

Introduction générale sur les phases amorphes : propriétés et aspects structuraux

NADIA PELLERIN



Opale: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

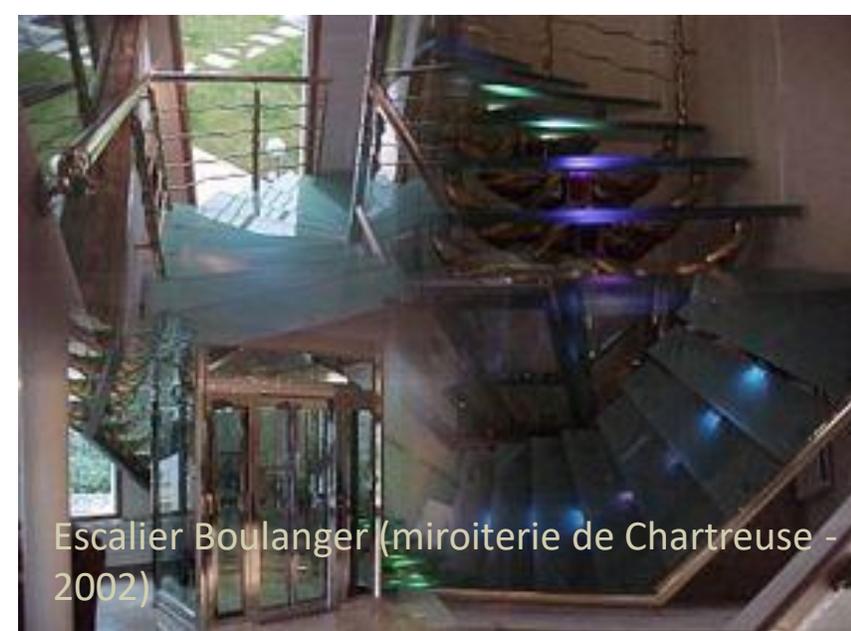
PARTIE 1

Applications et familles de verre

Procédés de synthèse

Propriétés

- Température de transition vitreuse T_g
- Viscosité
- Définition



Poutres en verre au *Centre de Recherches et de Restauration des musées de France* (Louvre - Paris)
11 poutres supportant chacune 14 tonnes



- Comportement fragile

Module d'Young (Gpa):

- Verre: 69
- Aluminium: 69
- Acier: 210

Dureté

- Verre: 6
- Diamant: 10



Verre trempé

- Résistance aux impacts (parebrises, pare-balles)
- Résistance aux choc thermiques

Coefficient de dilatation thermique:

- Verre: 5 à $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Vitrocéramique: $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Verres métalliques

Altération faible

- (dépend de la composition)
- Solubles dans HF



Dégradation d'un vitrail

Vitrail XIII^{es}, image LRMH

mécanique

Optique

Chimique

Électrique
thermique
phonique

Transparence
coloration
isotropie

- Fibres optiques
- Verres luminescents
- Optique non linéaire

Verres au Pb



Verre cellulaire

Flint:
 $1,45 < n < 2$
Nbre Abbe < 50

Crown:
 $n \approx 1,52$
Nbre Abbe > 50

Fluorures

Chalcogénures

Borosilicates

Phosphates

- Verres d'inertage
- Bioverres

- très bons isolants
- Conducteurs ioniques à haute température

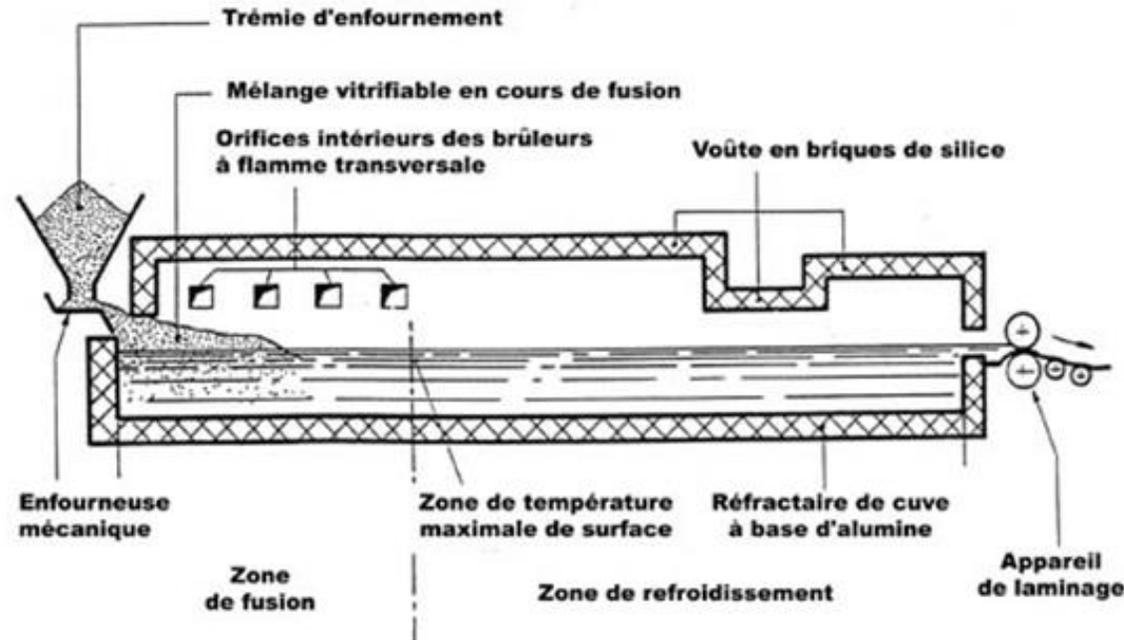
Conductivité thermique:

- Verre: $1.0 \text{ W}/(\text{m.K})$
- Bois: $0.2 \text{ W}/(\text{m.K})$

- Verre cellulaire
- Fibre de verre

Procédés haute température / Fours continus dits « à bassin »

Fusion : 1300 – 1400°C
Affinage : 1450 – 1550°C
Braise : 1000 – 1200°C
Float : 600°C, N₂+H₂, étain



BAIN D'ETAIN DU PROCEDE FLOAT

Épaisseur adaptable :
0,7 à 25 mm / top rollers



Source : Saint-Gob

Fusion

Les matières premières sont transformées en une masse liquide sans infondu

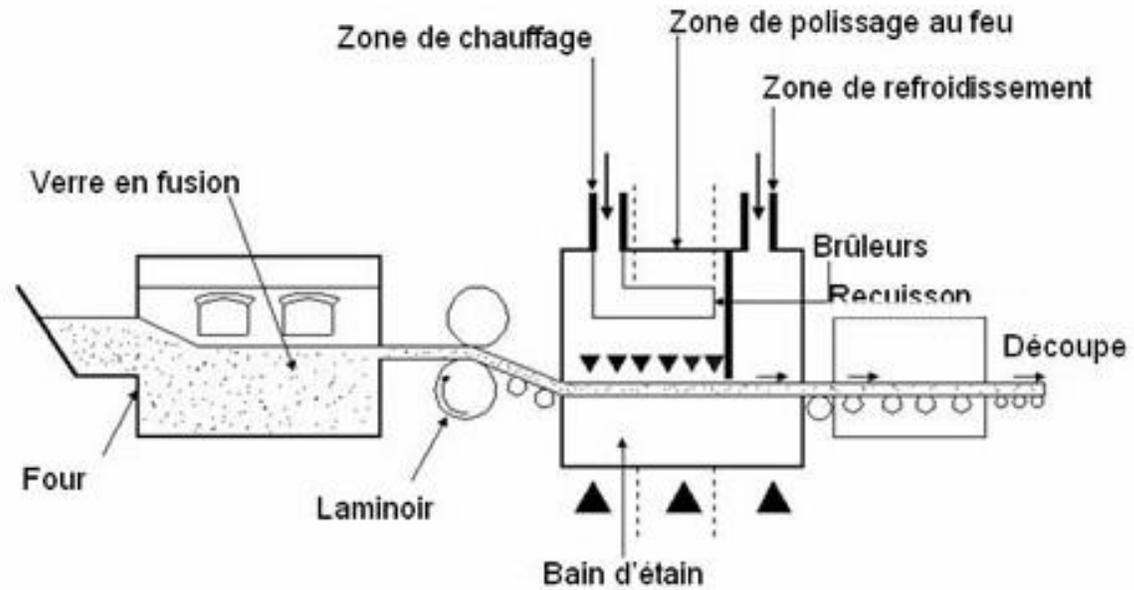
L'affinage

Homogénéisation par les courants de convection dans le verre et affinage par dégazage

Braise ou conditionnement thermique

abaissement à la température de travail pour accès aux *feeders*

SCHEMA DU PROCEDE FLOAT



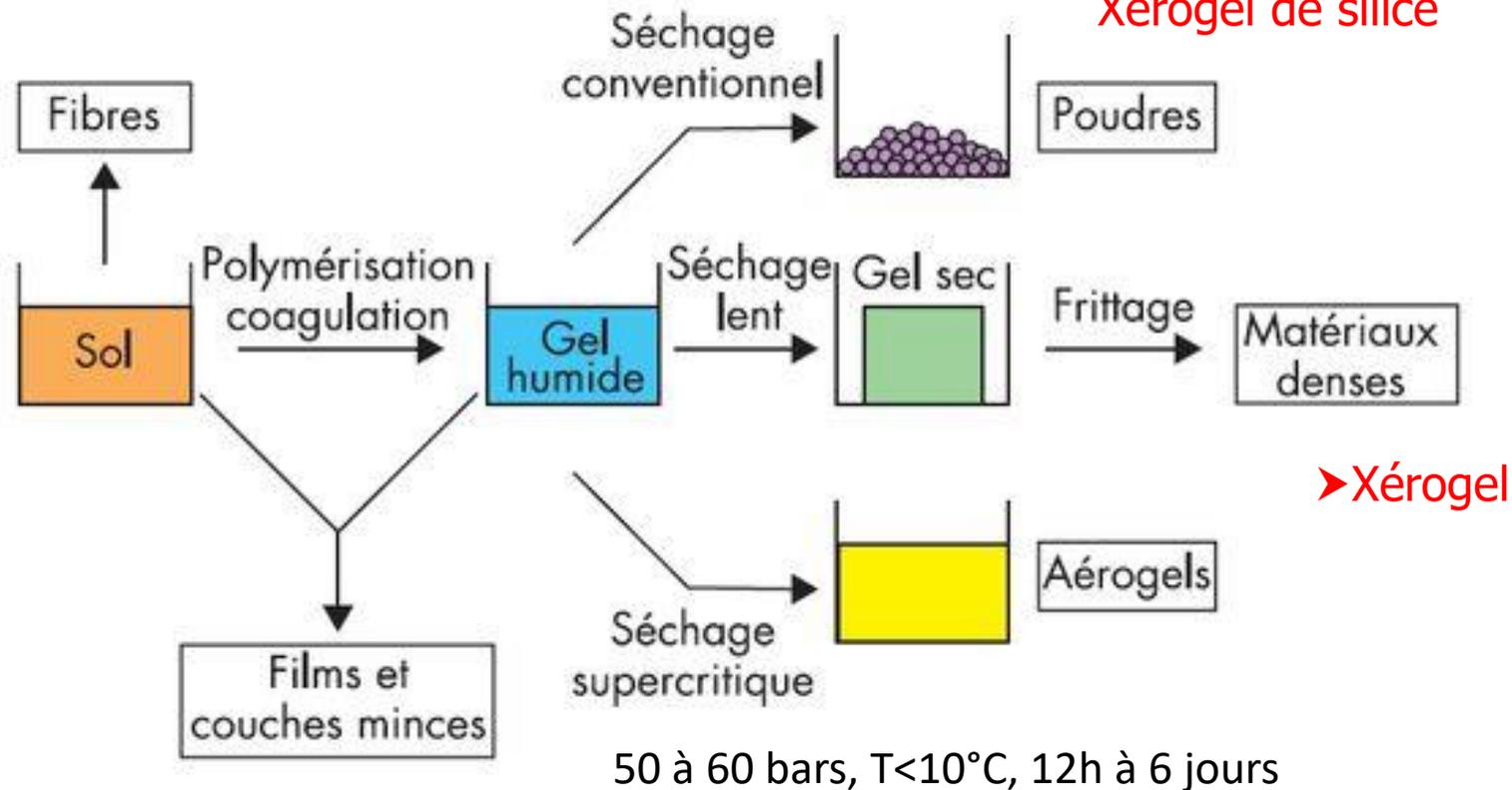
**Procédé Float: mis au point
1952, Sir Pilkington**

Procédés SOL GEL et dérivés : basses températures

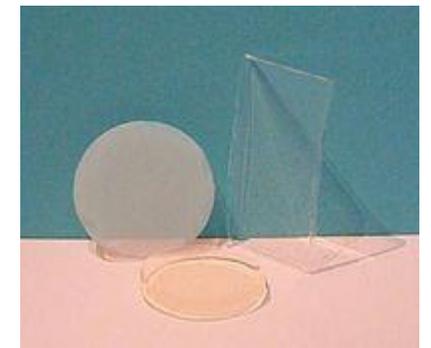
Procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo - minérales à partir de **précurseurs en solution**, à basse température.



Xérogel de silice



Aérogels de silice
5 fois plus isolant que l'air
(thermique et électrique)!

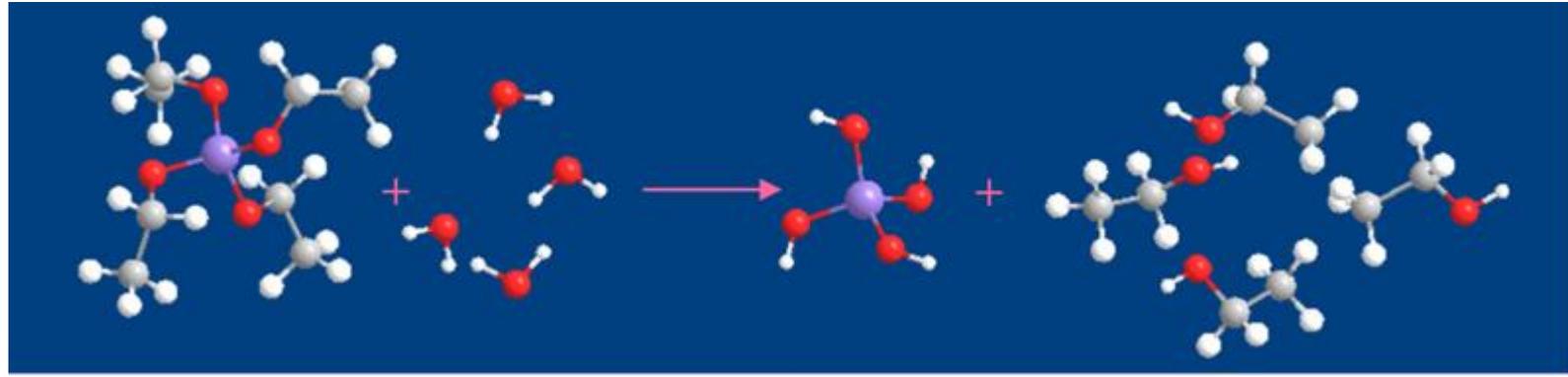


Porosité > 90%

EXEMPLE DE LA SILICE

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ou **TEOS**
tétraéthylorthosilicate

◦ Réaction d'hydrolyse



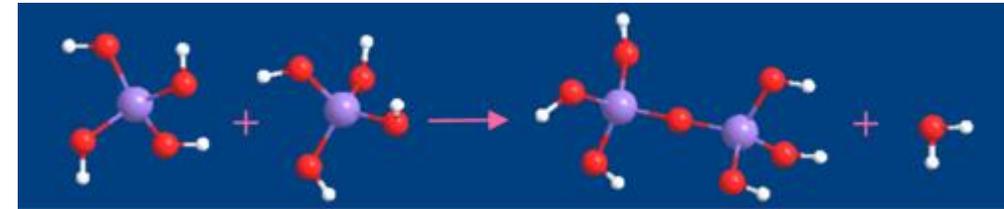
Élaboration de réseaux d'oxydes ou d'hydroxyde métallique à partir des précurseurs de type **alcoxydes métalliques** $\text{M}(\text{OR})_n$ avec **R = $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ groupe alkyle**

- Convertir la fonction **M-OR** en **M-OH**
- $\text{M}(\text{OR})_n$: M le métal (Si, Ti, Zr, Al, Sn,...) et OR : groupement alcoxyde
- $\text{M} - (\text{OR})_n + \text{H}_2\text{O} = (\text{OR})_{n-1} - \text{M} - (\text{OH}) + \text{R} - \text{OH}$

◦ Réaction de condensation

- Convertir la fonction hydroxyle en espèce **M-O-M** (réseau macromoléculaire)
- Réactions mises en jeux : polycondensation

formation de ponts oxo (oxygène) par réaction d'oxalation avec élimination d'eau ou d'alcool



Condensation de 2 silanols:
formation d'un **pont siloxane**
(Si-O-Si) et libération d'une
molécule d'eau

Dépôt chimique en phase vapeur : fibres optiques

Contrainte : haute pureté!

SiO_2 : $n = 1,45$
 GeO_2 : $n = 1,60$

Dopant: Ge

1%mol. GeO_2 dans SiO_2
accroît l'indice optique
de +0.00015

Cœur et gaine

Indice optique^{cœur} > indice optique^{gaine}

➤ réflexion totale

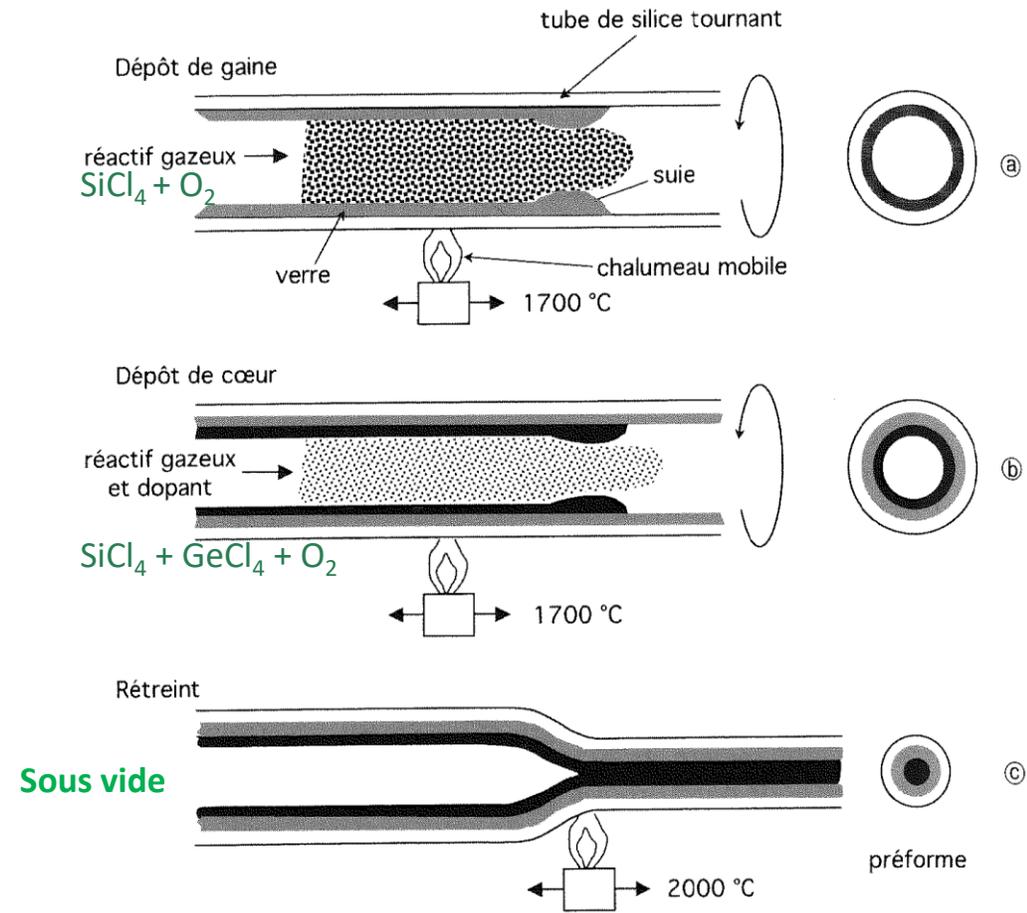


Fig. 7.39. Procédé de fabrication d'une préforme de fibre optique.

Préforme : objet court et large qu'on va étirer pour faire des fibres très longues d'environ 125 μm

Courbe bleue : équilibre

V: volume
n: indice optique
H: enthalpie
S: entropie
Tm: melting temperature
Tg: glass temperature

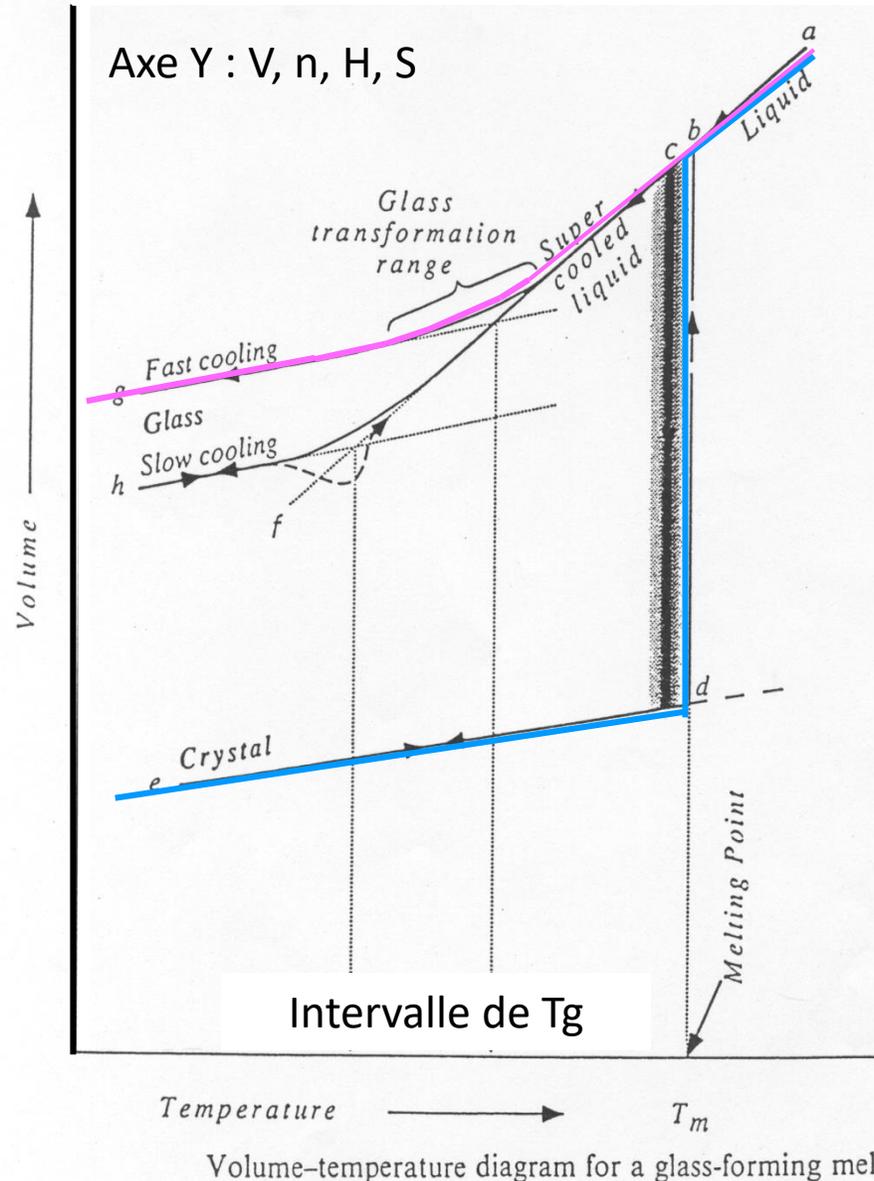
T < Tm: solide à l'équilibre

Etat cristallisé:
ordonné



Etat stable

Tm: transition de phase du
premier ordre



Courbe rose : hors équilibre

entre Tg et Tm :
Liquide surfondu

T < Tg: solide hors équilibre

Tg: dépend de la cinétique de
trempe.....

