant le calcul d'équilibres thermodynamiques, avec un ensemble unique de paramètres du modèle, pour l'ensemble de l'espace compositionnel et pour toutes températures à 1 atm. Toutes les données disponibles dans la littérature ont été analysées, et la plupart des données considérées fiables sont reproduites relativement bien, notamment les équilibres à basse température. Le modèle a été testé principalement dans les sections où des données expérimentales étaient disponibles, mais les prédictions en dehors de ces régions de compositions, en particulier pour les équilibres à l'état solide, devraient correspondre relativement bien aux équilibres réels. Cependant, le modèle pourrait être amélioré grâce à des données expérimentales supplémentaires afin de pouvoir optimiser les paramètres du modèle avec un plus grand nombre de contraintes, notamment pour des sections isoplèthes avec SiO_2 et les fluorures, mais aussi dans les régions de composition des systèmes ternaires réciproques (région riche en NaF de NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2 et AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O) ayant une influence importante sur les équilibres dans le système quaternaire réciproque. Par ailleurs, des données supplémentaires concernant la phase liquide sont nécessaires, notamment afin de définir de manière plus précise les limites de la ou les région(s) d'immiscibilité dans le système quaternaire réciproque, mais aussi pour les températures de liquidus et de solidus. Des données expérimentales (par exemple avec des méthodes spectroscopiques) concernant la structure du liquide sur des régions de composition plus étendues dans le système quaternaire réciproque, pourraient permettre de déterminer la présence d'espèces complexées alumino-silicofluorées, et faciliter la modélisation de la phase liquide. Des données additionnelles concernant les pressions partielles de SiF_4, en particulier dans les sections isoplèthes entre NaF ou Na_3AlF_6 et $NaAlSiO_4$, $NaAlSi_3O_8$ ou SiO_2, permettraient de confirmer la validité du modèle.

CHAPITRE 8 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION DU GARNISSAGE RÉFRACTAIRE DES CUVES D'ÉLECTROLYSE

Le modèle thermodynamique obtenu dans le cadre de ce doctorat pour le système quaternaire réciproque AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 a pour but de permettre le calcul d'équilibres chimiques complexes en relation avec la corrosion des matériaux réfractaires du garnissage de la cuve d'électrolyse. Une brève mise en contexte de cette approche thermodynamique de la corrosion du garnissage réfractaire ainsi que quelques exemples d'application ont été présentés dans un article de conférence accepté pour publication dans *Light Metals 2012, Aluminium Reduction Technology* et reproduit en Annexe 2.

Les phases observées lors des analyses post-mortem des cuves d'électrolyse (Lossius & Oye, 2000; Sharapova, Lishchuk, et al., 2005a, 2005b; Siljan, 1990) sont des phases d'équilibres mis à part la phase vitreuse. Le modèle peut donc être utilisé pour calculer l'équilibre thermodynamique pour de nombreuses conditions (température, composition, pressions partielles…) simulant des situations locales dans le garnissage réfractaire de la cuve. De plus, il est aussi possible de faire des calculs pour des conditions métastables où, par exemple, la formation d'une phase n'est pas observée pour des raisons cinétiques. Ici sont présentés de manière non-exhaustive quelques exemples d'applications (dont ceux de l'article de conférence en Annexe 2) du modèle thermodynamique.

Afin de réaliser ces calculs thermodynamiques, les espèces gazeuses de la base de données thermodynamiques Fact53 (Bale et al., 2009), les espèces métalliques, les carbures et la phase liquide métallique de la base de données thermodynamiques développée dans le cadre du projet Vlab ont été utilisés.

8.1 Exposition au sodium

Au cours de la vie d'une cuve d'électrolyse l'une des premières espèces corrosives qui attaque le garnissage réfractaire est le sodium qui pénètre dans les blocs de la cathode en graphite

(Brisson et al., 2005). Il est possible d'estimer l'impact du sodium sur les réfractaires grâce à la modélisation thermodynamique obtenue dans le cadre de ce doctorat.

En supposant par exemple, de manière simplifiée, que les matériaux réfractaires ont une composition dans le système binaire Al_2O_3-SiO_2 et que sous la cathode le système est saturé en carbone (l'impact des composés d'intercalation dans les différentes formes du carbone (Brisson et al., 2005), notamment dans l'anthracite, n'est pas pris en compte), il est possible de prévoir, pour une température donnée, dans quelles conditions (composition et pression partielle en sodium) une phase liquide va apparaitre. Pour une température similaire à celle observée dans la couche supérieure du garnissage réfractaire, 900°C (850°C dans l'article de conférence en Annexe 2), une phase liquide peut apparaître pour des compositions riches en SiO_2 ou en présence de silice libre dans les matériaux réfractaires à des pressions partielles en sodium relativement faibles (Figure 8-1).

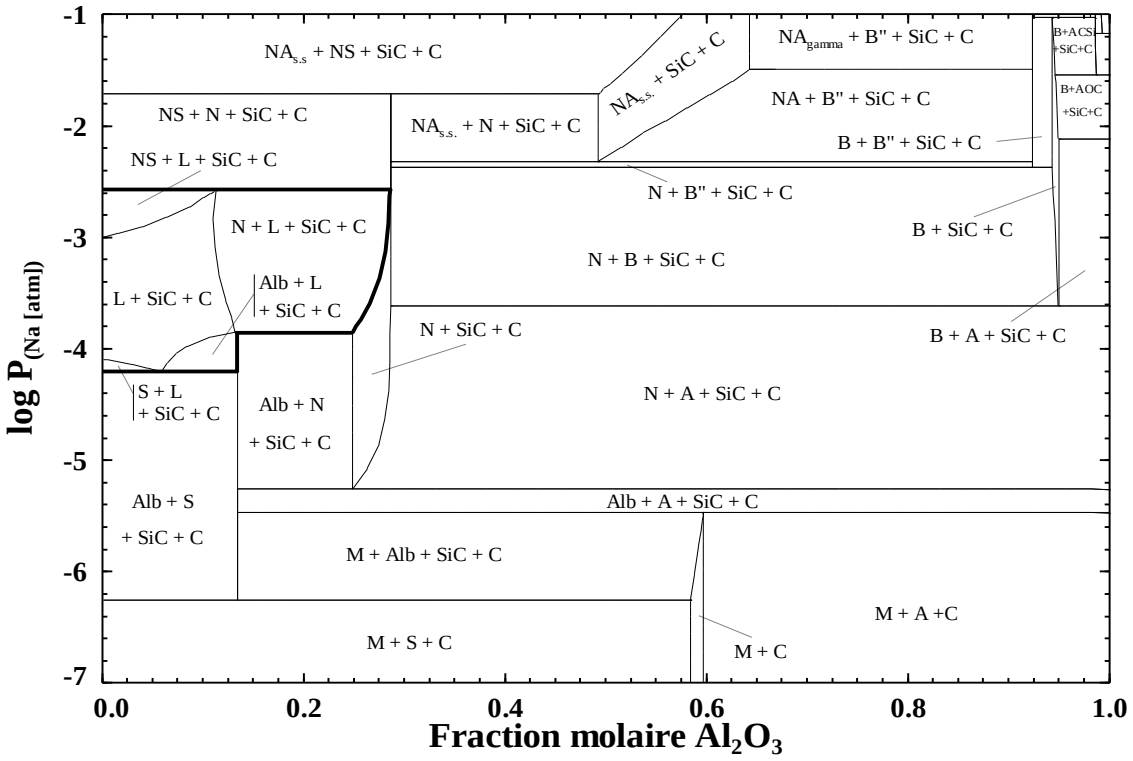


Figure 8-1: Équilibre de phases en fonction de la pression partielle en sodium dans le système Al_2O_3-SiO_2 à 900°C et à saturation en carbone (A=Al_2O_3, AOC=Al_4O_4C, ACSi=Al_4C_4Si, Alb=albite, B=β-Al_2O_3, B"=β"-Al_2O_3, L=liquide, M=mullite, N=néphéline, $NA_{s.s.}$=solution solide $NaAlO_{2(\delta)}$, NA_{gamma}=$NaAlO_{2(\gamma)}$, NS=Na_2SiO_3, S=SiO_2, SiC=SiC, C=C)

Il est aussi possible de prévoir, en fonction de la température, pour quelles pressions partielles en sodium l'alumine en poudre, généralement disposée sous la cathode pour des raisons de mise à niveau lors de la construction de la cellule, va réagir pour former l'un des différents aluminates de sodium modélisés dans le cadre de ces travaux. La formation d'un aluminate de sodium, et en particulier β-Al_2O_3, s'accompagne généralement d'un changement de volume relativement important de la phase solide (Schoening & Grande, 2006). Ce changement de volume pourrait être la cause de contraintes mécaniques dans la cathode qui peuvent lui être dommageables.

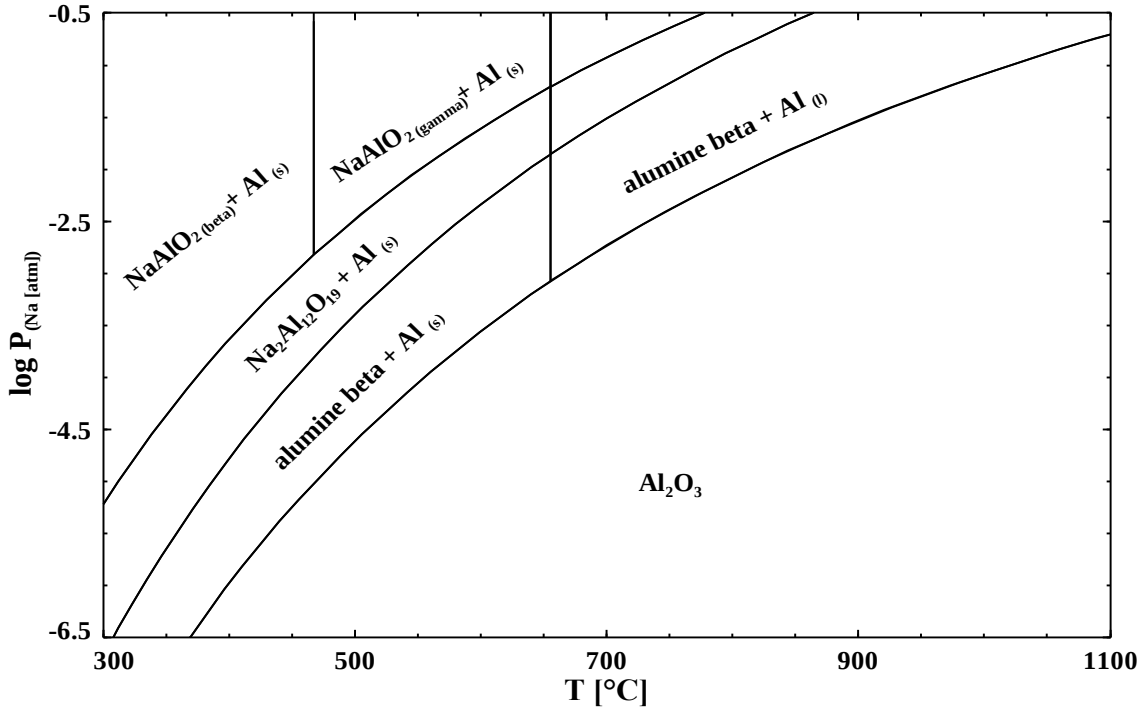


Figure 8-2 : Équilibre de phases pour Al_2O_3 exposé au sodium

8.2 Pénétration d'aluminium liquide

Lors de la pénétration du métal liquide produit, constitué presque uniquement d'aluminium, à travers la cathode, si la formation du carbure Al_4C_3 ne consomme pas tout le métal alors une réduction des matériaux réfractaires, constitués d'oxydes, par l'aluminium va avoir lieu. À partir des propriétés thermodynamiques des différents composés pouvant être

formés dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, il est possible de calculer les équilibres pouvant s'établir lorsque l'aluminium liquide pénètre sous la cathode. Voici quelques exemples de réactions correspondant à l'équilibre le plus stable à 800°C, ainsi que le changement d'énergie de Gibbs associé :

$$Al_{(l)} + 0.75SiO_{2(s)} = 0.5Al_2O_{3(s)} + 0.75Si_{(s)} \qquad \Delta G^\circ = -130.3\ kJ \tag{8.1}$$

$$Al_{(l)} + Al_6Si_2O_{13(s)} = 1.625Al_2O_{3(s)} + 0.75Si_{(s)} + 0.625Al_6Si_2O_{13(s)} \qquad \Delta G^\circ = -126.7kJ \tag{8.2}$$

$$\begin{aligned} &Al_{(l)} + NaAlSiO_{4(s)} = \\ &0.55NaAlO_{2(s)} + 0.75Si_{(s)} + 0.25NaAlSiO_{4(s)} + 0.1Na_2Al_{12}O_{19(s)} \qquad \Delta G^\circ = -87.9\ kJ \end{aligned} \tag{8.3}$$

$$\begin{aligned} &Al_{(l)} + NaAlSi_3O_{8(s)} = \\ &0.5Al_2O_{3(s)} + 0.75Si_{(s)} + 0.625NaAlSi_3O_{8(s)} + 0.375NaAlSiO_{4(s)} \qquad \Delta G^\circ = -124.6\ kJ \end{aligned} \tag{8.4}$$

Les changements d'énergie de Gibbs sont négatifs pour toutes ces réactions; elles sont donc favorisées et devraient avoir lieu dans les cuves d'électrolyse. Du silicium métallique est d'ailleurs observé lors des analyses post-mortem des cuves d'électrolyse (Schoening & Grande, 2006; Siljan et al., 2002), mais la réduction des oxydes contenant Si peut aussi être due au sodium.

8.3 Pénétration du bain et produits de corrosion

La corrosion la plus importante des matériaux réfractaires du garnissage de la cuve est provoquée par le bain cryolithique qui pénètre sous la cathode. La composition du bain qui atteint les matériaux réfractaires ne correspond généralement pas à la composition du bain cryolithique habituellement utilisé en industrie (2<CR<3), car il s'enrichit en NaF à cause du sodium contenu dans la cathode. La plupart des équilibres de phases entre des fluorures ayant une composition entre NaF et Na_3AlF_6 et des oxydes dans le système quaternaire réciproque ont été présentés au chapitre précédent, et permettent d'envisager (à l'équilibre thermodynamique) comment des matériaux aluminosilicates vont se comporter en présence de bain cryolithique.

Quelques auteurs (Sharapova, Lishchuk, & Boguslavskii, 2005; Sharapova et al., 2006; Sharapova, Lishchuk, et al., 2005a, 2005b; Siljan, 1990; Siljan et al., 2001b; Tschope et al., 2009) ont rapporté des observations sur les phases présentes dans le garnissage réfractaire après

arrêt de la cuve. Siljan et al. (Siljan et al., 2001b) ont notamment présenté l'évolution des phases formées, observées par XRD dans le garnissage réfractaire d'une cuve d'électrolyse, après corrosion par le bain qui pénètre en fonction de la distance par rapport à la cathode.