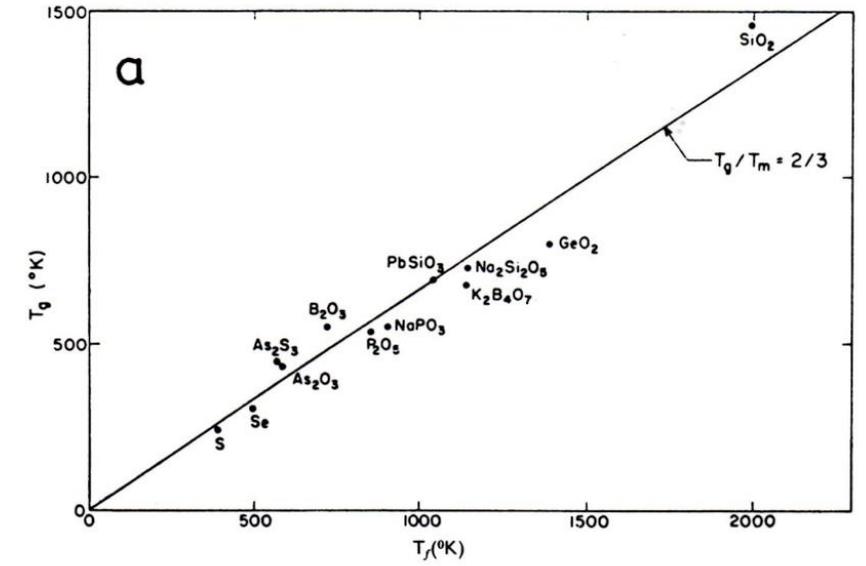
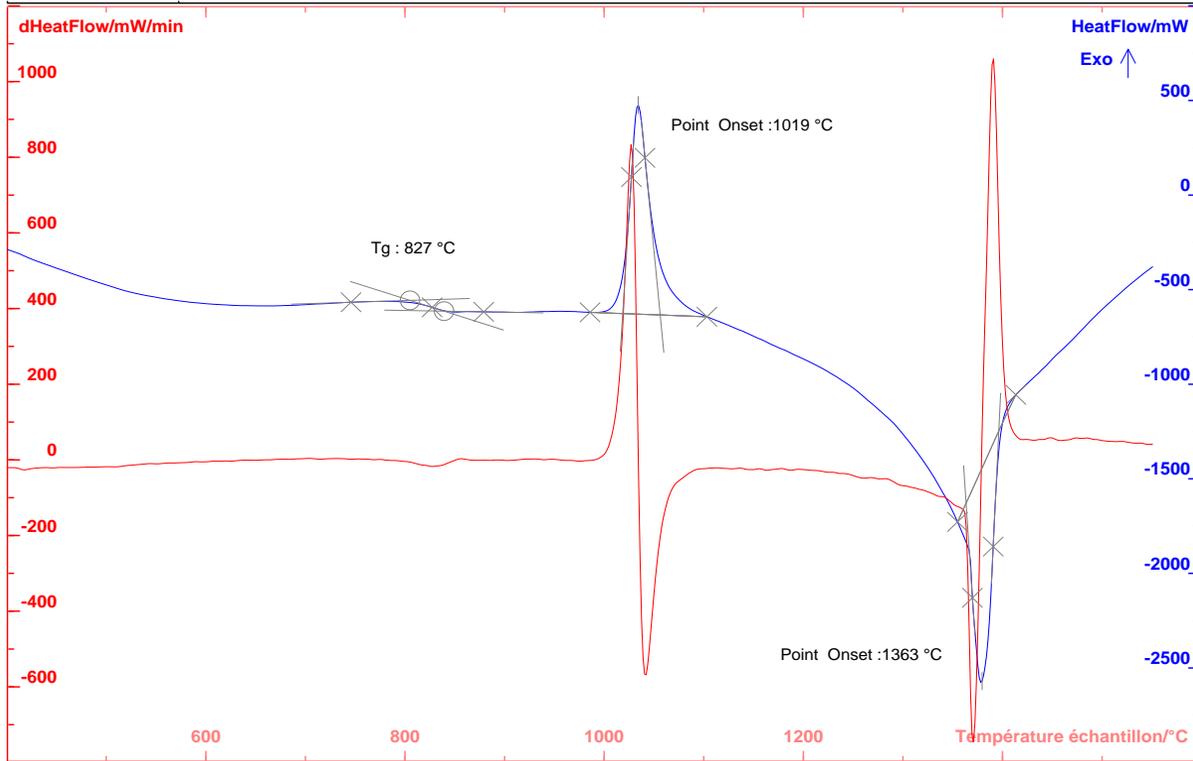
➤ Intervalle de transition vitreuse

Etat vitreux: désordonné ou
amorphe

État métastable

Tg: non strictement un point de
transition thermodynamique. Pas de
chaleur latente associée

Propriétés thermodynamiques : Tg



Pour de très nombreux systèmes :
Tg/Tm ≈ 2/3

DSC: Differential Scanning Calorimetry: flux de chaleur = f(T)

Excès de C_p dans le liquide surfondu ($T > T_g$) interprété comme un excès d'entropie configurationnelle (notion de désordre)

Flux chaleur = $C_p \cdot V_{chauffe}$

$C_p = \Delta Q / \Delta T$

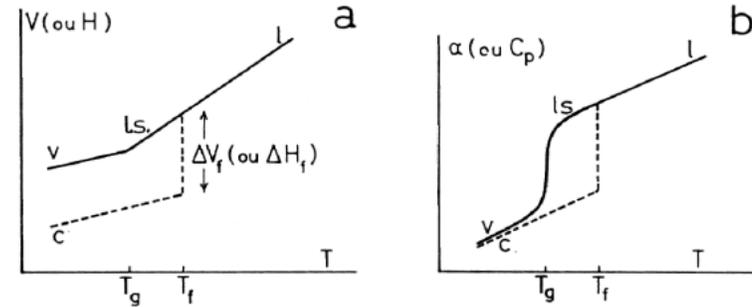


Figure 1. Modification des propriétés thermodynamiques au voisinage de la transition vitreuse.

Mesure de ΔT entre échantillon et témoin inerte

Δc_p est faible pour les verres à liaisons directionnelles (fort caractère covalent) dit **liquides forts**.

Δc_p est grand pour les liaisons peu directionnelles (ioniques, Van der Waals) dits **liquides fragiles**

➤ Plus ou moins fortes évolutions structurales entre le liquide et le verre

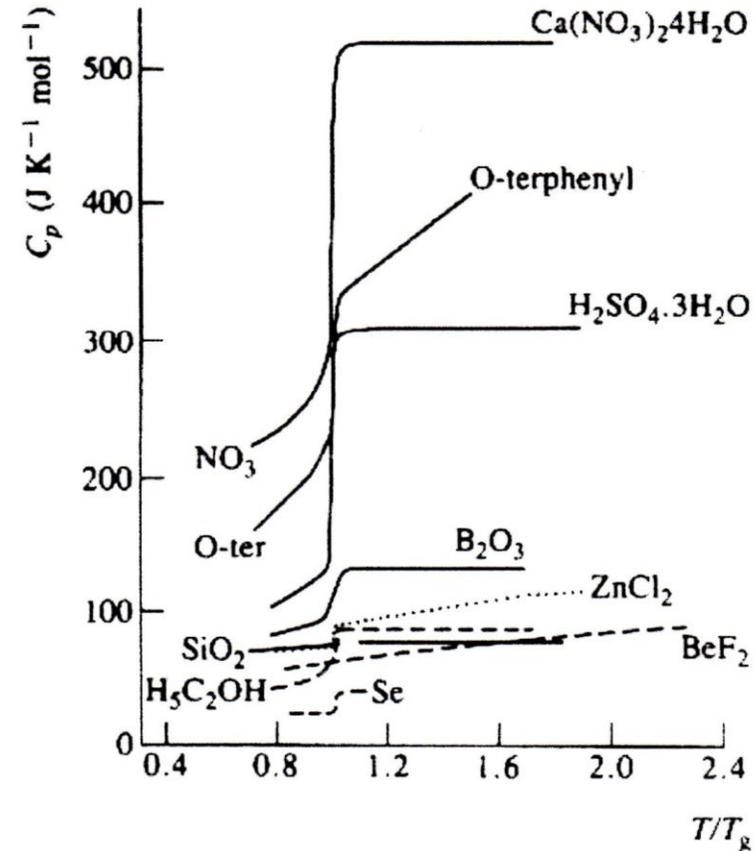
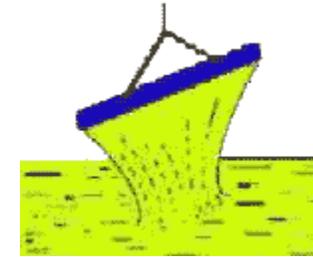
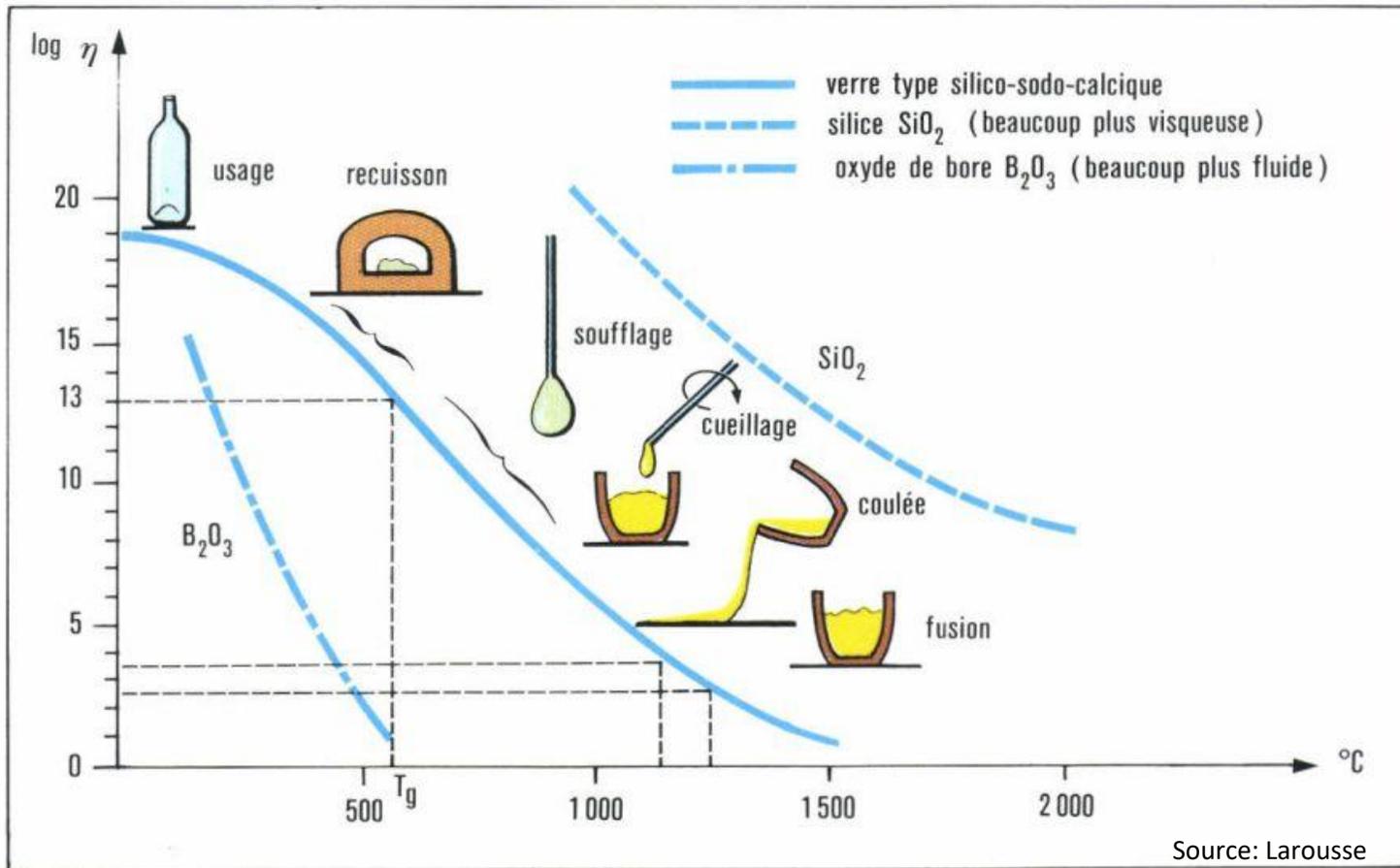


Figure 5. Variation des chaleurs spécifiques en fonction de la température réduite pour quelques systèmes vitrifiables.

Variation de la viscosité η des verres en fonction de la température.



Fluide
 \updownarrow
 Visqueux
 pâteux

Solidification d'un verre par figeage progressif du liquide par augmentation de sa viscosité pendant que sa température s'abaisse.

Trempe du liquide:

Selon la composition de la fonte, des vitesses de trempe faibles ou très élevées sont nécessaires

Verres silicatés: trempe à l'air

Verre B_2O_3 : pas de contrainte de trempe

Verres métalliques, Sb_2O_3 : **ultra trempe!**

➤ **échantillons produits de faibles épaisseurs**

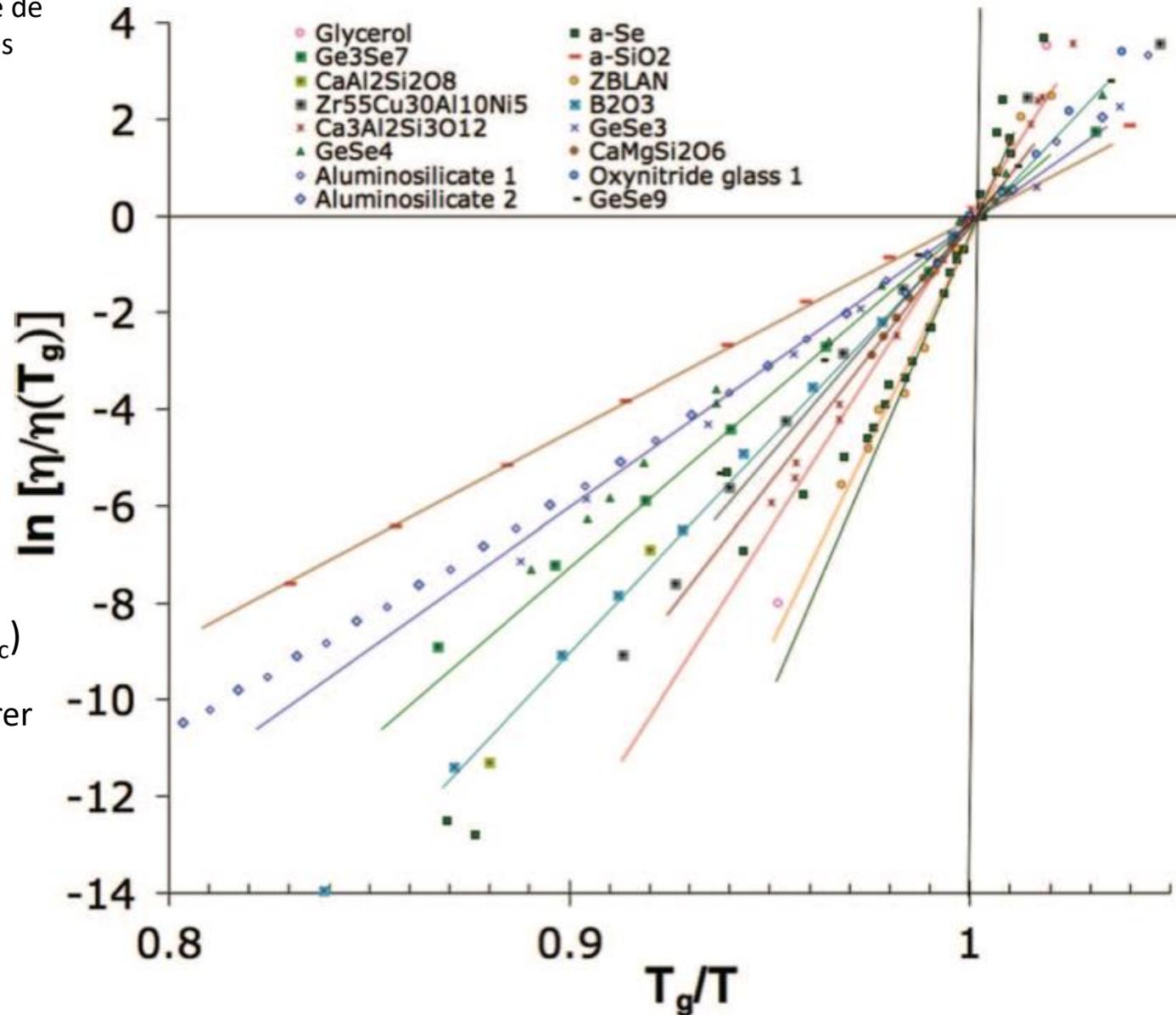
Viscosité (η): résistance à l'écoulement – inverse de la **fluidité**

Viscosité dynamique: en **Pa.s** ou poise (CGS) avec **1 Pa.s = 10 poise**

Viscosité à T_g : **10^{13} poise = 10^{12} Pa.s** - convention

Viscosité et mise en œuvre des verres

Source: Laboratoire de
rhéologie des verres
LARMAUR, Rennes



Viscosité $\eta(T)$ d'après le modèle
d'Adam et Gibbs

$$\ln\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right) = \frac{B}{T_g \cdot S_c} \left[\frac{T_g}{T} - 1 \right]$$

Pentes en $B/(T_g \cdot S_c)$

► Permet de comparer
les entropies de
configuration

$$S_c = (S_{\text{verre}} - S_{\text{crist.}})_T$$

Où $T \in [T_g; T_m]$

RESUME

La solidification d'un verre se fait donc par figeage progressif du liquide : augmentation de la **viscosité** et du **temps de relaxation moléculaire** c'ad du **temps de « mise en équilibre »** pendant que sa température s'abaisse d'où un caractère relaxational de la transition vitreuse.

Thermodynamiquement, l'état vitreux est un état **hors équilibre**

➤ Excès d'enthalpie, d'entropie, de volume par rapport au cristal, qui se traduit par un **désordre configurationnel**.

⇒ $T_g = f(\text{vitesse de refroidissement } q)$. Et $T_g \downarrow$ si $q \downarrow$

⇒ La transition vitreuse n'est pas une transition de phase au sens strict de la thermodynamique

$$\eta(T) = G_{\infty} \tau_{\alpha}$$

τ : temps de relaxation des fluctuations de densité
 G_{∞} : module élastique instantané

Condition de vitrification:

Viscosité du liquide suffisamment élevée (10^4 à 10^6 Pa.s)

Vitesse de refroidissement suffisante (dépend de la nature et du volume de liquide) pour bloquer la nucléation-croissance

Paul. Claudel

*« Une espèce d'eau solidifiée,
tangible et intangible entre
nos doigts, une contenance
spirituelle »*

1868 - 1955

1869: essai « l'œil écoute », la magie du verre

Jean Zarzycki*

*« solide non cristallin présentant une
transition vitreuse. L'état correspondant
est l'état vitreux »*

*Après 1940: Professeur à l'université de Montpellier

1954-1970: responsable du laboratoire de recherche fondamentale de
St Gobain Recherche

Définition 'actuelle'

Tout solide qui possède une structure non cristalline et qui présente un phénomène de transition vitreuse lorsqu'il est chauffé jusqu'à l'état liquide [1].

[1] Y. Yue, "The iso-structural viscosity, configurational entropy and fragility of oxide liquids," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 737-744, 2009/05/01/ 2009

Polymères thermoplastiques:

Etat vitreux, θ_v

Etat caoutchoutique

$\theta_v < \theta < \theta_f$

Etat cristallisé

Exemples:

Polyéthylène : $\theta_v = -80^\circ\text{C}$, $\theta_f = 130^\circ\text{C}$

PVC (polychlorure de vinyle) :

$\theta_v = +80^\circ\text{C}$, $\theta_f = 160^\circ\text{C}$

Polystyrène, $\theta_v = +90^\circ\text{C}$

Matières thermodurcissables:

Matériaux amorphes et infusibles

Obtenus par condensation de monomères

Toutes les liaisons sont de forte intensité

Exemples:

Les pneus (caoutchouc +S)

Résines époxy (araldite..)

PE $(-\text{CH}_2-)_n$
PVC polychlorure de vinyle
 $(-\text{CH}_2\text{Cl}-)_n$
PS = $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$

PARTIE 2

Structure – cas de la silice

Ordre à courte / moyenne et longue distance

Techniques d'analyse:

- Diffusion RX, neutrons
- Absorption EXAFS, XANES
- Spectroscopie RMN
- Spectroscopies vibrationnelles

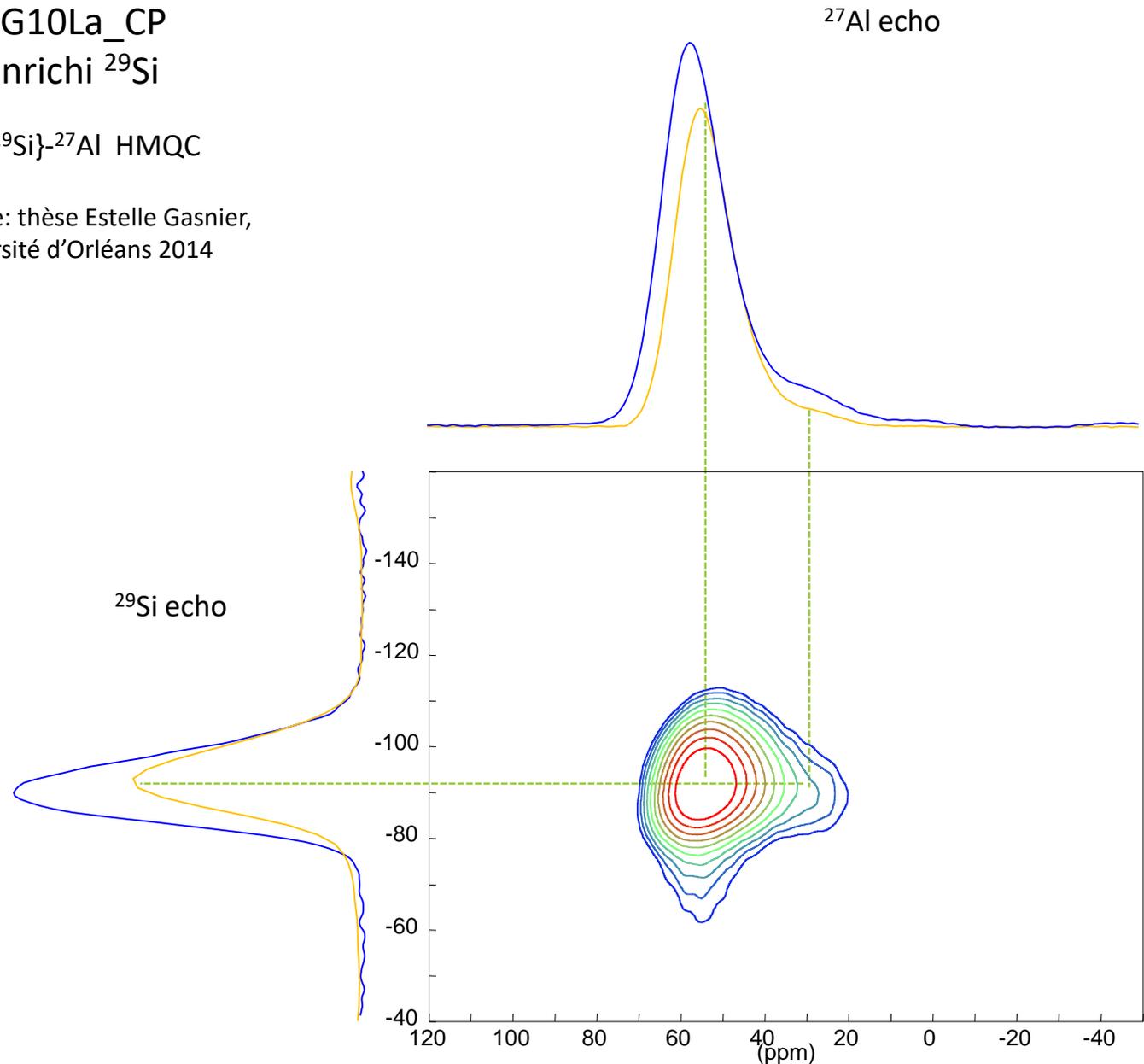
Classification: Formateurs /
modificateurs /intermédiaires

Modèle de Greaves

EG10La_CP
enrichi ^{29}Si

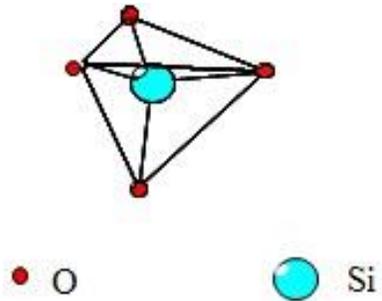
$\{^{29}\text{Si}\}$ - ^{27}Al HMQC

Source: thèse Estelle Gasnier,
Université d'Orléans 2014



Les formes cristallines de la silice

Les formes cristallines de la silice appartiennent à la famille des **tectosilicates**: Structures tridimensionnelles constituées de **tétraèdres (SiO₄)⁴⁻** liés par les sommets, sauf la **stishovite**.

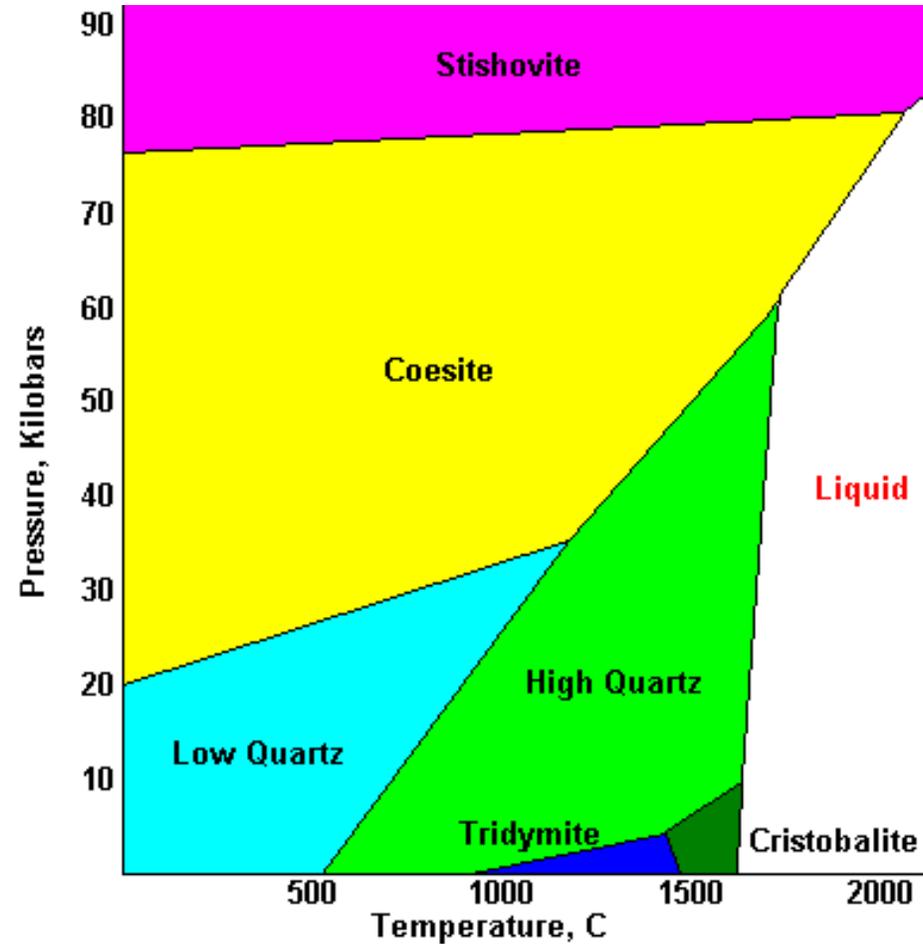


Si: coordinence 4

O: coordinence 2

Liaisons Si-O covalentes

➤ *Encore vrai pour la silice vitreuse*



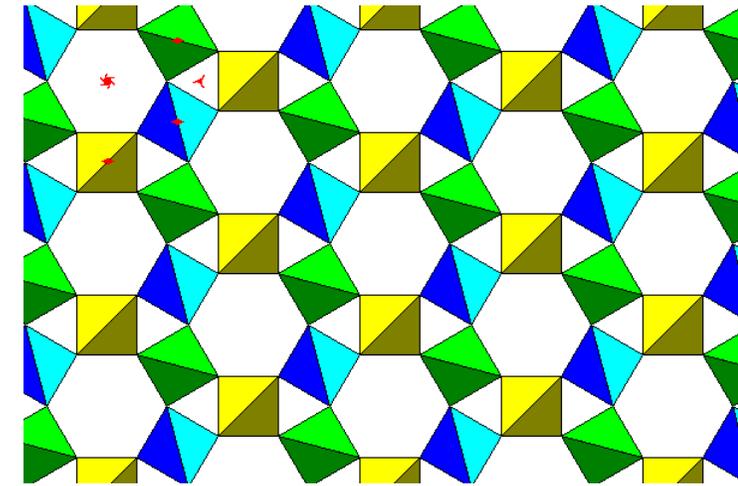
Les formes cristallines:

Quartz α , β Stishovite

Cristobalite **Kéatite**

Tridymite (Mélanophlogite)

Coésite **Silice W**



Quartz:

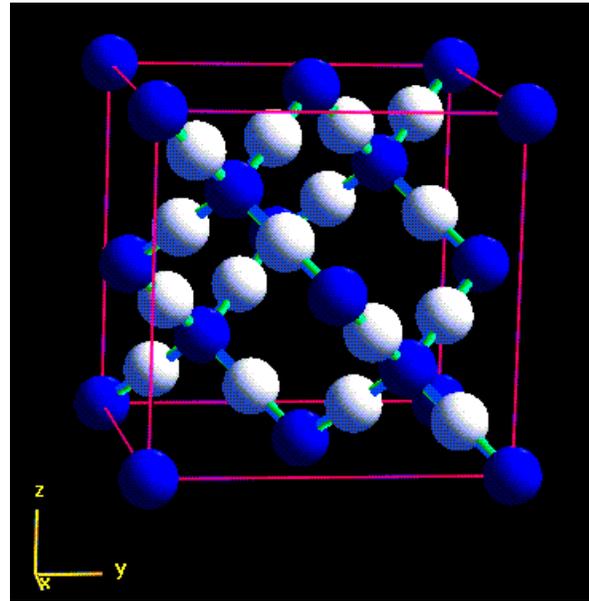
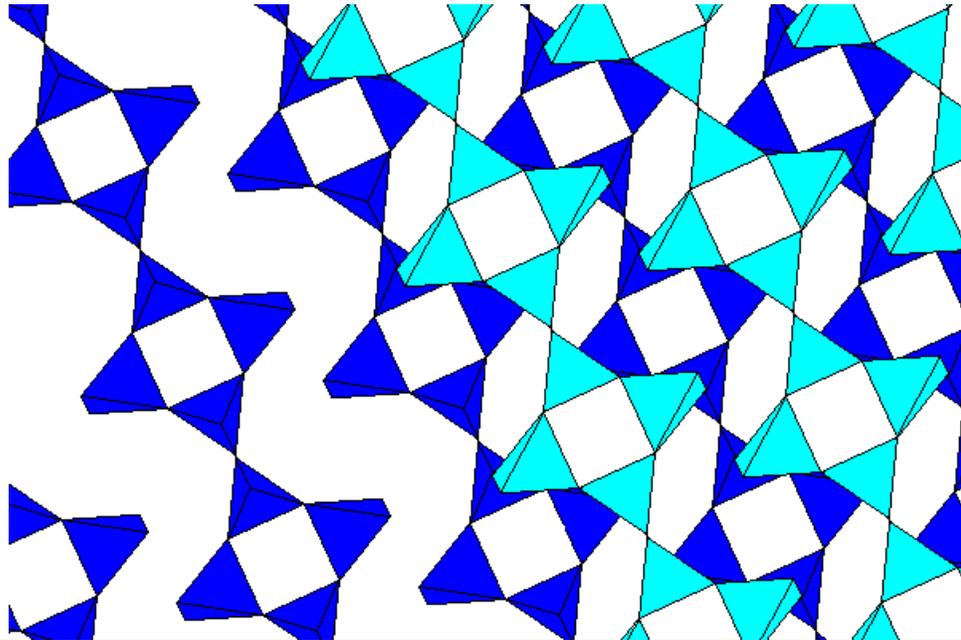
Haute T (β)

Basse T (α)

Transf. displacive α / β à **573°C**

Cristobalite: →
Haute T, β : cubique ($Z = 8$)
Basse T, α : quadratique ($Z = 4$)

Coésite: chaînes d'anneaux de 4
tétraèdres ↓



Stishovite: structure rutile: Silicium en **coordinnence 6** : structure bcq plus **compacte** que les autres polymorphes de la silice!

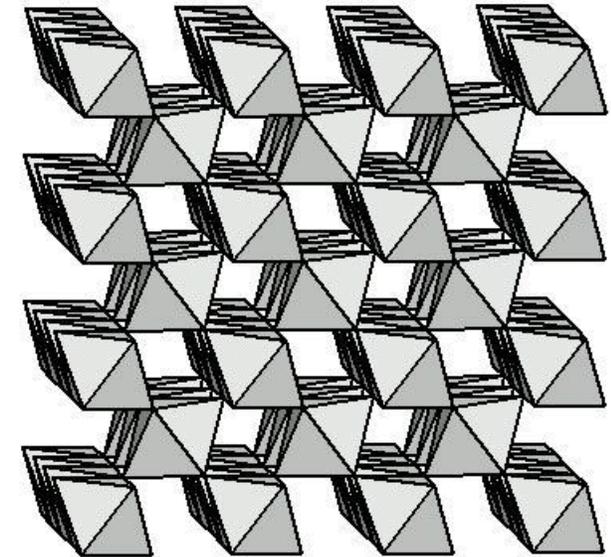
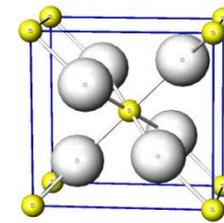
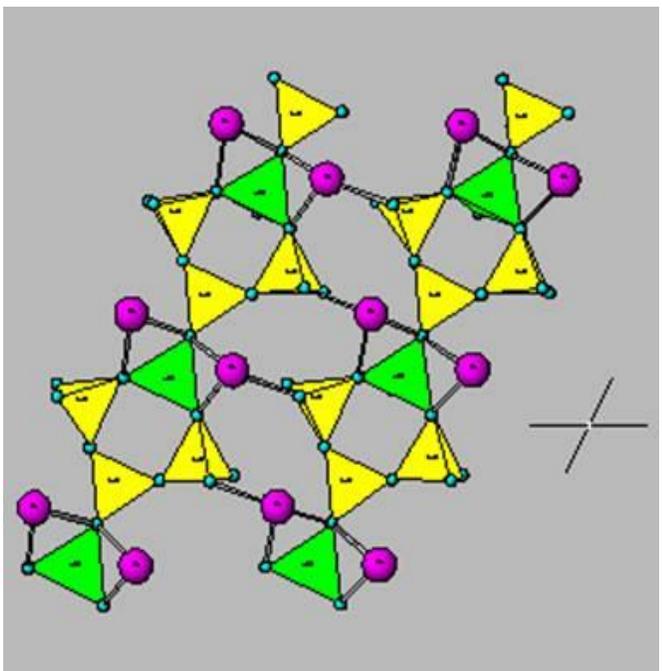
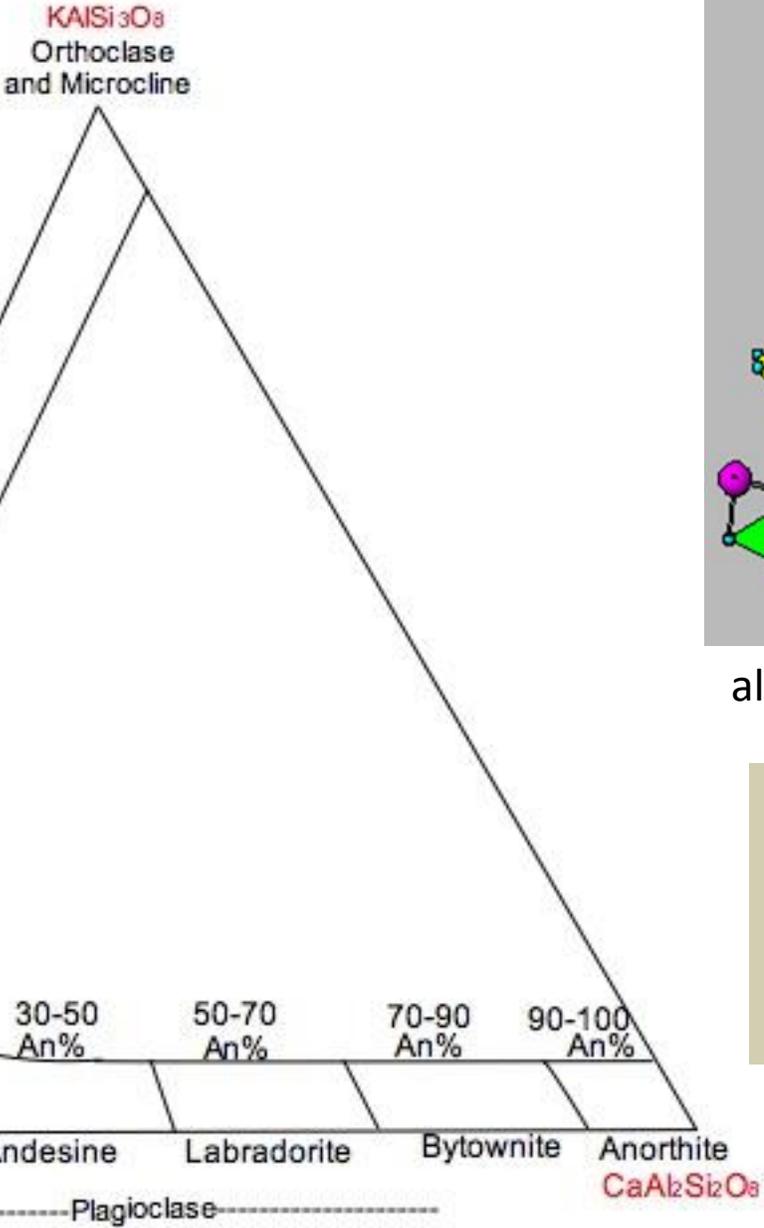


Diagramme de phase des solutions solides des feldspaths

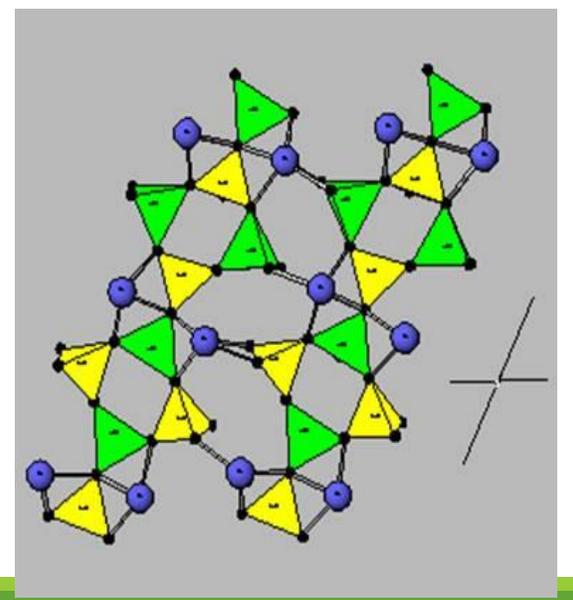


albite



Feldspar plagioclase

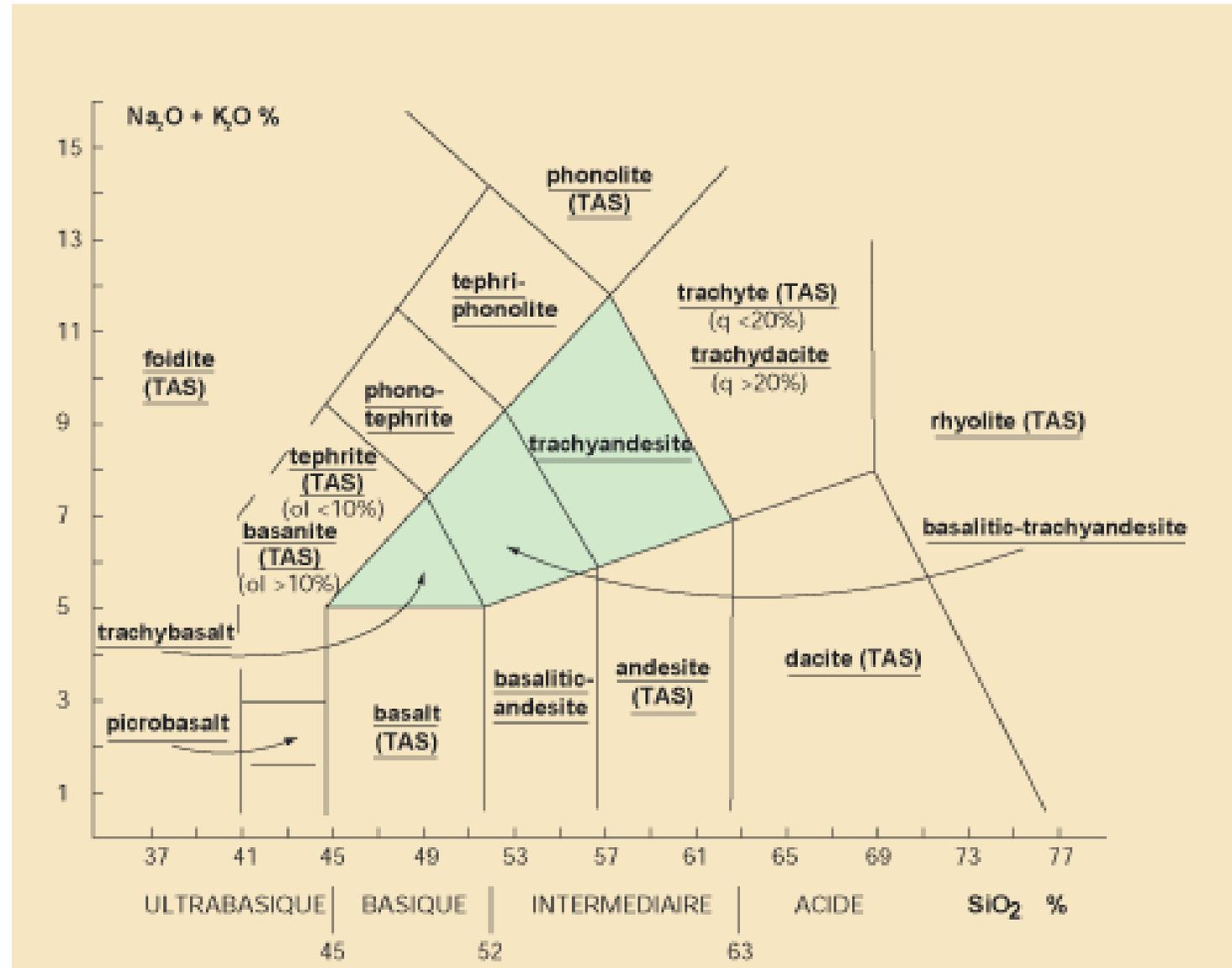
Feldspath: minéral de la famille des tectosilicates
M,nTO₂, n = 4
 M: Na, K, Ca
 T: Si, Al



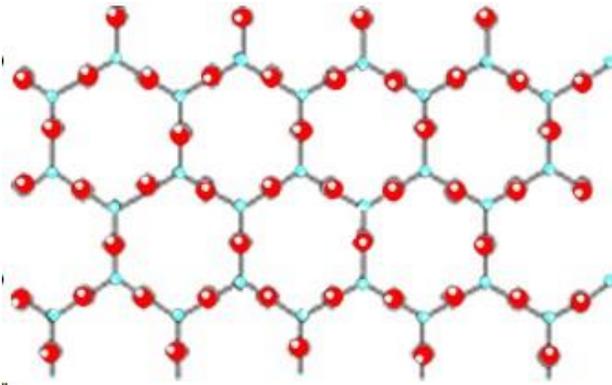
anorthite

Classification des roches volcaniques suivant leur teneur en silice

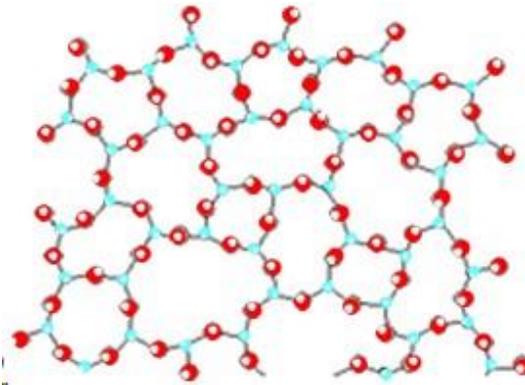
Roches **acides**: plus de 63 % de teneur $\text{SiO}_2 \geq 63\%$
 Roches **basiques**: teneur $\text{SiO}_2 \leq 52\%$



silice ordonnée



silice amorphe



Le verre de silice est caractérisé par une **distribution des angles** et, dans une moindre mesure des longueurs de liaison
L'angle Si-O-Si (inter-tétraèdres) : 120 à 180°, max de probabilité à 144°

Silice vitreuse

$$R_{\text{(Si-O)}} = 1,62 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{(O-O)}} = 2,65 \text{ \AA}$$