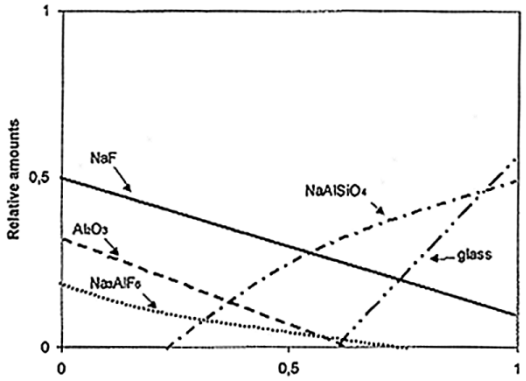


Figure 8-3 : Teneur relative des principales phases minéralogiques (observées par XRD) en fonction de la distance par rapport à la cathode (axe des abscisses) (Siljan et al., 2001b)

Il est important de noter que les phases observées par Siljan et al. (Siljan et al., 2001b) ne correspondent pas à l'équilibre thermodynamique car NaF et Al_2O_3 ne devraient pas coexister. Ces observations sont similaires aux résultats obtenus par Siljan (Siljan, 1990) dans les sections isoplèthes Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$ et $(NaF\text{-}Na_3AlF_6)_{eutectique}$-$Al_6Si_2O_{13}$ et l'absence d'un aluminate de sodium (β-Al_2O_3, β''-Al_2O_3 ou $NaAlO_2$) est certainement reliée à des raisons cinétiques. Il est difficile de comparer ces observations qualitatives (Siljan et al., 2001b) avec les équilibres de phases calculés (Figure 8-4) dans le système NaF-Na_3AlF_6-$Al_6Si_2O_{13}$, notamment car les aluminates de sodium sont métastables et la phase vitreuse observée par Siljan et al. n'est pas une phase d'équilibre non plus. En revanche, les équilibres de phases calculés peuvent être comparés aux équilibres de phases rapportés par Rutlin & Grande (Rutlin & Grande, 1997) dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (Figure 8-5). Les deux distributions de phases sont identiques d'un point de vue qualitatif, et sont en très bon accord lorsque l'équilibre de phases est calculé en considérant $Al_6Si_2O_{13}$, $Na_5Al_3F_{14}$ et $Al_2SiO_4F_2$ comme étant métastables (Figure 8-4). Par ailleurs, la transition au niveau de l'équilibre de phases calculé aux alentours de 20 % mol. $Al_6Si_2O_{13}$ est très similaire aux travaux de Rutlin (Rutlin, 1998).

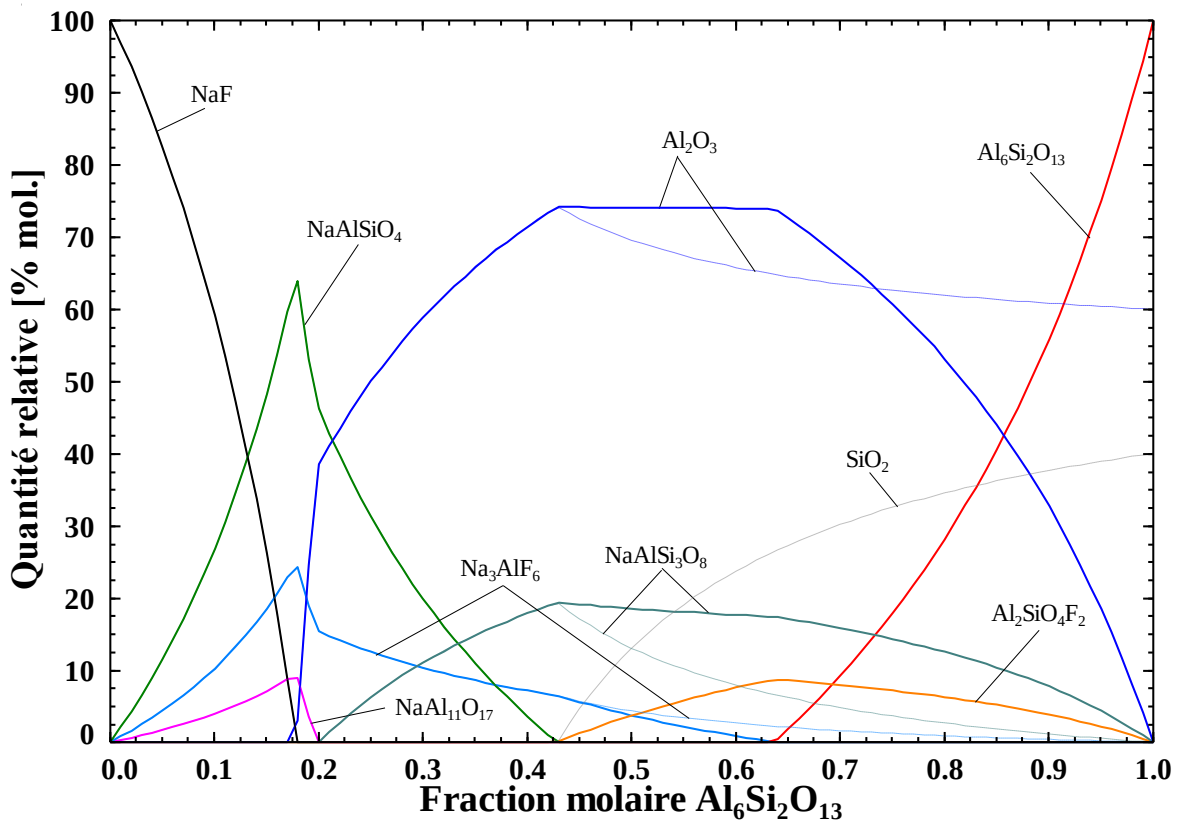


Figure 8-4 : Distribution de phases (% mol.) dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ à 700°C à l'équilibre thermodynamique (lignes pleines) et pour un équilibre métastable (lignes pointillées, $Al_6Si_2O_{13}$, $Al_2SiO_4F_2$ et $Na_5Al_3F_{14}$ métastables)

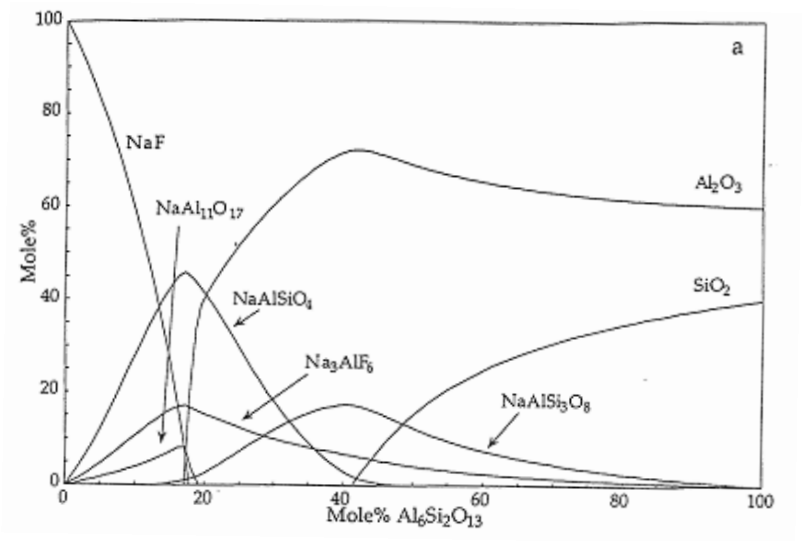


Figure 8-5 : Distribution de phases en dessous de la température du solidus dans la section isoplèthe NaF-$Al_6Si_2O_{13}$ (Rutlin, 1998)

Les équilibres de phases observés dans le système quaternaire réciproque peuvent aussi être utilisés afin de prévoir quels pourraient être les produits de corrosion en fonction des conditions de corrosion. Ces résultats ont entre autres été utilisés par Siljan et al. (Siljan et al., 2001a) et Pelletier et al. (Pelletier et al., 2001) pour proposer des « cartes de corrosion » (Figure 8-6).

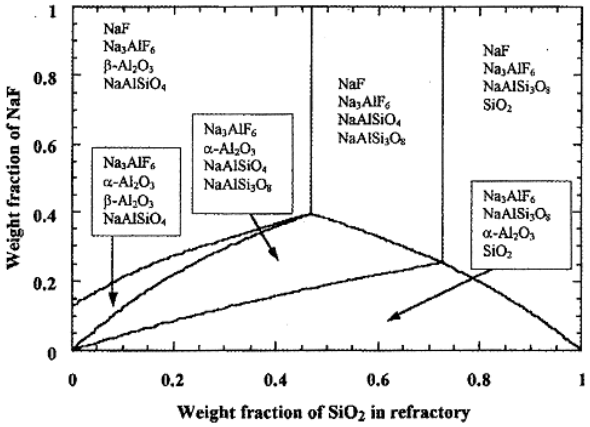


Figure 8-6 : Équilibres de phases lors de la réaction entre des matériaux réfractaires aluminosilicates et du NaF en fonction de la teneur en SiO_2 des matériaux réfractaires et de la quantité de NaF réagissant avec ces matériaux (Siljan et al., 2001a)

De manière similaire, il est possible de calculer les équilibres de phases à différentes températures et pour différents sous-systèmes du système quaternaire réciproque afin de prévoir les équilibres de phases susceptibles de s'établir dans le garnissage réfractaire de la cathode. Les équilibres de phases à l'équilibre thermodynamique dans le système NaF-Al_2O_3-SiO_2 à 700°C sont présentés en Figure 8-7. Les équilibres prévus à partir des propriétés thermodynamiques des différents composés sont très similaires aux équilibres rapportés dans la littérature (Pelletier et al., 2001; Siljan et al., 2001a), les différences provenant principalement de la métastabilité de la mullite et de l'absence de la fluor-topaze rapportées par ces auteurs.

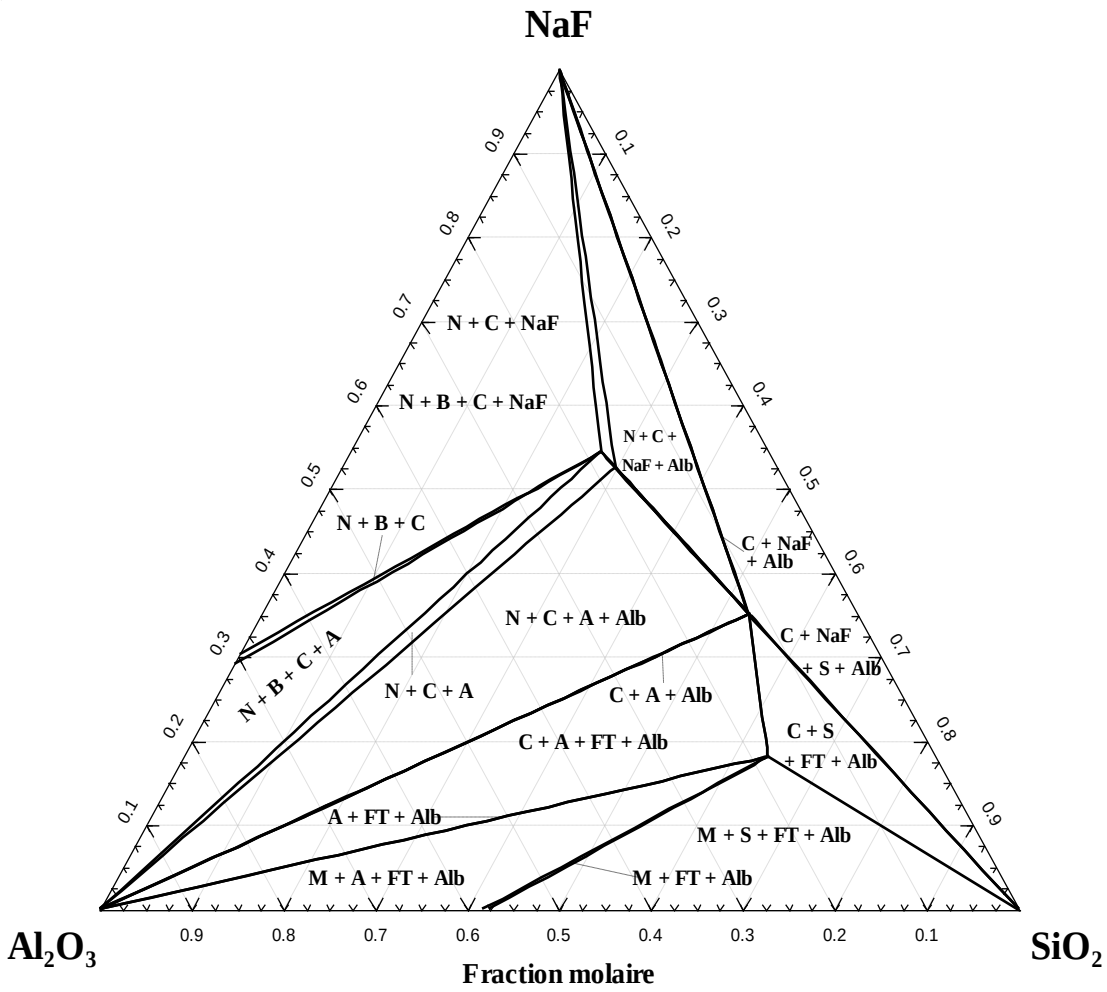


Figure 8-7 : Équilibre de phases à 700°C dans le système NaF-Al_2O_3-SiO_2 (A=Al_2O_3, Alb=albite ($NaAlSi_3O_8$), B=alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$), C=cryolithe (Na_3AlF_6), FT=fluor-topaze ($Al_2SiO_4F_2$), N=néphéline ($NaAlSiO_4$), NaF=NaF, S=$SiO_{2(\text{high-quartz})}$)

CHAPITRE 9 DISCUSSION

Dans le cadre de ce doctorat, la corrosion des matériaux réfractaires aluminosilicates du garnissage des cuves d'électrolyse a été envisagée d'un point de vue thermodynamique. Le problème de corrosion est relativement complexe et implique des réactions entre des espèces corrosives, principalement le bain d'électrolyse, et les réfractaires, généralement des matériaux aluminosilicates. Le problème a été simplifié et limité au système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 en tenant compte aussi de Al, Na, Si et C et de leurs composés ainsi que de la phase gazeuse. Comme nous l'avons mentionné précédemment, afin de permettre le calcul des équilibres chimiques complexes associés aux réactions entraînant la corrosion des réfractaires, la modélisation thermodynamique de la phase liquide oxyfluorée du système a été entreprise à l'aide du Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA).