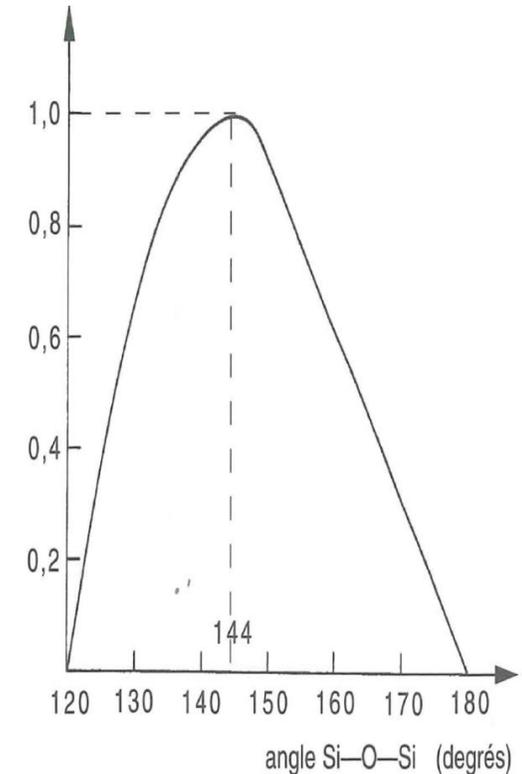
$$\alpha = \text{O-Si-O} \approx 109,5^\circ$$

$$\theta = \text{Si-O-Si} \approx 144^\circ$$

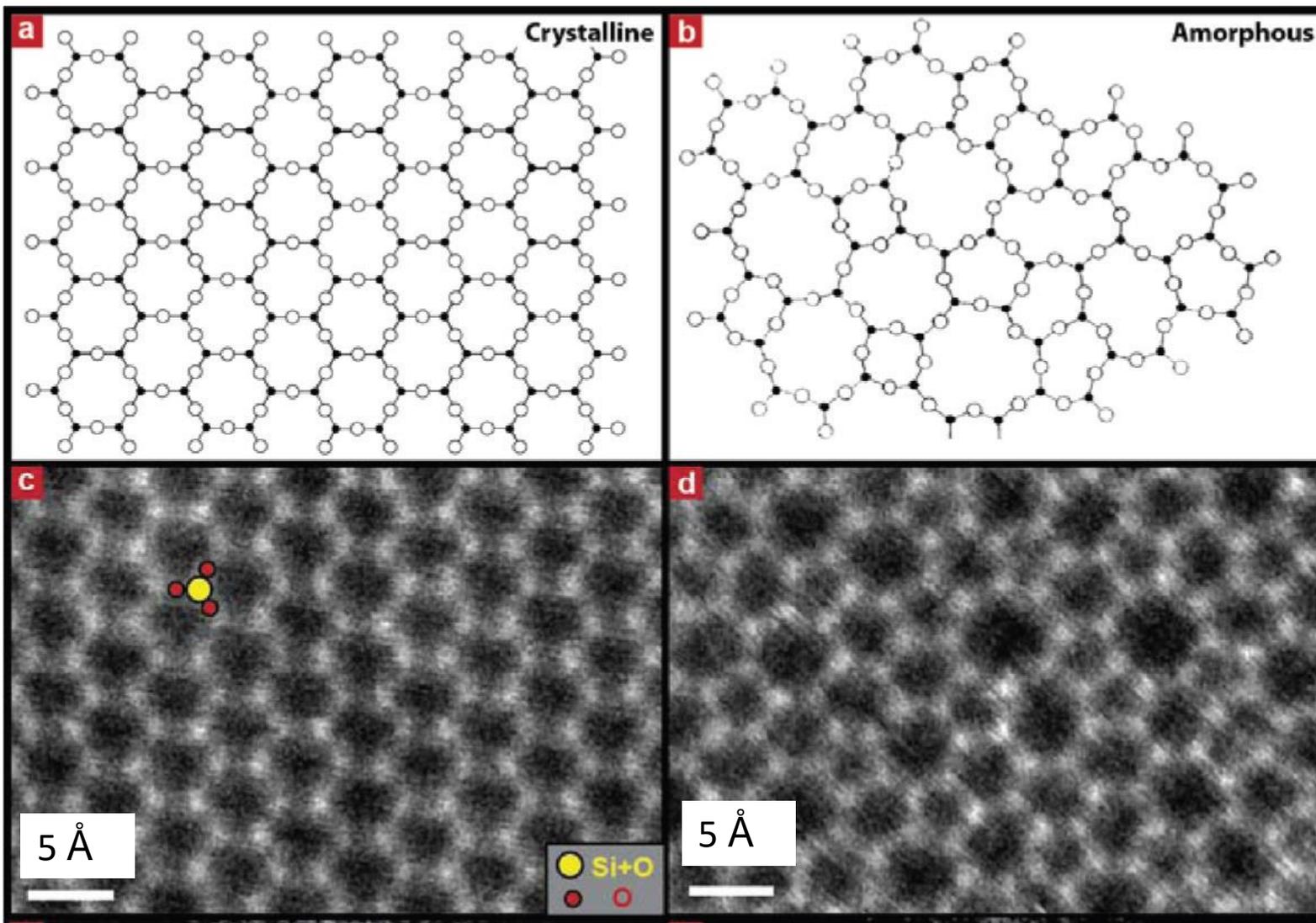
Schéma d'un réseau cristallin et vitreux de silice à 2 dimensions : **modèle de ZACHARIASEN-WARREN: Continuous Random Network : réseau aléatoire continu**



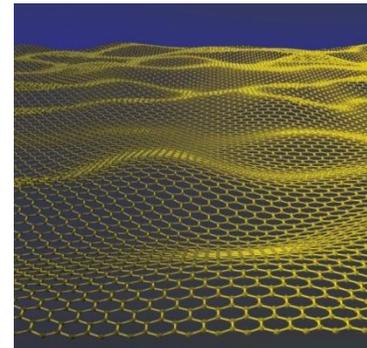
R.L. Mozzi et B.E. Warren 1969



1.23. Distribution de la valeur de l'angle des liaisons Si—O—Si dans la silice vitreuse. L'année est rapportée à la probabilité que l'angle soit 144°. D'après [33].



Un ordre à courte distance, à l'échelle des distances interatomiques ($< 3 \text{ \AA}$)



Graphène: cristal de graphite bidimensionnel

a et b: modèle de Zachariasen de la silice cristalline et amorphe à 2 D

c et d: ADF-STEM (**Annular Dark Field** – Scanning TEM): film de silice sur support graphène (*P. Y. Huang, Nano Letters, 2012, 12, 1081-1086*)

Soit ρ_0 la densité moyenne d'atomes

► Nombre total d'atomes divisé par le volume total

Soit $\rho(r)$ la densité de paires

Nombre moyen d'atomes par unité de volume, situés à la distance r d'un atome de référence A

Soit $dN = \rho(r) \cdot 4 \pi r^2 dr$

$dS = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$

dN : Nombre d'atomes dont la distance à A est comprise entre r et $r+dr$

En intégrant de r_1 à r_2 : **coordinnence** de A

On appelle **Fonction de Distribution de Paires (PDF)**:

$g(r) = \rho(r) / \rho_0$

probabilité de présence d'une paire d'atomes $M_1 M_2$ distants de r

On appelle **Fonction de Distribution Radiale**:

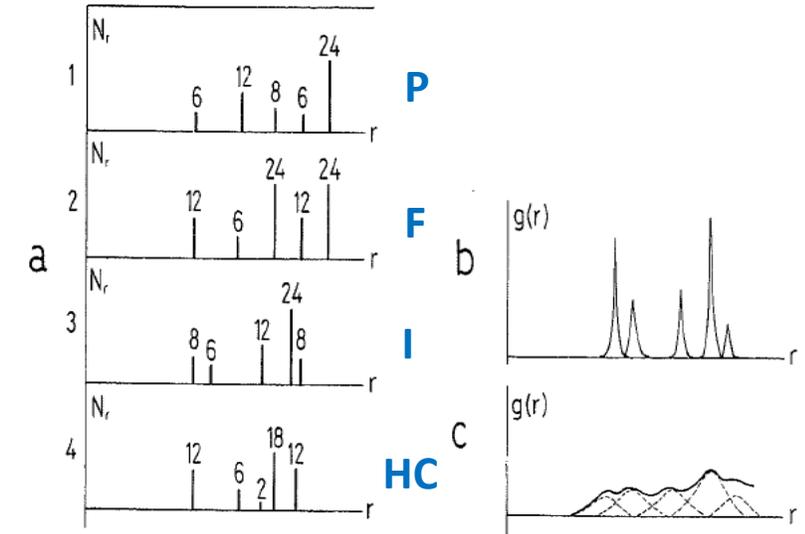
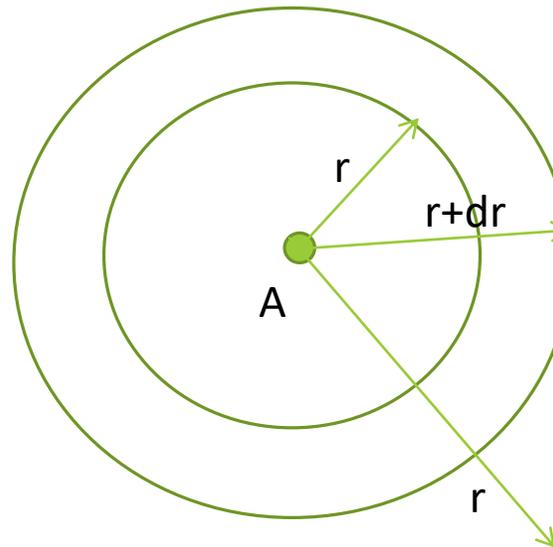
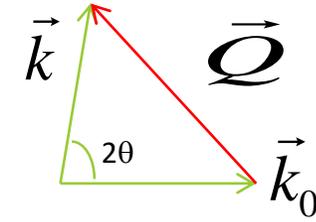
$FDR = \rho(r) \cdot 4 \pi r^2$

Et fonction de corrélation $T(r)$

$T(r) = \rho(r) \cdot 4 \pi r$

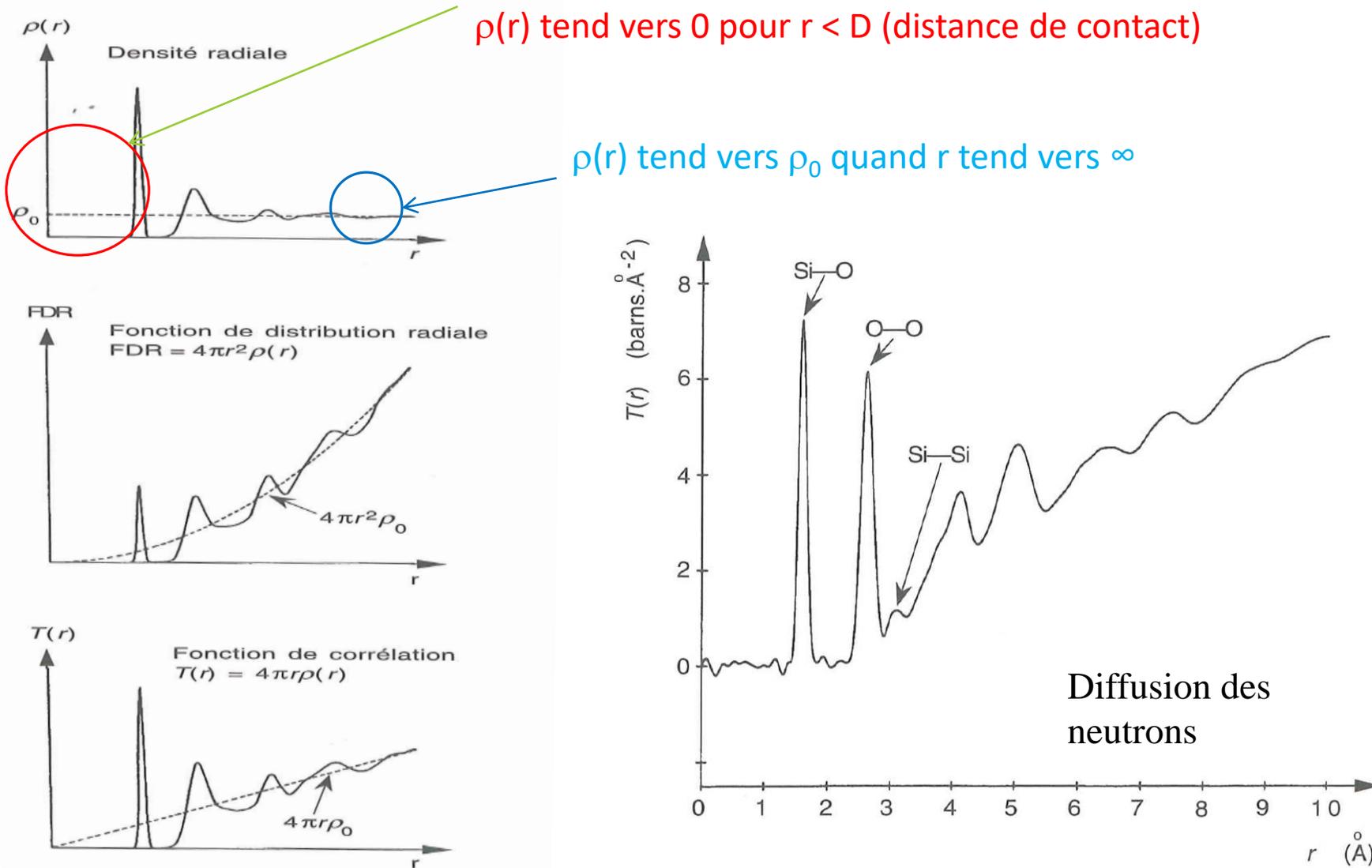
utilisée en pratique car c'est la TF du signal expérimental $I(Q)$

$I(Q)$: intensité diffusée
 Q : norme du vecteur diffusion
 $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$



Fonction $\rho(r)$:
a- dans un cristal 1: P, 2: F, 3: I, 4: HC à 0 K
b- cristal à $T \neq 0$
c- structure désordonnée

Source: J. Zarzycki, « les verres et l'état vitreux »

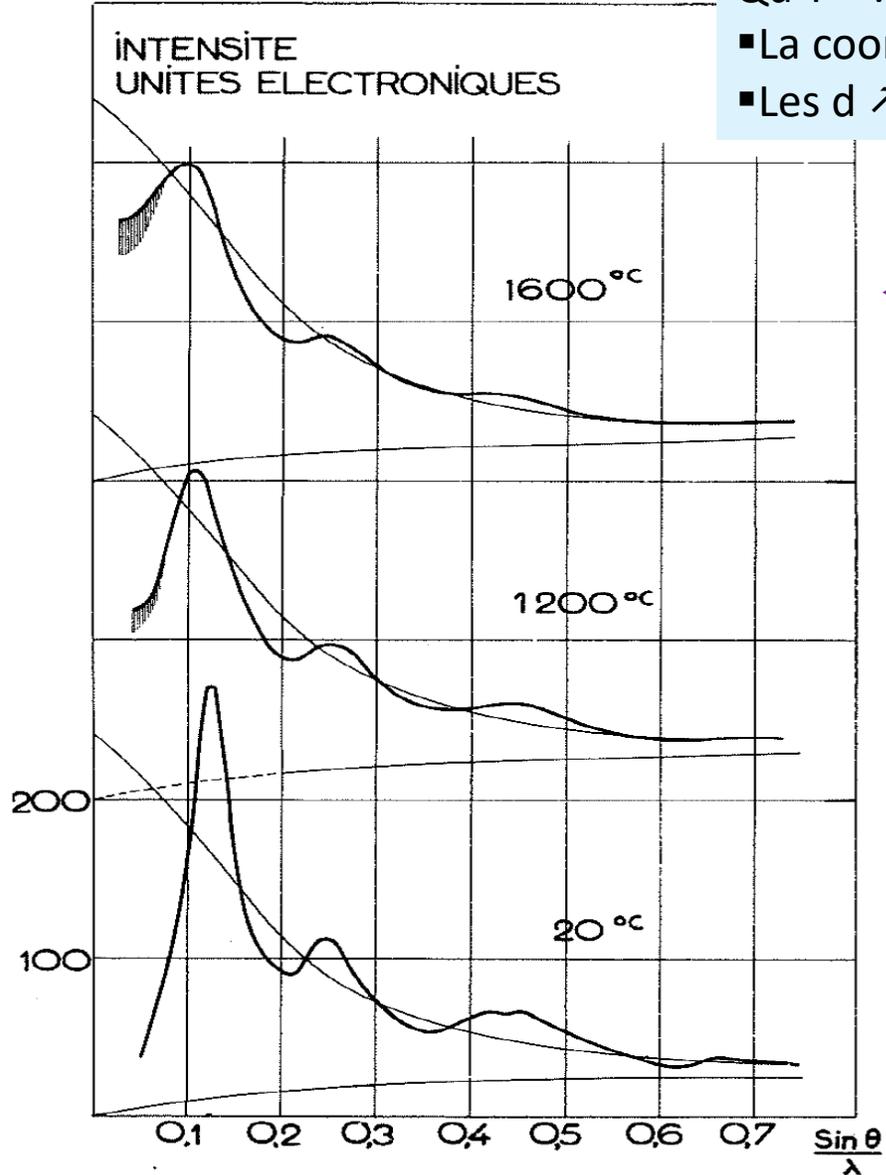


Silice vitreuse
 $R_{(Si-O)} = 1,62 \text{ \AA}$,
 $R_{(O-O)} = 2,65 \text{ \AA}$

J. Zarzycki, Chem. Glasses 1971

Fig. 1.22. Fonction de corrélation pour la silice vitreuse ; d'après [30].

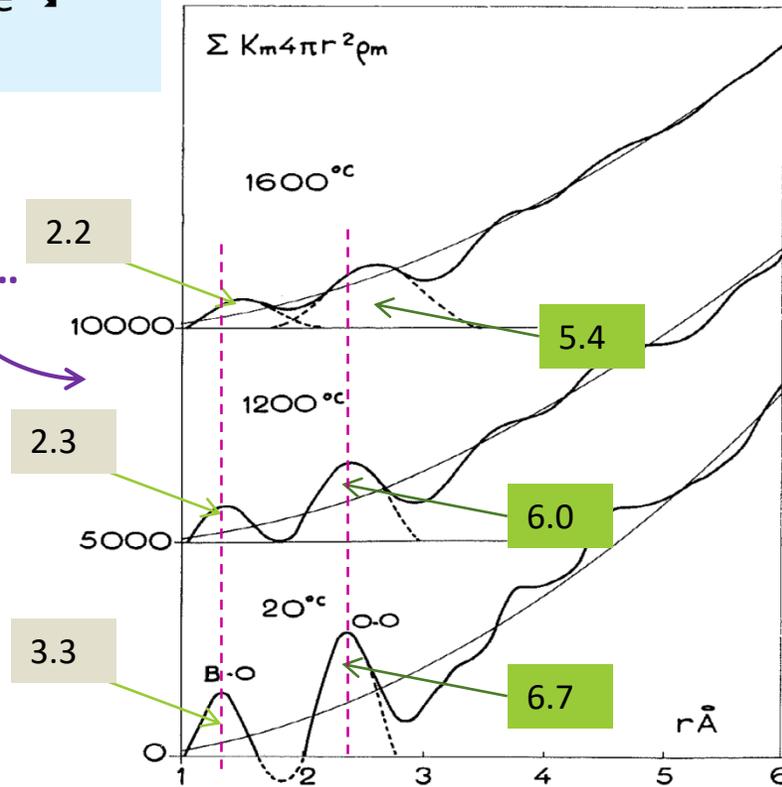
Signal expérimental



Qd T ↗:

- La coordinnence ↘
- Les d ↗

TF...

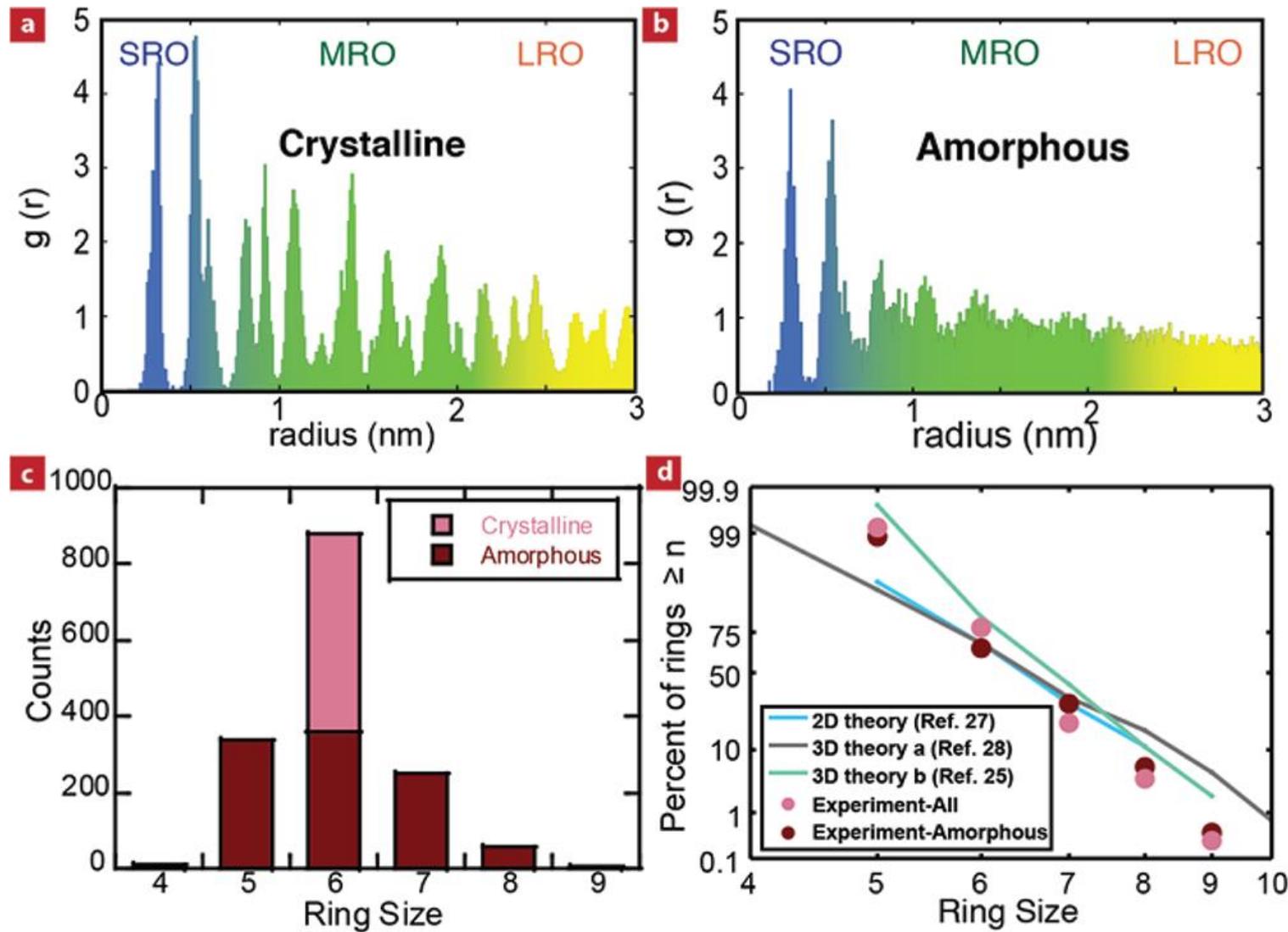


A gauche: Diagrammes de diffusion des RX du B_2O_3 solide à 20°C, et liquide à 1200°C et 1600°C
A droite: FDR correspondantes

J. Zarzycki « les verres et l'état vitreux »

SRO: Short Range Order
 MRO: Medium Range Order
 LRO: Long Range Order

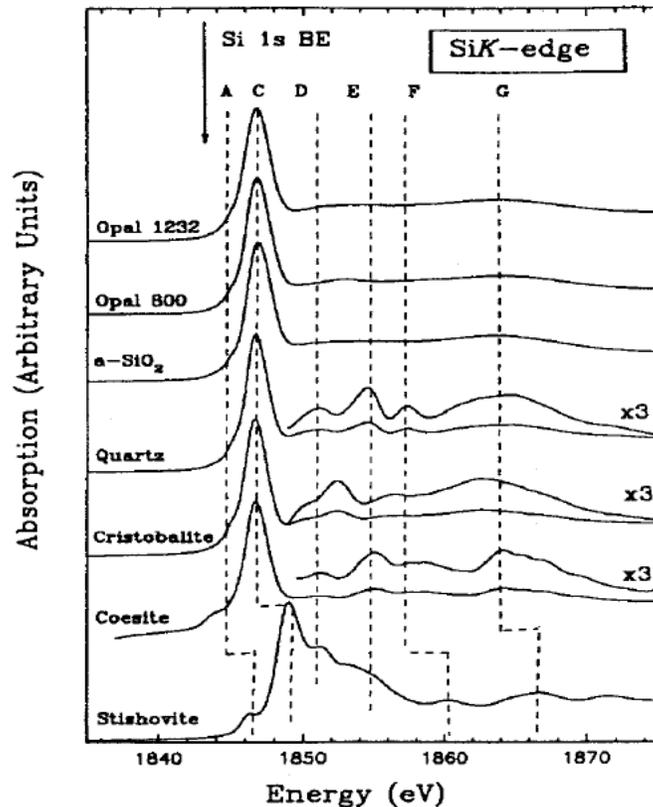
Silice 2D



$G(r)$ fonction de densité de paires
 Statistique de taille des anneaux (en nombre de tétraédres)

P. Y. Huang, Nano Letters, 2012, 12, 1081-1086

- ➔ Spectres XANES de types de silice possédant différents degrés de cristallinité et différents environnements des atomes de silicium – **étude au seuil K du Si**
- ➔ XANES sensible à l'ordre à moyenne et longue distance *X-ray Absorption Near Edge Structure*



Pic C (raie blanche) : transition 1s vers 3p ou 3s du Si

Pics C, F et G: témoignent du **Si en coordinence 4** (quartz, cristobalite) ≠ stishovite

'a-SiO₂' - Silice amorphe: pics C et G
Perte de l'ordre à moyenne distance

Par modélisation on montre que D, E et F n'apparaissent qu'à partir de clusters organisés > 7 Å

Spectroscopie d'Absorption des RX: étude de l'ordre à moyenne et courte distance

2 parties: XANES (seuil d'absorption) et EXAFS (structure fine)

Seuil d'Absorption: transition électronique (cœur vers le niveau fondamental) correspondant à l'éjection d'un **photoélectron** dont l'énergie dépend de l'état électronique initial de l'élément

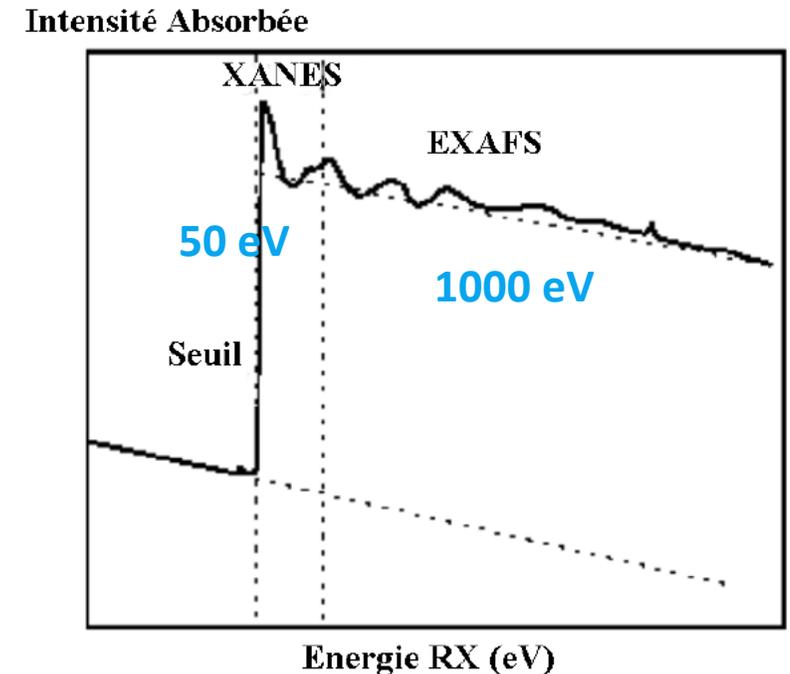
XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*

Excitation électronique selon d'autres processus que l'effet photoélectrique.

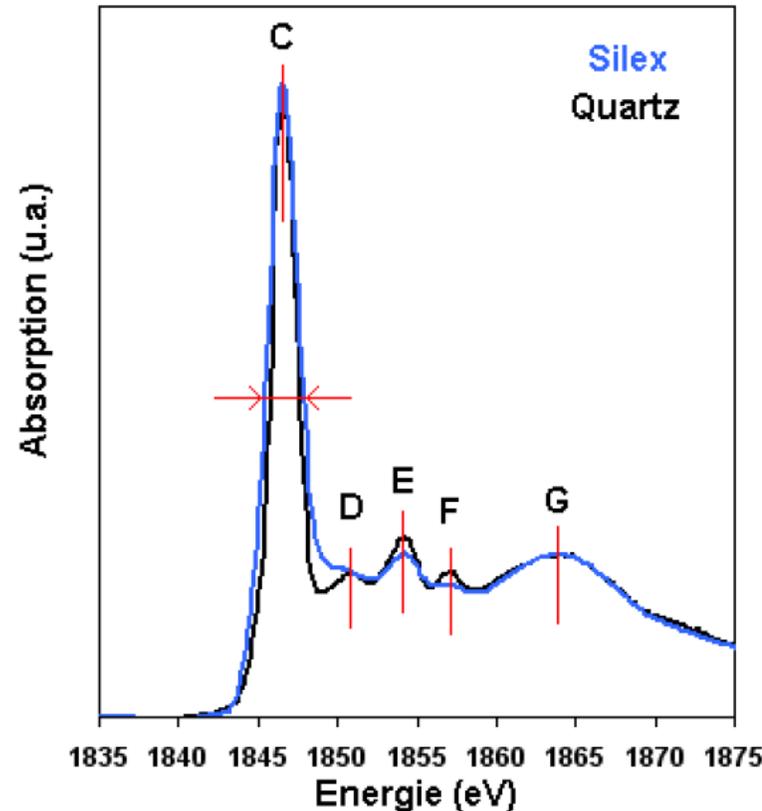
✱ Etude de l'ordre à moyenne distance

Partie EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

Variation du coefficient d'absorption avec l'environnement local (valence, coordinence, distances, types de liaison) due aux effets d'interférences (onde émise et onde rétrodiffusion du photoélectron par les atomes voisins) avant la fin du stade d'excitation de l'atome. Les **oscillations de Kröning** (ou structure fine) sont dues à ce phénomène



silex



- Spectre XANES du silex très proche de celui du quartz
- Faible intensité des signaux D et F pour le silex

➤ Conclusion:

- **Le silex est cristallin mais désordre à moyenne distance**

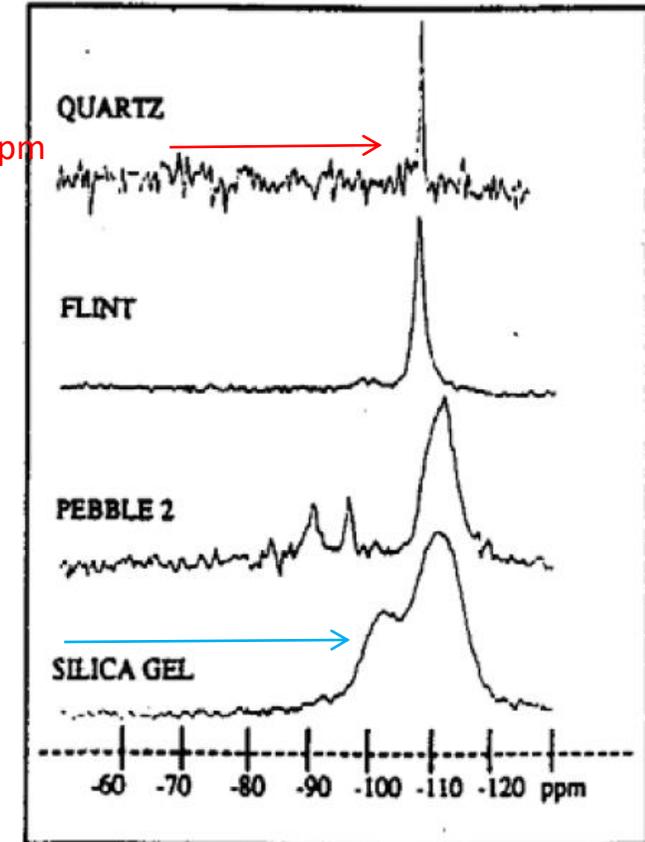
RMN ^{29}Si : application à l'étude des silices cristallines et amorphes

Largeur 0.3 ppm

silex

galet

Largeur 8 ppm



Raie Q^4 : 1.5 ppm de largeur à mi-hauteur

- ❖ Signal à -110 ppm témoigne des **environnements tétraédriques**. La largeur de la raie Q^4 : désordre des environnements (distribution des valeurs d'angles Si-O-Si, distances...)
- ❖ Q^3 et Q^2 sont attribués ici aux **espèces hydratées** Si-OH (silanos) qui vont introduire une **dépolymérisation** du réseau

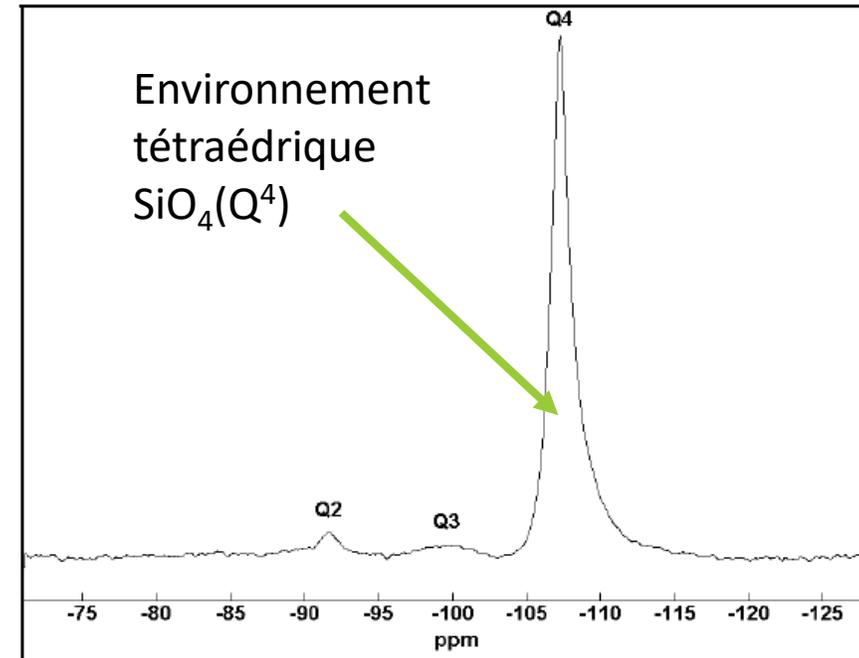
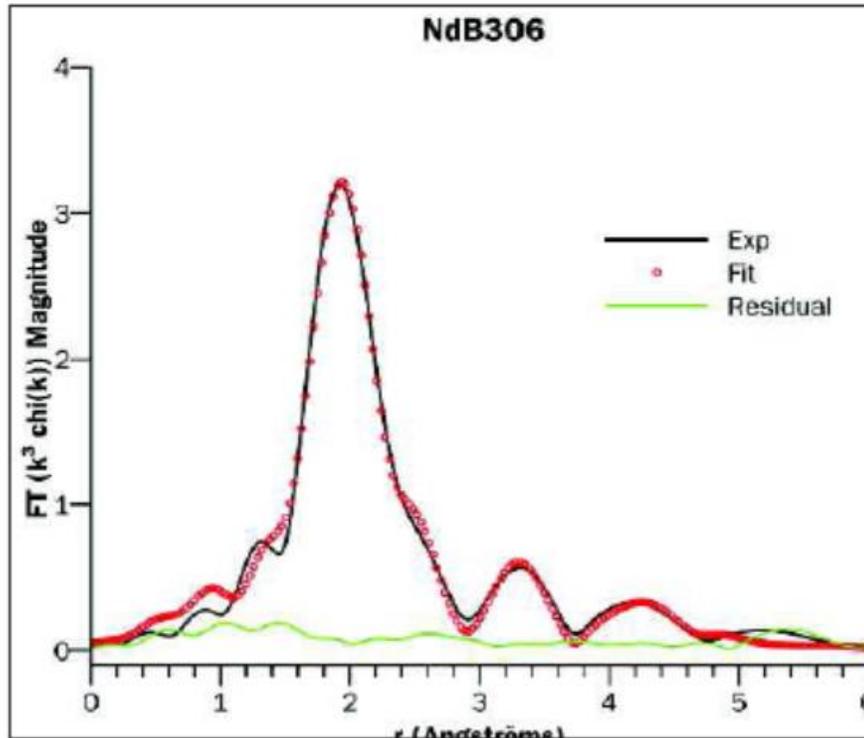


Figure 20: Spectre de RMN ^{29}Si MAS du silex



EXAFS au seuil L3 du néodyme

Extended X-ray Absorption Fine Structure



Dans un verre NdB₃O₆

Distances

B - O : 1,9 Å

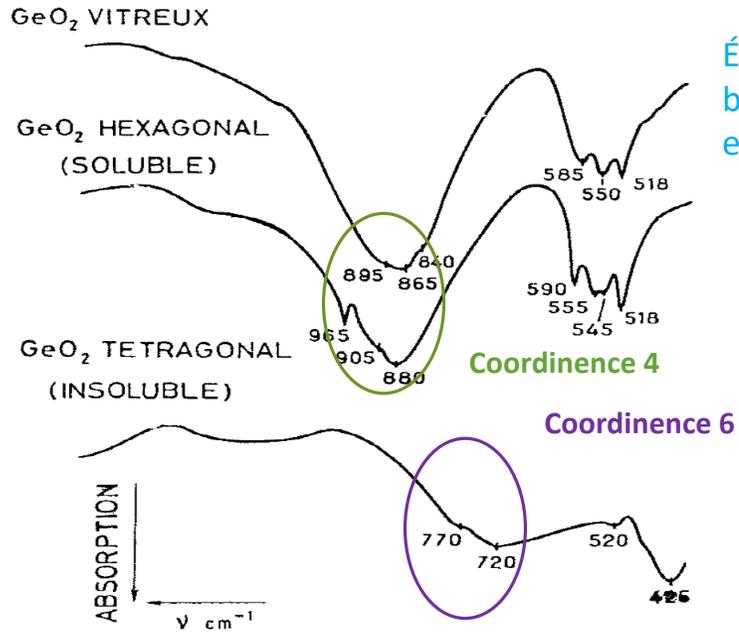
Nd - O : 2,48 Å

Nd - B : 3,36 Å

L'ordre spatial est étudié à 3 ordres de grandeur:

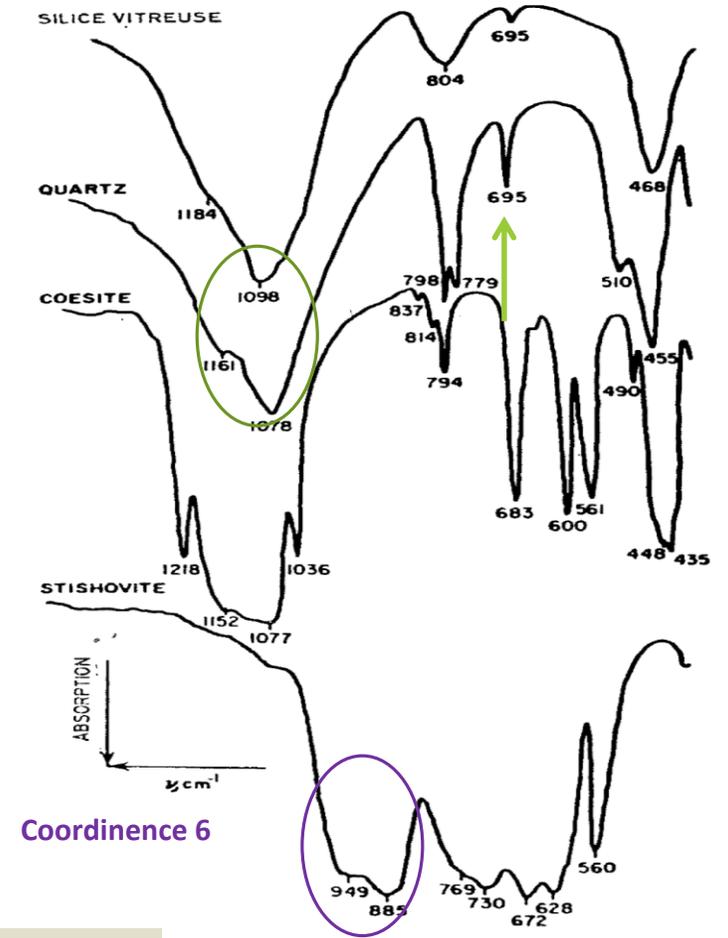
- De 1,5 à 2,9 Å: 'courte distance' au sein du tétraèdre, 1^{ère} sphère de coordination
- De 2,9 à 5,5 Å: 'moyenne distance' échelle de la connexion inter-tétraèdres
- Longue distance: topologie du réseau, exploration des nanodomains?

STRUCTURES DESORDONNEES : TECHNIQUE RMN ^{29}Si , application à l'étude d'un silix



A droite : spectres IR de la silice vitreuse et de variétés allotropiques cristallines
A gauche : spectres IR de GeO₂ vitreux et de variétés allotropiques cristallines

Coordinance 4



SiO₂:

4 bandes dont une bande caractéristique de l'environnement tétraédrique à 1000-1100 cm⁻¹. A 695 cm⁻¹ raie qui disparaît dans l'amorphe et très intense dans la stishovite (témoigne d'une symétrie de site octaédrique): indicateur de l'ordre à longue distance

Source: J. Zarzycki, « les verres et l'état vitreux »

CLASSIFICATION DES CATIONS : Formateurs/modificateurs/ intermédiaires

Réseau = atomes **F** (semi - métal) + Oxygènes

F: atomes **FORMATEURS**

Possibilité de réaliser un verre $F_n F'_m O_p$

Unités structurales: **FO_n**

tétraèdre, triangle, octaèdre,..

Interstices : cations **Mⁿ⁺** et des oxygènes non pontants **NBO**

M: atomes **MODIFICATEURS**

Modificateurs:

ions: alcalins, alcalino - terreux, métaux de transition, terres-rares..

Formateurs:

- Si → $(SiO_4)^{4-}$
- Ge → $(GeO_4)^{4-}$
- P → $(PO_4)^{3-}$
- B → $(BO_3)^{3-}$
- As → $(AsO_3)^{3-}$
- Sb → $(SbO_4)^{3-}$

Intermédiaires:

Al, Pb, Zn, Cd, Ti, Fe, Ni, Be, Mg, Y...

“Règles de Zachariasen” (1932)

- 1- Petit nombre d’oxygènes autour de **F**: 3 ou 4 (F de petite taille)
- 2- Chaque **O** ne peut être lié à plus de 2 atomes **F**
- 3- Unités structurales associées par les sommets (jamais de partage d’arêtes ou de faces)
- 4- Au moins 3 sommets de chaque unité structurale mis en commun, pour assurer un réseau 3 D

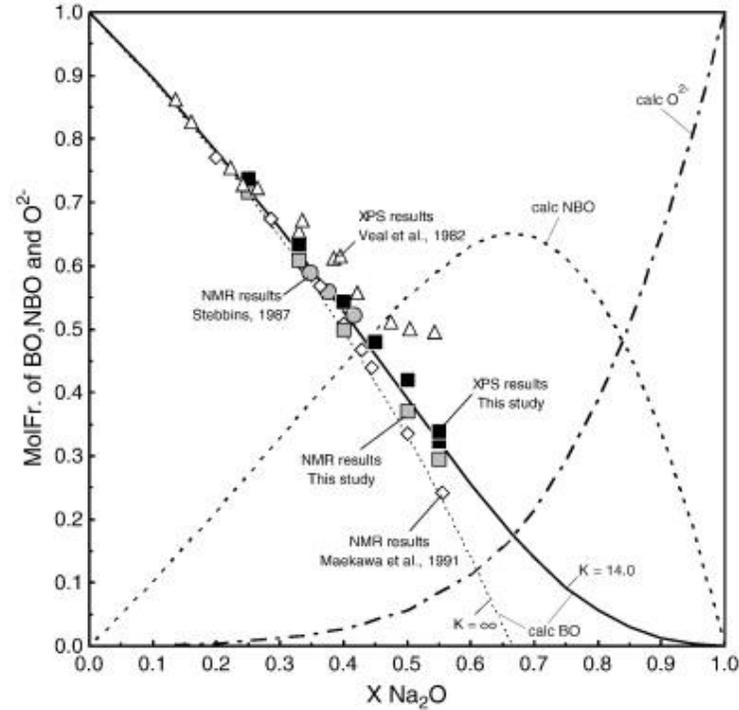
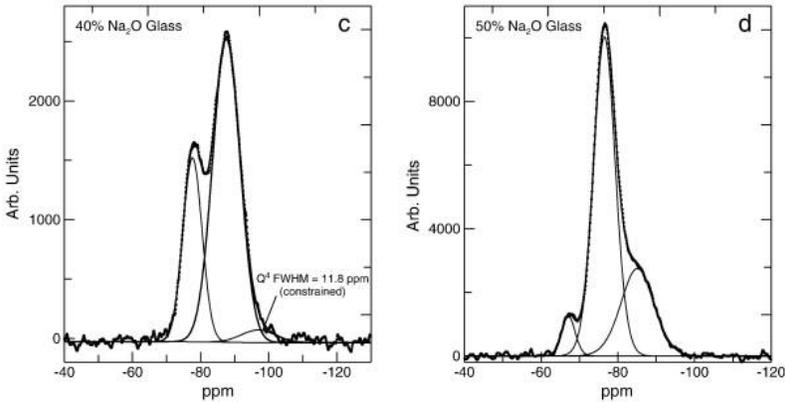
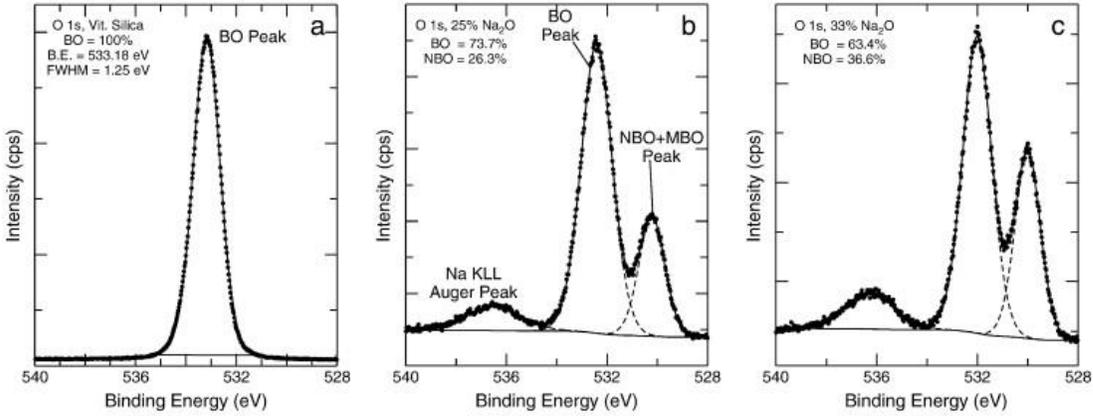
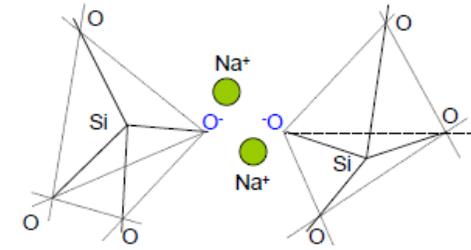
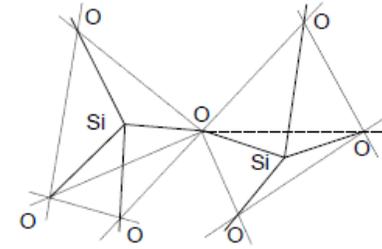
Règles rigoureusement applicables uniquement aux verres d’oxydes simples:

SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_5

CLASSIFICATION DES CATIONS : Formateurs/modificateurs

Q⁴ ~ -110 ppm
Q³ ~ -95 ppm

➤ **Dépolymérisation** du réseau silicaté par l'introduction de modificateurs de réseau



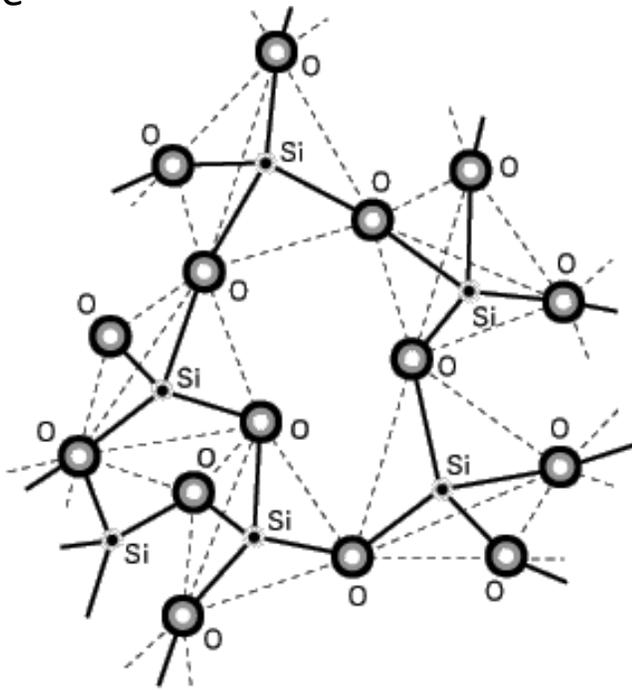
[H.W.Nesbitt, G.M.Bancroft](#) et al, JNCS 357 (2011)

H. Eckert. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR.

Progress in NMR Spectroscopy, 24 :129–293, 1992.