9.1 Choix du modèle et comparaison des modélisations

Il existe plusieurs modèles thermodynamiques disponibles qui permettent de reproduire les propriétés thermodynamiques d'une solution. Une revue de la plupart de ces modèles thermodynamiques a été faite par Chartrand (Chartrand, 2000). Dans le cadre de ce projet, la solution liquide oxyfluorée du système quaternaire réciproque a été modélisée à l'aide du MQMQA. Le choix de ce modèle est basé principalement sur deux raisons : sa capacité à prendre en compte l'ordre à courte distance entre premiers voisins et entre seconds voisins, et le fait que ce modèle ait déjà été mis en œuvre avec succès dans des systèmes réciproques incluant la cryolithe fondue (Chartrand & Pelton, 2001, 2002).

Comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents concernant les différents sous-systèmes réciproques, les interactions entre premiers voisins et entre seconds voisins sont très fortes (mis en évidence notamment par la réaction d'échange dans le système Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4) et n'ont pu être reproduites pour la solution oxyfluorée que grâce aux modifications récentes du MQMQA (présentées en Annexe 2) visant à améliorer le modèle pour les systèmes très négatifs. La modélisation du système ternaire réciproque Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4 peut être

interprétée comme une validation de ces modifications. Bien que le MQMQA considère des quadruplets comme constituants de la solution, il s'agit d'entités permettant le traitement simultané des interactions premiers voisins et seconds voisins et non pas à proprement parler d'entités structurelles présentes dans la solution liquide oxyfluorée. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, il existe des évidences expérimentales de la formation de complexes autant pour les fluorures que pour les mélanges oxyfluorés ou encore pour le phénomène de compensation de charge pour les oxydes. Des tests ont été réalisés dans le système ternaire réciproque Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4 avec des espèces complexées (SiO_4^{4-}, $Si_2O_6^{4-}$, $Si_3O_8^{4-}$, $Si_4O_{10}^{4-}$…) afin de modéliser la tendance à polymériser de SiO_2 (réseau de tétraèdres formés par un Si^{4+} et quatre O^{2-}) dans la région de composition riche en silice. Cependant, les résultats obtenus étaient moins satisfaisants qu'avec la modélisation n'impliquant que des ions simples et surtout le modèle était limité à une teneur en SiO_2 correspondant à l'espèce complexée la plus riche en silicium. De plus pour ce système une espèce complexée SiF_6^{2-} avait aussi due être introduite pour reproduire le système NaF-SiF_4, rendant relativement compliquée la modélisation de ce seul système ternaire réciproque. Étendre cette approche pour l'ensemble du système quaternaire réciproque Al, Na, Si // F, O n'a pas été envisagé comme une solution adéquate pour la modélisation des propriétés thermodynamiques de la solution liquide oxyfluorée car elle ne pourrait être satisfaisante que pour une région limitée de composition. Dans le cadre de ce doctorat, seuls le cation $NaAl^{4+}$ et les différents cations d'aluminium (venant de la modélisation de Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 2002)) ont été introduits en plus ou à la place des simples cations élémentaux (Na^+, Si^{4+}…) afin de reproduire certains aspects structurels de la solution liquide. Les propriétés thermodynamiques de la solution ont alors été modélisées grâce aux paramètres associés aux quadruplets, et les données structurelles expérimentales disponibles ont été prises en compte pour définir les compositions où l'ordre à courte distance est le plus important. Le MQMQA permet donc en quelque sorte un très bon compromis car il a été possible de modéliser la solution liquide pour toute la gamme de composition (des oxydes aux fluorures) du fait que des ions simples sont considérés, et non pas des espèces complexées composées par des cations et des anions, et surtout, le MQMQA permet de reproduire l'affinité des espèces entre elles en prenant en compte l'ordre à courte distance entre premiers voisins et entre seconds voisins, correspondant dans une certaine mesure à la tendance pour certains ions à former des complexes.

Comme nous l'avons rapporté dans les chapitres précédents, d'autres modèles ont été utilisés par différents auteurs pour reproduire certaines données expérimentales dans des sous-systèmes du système réciproque quaternaire Al, Na, Si // F, O. Seules les modélisations de Dolejš & Baker (Dolejs & Baker, 2005) et Siljan (Siljan, 1990) concernent le système réciproque quaternaire, mais seulement des régions de composition très limitées ou une section isoplèthe spécifique (Na_3AlF_6-$NaAlSi_3O_8$ (Dolejs & Baker, 2005)). De plus les données expérimentales prises en compte par ces auteurs ne correspondent pas non plus à toutes les données disponibles pour les régions de composition considérées. Par ailleurs, ces modèles ne permettent en aucun cas le calcul d'équilibre thermodynamique en dehors des régions présentées, en particulier aucun des systèmes binaires limitant le système quaternaire réciproque. Il est donc difficile de comparer ces modélisations avec la modélisation effectuée dans ce doctorat. En revanche, comme cela a été montré dans les chapitres précédents pour les systèmes d'ordre inférieur où d'autres modélisations ont été proposées (par exemple pour Na_2O-SiO_2 ou NaF-SiF_4, chapitre 4, Al_2O_3-SiO_2, chapitre 5, ou encore Na_3AlF_6-Al_2O_3, chapitre 6), les résultats obtenus dans le cadre de ce doctorat sont souvent comparables sinon meilleurs, et toutes les données expérimentales disponibles ont été considérées contrairement à la plupart des autres études.

9.2 Validité et limites de la modélisation

La modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque obtenue dans le cadre de ce doctorat a été réalisée pour des températures supérieures à 25°C et à 1 atmosphère. Certaines exceptions concernent les capacités calorifiques pour certains solides stœchiométriques, où les fonctions proposées sont valables en dessous de 25°C, ou encore le diagramme de phase pour NaF-SiF_4 (présenté au Chapitre 4) qui représente l'équilibre pour une pression bien supérieure à 1 atm. Pour les systèmes où des données expérimentales fiables sont disponibles, ces dernières sont reproduites de manière satisfaisante à l'intérieur des erreurs expérimentales.

Une des particularités du système quaternaire réciproque étudié est le fait que l'un de ses constituants limitants, SiF_4, est stable sous forme gazeuse pour les conditions de température et de pression considérées. Cela implique que les propriétés thermodynamiques de SiF_4 dans la solution liquide ont été estimées (voir Chapitre 4) et sont donc soumises à une certaine incertitude. Cette incertitude est en partie compensée, dans les systèmes impliquant SiF_4 où des

données sont disponibles, par les paramètres des modèles utilisés pour reproduire les données. Les équilibres thermodynamiques calculés qui impliquent la solution liquide oxyfluorée, en l'absence de la phase gazeuse, dans la partie riche en SiF_4 sont à considérer avec une certaine précaution. En revanche, pour les équilibres calculés en tenant compte de la phase gazeuse (voir Chapitres 4 et 5), les résultats sont en accord avec les données expérimentales notamment dans le système binaire NaF-SiF_4. Dans le système quaternaire réciproque, il a souvent été rapporté par les auteurs ayant fait des expériences dans ce système que SiF_4 se formait. Il n'a cependant pas été possible lors de ces travaux d'ajuster en conséquence les propriétés de la phase liquide car les seules données expérimentales disponibles concernant les pressions partielles de SiF_4 dans Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 sont les données de Siljan (Siljan, 1990), qui lui-même les présente comme peu fiables et ne représentant pas un état d'équilibre. Les pressions partielles de SiF_4 calculées à l'aide de la modélisation thermodynamique sont en accord de manière qualitative avec les observations, mais en l'absence de comparaison possible ne correspondent peut-être pas de manière quantitative aux pressions partielles d'équilibre dans le système quaternaire réciproque.

La modélisation du système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 n'a pas été possible simplement avec l'interpolation des paramètres binaires et l'ajout de paramètres ternaires en raison de l'effet de compensation de charge. Cependant, le choix de modéliser l'effet de compensation de charge selon la méthode proposée par Chartrand & Pelton (Chartrand & Pelton, 1999), introduction du cation $NaAl^{4+}$, implique aussi que les propriétés thermodynamiques des constituants limitants de la solution liquide oxyfluorée ($NaAlO_2$ et $NaAlF_4$) ont été estimées. Pour $NaAlO_2$, mis à part les données de diagramme de phase dans le système ternaire d'oxydes, il n'existe pas de données permettant de contraindre fortement ses propriétés. L'estimation réalisée dans le cadre de ce doctorat ainsi que les paramètres du modèle utilisés pour le quadruplet $[(NaAl)SiFO]_{quad}$ permettent de reproduire de manière satisfaisante les données dans le système Al_2O_3-Na_2O ainsi que pour le système ternaire, en particulier le long de la section isoplèthe $NaAlO_2$-SiO_2. Cependant il est toutefois possible d'obtenir des résultats relativement similaires en modifiant les propriétés de $NaAlO_2$ dans la solution liquide et en introduisant des paramètres pour les quadruplets impliquant $NaAl^{4+}$ dans le système binaire Al_2O_3-Na_2O. Cette possibilité induit par contre une proportion plus élevée de cation $NaAl^{4+}$ dans le système binaire, qu'il est difficile de justifier même avec la mention faite par Weber & Venero (Weber & Venero, 1970) d'une

viscosité plus élevée dans la région de $NaAlO_2$, mais surtout qui rend la modélisation du système réciproque Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF moins satisfaisante.

Dans plusieurs des sous-systèmes considérés, la formation de complexes ou d'entités structurelles dans le liquide a été observée expérimentalement ou supposée par différents auteurs. Dans le cadre de ce doctorat, aucune espèce complexée aluminofluorée ou alumino-silicofluorée n'a été introduite dans le modèle thermodynamique car il a été supposé que le MQMQA permettait de prendre en compte l'ordre à courte distance entre les différentes espèces de la solution (premiers voisins et seconds voisins) et ainsi de reproduire la tendance à la formation de ces complexes en même temps que les propriétés thermodynamiques de la solution. Par exemple dans le système ternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF où les espèces complexées $Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$ ont été rapportées, il est possible de manière conceptuelle de les associer aux quadruplets $[NaAl_{(IV)}FO]_{quad}$. Il est en de même dans le système Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4. La seule exception utilisée lors de la modélisation thermodynamique est le cation $NaAl^{4+}$, car il n'est pas possible avec le formalisme des quadruplets dans le MQMQA de reproduire l'ordre à courte distance impliquant trois espèces cationiques comme c'est le cas pour l'effet de compensation de charge. Cette considération est aussi valable dans le cas d'une espèce complexée du type $Al_xSi_yO_zF_i^{-(i+2z-3x-4y)}$ associée avec Na^+ dans la solution oxyfluorée dans le système quaternaire réciproque. Bien que ces complexes aient été suggérés par Siljan (Siljan, 1990) pour reproduire les données cryoscopiques proche de la cryolithe dans le système quaternaire réciproque, Mysen & Virgo (Mysen & Virgo, 1985b) n'ont pas observé leur formation, mais la région de composition étudiée (riche en SiO_2) était très différente. Cependant, il est là encore possible d'associer conceptuellement le quadruplet $[(NaAl)SiFO]_{quad}$ à une telle espèce complexée dont la composition est comprise dans le système quaternaire réciproque, mais située dans l'espace de composition défini par le système $NaAlO_2$-SiO_2-$NaAlF_4$-SiF_4. Dans le cadre de ce projet, aucune espèce complexée ayant une composition en dehors de ce plan de composition n'a été testée car aucune donnée expérimentale relative à la structure dans le liquide ne permet de définir une composition, et le peu de données expérimentales dans le système quaternaire réciproque restreint énormément les informations à partir desquelles les propriétés thermodynamiques de cette espèce complexée peuvent être définies. Par ailleurs l'introduction d'une nouvelle espèce aurait complexifié le modèle et aurait rendu les calculs thermodynamiques dans le système quaternaire réciproque encore plus difficiles pour le logiciel. Les propriétés thermodynamiques

de la solution liquide ont donc été modélisées avec les espèces ioniques déjà présentes. Des données expérimentales supplémentaires et pour une région de composition plus élargie sont nécessaires afin de pouvoir évaluer la nécessité d'introduire une espèce complexée dans le système quaternaire réciproque.

Lors de la modélisation du système quaternaire réciproque, les données expérimentales disponibles et considérées les plus fiables ont été prises en compte afin d'ajuster les paramètres du modèle. Pour cette raison, dans les systèmes où un grand nombre de données est disponible (par exemple Al_2O_3-SiO_2, la région riche en SiO_2 de Na_2O-SiO_2, etc..), les contraintes lors de l'optimisation sont plus grandes. Cependant, cela permet aussi d'envisager que l'extrapolation de ces paramètres en dehors de la région de composition pour laquelle ils ont été obtenus est relativement fiable. En d'autres termes, les prédictions faites par le modèle dans les régions du système où aucune donnée n'est disponible sont d'autant plus valides que le modèle est contraint par des données expérimentales fiables dans les régions de composition avoisinantes. En revanche, s'il existe des effets propres à un système d'ordre supérieur, comme l'effet de compensation de charge dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, alors les équilibres thermodynamiques prédits par le modèle seront sûrement différents des équilibres réels. Dans le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4, certaines régions de composition ont été relativement peu étudiées et de ce fait l'optimisation des paramètres du modèle s'est faite avec beaucoup moins de contraintes. Les résultats obtenus dans ces régions sont donc soumis à une plus grande erreur; c'est le cas notamment de la partie riche en Na_2O dans : Na_2O-SiO_2, dans Na_2O-Al_2O_3 ainsi que dans le ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, des propriétés de fusion pour $NaAlO_2$, $NaAlSiO_4$ et Na_2SiF_6, de la partie riche en oxydes du système ternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF. Par ailleurs, l'optimisation des paramètres du modèle pour la solution liquide n'est pas possible lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible, comme dans le système ternaire réciproque Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4. Il est alors possible que des calculs impliquant la phase liquide ne traduisent pas la réalité de ce sous-système. Un autre problème rencontré lors de la modélisation de ce système est la présence de données conflictuelles, notamment pour la présence d'une lacune de miscibilité dans Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4 ou encore dans le système quaternaire réciproque, ce qui nécessite alors le choix d'une série de données. Ce choix étant basé principalement sur l'analyse des informations rapportées par les auteurs, qui sont parfois insuffisantes, il peut parfois être subjectif. Cependant, plusieurs tests ont été

effectués afin de voir l'impact du choix d'une série de données expérimentales. Par exemple, un test a été fait pour déterminer si l'optimisation des sections isoplèthes NaF-$NaAlSiO_4$ et NaF-$NaAlSi_3O_8$ était facilitée si les données de Bragina & Anfilogov (Bragina & Anfilogov, 1977) dans le système ternaire réciproque NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2 étaient privilégiées au détriment des autres données expérimentales (Chapitre 4) (conduisant à la présence d'une lacune de miscibilité dans ce système). Cependant, cette option n'apportant aucune amélioration dans le système quaternaire réciproque et les données dans NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2 étant moins bien reproduites, ce test a permis de valider le choix des données expérimentales. Donc en l'absence de données expérimentales supplémentaires, le meilleur compromis possible pour la modélisation a été fait.

9.3 Approche thermodynamique de la corrosion du garnissage réfractaire

L'objectif principal de ce projet de doctorat est de pouvoir permettre le calcul d'équilibres chimiques stables ou métastables dans le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4, avec le liquide métallique produit et le carbone, qui représente des conditions similaires à celles rencontrées dans la corrosion des matériaux réfractaires du garnissage des cuves d'électrolyse. La validité des résultats obtenus lors des calculs thermodynamiques dépend donc directement de la validité de la modélisation thermodynamique. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, dans plusieurs systèmes l'absence de données expérimentales rend difficile l'optimisation des paramètres du modèle et diminue la qualité des prédictions en dehors des régions de composition où des données sont disponibles.

En revanche, la région de composition et de température d'intérêt dans le système quaternaire réciproque du point de vue de la corrosion est limitée en termes de composition et de température. Elle varie en fonction des espèces corrosives impliquées, et peut être circonscrite (pour la corrosion due au bain cryolithique qui pénètre sous la cathode) au sous-système NaF-AlF_3-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. Si l'on considère que le bain cryolithique qui pénètre sera toujours enrichi en NaF à cause de la présence du Na dans la cathode, et cela indépendamment de la durée de service de la cuve, alors ce système peut être limité à NaF-Na_3AlF_6-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. De plus il est peu probable que la région riche en Na_2O soit réellement concernée, car les produits de corrosion formés seront préférentiellement des aluminosilicates de sodium. De plus la

température d'opération de la cellule étant d'environ 960°C, la plupart des réactions de corrosion dans le garnissage réfractaire auront lieu à des températures inférieures. Dans ces conditions de composition et de température plus restreintes, les équilibres thermodynamiques (stables ou métastables) calculés sont en accord avec les données expérimentales disponibles, notamment en dessous des températures de solidus. Par ailleurs, lorsque la phase gazeuse est prise en compte dans les calculs de corrosion, la solution liquide devient moins stable que cette dernière dans les régions riches en SiF_4, AlF_3 voire en Na_2O. Par exemple, si du SiF_4 ou du $NaAlF_4$ gazeux se forment lors des réactions de corrosion impliquant la solution liquide alors la composition de cette dernière sera vraisemblablement décalée vers une région de composition où les prédictions du modèle sont meilleures que dans les régions riches en SiF_4, AlF_3 ou Na_2O.

Finalement, il est important de rappeler que le modèle thermodynamique développé dans le cadre de ce projet ne peut servir à calculer que des équilibres et ne peut rendre compte des effets cinétiques ou de transports impliqués dans la corrosion de réfractaires. Cependant, les produits de corrosion rapportés dans la littérature sont principalement des phases d'équilibres (mis à part la phase vitreuse) donc les équilibres de phases calculés peuvent permettre de prévoir quelles phases devraient être observées en fonction des conditions de composition et de température. Par ailleurs, les effets cinétiques ont principalement une importance dans le cas de la présence d'une phase liquide visqueuse (haute teneur en SiO_2) et à basse température. De plus, les temps de séjour étant relativement longs (jusqu'à plusieurs années), les équilibres de phases devraient tendre vers l'équilibre thermodynamique. Les calculs effectués, à l'équilibre thermodynamique, dans le cadre de ce doctorat correspondent de manière qualitative aux observations des phases présentes dans le garnissage réfractaire rapportées dans la littérature (Chapitre 8).

Finalement, la modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 peut être envisagée comme un outil permettant de comprendre certains aspects de la corrosion et qui, en complément d'autres modèles, peut permettre le développement de matériaux réfractaires pour le garnissage des cuves d'électrolyse plus stables. Il est notamment important de pouvoir prédire le comportement des matériaux réfractaires en service, et donc à haute température, car les assemblages de phases observés lors des autopsies de cuves d'électrolyse ne correspondent peut-être pas à la situation en service (Tschope et al.,

2009) et les tests en laboratoire ne peuvent pas complètement reproduire les conditions dans le garnissage réfractaire.

CONCLUSION

La corrosion des matériaux réfractaires utilisés pour le garnissage des cuves d'électrolyse est problématique pour l'industrie de l'aluminium, car la diminution de la durée de vie d'une cuve (pouvant être causée par la corrosion des réfractaires) a un impact financier important. Le problème de corrosion a été envisagé, dans le cadre de ce projet de doctorat, d'un point de vue thermodynamique. Pour ce faire, il a été nécessaire de simplifier quelque peu la situation industrielle afin de définir un système chimique équivalent : le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4. De plus, les éléments présents pouvant être stable sous forme métallique (Al, Na, Si), le métal liquide produit dans la cuve (modélisé précédemment dans le cadre du projet VLAB), le carbone et ses composés ont été pris en compte. Afin de pouvoir calculer les équilibres chimiques complexes représentant des conditions de corrosion dans la cuve d'électrolyse, la modélisation thermodynamique de la phase liquide du système quaternaire réciproque a été réalisée à l'aide du Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets.

Le travail de modélisation a été conduit suivant une méthode de type CALPHAD, selon laquelle les systèmes d'ordre inférieur sont optimisés dans un premier temps et la modélisation est ensuite étendue aux systèmes d'ordre supérieur.

La première étape lors de ce doctorat, a été la modélisation du système ternaire réciproque Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4, qui a permis notamment de valider les récentes améliorations du MQMQA pour les systèmes réciproques présentant un fort ordre à courte distance. La revue de la littérature pour ce système, et en particulier pour le système binaire Na_2O-SiO_2, est la plus complète en l'état actuel des connaissances, et la modélisation tant du système binaire NaF-SiF_4 que du système ternaire réciproque Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4 sont les premières à être obtenues pour toute composition et pour des températures supérieures à 25°C. L'estimation des propriétés thermodynamiques du liquide hypothétique SiF_4 à haute température a aussi été faite lors de la modélisation de ce système.

Dans un second temps, un travail similaire a été réalisé pour le système ternaire réciproque Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4. Là encore la revue de la littérature pour ce système, notamment pour les nombreuses données expérimentales disponibles pour le système binaire

d'oxydes Al_2O_3-Na_2O, est très détaillée, sinon la plus détaillée à ce jour. Les données calorimétriques disponibles pour la fluor-topaze ont été utilisées lors de la modélisation.

Par la suite, le système ternaire Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 et le système ternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF ont été optimisés conjointement afin d'obtenir le meilleur compromis possible dans le système commun à ces deux systèmes, Al_2O_3-Na_2O, permettant de reproduire au mieux les données thermodynamiques dans les deux systèmes d'ordre supérieur. Là encore le travail de revue des données, à défaut de pouvoir être exhaustif, est des plus complets en particulier pour le système Al_2O_3-Na_2O. Lorsque les données expérimentales disponibles le permettaient, les solutions solides du système ternaire d'oxydes ont été modélisées. Lors de la modélisation de ces deux systèmes, les propriétés thermodynamiques des constituants limitants de la solution liquide associés au cation $NaAl^{4+}$ (introduit dans le modèle pour reproduire l'effet de compensation de charge) ont été ajustées en tenant compte des données dans la région riche en SiO_2 de Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, mais aussi de leur impact dans le système ternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF. Bien que des modèles aient été proposés pour certaines régions de composition, ce travail constitue la première modélisation du système ternaire réciproque pour toute composition. Dans le système Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, le modèle est à ce jour l'un des deux modèles reproduisant les données pour la phase liquide sur l'ensemble du système, mais les résultats présentés dans le cadre de ce doctorat sont les plus détaillés dans leur analyse des données disponibles, et ces travaux sont plus précis dans la reproduction des données en ce qui concerne les solides.

Finalement, le modèle a été étendu à tout le système quaternaire réciproque Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 en optimisant les paramètres des systèmes d'ordre inférieur pour reproduire l'influence des autres composants du système sur les interactions entre les composants dans les systèmes binaires, ternaires et ternaires réciproques. Le manque de données expérimentales tant thermodynamiques que pour la structure du liquide a rendu difficile la modélisation et limite la capacité de prédiction du modèle pour l'ensemble du domaine de composition. Malgré certaines limitations, le modèle thermodynamique obtenu lors de ce travail de doctorat est le premier à permettre des calculs dans ce système quaternaire réciproque, des fluorures jusqu'aux oxydes.

L'hypothèse principale de ce projet selon laquelle : « s'il est possible de reproduire le comportement (fort ordonnancement) des espèces ioniques de la solution liquide alors la

modélisation du système sera possible » a été vérifiée, et le MQMQA avec les modifications récentes a été l'outil principal permettant de modéliser le comportement des espèces dans la solution liquide oxyfluorée. L'objectif principal de ce projet de doctorat, la modélisation du système quaternaire réciproque, ainsi que les objectifs secondaires dont l'application du modèle pour le calcul des équilibres chimiques représentant des réactions de corrosion pour des conditions similaires à celles d'une cuve d'électrolyse ont été atteints.

En dernier lieu, il a été mis en évidence dans le cadre de cette thèse que des données expérimentales supplémentaires seraient nécessaires dans certaines régions de composition du système afin d'améliorer la modélisation thermodynamique, notamment pour des sections isoplèthes du système quaternaire réciproque. Par ailleurs, le modèle thermodynamique pourrait être étendu au calcium, qui est aussi souvent présent dans les réfractaires (CaO ou comme constituant d'une phase, comme la gehlénite par exemple) mais aussi sous forme d'additif dans le bain d'électrolyse (CaF_2) afin d'élargir le champ d'application de ce travail de doctorat.

BIBLIOGRAPHIE

Allaire, C. (1992). Refractory lining for alumina electrolytic cells. *Journal of the American Ceramic Society, 75*(8), 2308-2311.

ALMEQ. (2012). *Potlining Machine*. Consulté le 2012/01/24, tiré de http://www.almeq.com/products.asp?id=5.

Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., et al. (2009). FactSage thermochemical software and databases - recent developments. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 33*(2), 295-311.

Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., et al. (2002). FactSage thermochemical software and databases. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 26*(2), 189-228.

Boe, G., Grjotheim, K., Matiasovsky, K., & Fellner, P. (1971a). Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys. II. Decomposition voltages of components and current efficiency in the electrolysis of the Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2 mixtures. *Canadian Metallurgical Quarterly, 10*(3), 179-183.

Boe, G., Grjotheim, K., Matiasovsky, K., & Fellner, P. (1971b). Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys. III. Deposition of silicon and aluminum using a copper cathode. *Canadian Metallurgical Quarterly, 10*(4), 281-285.

Bonadia, P., Valenzuela, F. A. O., Bittencourt, L. R., & Pandolfelli, V. C. (2005). Aluminosilicate refractories for aluminum cell linings. *American Ceramic Society Bulletin, 84*(2), 26-31.

Bragina, G. I., & Anfilogov, V. N. (1977). Phase relations in sodium oxide-silicon dioxide-sodium fluoride and sodium oxide-silicon dioxide-sodium chloride glass-forming systems. *Fizika i Khimiya Stekla, 3*(5), 476-479.

Bragina, G. I., & Anfilogov, V. N. (1980). Phase relations and separation in the system sodium monoxide-aluminum oxide-silicon dioxide-sodium fluoride. *Geokhimiya*(9), 1402-1407.

Brisson, P. Y., Soucy, G., Fafard, M., & Dionne, M. (2005). The effect of sodium on the carbon lining of the aluminum electrolysis cell - a review. *Canadian Metallurgical Quarterly, 44*(2), 265-280.

Chartrand, P. (2000). *New thermodynamic models for liquid solutions* (Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Montréal).

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (1999). Modeling the charge compensation effect in silica-rich Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2 melts. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 23*(2), 219-230.

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2001). Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca//F, Cl reciprocal system using the modified quasi-chemical model. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 32A*(6), 1417-1430.

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2002). A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 system. *Light metals*, 245-252.

Chase, M. W. J. (1998). *NIST-JANAF thermochemical tables* (4th éd. Vol. Monograph 9). New York: American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology.

Danek, V., Gustavsen, O. T., & Ostvold, T. (2000). Structure of the MF-AlF_3-Al_2O_3 (M = Li, Na, K) melts. *Canadian Metallurgical Quarterly, 39*(2), 153-162.

Delitsin, L. M., & Melent'ev, B. N. (1970). Coexistence of immiscible liquids at high temperatures in a sodium fluoride-albite glass (Ab) system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 6*, 790-793.

Delitsina, L. V., & Melent'ev, B. N. (1969). Coexistence of liquid phases at high temperatures. Nepheline-villiaumite-lithium fluoride system. *Doklady Akademii Nauk, 189*, 867-870.

Delitsyn, L. M., Tov, G. M., Delitsyna, L. V., & Melent'ev, B. N. (1986). Petrologic significance of immiscibility of melts in the nepheline-villiaumite system. *Byull. Mosk. O-va. Ispyt. Prir., Otd. Geol., 61*, 98-106.

Delitsyna, L. V., & Melent'ev, B. N. (1972). Coexistence of liquid phases at high temperatures. Alkali-metal aluminosilicate-alkali-metal fluoride systems. *Doklady Akademii Nauk SSSR, 202*(6), 1360-1362.

Dell, M. B. (1971). Percolation of Hall bath through carbon potlining and insulation. *Journal of Metals, 23*(6), 18-20.

Dolejs, D., & Baker, D. R. (2005). Thermodynamic modeling of melts in the system Na_2O-$NaAlO_2$-SiO_2-F_2O_{-1}. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 69*(23), 5537-5556.

Dupuis, M. (2002). Towards the development of a 3D full cell and external bus bars thermo-electric model. *CIM 2002, International Symposium on Enabling Technologies for Light Metals and Composite Materials and Their End-Products, Montreal* (pp. 25-39).

Dverset, M. (1991). *Løslighet av Nefelin i Natriumaluminiumfluoridsmelter ved ulike Temperaturer* (Ph.D. Thesis, NTH, Trondheim, Norway).

El Bakkali, A. (2009). *Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium* (Ph.D. Thesis, Université d'Orléans, Orléans, France).

Feng, N. X., & Kvande, H. (1986). Dissociation equilibria in molten cryolite: the presence of pentaflueroaluminate(2-) ions. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry, A40*(9), 622-630.

Gilbert, B., Mamantov, G., & Begun, G. M. (1975). Raman spectra of aluminum fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures. *Journal of Chemical Physics, 62*(3), 950-955.

Gilbert, B., & Materne, T. (1990). Reinvestigation of molten fluoroaluminate Raman spectra: the question of the existence of fluoroaluminate (AlF_5^{2-}) ions. *Applied Spectroscopy, 44*(2), 299-305.

Gilbert, B., Robert, E., Tixhon, E., Olsen, J. E., & Oestvold, T. (1996). Structure and Thermodynamics of $NaF-AlF_3$ Melts with Addition of CaF_2 and MgF_2. *Inorganic Chemistry, 35*(14), 4198-4210.