CLASSIFICATION DES CATIONS : intermédiaires/modificateurs

silice



La structure du verre est construite selon un réseau aléatoire continu à base de tétraèdres ou de triangles, et de variations des angles entre polyèdres et des angles diédraux (rotation entre polyèdres)

Réseau d'aluminosilicate d'alcalin

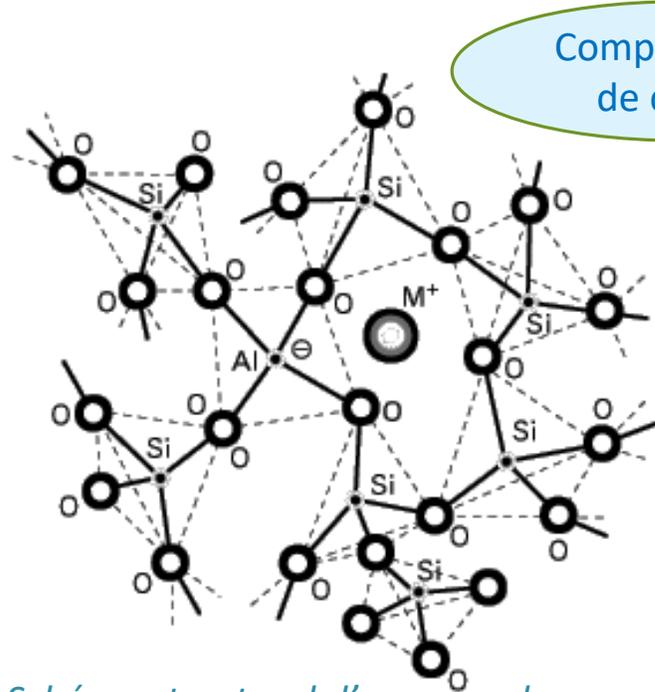
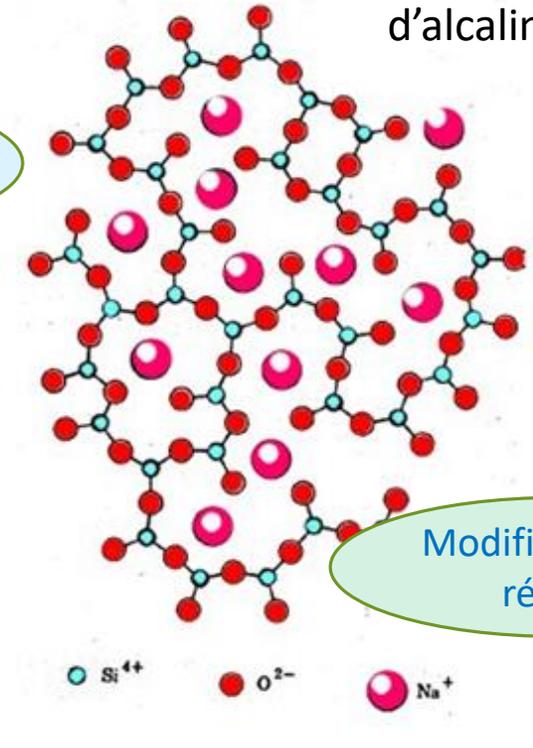


Schéma structural d'un verre dans lequel un ion intermédiaire Al³⁺ est en position de formateur de réseau en raison de la présence d'un alcalin M⁺

→ Le modificateur de réseau n'implique pas la dépolymérisation !

Réseau de silicate d'alcalin



Modificateur de réseau

Représentation d'un verre SiO₂ dépolymérisé par ajout de Na₂O selon le **modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen - Warren**: la distribution des cations modificateurs est supposée homogène

Dans la classe **des modificateurs**, les rayons ioniques sont plus importants, ce qui donne lieu à des polyèdres de coordinence supérieure (octaèdre, cube...). Les oxydes associés **MO** ou **M₂O** ne peuvent pas vitrifier seuls. L'insertion des modificateurs créent des **oxygènes non pontants** (Non Bridging Oxygen) en rompant les liaisons inter-tétraédres.

Conséquences: baisse de la viscosité, baisse de la T_{fusion} , baisse des performances physico-chimiques

| | triangle | tétraèdre | octaèdre | cube |
|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| coordinence | 3 | 4 | 6 | 8 |
| R_{cation} Min Max | 0.21 0.315 | 0.315 0.58 | 0.58 1.03 | 1.03 1.93 |
| Rayons des cations (Å) | B³⁺ 0.25 | P⁵⁺ 0.31 Si⁴⁺ 0.40 Be²⁺ 0.41 As⁵⁺ 0.47 V⁵⁺ 0.49 Al³⁺ 0.53 Ge⁴⁺ 0.53 | P³⁺ 0.58 As³⁺ 0.72 Sb⁵⁺ 0.74 Ti⁴⁺ 0.74 Nb⁵⁺ 0.78 V³⁺ 0.78 Mg²⁺ 0.86 Zr⁴⁺ 0.86 Zn²⁺ 0.88 Li⁺ 0.90 Sb³⁺ 0.90 | Cd²⁺ 1.03 Ca²⁺ 1.14 Na⁺ 1.16 Sr²⁺ 1.32 Pb²⁺ 1.33 Ba²⁺ 1.49 K⁺ 1.52 Rb⁺ 1.66 Cs⁺ 1.81 |

Formateurs

Modificateurs

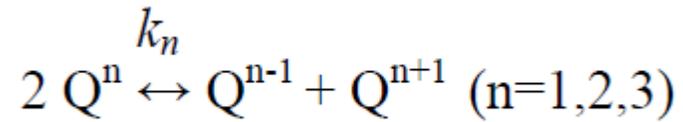
Intermédiaires

- **Zr⁴⁺, Be²⁺**: formateurs chez les **fluorures**, intermédiaires chez les oxydes
- Les gros intermédiaires des oxydes peuvent être formateurs des **chalcogénures** (Ge⁴⁺, As³⁺, Sb³⁺)

CLASSIFICATION DES CATIONS : intermédiaires/modificateurs

Dépolymérisation du réseau silicaté :

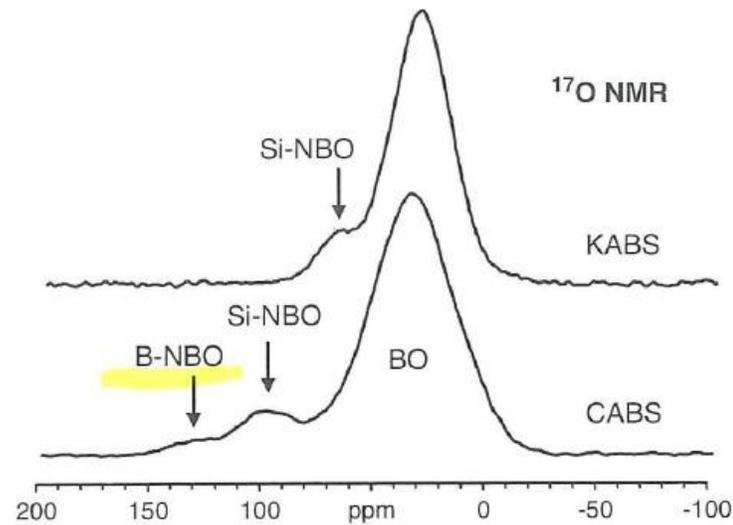
$\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2 - \text{MO}$



avec $k_n = ([Q^{n-1}][Q^{n+1}]) / ([Q^n])^2$

Déplacement de l'équilibre vers la droite avec l'augmentation de la **force de champ** du cation modificateur (Z/a^2)

Mise en évidence des oxygènes non pontants



^{17}O NMR - Aluminoborosilicates K: potassium, C: calcium
J.F. Stebbins, Chemical Geology (2012)

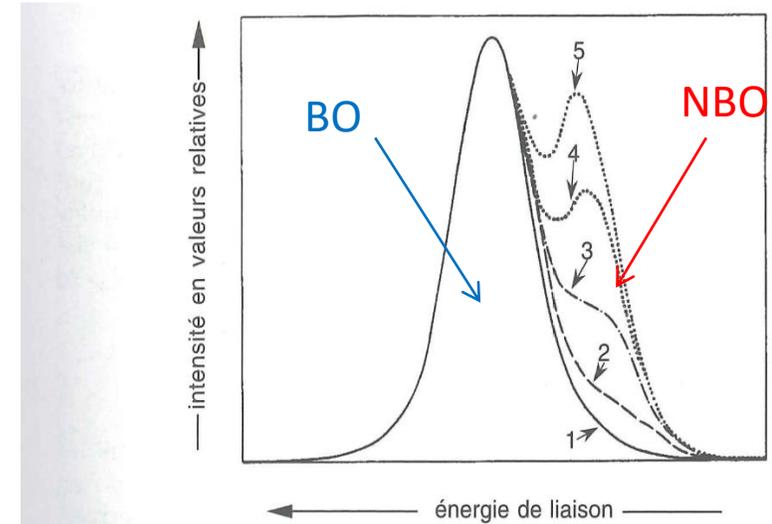


Fig. 1.27. Spectres O1s de verres de silice et de silicates de sodium ; 1 - silice vitreuse ; 2 - 9 % de Na_2O en masse ; 3 - 20 % de Na_2O en masse ; 4 - 30 % de Na_2O en masse ; 5 - 40 % de Na_2O en masse. D'après [43].

R. Bruckner, H.U. Chun, Glastech Ber. (1978)

Spectre ESCA: Spectroscopie de Photoélectron pour l'Analyse Chimique (ou XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Permet de différencier les oxygènes BO et NBO

$$E_c = h\nu - E_i - W_s$$

E_i : énergie de liaison

E_i dépend de l'environnement chimique (déplacement chimique)

W_s : travail de sortie

| Cation | rayon ionique r (Å) | Coordinance (CN) | Force de champ F (Å ⁻²) |
|------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------------------|
| K ⁺ | 1,51 | 8 | 0,13 |
| Na ⁺ | 1,00 | 5 | 0,19 |
| Ca ²⁺ | 1,12 | 8 | 0,33 |
| Mg ²⁺ | 0,72 | 6 | 0,45 |
| La ³⁺ | 1,16 | 8 | 0,47 |
| Nd ³⁺ | 1,11 | 8 | 0,49 |

Tableau 39. Forces de champ F (en Å⁻²) de quelques cations alcalins (K⁺, Na⁺), alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺), et terres rares (La³⁺, Nd³⁺), selon les valeurs de rayons ioniques déterminées par Dietzel [9].

A. Dietzel, Z. Electrochem., 58 (1942)

CLASSIFICATION DES CATIONS : modificateurs, propriétés de viscosités

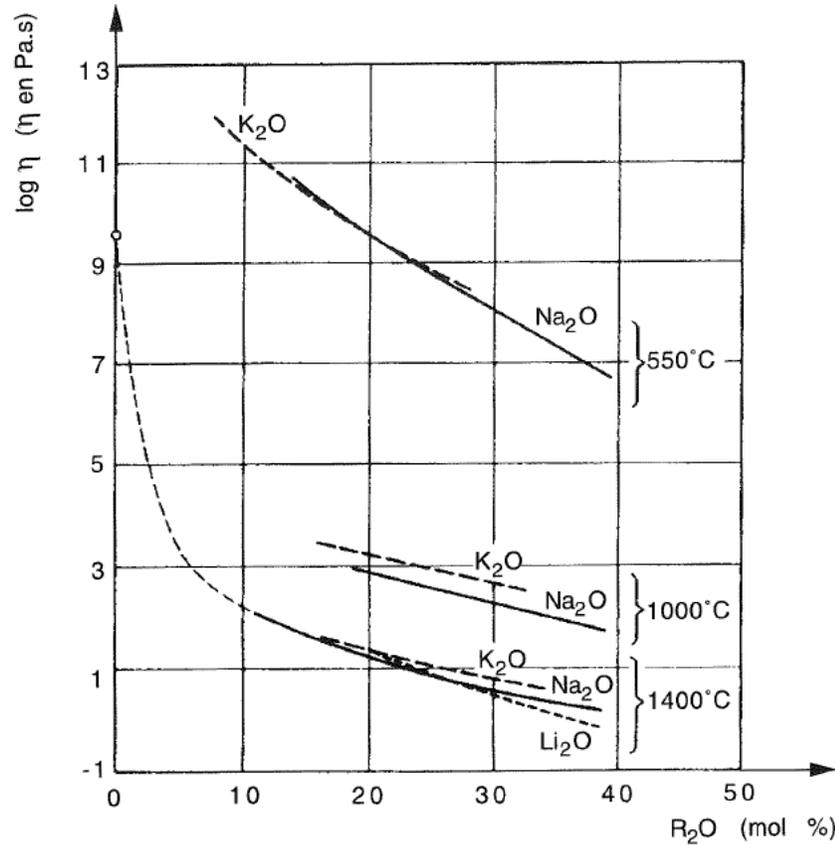


Fig. 1.12. Influence sur la viscosité, à diverses températures, de l'introduction dans la silice d'oxydes alcalins ; d'après [21].

L'abaissement de viscosité est moins important avec le calcium, qu'avec l'introduction d'alcalins:

- « pseudo-pont »
- L'effet du Ca sur le liquidus est moindre que celui des alcalins (diagrammes de phase)

H. Scholze, Glass Springer Berlin (1977)

Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

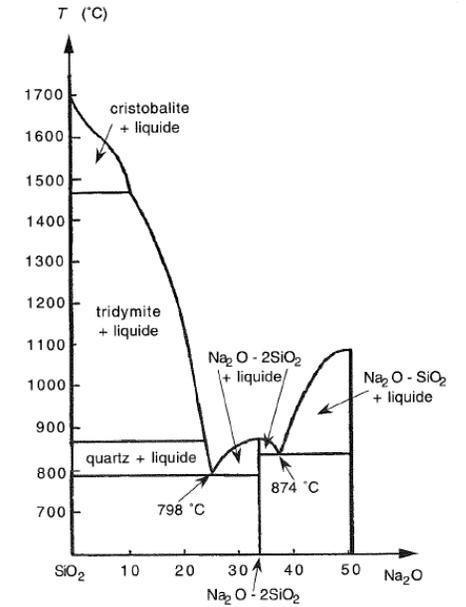
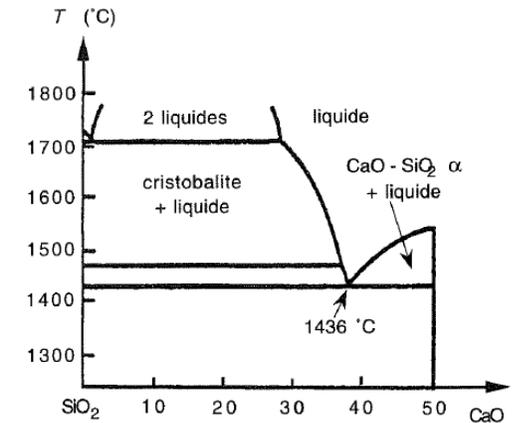
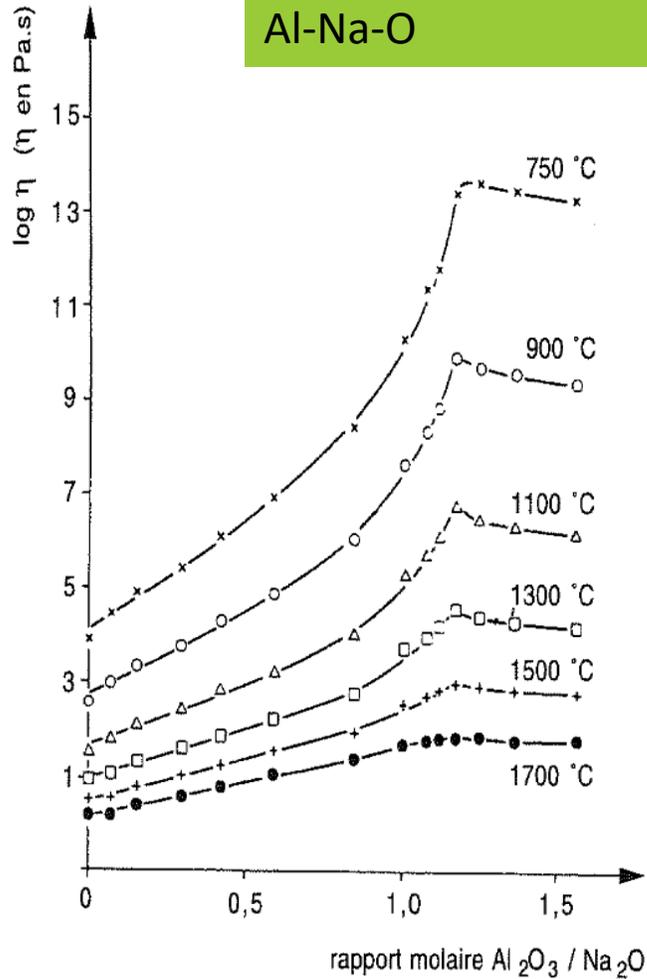


Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$

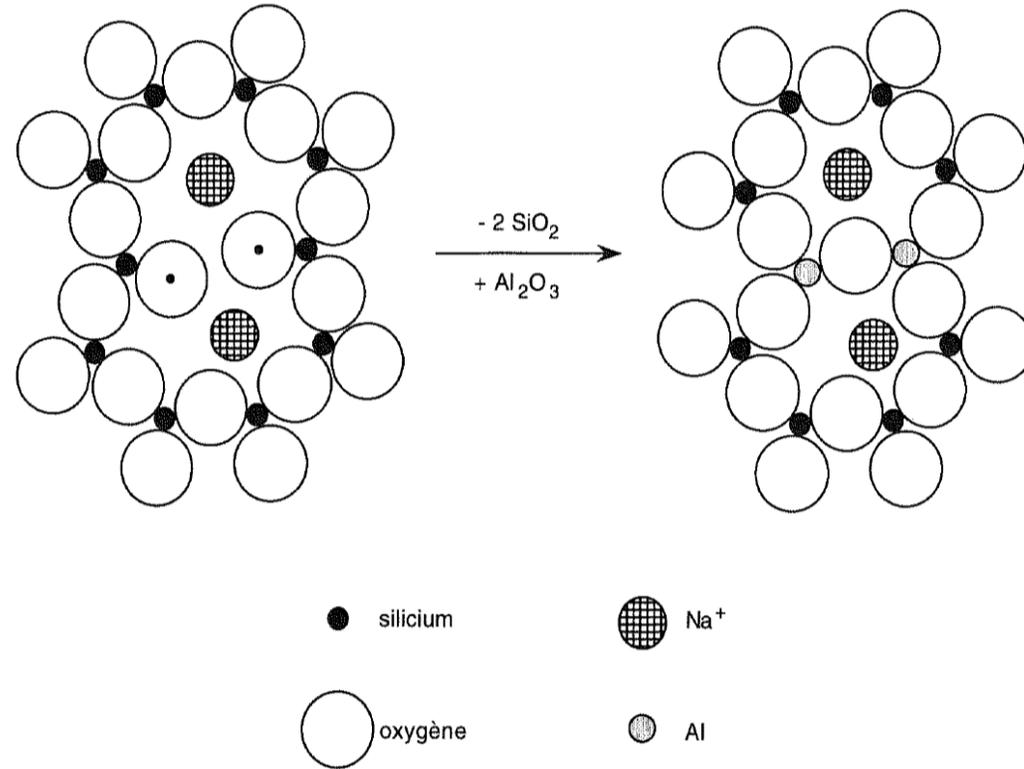


Viscosité dans les verres Si-Al-Na-O



K. Von Hunold, R. Bruckner, Glastech. Ber. (1980)

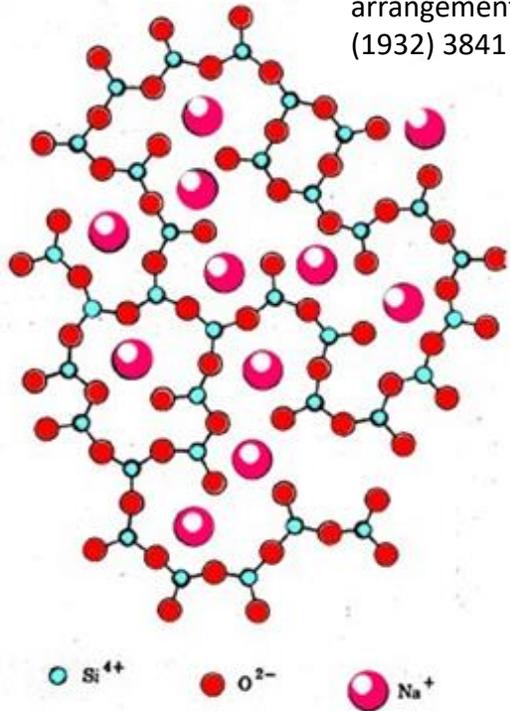
Fig. 1.15. Viscosités des verres de composition $(2,5 - x) \text{Na}_2\text{O}, x \text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{SiO}_2$; d'après [23].



1 Al_2O_3 élimine 2 NBO
 ↗ viscosité
 Quand $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} \sim 1$: compensation totale : viscosité maximale

CLASSIFICATION DES CATIONS : modèles

Zachariasen, W.H., The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 3841



modèle du **réseau aléatoire continu** de Zachariasen - Warren

► Modèle remis en question par les mesures de conductivité, de corrosion, de dynamique moléculaire, diffusion RX et neutrons, EXAFS....

Micro-ségrégation des cations modificateurs formant des canaux : juxtaposition de zones polymérisées et dépolymérisées

Chemins ou canaux de percolation

Modèle de Greaves: réseau aléatoire continu modifié (1985) MRN « Modified Random Network »

G.N. Greaves, JNCS 71 (1985)

● Cation modificateur

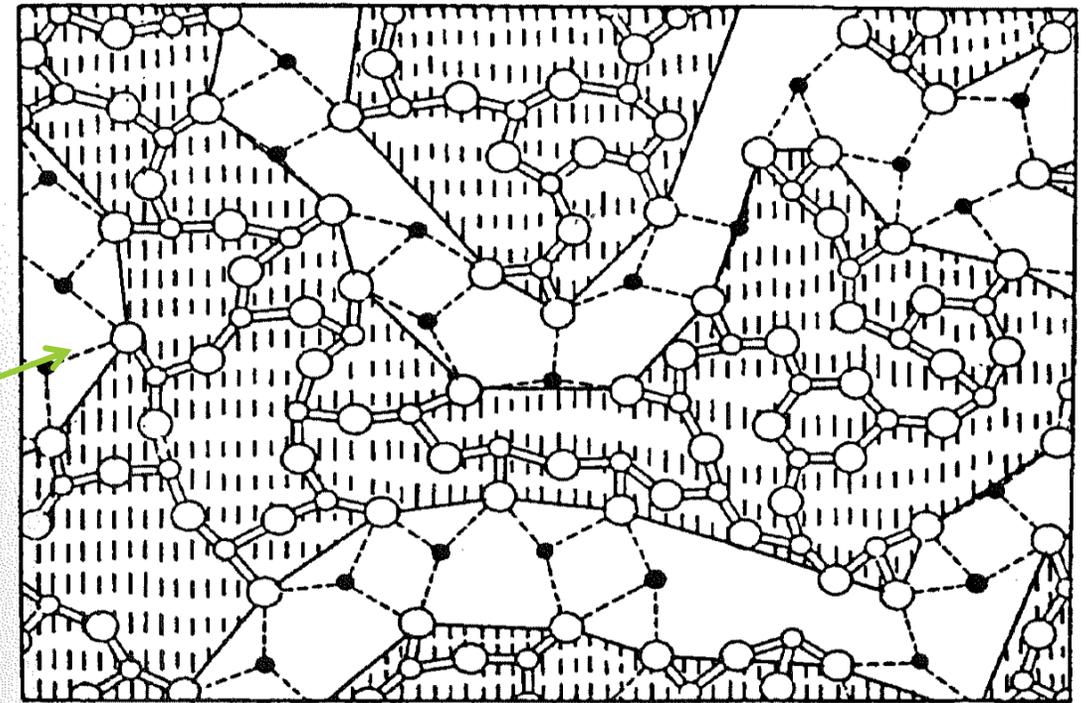


Fig. 1.24. Modèle de « réseau aléatoire modifié » pour un verre de silicate. Les zones grisées sont formées de tétraèdres SiO_4 . Les cations modificateurs établissent la jonction entre ces domaines. D'après [38].