Grjotheim, K. (1956). *Contribution to the Theory of Aluminum Electrolysis*. Trondheim, Norway: Institutt for Silikatforskning, Norges Tekniske Høgskole.

Grjotheim, K., Matiasovsky, K., & Fellner, P. (1973). Electrolytic preparation of silicon alloys. *Chemicke Zvesti, 27*(2), 165-171.

Grjotheim, K., Matiasovsky, K., Fellner, P., & Silny, A. (1971). Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys. I. Physicochemical properties of the sodium hexafluoroaluminate-aluminum oxide-silica mixtures. *Canadian Metallurgical Quarterly, 10*(2), 79-82.

Holland, T., & Powell, R. (2001). Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. *Journal of Petrology, 42*(4), 673-683.

Ivanova, L. I. (1960). Formation of aluminosilicates in the melts of the $Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 3*, 970-974.

Jak, E., Hayes, P. C., Pelton, A. D., & Decterov, S. A. (2009). *Thermodynamic modeling of the Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-PbO-SiO_2-ZnO system with addition of K and Na with metallurgical applications*. Paper presented at the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – MOLTEN 2009, Santiago, Chile.

Jansen, M., & Trinschek, D. (1993). Phase relations and sodium ion conductivity within the quasi-binary system sodium hexafluorosilicate/sodium hexafluoroaluminate. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 619*(1), 88-92.

Jeltsch, R. (2009). Use of cell autopsy to diagnose potlining problems. *Light Metals*, 1079-1084.

Kogarko, L. N. (1967). Lamination area in melts of the silicon-aluminum-sodium: oxygen-fluorine system. *Doklady Akademii Nauk SSSR, 176*(4), 918-920.

Kogarko, L. N., & Krigman, L. D. (1970). Phase equilibriums in the nepheline-sodium fluoride system. *Geokhimiya*(2), 162-168.

Kogarko, L. N., & Krigman, L. D. (1975). Fluorine in silicate melts in natural magmatic systems. In *Fiziko-Khimicheskie Problemy Gidrotermal'nykh i Magmaticheskikh Protsessov* (pp. 48-68). Moscow: Nauka.

Koster van Groos, A. F., & Wyllie, P. J. (1968). Melting relation in the system $NaAlSi_3O_8$-NaF-H_2O to 4 kilobars pressure. *J. Geol., 76*, 50-70.

Lacassagne, V., Bessada, C., Florian, P., Bouvet, S., Ollivier, B., Coutures, J.-P., et al. (2002). Structure of high-temperature $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ melts: a multinuclear NMR study. *Journal of Physical Chemistry B, 106*, 1862-1868.

Lambotte, G., & Chartrand, P. (2011a). Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4$ Reciprocal System Using the Modified Quasichemical Model. *Journal of the American Ceramic Society, 94*(11), 4000-4008.

Lambotte, G., & Chartrand, P. (2011b). Thermodynamic optimization of the (Na_2O + SiO_2 + NaF + SiF_4) reciprocal system using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation. *Journal of Chemical Thermodynamics, 43*(11), 1678-1699.

Lossius, L. P., & Oye, H. A. (2000). Melt penetration and chemical reactions in 16 industrial aluminum carbon cathodes. *Metall. Mater. Trans. B, 31B*(6), 1213-1224.

Myhre, B. (1985). *Angrep av fluoridsmelter på ildfastmaterialer: En undersøkeløse av faseforholdene i systemer av typen alkalifluorid-alkalialuminiumsilikat og alkalifuorid-kalsiumaluminiumsilikat* (Diploma Thesis, NTH, Trondheim, Norway).

Mysen, B. O., & Richet, P. (2005). *Silicate Glasses & Melts : Properties and Structure*: Elsevier.

Mysen, B. O., & Virgo, D. (1985a). Interaction between fluorine and silica in quenched melts on the joins silicon dioxide-aluminum fluoride and silicon dioxide-sodium fluoride determined by Raman spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals, 12*(2), 77-85.

Mysen, B. O., & Virgo, D. (1985b). Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system sodium oxide-alumina-silica-fluorine at 1 atm. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 91*(3), 205-220.

Oprea, G. (1999). Corrosion tests on refractories for aluminum electrolytic cells. *International Symposium on advances in refractories for the metallurgical industries III, Montreal* (pp. 277-290).

Pelletier, R., Allaire, C., Siljan, O. J., & Tabereaux, A. (2001). The corrosion of potlining refractories: A unified approach. *JOM, 53*(8), 18-22.

Pelton, A. D., & Chartrand, P. (2001). The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 32A*(6), 1355-1360.

Pelton, A. D., Chartrand, P., & Eriksson, G. (2001). The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 32A*(6), 1409-1416.

Pelton, A. D., Eriksson, G., Chartrand, P., Kang, Y.-B., & Lindberg, D. (2009). *Unpublished results*.

Petit, G. (1951). Cryoscopic study of solutions of some metal silicates in molten cryolite. *Compt. rend., 233*, 615-617.

Promat-HTI. (2012). *Applications et Brochures Produits: Promasil panneaux en silicate de calcium pour cellules (fonderies d'aluminium primaire)*. Consulté le 2012/01/24, tiré de http://www.promat-hti.be/fr/detail29.htm.

Proshkin, A. V., Pogodaev, A. M., Polyakov, P. V., Pingin, V. V., & Yarosh, I. A. (2008). Properties of refractory materials for primary aluminum production electrolyzers. *Refractories and Industrial Ceramics, 49*(2), 84-89.

Prutskov, D. V., Andriiko, A. A., & Titaev, P. I. (1989). Reactions in the fused mixture of sodium hexafluoroaluminate-alumina-silica. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition), 55*(6), 569-574.

Prutskov, D. V., Titaev, P. I., Andriiko, A. A., & Pirozhkova, V. P. (1990). The phase diagram of the cryolite-nepheline and thermodynamic activities of its components. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition), 56*(5), 470-475.

Robert, E., Olsen, J. E., Danek, V., Tixhon, E., Oestvold, T., & Gilbert, B. (1997). Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride-Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies. *Journal of Physical Chemistry B, 101*(46), 9447-9457.

Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Fisher, J. R. (1979). *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*: U.S. Department of the Interior.

Rutlin, J. (1998). *Chemical Reactions and Mineral Phase Formation by Sodium Aluminium Fluoride Attack on Alumino-Silicate and Anorthite Based Refractories* (Ph.D., NTNU, Trondheim, Norway).

Rutlin, J., & Grande, T. (1997). Fluoride attack on alumino-silicate refractories in aluminum electrolysis cells. *Light Metals*, 295-301.

Rutlin, J., & Grande, T. (1999). Phase equilibria in subsystems of the quaternary reciprocal system Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-NaF-SiF_4-AlF_3. *Journal of the American Ceramic Society, 82*(9), 2538-2544.

Schmid-Fetzer, R., Andersson, D., Chevalier, P. Y., Eleno, L., Fabrichnaya, O., Kattner, U. R., et al. (2007). Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 31*(1), 38-52.

Schoening, C., & Grande, T. (2006). The stability of refractory oxides in sodium-rich environments. *JOM, 58*(2), 58-61.

Seltveit, A. (1983). *Diffusion barrier for aluminum electrolysis furnaces* WO 8303106. Consulté le 2009/04/30, tiré de PCT Int. Appl.

Sharapova, V. V., Lishchuk, I. I., & Boguslavskii, D. Y. (2005). Part 3. Phase Transformations within the Layer of a Dry Barrier Mixture for Aluminum Electrolysis Cells. *Refractories and Industrial Ceramics, 46*(5), 295-300.

Sharapova, V. V., Lishchuk, I. I., & Boguslavskii, D. Y. (2006). Part 4. Phase transformations within the heat-insulating layer of aluminum electrolysis cells. *Refractories and Industrial Ceramics, 47*(1), 4-10.

Sharapova, V. V., Lishchuk, I. I., Boguslavskii, D. Y., & Chesnyak, V. V. (2005a). Mineral Composition and Phase Transformations in the Refractory Lining of the Bottom of Aluminum Electrolysis Cells. Part 1. *Refractories and Industrial Ceramics, 46*(3), 165-169.

Sharapova, V. V., Lishchuk, I. I., Boguslavskii, D. Y., & Chesnyak, V. V. (2005b). Mineral Composition and Phase Transformations in the Refractory Lining of the Bottom of Aluminum Electrolysis Cells. Part 2. *Refractories and Industrial Ceramics, 46*(3), 175-176.

Siljan, O.-J., Schoning, C., & Grande, T. (2002). State-of-the-art alumino-silicate refractories for Al electrolysis cells. *JOM, 54*(5), 46-54, 63.

Siljan, O. J. (1990). *Sodium aluminium fluoride attack on alumino-silicate refractories: chemical reactions and mineral formation* (Ph.D. Thesis, NTH, Trondheim, Norway).

Siljan, O. J. (1995). Reaction of fireclay in aluminum reduction cells. *UNITECR, Kyoto* (pp. 280-287).

Siljan, O. J., Grande, T., & Schoning, C. (2001a). Refractories for aluminum electrolysis cells Part I: deterioration mechanisms based on phase equilibria. *Aluminium (Isernhagen, Germany), 77*(4), 294-300.

Siljan, O. J., Grande, T., & Schoning, C. (2001b). Refractories for aluminum electrolysis cells part IV: Comparison of laboratory investigations and autopsies of pot linings. *Aluminium (Isernhagen, Germany), 77*(10), 809-814.

Siljan, O. J., Grande, T., & Schoning, C. (2001c). Refractories for aluminum electrolysis cells. Part II. Physical properties of penetrating melt, reduction by metals and volatile fluorides. *Aluminium (Isernhagen, Germany), 77*(5), 385-390.

Simko, F., & Boca, M. (2007). Phase analysis of the binary system of cryolite (Na_3AlF_6) and sodium metasilicate (Na_2SiO_3). *Helvetica Chimica Acta, 90*(8), 1529-1537.

Snow, R. J., & Welch, B. J. (1972). Reactions in the cryolite-silica system. *Proceedings - Australasian Institute of Mining and Metallurgy, No. 241*, 81-86.

Sterten, Å. (1980). Structural entities in sodium fluoride-aluminum trifluoride melts containing alumina. *Electrochimica Acta, 25*(12), 1673-1677.

Sterten, Å., & Maeland, I. (1985). Thermodynamics of molten mixtures of sodium hexafluoroaluminate-aluminum oxide and sodium fluoride-aluminum fluoride. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry, A39*(4), 241-257.

Suito, H., & Gaskell, D. R. (1976). Cryoscopic studies in fluoride-oxide-silica systems: Part I. Systems containing lithium ion, sodium ion and potassium ion. *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 7B*(4), 559-566.

Tabereaux, A., & Bonadia, P. (2004). *Review of refractory materials used in the cathode lining of aluminum electrolysis cells*. Paper presented at the 4th International Symposium, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Hamilton, ON, Canada.

Tabereaux, A. T. (1992). Reviewing advances in cathode refractory materials. *JOM, 44*(11), 20-21, 25-26.

Temkin, M. (1945). Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Physicochimica URSS, 20*, 411-420.

Tschope, K., Schoening, C., & Grande, T. (2009). Autopsies of spent pot linings - a revised view. *Light Metals*, 1085-1090.

Tschope, K., Schoning, C., Rutlin, J., & Grande, T. (2012). Chemical Degradation of Cathode Linings in Hall-Heroult Cells-An Autopsy Study of Three Spent Pot Linings. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 43*, 290-301.

Weber, N. (1970). Private communication.

Weber, N., & Venero, A. F. (1970). *Revision of the Phase Diagram $NaAlO_2$-Al_2O_3*. Paper presented at the 72nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Philadelphia, PA, USA.

Weill, D. F. (1966). Stability relations in the Al_2O_3-SiO_2 system calculated from solubilities in the Al_2O_3-SiO_2-Na_3AlF_6 system. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 30*(2), 223-238.

Weill, D. F., & Fyfe, W. S. (1964). The 1010° and 800° isothermal sections in the system Na_3AlF_6-Al_2O_3-SiO_2. *Journal of the Electrochemical Society, 111*(5), 582-585.

White, R. W., Powell, R., & Holland, T. J. B. (2001). Calculation of partial melting equilibria in the system Na_2O-CaO-K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (NCKFMASH). *Journal of Metamorphic Geology, 19*(2), 139-153.

Yazhenskikh, E. (2005). *Development of a new database for thermodynamic modelling of the system Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2* (Ph.D. Thesis, RWTH, Aachen, Germany).

Zhang, Y., Gupta, S., Sahai, Y., & Rapp, R. A. (2002). Modeling of the solubility of alumina in the NaF-AlF_3 system at 1300 K. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 33B*(2), 315-319.

ANNEXE 1 – MODIFICATIONS DU MODÈLE QUASICHIMIQUE MODIFIÉ DANS L'APPROXIMATION DES QUADRUPLETS

Des modifications ont récemment été apportées au Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) (Pelton et al., 2009) afin d'améliorer le modèle dans les systèmes réciproques présentant une variation d'énergie libre de Gibbs pour la réaction d'échange (équation (2.1)) très négative (inférieure à -100 kJ par équivalent de charge). Ces modifications sont relativement mineures et n'affecte pas les aspects conceptuels du MQMQA (Pelton et al., 2001). Les premiers voisins sont toujours représentés par des paires et les seconds voisins par des quadruplets formés par 4 paires de premiers voisins. L'entropie configurationnelle est toujours calculée en distribuant les quadruplets sur des « sites de quadruplets » et les nombres de mole de quadruplets à l'équilibre sont obtenus par la même technique de minimisation d'énergie libre de Gibbs.