► Favorise la **diffusion** et la **corrosion du verre**

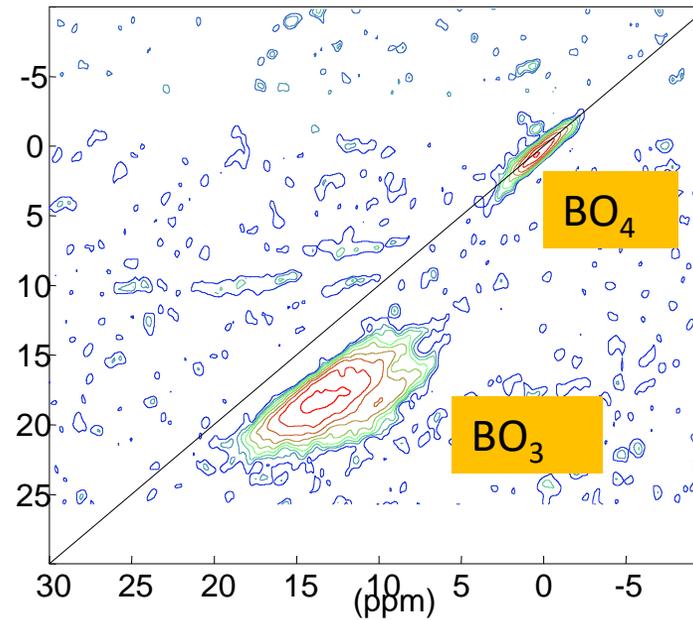
PARTIE 3

Verres au bore

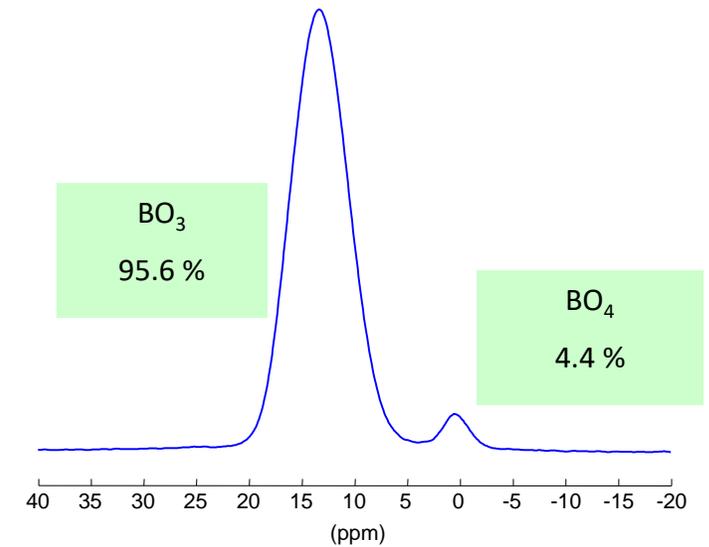
■ B_2O_3 , $B_2O_3 - M_2O$, $B_2O_3 - SiO_2 - M_2O$

Verres aluminosilicatés,
aluminoborosilicatés

Surface des verres, espèces hydratées



◀ ^{11}B MQMAS, MAS ▶

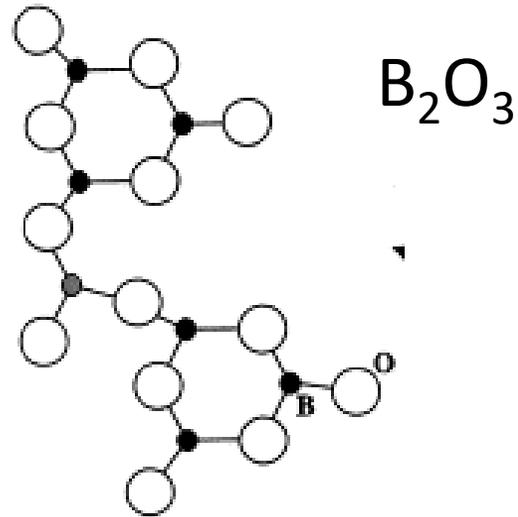


Boro-alumino silicate
peralumineux

$$Rp = \frac{[Na_2O] + [CaO]}{([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3])}$$

Source: thèse Estelle Gasnier,
Université d'Orléans 2014

FAMILLE DES VERRES AU BORE : B_2O_3 et $B_2O_3 - M_2O$



Acide borique: formateur de réseau
Verre B_2O_3 : triangle BO_3^{3-} reliés par les sommets organisés en **anneaux boroxols** $[B_3O_9/2]^{3-}$ pour 60 à 80 % des atomes de bore

Spectre Raman de B_2O_3
 ➤ Bande à **808 cm^{-1}** relative à l'élongation symétrique des anneaux boroxols

Réseau B_2O_3 :
 Quasi bidimensionnel

- ring boron
- non-ring boron
- oxygen

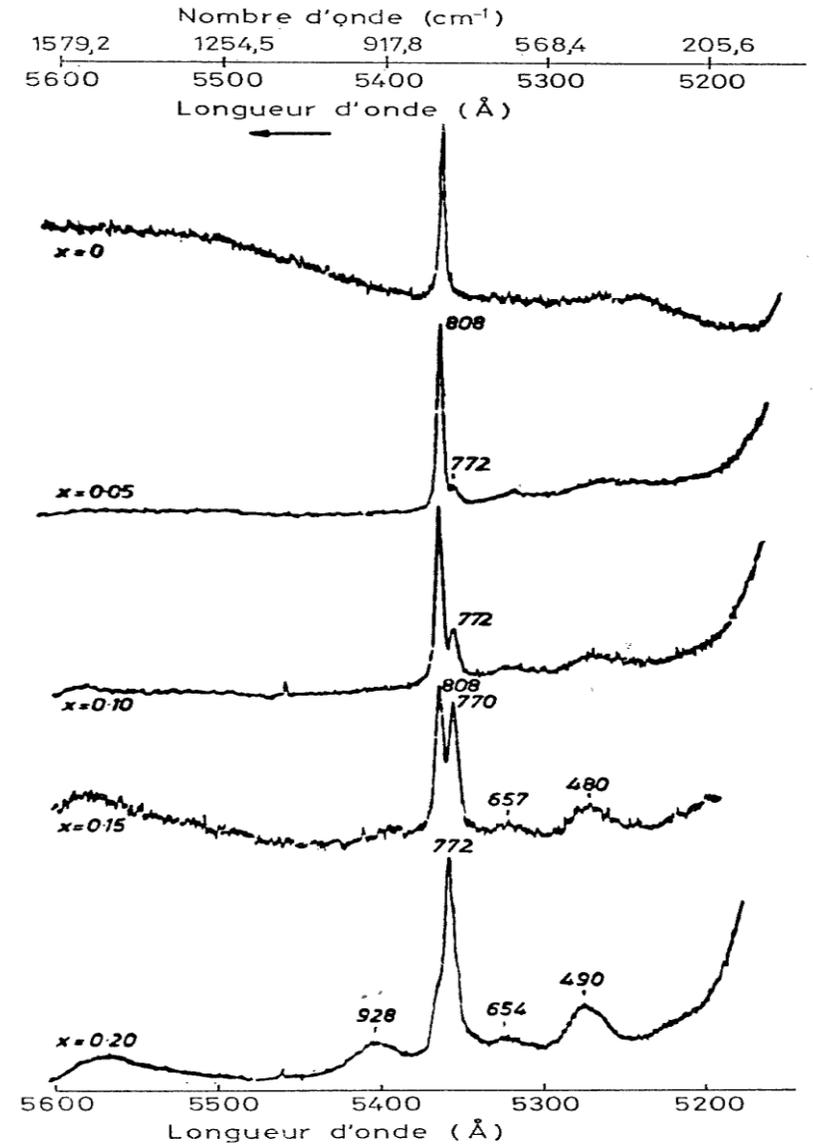
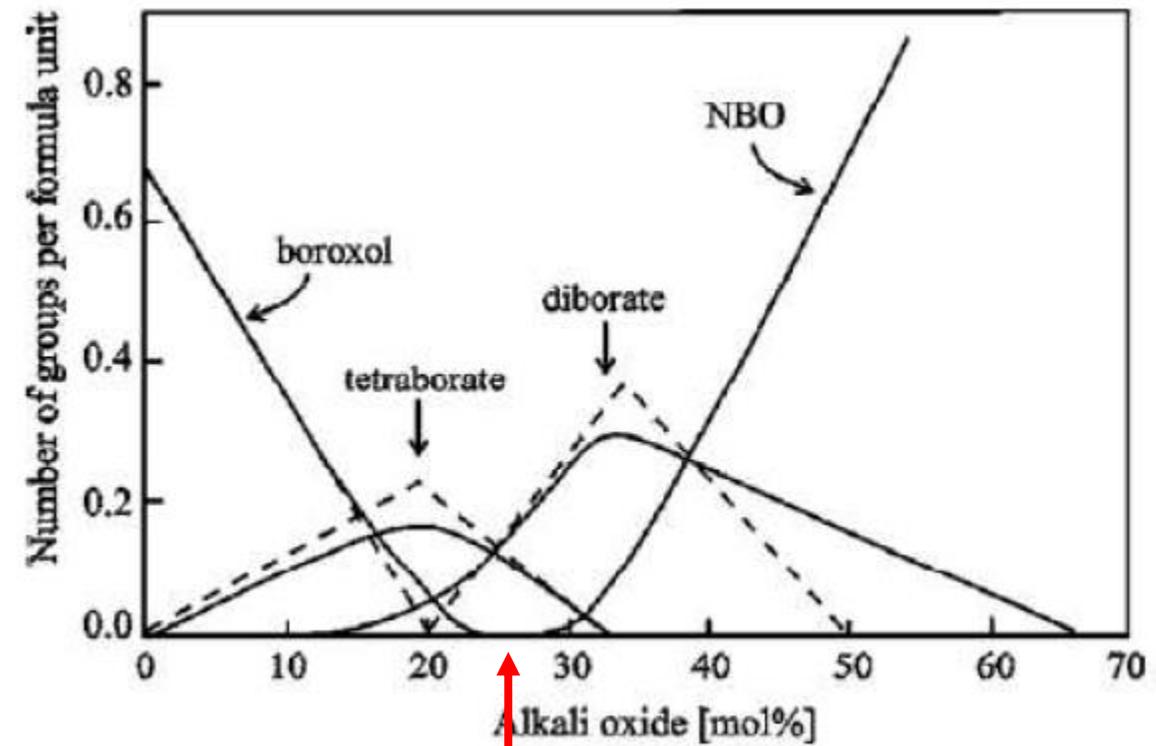
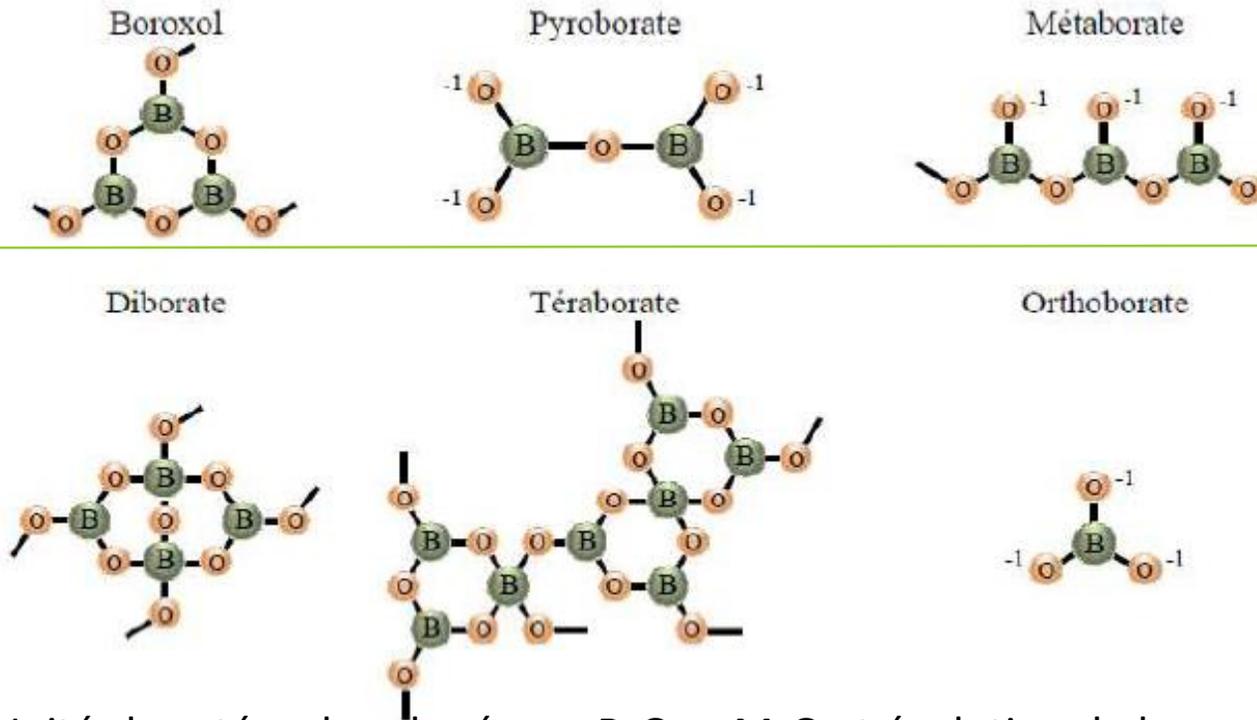


FIG. 67 – Spectres RAMAN des verres $(1-x) B_2O_3 \times Na_2O$. D'après (143).

Source: J. Zarzycki, « les verres et l'état vitreux »

FAMILLE DES VERRES $B_2O_3 - M_2O$



Unités boratées dans le réseau $B_2O_3 - M_2O$ et évolution de leur concentration en fonction de la teneur en alcalins [56, 60]

Modèle de Krogh-Moe

L'insertion de M_2O ou MO transforme les unités boroxols tout d'abord en unités **tétraborate** puis **diborate**, sans dépolymérisation du réseau:

► **Compétition entre l'augmentation de N_4 (jusqu'à 40% M_2O) et apparition de NBO (début vers 25%mol.)**

N_4 : teneur en unités tétraédriques.
 $(BO_4)^-$ compensés par un modificateur de réseau

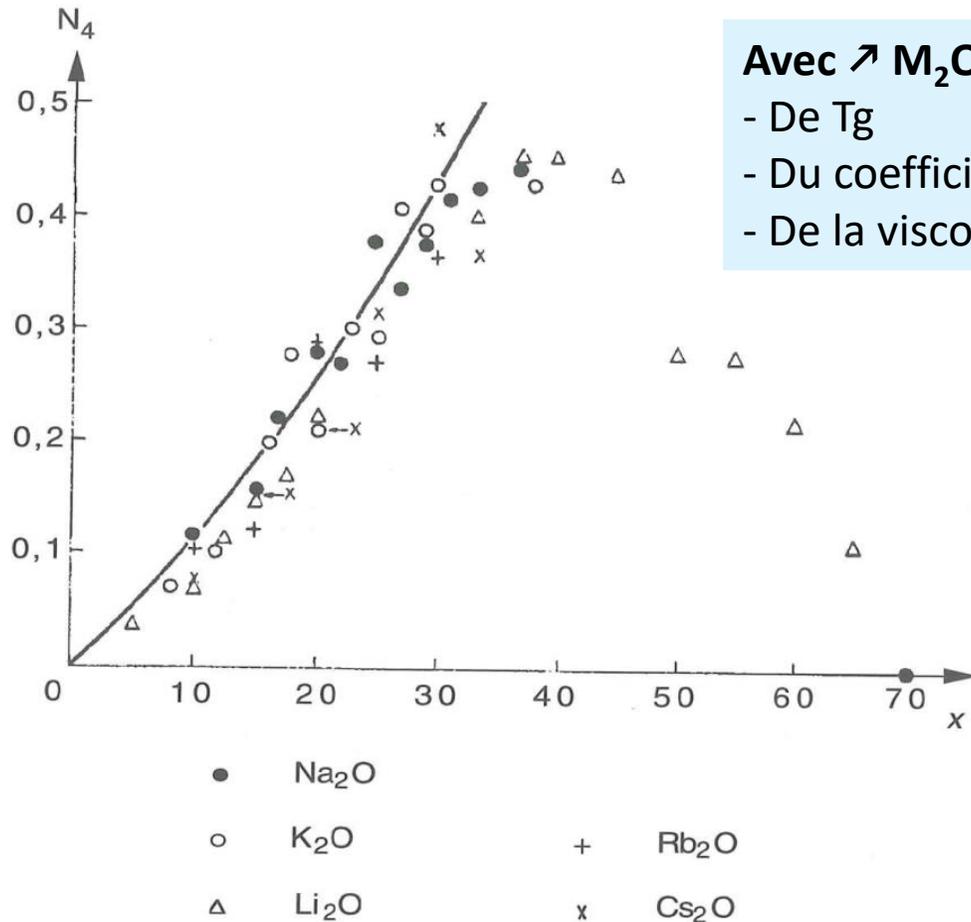
A 25%mol. M_2O : apparition de NBO sur les unités $B^{[3]}$

1NBO par $B^{[3]}$: métaborate

2 NBO par $B^{[3]}$: pyroborate

3 NBO par $B^{[3]}$: orthoborate

FAMILLE DES VERRES B_2O_3 - M_2O



Avec $\nearrow M_2O$, évolution non linéaire :

- De T_g
- Du coefficient de dilatation thermique
- De la viscosité

► 'L'anomalie du bore'

- Influence de M_2O sur la viscosité
- Influence de la nature de l'alcalin
- Influence de T: réduction de N_4

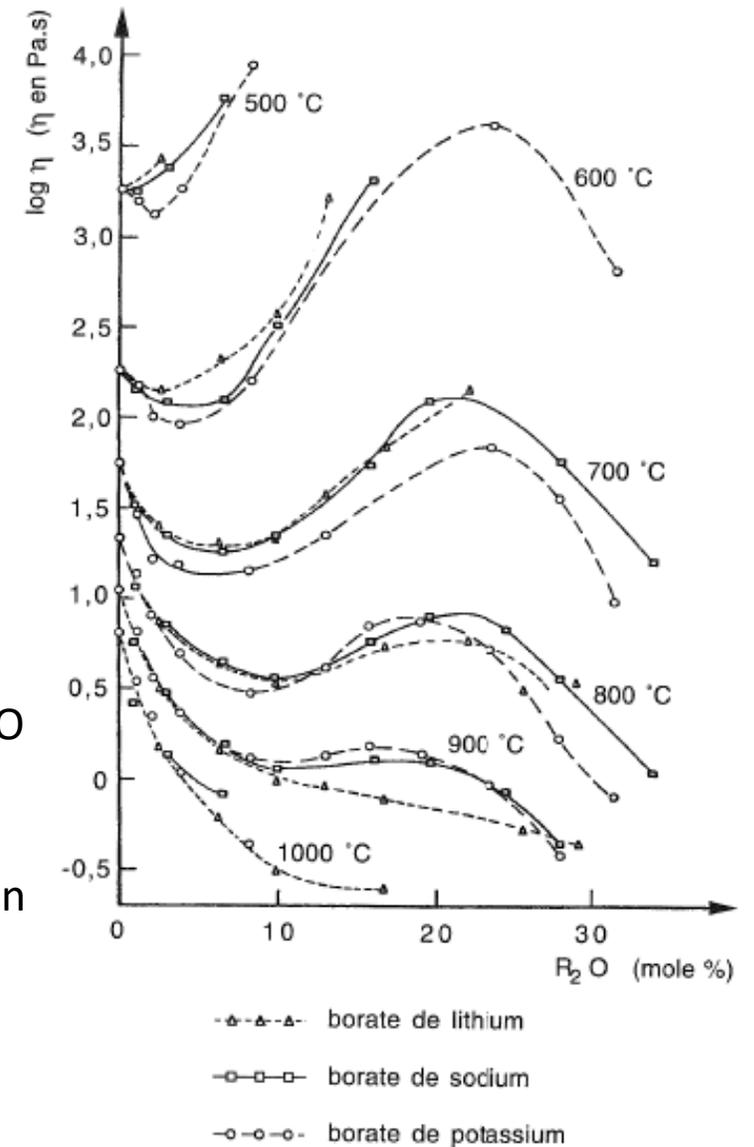
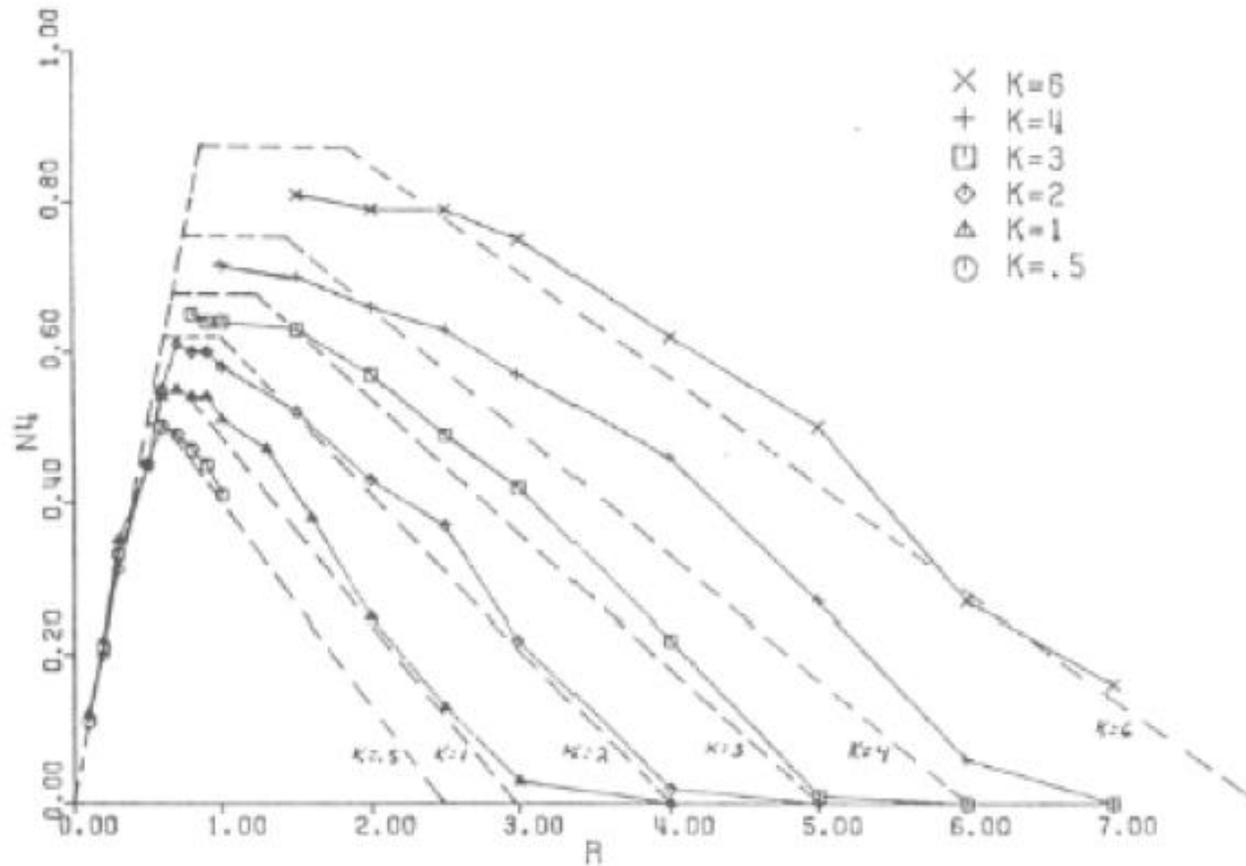


Fig. 1.19. Influence de la composition sur les viscosités des borates alcalins à différentes températures ; d'après [28].

Fig. 1.25. Variation de la fraction N_4 d'atomes de bore tétracoordinés dans un verre de borate alcalin en fonction de la teneur x en oxyde alcalin ; d'après [27].