La première modification du MQMQA peut-être interprétée comme une relaxation de la contrainte sur le bilan des paires premiers voisins pour la minimisation de l'énergie libre de Gibbs de la solution. La modification consiste à permettre le nombre de quadruplets émanant d'une paire premiers voisins (cation-anion) de dépendre des constituants considérés plutôt que d'être fixe pour tous les constituants de la solution (Pelton et al., 2001). Ce changement n'affecte l'entropie configurationnelle que dans les systèmes réciproques. Précédemment, le nombre de paires premiers voisins était relié au nombre de quadruplets par un ratio unique : ζ. Maintenant, le nombre de paires premiers voisins est relié au nombre de quadruplets par un ratio indépendant pour chaque paire premiers voisins : $\zeta_{i/j}$. Cela signifie que désormais le bilan sur les paires premiers voisins prend en compte l'environnement local des paires premiers voisins. L'entropie configurationnelle était exprimée précédemment de la manière suivante (équation (39) dans (Pelton et al., 2001)) :

$$\left(-\Delta S^{config}/R\right)=\left(n_A\ln X_A+n_B\ln X_B+...+n_X\ln X_X+n_Y\ln X_Y+...\right)$$
$$+\left(n_{A/X}\ln\left(X_{A/X}/Y_AY_X\right)+n_{B/X}\ln\left(X_{B/X}/Y_BY_X\right)+n_{A/Y}\ln\left(X_{A/Y}/Y_AY_Y\right)+...\right)$$
$$+\begin{pmatrix} n_{A_2/X_2}\ln\left(X_{A_2/X_2}\Big/\left(X_{A/X}^4/Y_A^2Y_X^2\right)\right)+... \\ +n_{AB/X_2}\ln\left(X_{AB/X_2}\Big/\left(2X_{A/X}^2X_{B/X}^2/Y_AY_BY_X^2\right)\right) \\ +n_{A_2/XY}\ln\left(X_{A_2/XY}\Big/\left(2X_{A/X}^2X_{A/Y}^2/Y_A^2Y_XY_Y\right)\right)+... \\ +n_{AB/XY}\ln\left(X_{AB/XY}\Big/\left(4X_{A/X}X_{B/X}X_{A/Y}X_{B/Y}/Y_AY_BY_XY_Y\right)\right)+... \end{pmatrix} \quad \text{(A.1)}$$

La définition des différentes variables a été donnée au Chapitre 2 paragraphe 2.2.2. Le second et le troisième terme de l'équation (A.1) ont été modifiés pour prendre en compte ce nouveau ratio. Le second terme devient :

$$\left(n_{A/X}^*\ln\left(X_{A/X}^*/F_AF_X\right)+n_{B/X}^*\ln\left(X_{B/X}^*/F_BF_X\right)+n_{A/Y}^*\ln\left(X_{A/Y}^*/F_AF_Y\right)+...\right) \quad \text{(A.2)}$$

Le nombre de moles de paires premiers voisins (ajusté par rapport à l'équation (20) dans (Pelton et al., 2001)) est désormais calculé comme suit :

$$n_{A/X}^*=1/\zeta_{A/X}\left(4n_{A_2/X_2}+2n_{AB/X_2}+2n_{A_2/XY}+n_{AB/XY}+...\right) \quad \text{(A.3)}$$

$$n_{A/Y}^*=1/\zeta_{A/Y}\left(4n_{A_2/Y_2}+2n_{AB/Y_2}+2n_{A_2/XY}+n_{AB/XY}+...\right) \quad \text{(A.4)}$$

$$n_{B/X}^*=1/\zeta_{B/X}\left(4n_{B_2/X_2}+2n_{AB/X_2}+2n_{B_2/XY}+n_{AB/XY}+...\right) \quad \text{(A.5)}$$

où la valeur par défaut de $\zeta_{i/j}$ est calculée comme suit :

$$\zeta_{A/X}=2Z_{A_2/X_2}^AZ_{A_2/X_2}^X\Big/\left(Z_{A_2/X_2}^A+Z_{A_2/X_2}^X\right) \quad \text{(A.6)}$$

Les fractions molaires de paires premiers voisins (ajustées par rapport à l'équation (21) dans (Pelton et al., 2001)) sont désormais exprimées de la manière suivante :

$$X_{A/X}^*=n_{A/X}^*\Big/\sum n_{i/j}^* \quad \text{(A.7)}$$

Finalement les fractions équivalentes (ajustées par rapport à l'équation (10) dans (Pelton et al., 2001)) sont notées F et calculées ainsi :

$$F_A=X_{A/X}^*+X_{A/Y}^*+... \quad \text{(A.8)}$$

$$F_X = X^*_{A/X} + X^*_{B/X} + ... \tag{A.9}$$

Ces nouvelles variables sont utilisées uniquement dans le second terme de l'entropie configurationnelle.

Par ailleurs si tous les $\zeta_{i/j}$ sont égaux à une constante, ζ, alors les nouvelles variables se réduisent aux variables définies précédemment pour le MQMQA (Pelton et al., 2001) :

$$n^*_{i/j} = n_{i/j} \tag{A.10}$$

$$X^*_{i/j} = X_{i/j} \tag{A.11}$$

$$F_A = Y_A \tag{A.12}$$

$$F_X = Y_X \tag{A.13}$$

Le troisième terme de l'équation (A.1) a aussi été modifié afin d'avoir une meilleure approximation de l'entropie configurationnelle. Les dénominateurs, correspondant aux fractions molaires théoriques de quadruplets dans le cas d'un mélange aléatoire, sont exacts seulement si la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction d'échange est nulle, comme décrit par Chartrand [14]. Cependant, plus cette variation d'énergie libre de Gibbs est négative plus les concentrations de quadruplets calculées sont imprécises. Pour cette raison, des modifications ont été apportées aux fractions théoriques de quadruplets dans le cas d'un mélange aléatoire :

$$\begin{pmatrix} n_{A_2/X_2} \ln\left(X_{A_2/X_2} \Big/ \left(X^3_{A/X} / Y_A Y_X \right) \right) + ... \\ + n_{AB/X_2} \ln\left(X_{AB/X_2} \Big/ \left(2 X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{B/X} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y_X \right) \right) \\ + n_{A_2/XY} \ln\left(X_{A_2/XY} \Big/ \left(2 X^{3/2}_{A/X} X^{3/2}_{A/Y} / Y_A Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y \right) \right) + ... \\ + n_{AB/XY} \ln\left(X_{AB/XY} \Big/ \left(4 X^{3/4}_{A/X} X^{3/4}_{B/X} X^{3/4}_{A/Y} X^{3/4}_{B/Y} / Y^{1/2}_A Y^{1/2}_B Y^{1/2}_X Y^{1/2}_Y \right) \right) + ... \end{pmatrix} \tag{A.14}$$

En plus des modifications concernant l'entropie configurationnelle, des modifications mineures ont été faites dans la manière dont les paramètres en excès sont interpolés dans les systèmes réciproques multicomposants. Une description complète des méthodes d'interpolation de même qu'un exemple ont été donnés par Pelton & Chartrand (Pelton & Chartrand, 2001). La variable χ_{ij}, définie dans l'équation (29) dans (Pelton & Chartrand, 2001) et référée plus tard

comme χ_{ij/k_2} dans (Pelton et al., 2001), a été modifiée en remplaçant les fractions de quadruplets X_{ij/k_2} par la somme suivante:

$$X_{ij/k_2} + 0.5\left(\sum_l X_{ij/kl}\right) \tag{A.15}$$

Cette modification s'applique aussi dans le cas où *i* = *j*.

Dans le cas d'un système réciproque A, B, C, D, E // X, Y, Z où A, B, C, D et E se mélangent sur le premier sous-réseau, X, Y et Z sur le second sous-réseau et où les sous-systèmes ternaires "symétriques" et "asymétriques" pour le système A, B, C, D, E // X sont définis comme dans la Figure 2 dans (Pelton & Chartrand, 2001) (avec A correspondant à 1, etc.), la variable $\chi_{\mathrm{BC/X_2}}$,préalablement définie (équation (29) dans (Pelton & Chartrand, 2001)):

$$\chi_{\mathrm{BC/X_2}} = \left(\left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2}\right) + X_{BE/X_2}\right) \Big/ \left(\begin{array}{l}\left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{CC/X_2} + X_{DD/X_2}\right) \\ +\left(X_{BE/X_2} + X_{BC/X_2} + X_{BD/X_2} + X_{EC/X_2} + X_{ED/X_2} + X_{CD/X_2}\right)\end{array}\right) \tag{A.16}$$

devient:

$$\chi_{\mathrm{BC/X_2}} = \left(\begin{array}{l}\left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{BE/X_2}\right) \\ +0.5\left(X_{BB/XY} + X_{BB/XZ} + X_{EE/XY} + X_{EE/XZ} + X_{BE/XY} + X_{BE/XZ}\right)\end{array}\right) \Big/ \left(\begin{array}{l}\left(X_{BB/X_2} + X_{EE/X_2} + X_{CC/X_2} + X_{DD/X_2}\right) \\ +\left(X_{BE/X_2} + X_{BC/X_2} + X_{BD/X_2} + X_{EC/X_2} + X_{ED/X_2} + X_{CD/X_2}\right) \\ +0.5\left(\begin{array}{l}X_{BB/XY} + X_{BB/XZ} + X_{EE/XY} + X_{EE/XZ} \\ +X_{CC/XY} + X_{CC/XZ} + X_{DD/XY} + X_{DD/XZ}\end{array}\right) \\ +0.5\left(\begin{array}{l}X_{BE/XY} + X_{BE/XZ} + X_{BC/XY} + X_{BC/XZ} + X_{BD/XY} + X_{BD/XZ} \\ +X_{EC/XY} + X_{EC/XZ} + X_{ED/XY} + X_{ED/XZ} + X_{CD/XY} + X_{CD/XZ}\end{array}\right)\end{array}\right) \tag{A.17}$$

Là encore cette modification n'affecte que les systèmes réciproques.

ANNEXE 2. A THERMODYNAMIC APPROACH TO THE CORROSION OF THE CATHODE REFRACTORY LINING IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELL: MODELLING OF THE Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 SYSTEM

Guillaume Lambotte and Patrice Chartrand
Light Metals 2012, Aluminium Reduction Technology (2012 TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA), accepted for publication November 5, 2011.

Abstract

The corrosion of the cathode refractory lining in electrolysis cells, partly due to the cryolite bath, can shorten the lifespan of the cell. This corrosion is usually studied with laboratory tests and cathode autopsies of shutdown cells, but the results might not correspond to the reactions taking place in service. The simplified corrosion problem (Al_2O_3-SiO_2 representing the aluminosilicate refractory, NaF-AlF_3 representing the cryolite bath) corresponds to the reciprocal system Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4. The thermodynamic modelling of this system permits the calculation of complex chemical equilibrium occurring at the service temperature. The reciprocal system has been assessed using the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA), which takes into account both first-nearest-neighbour (FNN) and second-nearest-neighbour (SNN) short-range order (SRO) and allows the modelling of the strongly ordered oxyfluoride liquid solution. A unique set of model parameters is used to reproduce the experimental data. The results of the thermodynamic modelling of the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 system are presented here.

Introduction

Since Hall and Héroult both developed and patented a process for the production of aluminium in 1886, the method used for the electrolysis of alumina has not fundamentally changed [1]. In the last decades, efforts in research and development have permitted a better understanding of the different phenomena and properties (MHD, bath chemistry and physical properties, thermodynamic modelling...) and improvements to the process and cell operations (higher current intensity, better quality of the alumina feed, improved carbon materials for the cathode...). The lifespan of the cell and the production efficiency have increased [1]. The lifespan of the cell depends, among others [1], on the cathode life time (in average between 1800 and 2800 days [2] for modern cells, but can extend to more than 4000 days). The large variation for cathode life time (even for cells of the same design) indicates the impact of the cell operation [2]. The cell temperature and the heat balance are very important parameters to control. To maintain these operation parameters as steady as possible, the refractory lining plays an important role, and must keep its thermo-mechanical properties despite being exposed to the cryolite bath, sodium or aluminium. Degradation of the refractory lining usually results in increased heat losses, which induce higher energy consumption [3]. In some cases, the interactions between the penetrating liquids and the refractory lining may results in a complete cathode block failure [3] which forces the shutdown of the cell. The costs of relining, for large modern cells, are estimated to exceed 100,000 $US [2] (approximately 300,000$US in 2011 for a 350 to 450 kA modern cell). Cells with a short lifespan have economic consequences for the aluminium producers. The choice of materials used for the cathode refractory lining is therefore really important and should take into account the recent developments of the cell in order to have the required properties. Reviews of refractory materials used in electrolysis cells, different requirements for their properties and characterisation techniques have been presented [4; 5].

Understanding the different mechanisms involved in the degradation of materials of the cathode refractory lining [1; 6-8] is necessary to insure that these materials will be able to perform as designed during the lifespan of the cell. The degradation of the refractory materials, also referred as corrosion, is usually studied either through laboratory tests [9-12] or with cathode autopsies of shutdown cells [13-18]. Based on the phase equilibria observed for different corrosive agents, a unified approach of the corrosion of the refractory lining was proposed by Pelletier et al. [19] which allows some prediction of in-service behaviour. However, this unified approach does not include a thermodynamic model allowing the calculation of the complex chemical equilibrium involved, but is based on reported phase diagrams [6; 20] in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 system. Additionally, Tschope et al. [21] recently pointed out that the observations made on shutdown cells might not reflect the situation in the cathode refractory lining while in-service.

In the present work, the corrosion of the refractory materials is considered from a thermodynamic point of view. The underlying hypothesis is, provided that the oxyfluoride liquid solution, the solid solutions, the stoichiometric solids and the gas phase are modeled in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 quaternary reciprocal system and reproduce the experimental data, it will be possible to calculate thermodynamic equilibrium or metastable equilibrium corresponding to different local conditions in the cathode refractory lining. The thermodynamic calculations may permit the prediction of chemical reactions occurring in the refractory materials for a set of conditions corresponding to in-service situations.

Few thermodynamic models have been applied successfully to oxyfluoride melts [22-25]. These models are generally restricted both in composition and in temperature because of the difficulty to reproduce the non-ideality and the configuration of the species in these melts. In previous

assessments [26; 27], the MQMQA has been successfully used to reproduce the thermodynamic properties of the strongly ordered oxyfluoride melt in subsystems of the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 system.

Thermodynamic Modelling

The MQMQA [28] is a two-sublattice model which takes into account short-range order. The quadruplets considered in the model are constituted from two cationic and two anionic species and are not meant to be real structural entities, but rather a simplified way of considering simultaneously FNN and SNN pairs. Two species from different sublattices are FNN, and two species from a same sublattice are SNN. For each species within a quadruplet, a SNN coordination number is required. SNN coordination numbers are not meant to represent the physical coordination of the ions in the liquid phase but are rather model parameters which can be adjusted in order to set the composition of maximum SRO in the binary and reciprocal systems.

End-members of the liquid solution, *i.e.* Na_2O, NaF, AlF_3, Al_2O_3, etc. are represented by unary quadruplets, respectively $[Na_2O_2]_{quad}$, $[Na_2F_2]_{quad}$, $[Al_2F_2]_{quad}$, $[Al_2O_2]_{quad}$, etc. The Gibbs energy function of the unary quadruplets are related to the Gibbs energies of the corresponding pure liquid via the SNN coordination numbers. In binary systems, interactions between species in the liquid phase are modeled through a formation reaction of a binary quadruplet from the unary quadruplets:

$$\left[Na_2O_2\right]_{quad} + \left[Al_2O_2\right]_{quad} = 2\left[AlNaO_2\right]_{quad} \qquad \Delta g_{AlNa/O_2} \qquad (1)$$

Similar reactions can be written for all the binary systems. No additional quadruplets are considered in ternary or higher order non-reciprocal systems. In reciprocal systems, a formation reaction of a reciprocal quadruplet from the binary quadruplets is considered:

$$1/2\left([AlNaF_2]_{quad} + [AlNaO_2]_{quad} + [Al_2FO]_{quad} + [Na_2FO]_{quad}\right) = 2\,[AlNaFO]_{quad} \qquad \Delta g_{AlNa/FO} \qquad (2)$$

In reciprocal systems, the extent of SRO between FNN ions is related to the exchange reaction between the end-members, for example in the Al_2O_3-Na_2O-AlF_3-NaF ternary reciprocal system:

$$3\,Na_2O + 2\,AlF_3 = 6\,NaF + Al_2O_3 \qquad \Delta g^{exchange} \qquad (3)$$

The different Gibbs energies used in the MQMQA and the relations between them have been previously described in details by Pelton et al. [28]. The Gibbs energy changes related to the formation reactions of the binary and reciprocal quadruplets, reactions (1) and (2), are adjustable model parameters used to reproduce the experimental data. The properties of the liquid solution in a multicomponent system are adjusted with the extrapolation of binary parameters system in common ion and reciprocal systems, as described in [29], and with ternary parameters if necessary.

The quadruplets are mixing randomly on "quadruplet sites", and the equilibrium quadruplet composition is calculated by minimizing the Gibbs energy of the solution with respect to the elemental balance. The Gibbs energy of the liquid solution is given by the model as follows:

$$G = \sum_{i=cations}\sum_{j=cations}\sum_{k=anions}\sum_{l=anions} n_{ij/kl}\, g^{\circ}_{ij/kl} - T\Delta S^{config} \qquad (4)$$

where $n_{ij/kl}$ is the number of moles of the *ij/kl* quadruplet, $g^{\circ}_{ij/kl}$ its Gibbs energy and ΔS^{config} is the configurational entropy. No exact mathematical expression is known for ΔS^{config}, which is related to the distribution of the quadruplets over the "quadruplet sites", and the configurational entropy has been approximated by Pelton et al. [28]. Recent improvements of this approximation have been made by Pelton et al. [30] and presented elsewhere [26]. Calculations are performed with the FactSage™ thermochemical software [31].

Results

The Al_2O_3-Na_2O-SiO_2-AlF_3-NaF-SiF_4 quaternary reciprocal system is constituted from nine binary systems, two ternary systems and three ternary reciprocal subsystems. Some of these subsystems are key systems for numerous scientific and technological fields, and have been extensively studied. However in other subsystems, there is a partial or total lack of thermodynamic and phase equilibrium data, making difficult the thermodynamic modelling of these subsystems. When available, all types of experimental data have been taken into account (enthalpies, partial pressures, *emf*, phase equilibrium, liquidus, etc.). The detailed assessments of the Na_2O-SiO_2-NaF-SiF_4 and Al_2O_3-SiO_2-AlF_3-SiF_4 ternary reciprocal system have been previously presented [26; 27]. Here are presented some selected results for some of the subsystems.

Binary systems

In the case of five of the nine binary systems, experimental data could be used to optimise the model parameters for these systems. No or insufficient data were available for the AlF_3-Al_2O_3, AlF_3-SiF_4, NaF-Na_2O and SiF_4-SiO_2 binary systems, and ideal mixing was assumed in the liquid phase.

The Al_2O_3-Na_2O system

The Al_2O_3-Na_2O binary system [32-41] is a key system for the aluminium industry, and some intermediate compounds, *i.e.* $NaAl_{11}O_{17}$ (β-Al_2O_3), are likely to be formed in the case of the corrosion of the refractory lining [3; 20].

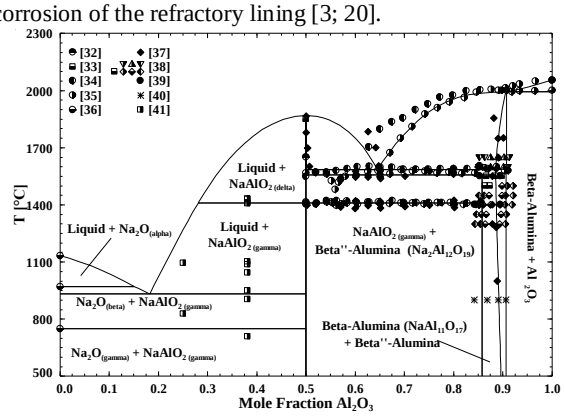


Figure 1. Calculated Na_2O-Al_2O_3 phase diagram.

With the thermodynamic model, the reactions occurring when alumina is exposed to vapours of Na, such as the formation of sodium aluminates, can be predicted:

$$3Na + 17Al_2O_3 = Al + 3NaAl_{11}O_{17} \qquad (5)$$

Phase equilibrium for Al_2O_3 exposed to Na is shown in Figure 2.

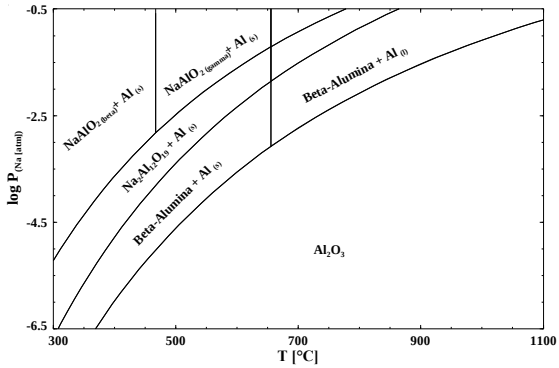


Figure 2. Phase equilibrium for Al_2O_3 exposed to Na.

The Al_2O_3-SiO_2 system

Mullite, $Al_6Si_2O_{13}$, is an important compound for the refractory materials. The mullite solid solution model used in the work was described in [42]. Model parameters for the liquid solution were optimised to reproduce the liquidus and the mullite solubility limits data [43-64].

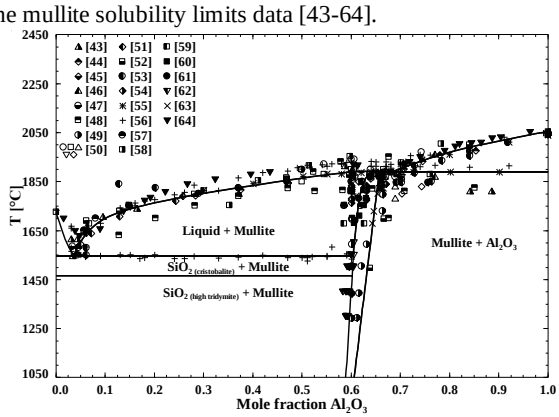


Figure 3. Calculated Al_2O_3-SiO_2 phase diagram.

The Na_2O-SiO_2 system

The Na_2O-SiO_2 system has been extensively studied and numerous thermodynamic data are available [36; 41; 65-80]. All data have been considered, and a unique set of binary parameters for the liquid solution was optimised to reproduce the experimental data considered reliable.

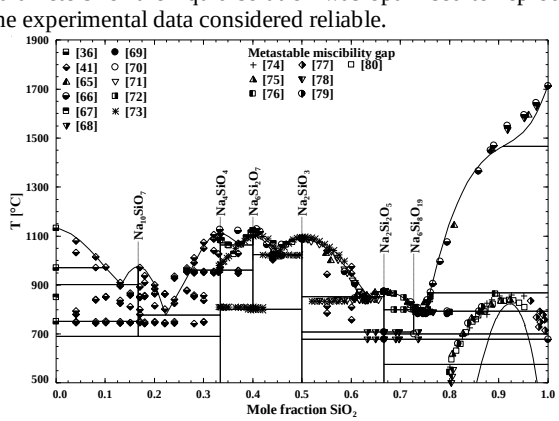


Figure 4. Calculated Na_2O-SiO_2 phase diagram.

The NaF-SiF_4 system

The estimation for the hypothetical high-temperature liquid SiF_4, necessary to model the liquid solution, and the details of the assessment are presented in [26] and the phase diagram [81; 82] is shown in Figure 5. Malladrite, Na_2SiF_6, is the only intermediate compound in this system, which has also been reported in cathode autopsy [14].

The NaF-AlF_3 system

The NaF-AlF_3 system has been previously optimised by Chartrand and Pelton [24], and their model parameters for the liquid and solid cryolite solutions have been used in the present work. Thermodynamic calculations in the NaF-AlF_3 system will give identical results as obtained by Chartrand and Pelton [24].

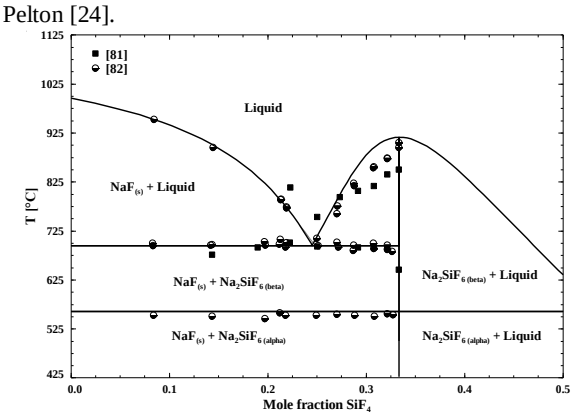


Figure 5. Calculated NaF-SiF_4 phase diagram.

Ternary systems

Two ternary systems are considered in this work. The oxide ternary system is of importance for metallurgical, geophysical and glass applications, and has been studied in details. Only scarce experimental data [83] are available for the AlF_3-NaF-SiF_4 ternary system, the model is then purely predictive.

The Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 system

The oxide ternary system, Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, has been mainly studied in the SiO_2-rich region, and data in different pseudo-binary systems have been reported [33; 84-88]. However, liquidus data for low SiO_2 content have only been reported by Schairer and Bowen [33] and additional data would be required to improve the thermodynamic modelling in the Al_2O_3-$NaAlSiO_4$-Na_2O region.

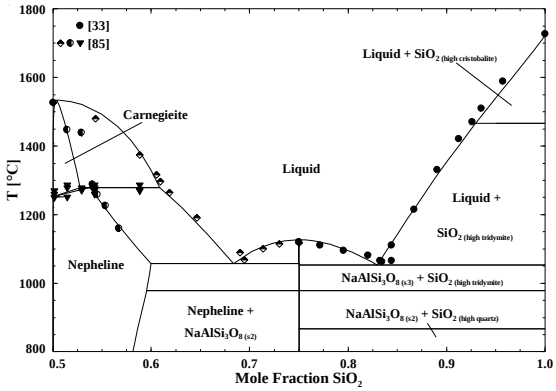


Figure 6. Calculated $NaAlO_2$-SiO_2 phase diagram.

Reciprocal systems

The AlF_3-NaF-Al_2O_3-Na_2O system

This ternary reciprocal system has been previously modeled, in the region of interest for the aluminium industry, by Chartrand and Pelton [24], who have considered most of the experimental data. Contrary to the NaF-AlF_3 system, their reciprocal model parameters (Eq. (2)) have not been used here because different model parameters are used in this work for the Al_2O_3-Na_2O system. Agreement with the experimental data obtained in this work is similar as obtained by Chartrand and Pelton [24], for example in the Na_3AlF_6-Al_2O_3 isoplethal section [89-110].

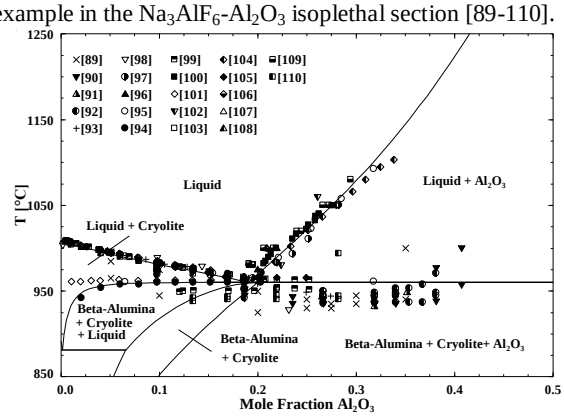


Figure 7. Calculated Na_3AlF_6-Al_2O_3 phase diagram.

The NaF-SiF_4-Na_2O-SiO_2 system

Liquidus data have only been measured in different isoplethal sections [23; 71; 111-113] of the NaF-Na_2O-SiO_2 subsystem due to the experimental challenges related to the relatively high SiF_4 partial pressure at high SiF_4 content. Some experimental data [113] are in conflict and have not been taken into account [26].

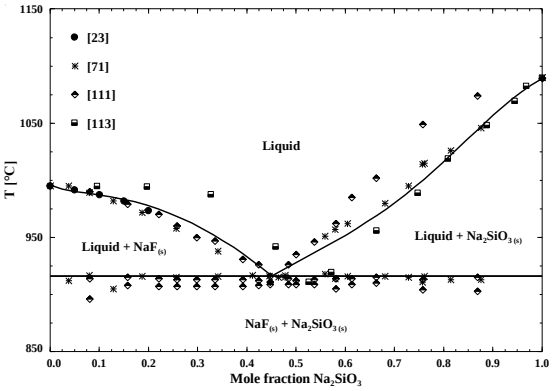


Figure 8. Calculated NaF-Na_2SiO_3 phase diagram.

The AlF_3-SiF_4-Al_2O_3-SiO_2 system

Few data [114; 115] have been reported for isoplethal sections in the ternary reciprocal system. The reciprocal compound fluor-topaz has been characterized [116] and previously modeled [27]. Isotherms at six different temperatures have been previously presented [27] which show the different solid-solid and solid-gas phase equilibrium in the AlF_3-SiF_4-Al_2O_3-SiO_2 system.

The AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 system

The quaternary reciprocal system has mainly been studied in regards with the corrosion of the cathode refractory lining. The reported liquidus and phase equilibrium data [6; 20; 117-119] are usually in isoplethal sections between a composition in the AlF_3-NaF system and a composition in the Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 system.

Discussion

The design of the cathode refractory lining requires knowing how the refractory materials will resist to the different corrosive agents during the life of the cell. However during the cell operations, the conditions to which the refractory materials are exposed may vary significantly. Temperatures variations, shifts in chemical composition, exposure to different corrosive agents, etc. will affect the refractory materials. The corrosion of the refractory lining in electrolysis cells depends on thermodynamic and kinetic aspects (related, among others, to physical properties, porosity and transport phenomena). Reported corrosion products (observed at room temperature) are almost all equilibrium phases [19; 20] apart from glassy phases (corresponding to the liquid cooled from in-service temperature).

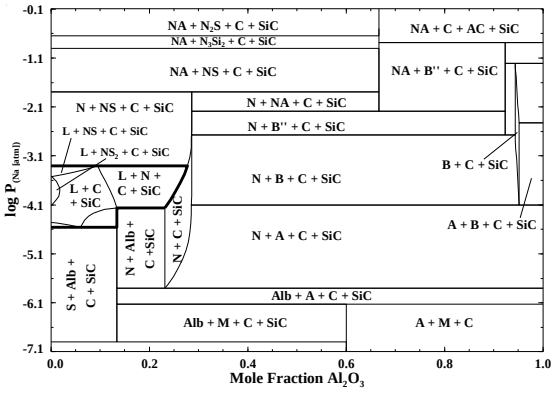


Figure 9. Phase equilibrium vs. Na partial pressure in the Al_2O_3-SiO_2 system at 850°C at C saturation (A=Al_2O_3, AC=Al_4C_3, Alb=Albite, B=β-Al_2O_3, B"=β"-Al_2O_3, L=Liquid, M=Mullite, N=Nepheline, N_2S=Na_4SiO_4, N_3S_2=$Na_6Si_2O_7$, NS=Na_2SiO_3, NS_2=$Na_2Si_2O_5$, S=SiO_2).

Therefore, with a properly calibrated thermodynamic model for the Al-Na-Si-NaF-AlF_3-SiF_4-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-(C) system, predicting the effect of corrosion would be mainly related to predicting the role of the kinetic aspects (mostly heat and mass transfers) constrained by the cell design, and local phase equilibrium could be obtained by thermodynamic calculations for the local conditions (see Figure 9 and 10).

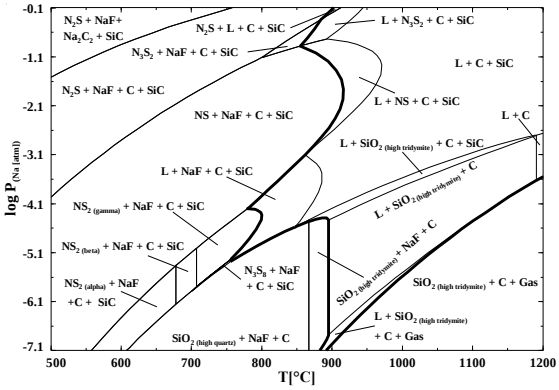


Figure 10. Phase equilibrium vs. Na partial pressure for SiO_2 in presence of NaF at C saturation (L=Liquid, N_2S=Na_4SiO_4, N_3S_2=$Na_6Si_2O_7$, NS=Na_2SiO_3, NS_2=$Na_2Si_2O_5$, N_3S_8=$Na_6Si_8O_{19}$).

The presence of other oxides in the refractory materials, for example CaO or oxide phases containing Ca, as well as minor oxide impurities, will require an extension of the thermodynamic model developed in this work, which will permit calculations for refractory materials similar to the industrial cathode lining.

Conclusion

The thermodynamic properties of the oxyfluoride liquid solution have been modelled with the MQMQA [28] as well as the solid solutions and the stoichiometric compounds in the AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2 quaternary reciprocal system. The model permits the calculation of thermodynamic or metastable phase equilibria. Based on these calculations, the behaviour of aluminosilicate refractory, when exposed to corrosive agents in conditions similar to the in-service conditions, may be estimated.

Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium and Rio Tinto Alcan. Financial support from the FQRNT-REGAL was also granted to G. Lambotte.

References

1. M. Sørlie, H.A. Oye, *Cathodes in Aluminum Electrolysis*, 2nd ed. (Düsseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 1994).
2. J. Thonstad, et al., *Aluminum Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 3rd ed. (Düsseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 2001).
3. O.-J. Siljan, C. Schoning, T. Grande, JOM 54 (2002), 46-54, 63.
4. A. Tabereaux, P. Bonadia, *Review of refractory materials used in the cathode lining of aluminum electrolysis cells* (Paper presented at the 4th International Symposium, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Hamilton, ON, Canada, 2004), 75-89.
5. P. Bonadia, et al., *Characterization of alumino-silicate refractories for aluminum cell linings* (Paper presented at the 4th International Symposium, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Hamilton, ON, Canada, 2004), 99-113.
6. O.J. Siljan, *Sodium aluminium fluoride attack on alumino-silicate refractories: chemical reactions and mineral formation* (Ph.D. thesis, NTH University of Trondheim, 1990), 274.
7. O.J. Siljan, T. Grande, C. Schoning, Aluminium 77 (2001), 294-300.
8. M.B. Dell, JOM 23 (1971), 18-20.
9. G. Oprea, Light Metals (1999), 437-444.
10. C. Allaire, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992), 2308-2311.
11. O.J. Siljan, T. Grande, C. Schoning, Aluminium 77 (2001), 610-615.
12. C. Schoening, T. Grande, JOM 58 (2006), 58-61.
13. L.P. Lossius, H.A. Oye, Metall. Mater. Trans. B 31B (2000), 1213-1224.
14. V.V. Sharapova, et al., Refract. Ind. Ceram. 46 (2005), 165-169.
15. O.J. Siljan, et al., Aluminium 77 (2001), 809-814.
16. V.V. Sharapova, I.I. Lishchuk, D.Y. Boguslavskii, Refract. Ind. Ceram. 46 (2005), 295-300.
17. V.V. Sharapova, I.I. Lishchuk, D.Y. Boguslavskii, Refract. Ind. Ceram. 47 (2006), 4-10.
18. V.V. Sharapova, et al., Refract. Ind. Ceram. 46 (2005), 175-176.
19. R. Pelletier, et al., JOM 53 (2001), 18-22.
20. J. Rutlin, T. Grande, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), 2538-2544.
21. K. Tschope, C. Schoening, T. Grande, Light Metals (2009), 1085-1090.
22. D. Dolejs, D.R. Baker, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005), 5537-5556.
23. H. Suito, D.R. Gaskell, Metall. Trans. B 7B (1976), 559-566.
24. P. Chartrand, A.D. Pelton, Light metals (2002), 245-252.

25. Y. Zhang, et al., Metall. Mater. Trans. B 33B (2002), 315-319.
26. G. Lambotte, P. Chartrand, J. Chem. Thermodyn. doi: 10.1016/j.jct.2011.05.038 (2011).
27. G. Lambotte, P. Chartrand, J. Am. Ceram. Soc. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x (2011).
28. A.D. Pelton, P. Chartrand, G. Eriksson, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001), 1409-1416.
29. A.D. Pelton, P. Chartrand, Metall. Mater. Trans. A 32A (2001), 1355-1360.
30. A.D. Pelton, et al., *Unpublished results*, 2009.
31. C.W. Bale, et al., CALPHAD 33 (2009), 295-311.
32. C. Matignon, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 177 (1923), 1290-1293.
33. J.F. Schairer, N.L. Bowen, Am. J. Sci. 254 (1956), 129-195.
34. M. Rolin, P.H. Thanh, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963), 1030-1035.
35. M. Rolin, P.H. Thanh, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 2 (1965), 175-185.
36. R. Bouaziz, G. Papin, A.P. Rollet, C.R. Acad. Sci. C Chim. 262 (1966), 1051-1054.
37. N. Weber, A.F. Venero, *Revision of the Phase Diagram* $NaAlO_2$-Al_2O_3 (Paper presented at the 72nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Philadelphia, PA, USA, 1970), Paper 5-J1-70.
38. J. Liebertz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 49 (1972), 288-290.
39. Y. Le Cars, J. Thery, R. Collongues, C.R. Acad. Sci. C Chim. 274 (1972), 4-7.
40. K.T. Jacob, K. Swaminathan, O.M. Sreedharan, Electrochim. Acta 36 (1991), 791-798.
41. M. Rys, *Investigation of thermodynamic properties of alkali metals in oxide systems relevant to coal slags* (Ph.D. thesis, RWTH Aachen University, 2008), 132.
42. V. Swamy, I.-H. Jung, S.A. Decterov, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009), 1679-1686.
43. N.L. Bowen, J.W. Greig, J. Am. Ceram. Soc. 7 (1924), 238-254.
44. N.A. Toropov, F.Y. Galakhov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 78 (1951), 299-302.
45. N.A. Toropov, F.Y. Galakhov, Voprosy Petrog. i Mineral., Akad. Nauk S.S.S.R. 2 (1953), 245-255.
46. P.P. Budnikov, S.G. Tresvyatskii, V.I. Kushakovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 93 (1953), 281-283.
47. J.F. Schairer, N.L. Bowen, Am. J. Sci. 253 (1955), 681-746.
48. G. Troemel, et al., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957), 397-402.
49. G. Gelsdorf, H. Muller-Hesse, H.E. Schwiete, Arch. Eisenhuettenwesen 29 (1958), 513-519.
50. N.A. Toropov, F.Y. Galakhov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1 (1958), 8-11.
51. S. Aramaki, R. Roy, Nature 184 (1959), 631-632.
52. J.H. Welch, Nature 186 (1960), 545-546.
53. P.P. Budnikov, V.I. Kushakovskii, Zh. Prikl. Khim. 35 (1962), 2146-2156.
54. S. Aramaki, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962), 229-242.
55. T. Horibe, S. Kuwabara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40 (1967), 972-982.
56. A. Staronka, H. Pham, M. Rolin, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 5 (1968), 111-115.
57. R.F. Davis, J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972), 525-531.
58. I.A. Aksay, J.A. Pask, Science 183 (1974), 69-71.
59. I.A. Aksay, J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975), 507-512.
60. S. Prochazka, F.J. Klug, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983), 874-880.
61. K. Hamano, T. Sato, Z. Nakagawa, Yogyo Kyokaishi 94 (1986), 818-822.
62. K. Okada, N. Otsuka, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987), C/245-C/247.
63. F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987), 750-759.
64. S.I. Shornikov, I.Y. Archakov, T.Y. Chemekova, Zh. Fiz. Khim. 74 (2000), 775-782.
65. G.W. Morey, N.L. Bowen, J. Phys. Chem. 28 (1924), 1167-1179.
66. F.C. Kracek, J. Phys. Chem. 34 (1930), 1583-1598.
67. J. d'Ans, J. Löffler, Z. anorg. allgem. Chem. 191 (1930), 1-35.
68. F.C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2863-2877.
69. A. Willgallis, K.J. Range, Glastech. Ber. 37 (1964), 194-200.
70. J. Williamson, F.P. Glasser, Science 148 (1965), 1589-1591.
71. A. Willgallis, Glastech. Ber. 42 (1969), 506-509.
72. J.F. Schairer, H.S. Yoder, Jr., Year Book - Carnegie Inst. Washington 69 (1971), 160-163.
73. A.B. Meshalkin, A.B. Kaplun, Zh. Neorg. Khim. 48 (2003), 1712-1714.
74. N.S. Andreev, et al., *Chemically Heterogeneous Structure of Two-Component Sodium and Lithium Silicate Glasses* (*The Structure of Glass*, New York: Consultants Bureau, 1964), 47-52.
75. J.J. Hammel, *Experimental Evidence for Spinodal Decomposition in Glasses of the* $Na_2O.SiO_2$ *System* (Paper presented at the VIIth International Congress on Glass, Brussels, 1965), Paper n° 36.
76. Y. Moriya, D.H. Warrington, R.W. Douglas, Phys. Chem. Glasses 8 (1967), 19-25.
77. E.A. Porai-Koshits, V.I. Aver'yanov, J. Non-Cryst. Solids 1 (1968), 29-38.
78. M. Tomozawa, R.A. Obara, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973), 378-381.
79. J.A. Topping, M.K. Murthy, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973), 270-275.
80. W. Haller, D.H. Blackburn, J.H. Simmons, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974), 120-126.
81. R.V. Chernov, Y.K. Delimarskii, I.G. Kovzun, Ukr. Khim. Zh. 37 (1971), 984-988.
82. P. Chiotti, J. Less-Common Met. 80 (1981), 105-113.
83. M. Jansen, D. Trinschek, Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993), 88-92.
84. C.E. Tilley, Mineral. Petrog. Mitt. 43 (1933), 406-421.
85. J.W. Greig, T.F.W. Barth, Am. J. Sci. 35A (1938), 93-112.
86. L. de Pablo-Galan, W.R. Foster, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959), 491-498.
87. A. Navrotsky, et al., Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980), 1409-1423.
88. J.G. Thompson, et al., J. Solid State Chem. 131 (1997), 24-37.

89. P.P. Fedotieff, W. Iljinsky, Z. Anorg. Chem. 80 (1913), 113-154.
90. G.A. Roush, M. Miyake, Trans. Am. Electrochem. Soc. 48 (1925).
91. P. Drossbach, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 42 (1936), 65-70.
92. G. Fuseya, et al., Denki Kagaku 18 (1950), 65-67.
93. M. Rolin, Ann. Phys., 12ème Sér. 6 (1951), 970-1053.
94. A. Vajna, Alluminio 22 (1953), 635-643.
95. N.W.F. Phillips, R.H. Singleton, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 102 (1955), 648-649.
96. J.L. Henry, W.M. Lafky, J. Ind. Eng. Chem. 48 (1956), 126-128.
97. P.A. Foster, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960), 66-68.
98. M. Rolin, Bull. Soc. Chim. Fr. (1960), 1201-1203.
99. J. Brynestad, et al., Discuss. Faraday Soc. (1961), 90-96.
100. D.A. Chin, E.A. Hollingshead, J. Electrochem. Soc. 113 (1966), 736-739.
101. J.J. Duruz, R. Monnier, Chimia 21 (1967), 572-575.
102. M.M. Vetyukov, V.B. Nguyen, Tsvetnye Metally 44 (1971), 31-32.
103. O. Skar, *Liquiduskurver i Kryolittsmelter ved Tilsats av Oksyder* (Ph.D. thesis, NTH University of Trondheim, 1981).
104. Y. Ohta, K. Morinaga, T. Yanagase, Keikinzoku 34 (1984), 86-90.
105. Å. Sterten, O. Skar, Aluminium 64 (1988), 1051-1054.
106. J.E. Olsen, *Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminiumfluoride melts with additions of calcium fluoride, magnesiumfluoride and alumina : vapour pressure, solubility and Raman spectroscopic studies* (Ph.D. thesis, NTH University of Trondheim, 1996), 65.
107. A. Solheim, et al., Metall. Mater. Trans. B 27B (1996), 739-744.
108. E. Robert, et al., J. Phys. Chem. B 101 (1997), 9447-9457.
109. E. Skybakmoen, A. Solheim, A. Sterten, Metall. Mater. Trans. B 28B (1997), 81-86.
110. V.I. Moskvitin, Tsvetn. Met. (Moscow) (1998), 54-55.
111. H.S. Booth, B.A. Starrs, J. Phys. Chem. 35 (1931), 3553-3557.
112. H.S. Booth, B.A. Starrs, M.J. Bahnsen, J. Phys. Chem. 37 (1933), 1103-1107.
113. G.I. Bragina, V.N. Anfilogov, Fiz. Khim. Stekla 3 (1977), 476-479.
114. J.R. Moyer, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995), 3253-3258.
115. J.R. Moyer, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996), 2965-2968.
116. M.D. Barton, et al., Am. Mineral. 67 (1982), 350-355.
117. G.I. Bragina, V.N. Anfilogov, Geokhimiya (1980), 1402-1407.
118. L.N. Kogarko, L.D. Krigman, Fiz. Khim. Stekla 1 (1975), 61-65.
119. J. Rutlin, T. Grande, Light Metals (1997), 295-301.