P.J. Bray Phys. Chem. Glasses 1963



W.J Dell, P.J Bray, S.Z Xiao, *J.Non-Cryst.Solids*, **58** (1983)

B.C Bunker, D.R Tallant, R.J Kirkpatrick, G.L Turner, *Phys.Chem.Glasses*, **31** (1990)

Modèle de Bray - - - -

Mesures ————

$$R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] \text{ et } K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$$

$$R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] \text{ et } K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$$

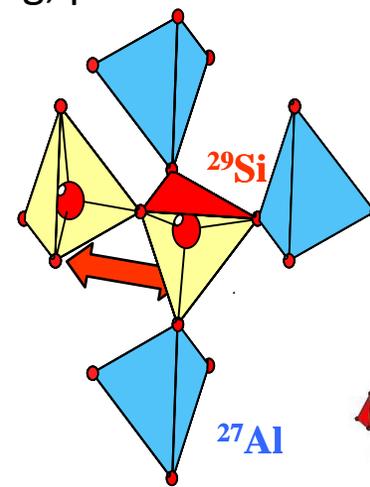
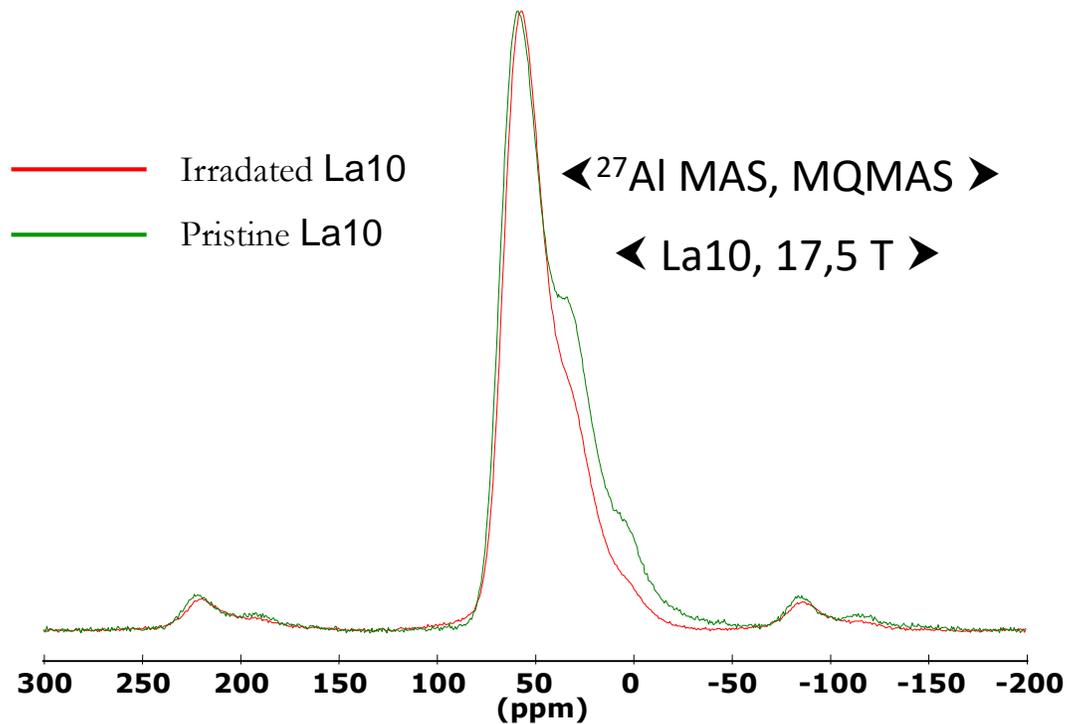
Modèle de Bray

| | | $K \leq 8$ | | |
|-----|--|------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (b) | | $R < 0.5$ | Reedmergnerite et danburite, au profit des bore non ring | Réseau boroalcalin dilué dans de la silice pure |
| | | $R = 0.5$ | $N_4 = N_3$ | Réseau boroalcalin majoritairement constitué de diborates |
| | | $0.5 < R < 0.5 + K/16$ | $N_4 \nearrow$ Déjà des NBO | Destruction progressive des diborates et insertion des bores dans le réseau silicaté : groupes reedmergnerites $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ |
| (c) | | $0.5 + K/16$ | N_4 max atteint | Verre entièrement constitué de groupes reedmergnerites et danburites |
| | | $0.5 + K/16 < R < 0.5 + K/4$ | N_4 constant | Les alcalins en excès créent des NBO sur les groupes SiO_4 |
| | | $0.5 + K/4 < R < 2 + K$ | $N_4 \searrow$ | Destruction des unités Reedmergnerites: Création de Q^2 et d'unités pyroborates, destruction des unités danburites: création de pyroborates |

B: unité reedmergnerite
C: unité danburite

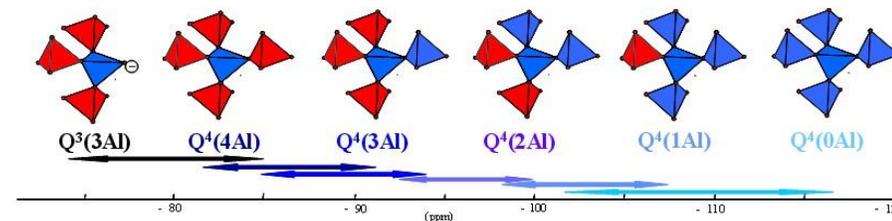
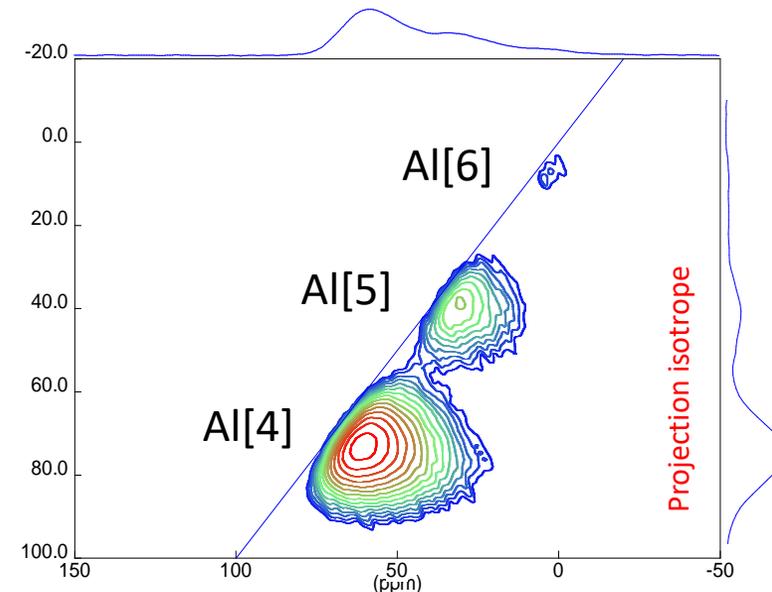
L'aluminium $Al^{[4]}$ est fortement substitué au silicium dans les systèmes alumino silicatés et boro-alumino-silicatés.

Le taux de **Al hautement coordonné** devient généralement prédominant qd le rapport modificateur sur aluminium devient inférieur à 1. De plus il augmente avec la force de champ du cation modificateur (Ca, Mg, par rapport à Na)



$Q^4(3Al)$

Thèse Julien Hiet, Orléans (2009)

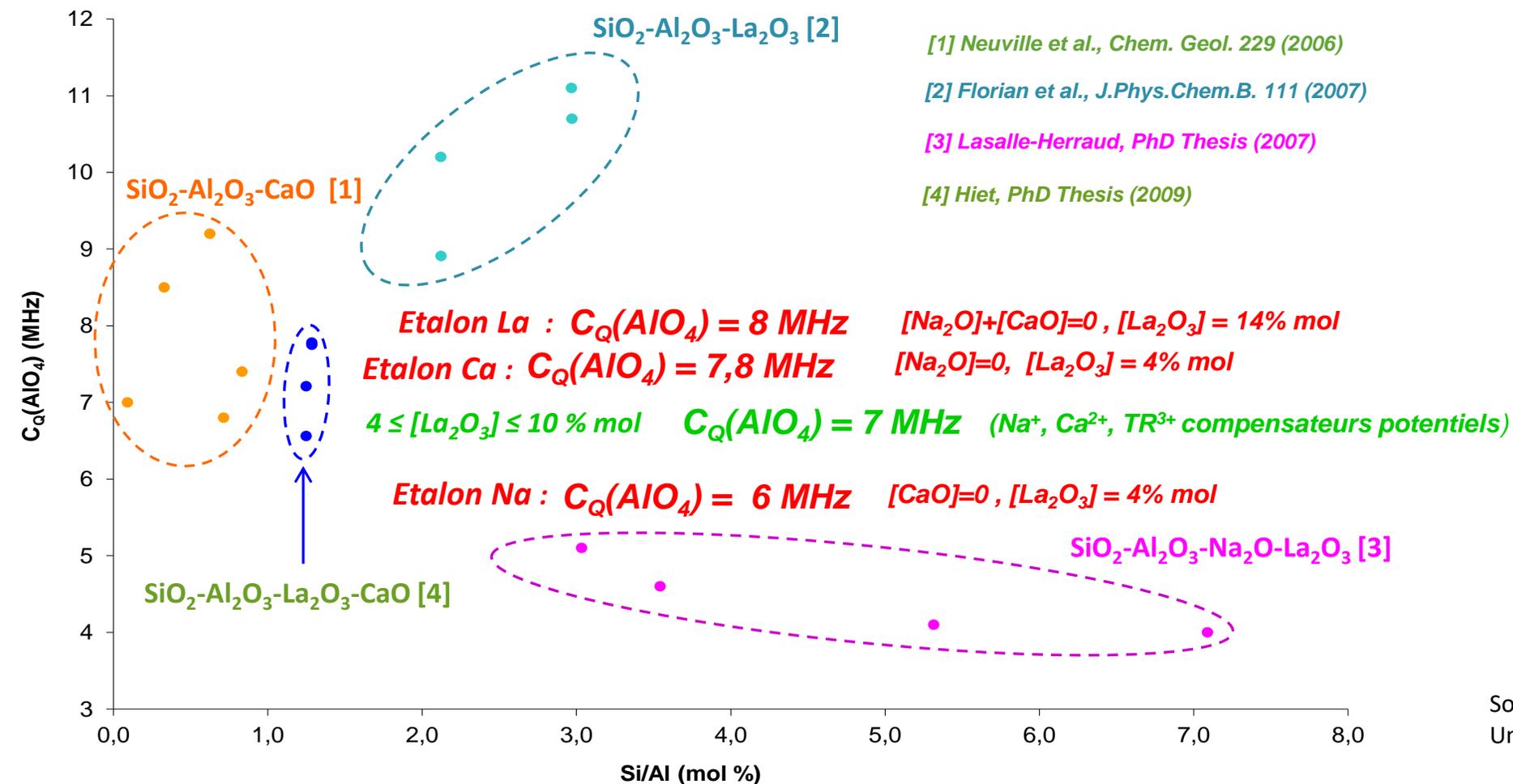


Domaines de déplacements chimique pour les $Q^n(mAl)$:

M.M.E. Lippmaa, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid state high resolution ${}^{29}Si$ NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4992–4996.

✓ Variation de $C_Q(\text{AlO}_4)$ avec la nature du cation compensateur de charge

→ Compensation de charge de l'aluminium AlO_4 ?



[1] Neuville et al., Chem. Geol. 229 (2006)

[2] Florian et al., J.Phys.Chem.B. 111 (2007)

[3] Lasalle-Herraud, PhD Thesis (2007)

[4] Hiet, PhD Thesis (2009)

RMN ^{27}Al

Constante quadripolaire et nature du cation compensateur de charges

Source: thèse Estelle Gasnier, Université d'Orléans 2014

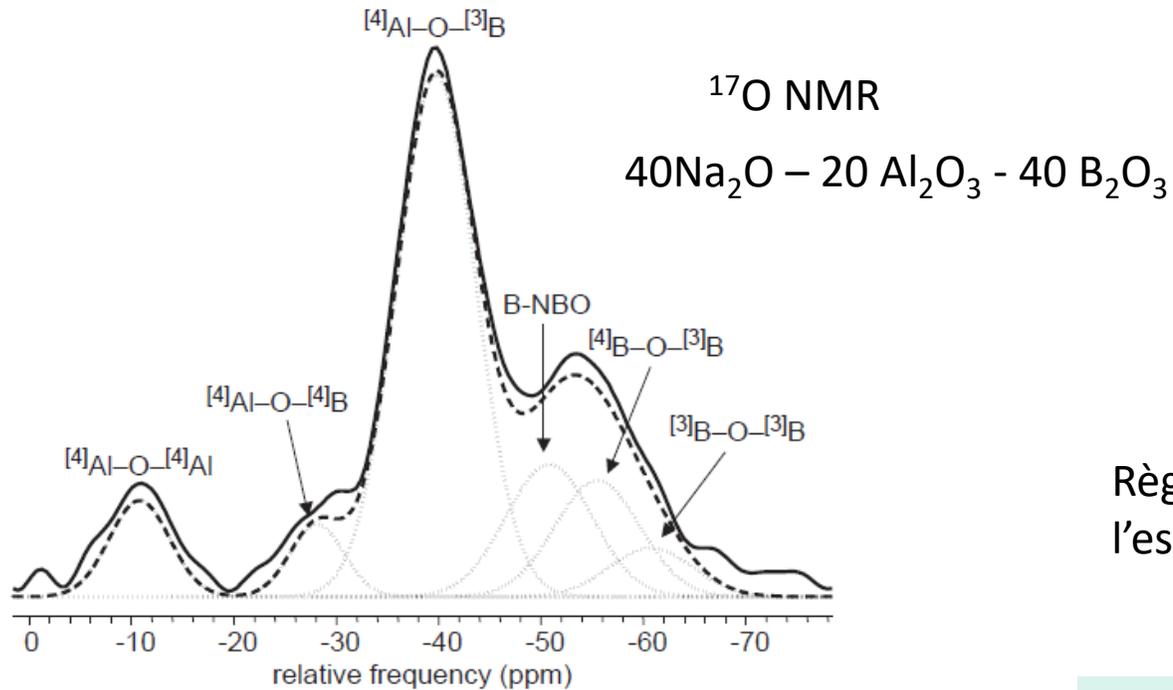


Fig. 5. Experimental ^{17}O isotropic projection (solid line) collected at 14.1 T and fitting results (dashed line: sum; dotted lines: components) for a typical sample, NAB-40-20-40. Fit parameters are given in Table 3.

| B^4 | $\text{B}^3(\text{ONBO})$ | $\text{B}^3(\text{1NBO})$ | Al^4 | Al^5 | Al^6 |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 9,7 | 31,9 | 25 | 31,9 | 1,4 | 0 |

Quantification (en %) des espèces à partir du calcul du spectre

L.S. Du, J.F. Stebbins, SSNMR 27 (2005) 37-49

Règle de Loewenstein: évitement maximal des liaisons $^{[4]}\text{M}-\text{O}-^{[4]}\text{M}$ où $\text{M} = \text{B}, \text{Al}$

- ▶ Encombrement stérique
- ▶ Répulsion électronique des charges négatives portées par AlO_4^- et BO_4^-

Règle de « *maximal avoidance* »: assez bien vérifiée mais l'espèce

De façon générale:

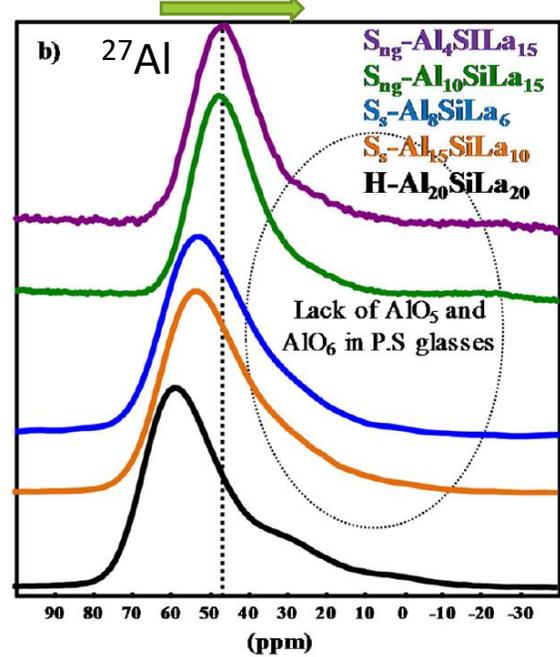
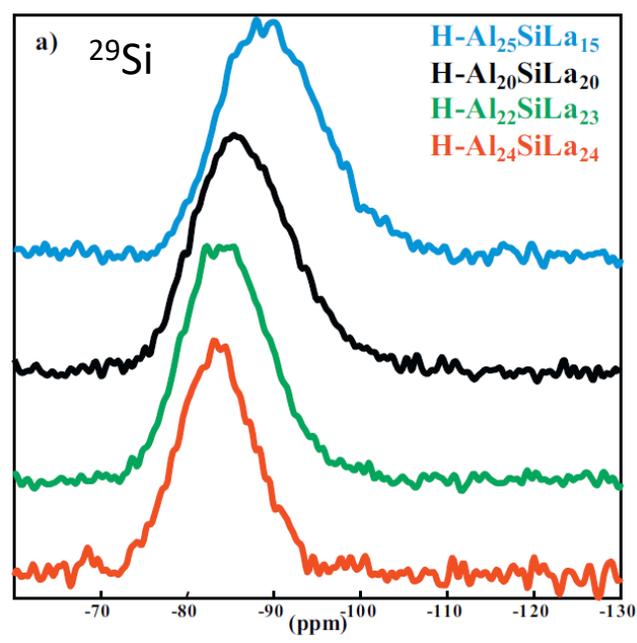
L'espèce $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{Al}$ est TRES favorable!!

$\text{B}^{[4]}-\text{O}-\text{Al}^{[4]}$ plus favorable que $\text{Al}^{[4]}-\text{O}-\text{Al}^{[4]}$ et $\text{B}^{[4]}-\text{O}-\text{B}^{[4]}$

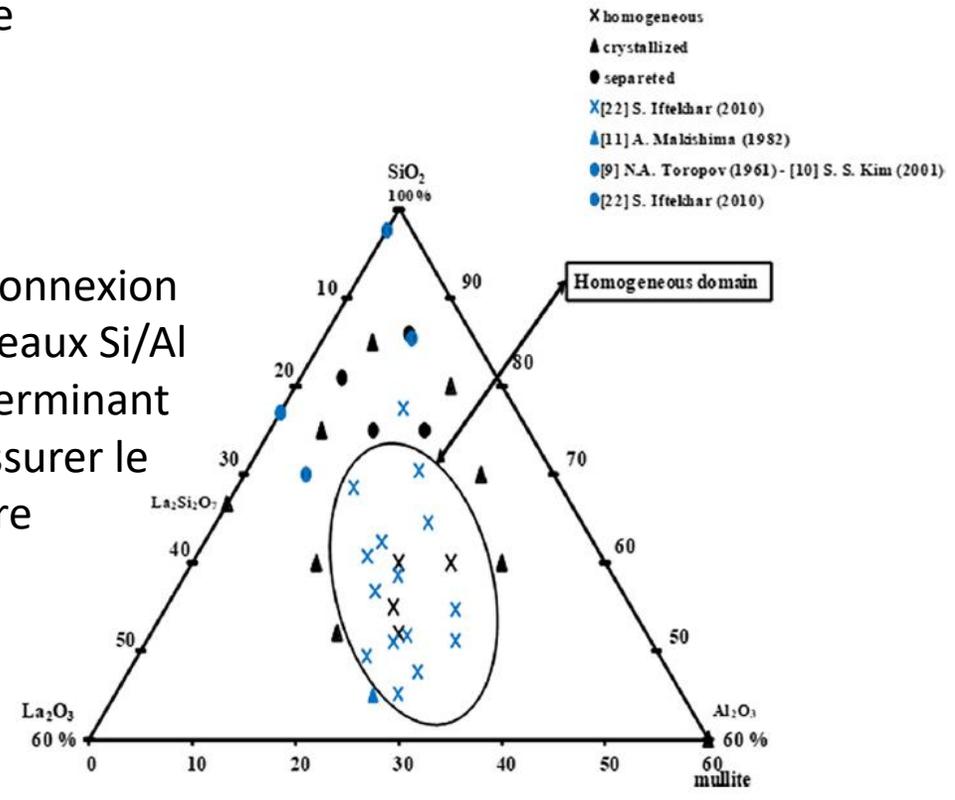
$T_g \sim 900^\circ\text{C}$ (\nearrow avec le taux de TR)
Dureté élevée (~ 8 GPa)
Très bon comportement en durabilité chimique
Domaine homogène centré sur 60 SiO_2 -20 Al_2O_3 -20 RE_2O_3 (mol.%)

Aspects structuraux

- Liaisons **Al-O-Al** d'après expériences de corrélation 2Q-1Q ^{27}Al NMR + simulation MD (A. Jaworski et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 15866-15878)
- Rôle majeur de l'**aluminium** dans la contribution à l'homogénéité chimique du verre / séparation de phase si taux insuffisant : large distribution d'env. Al4, Al5, Al6, distribution des NBO sur le réseau Si-Al, espèces $\text{Q}^n(\text{mAl})$, $\text{Q}^\#$

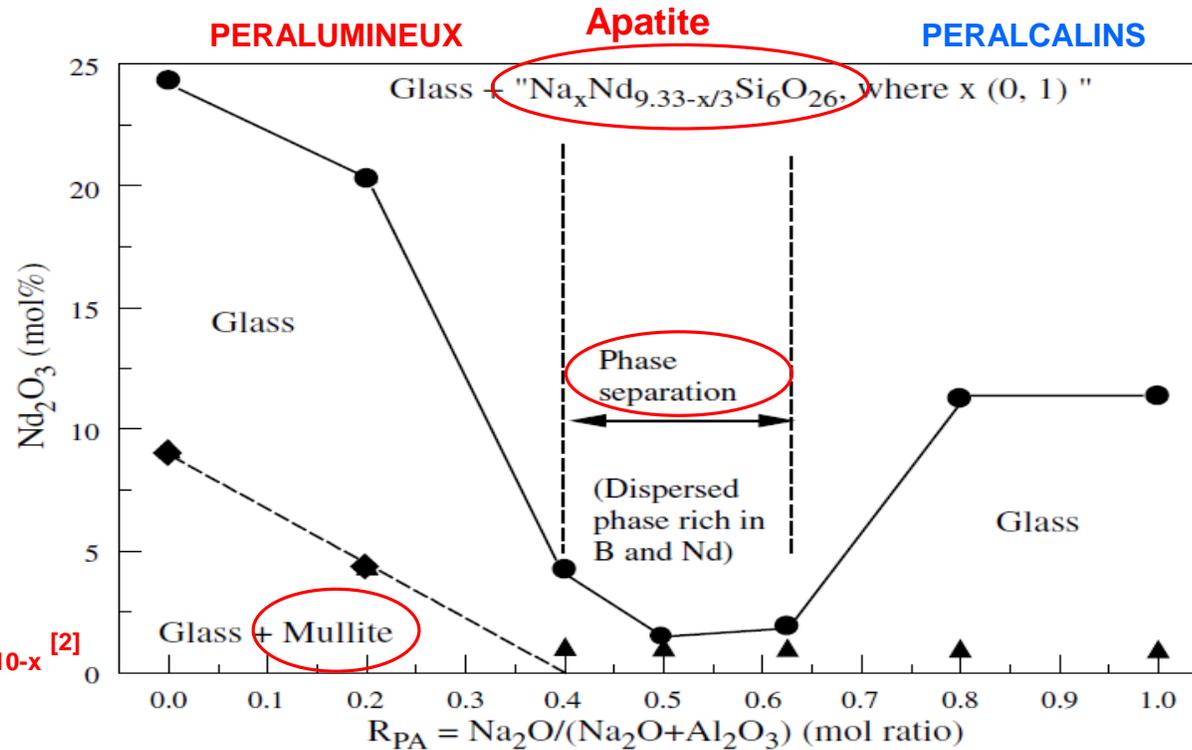


Ternary system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$



L'interconnexion des réseaux Si/Al est déterminant pour assurer le désordre

Limite d'incorporation de Nd_2O_3 en fonction de $R_p = [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ [1]
 Verre de base $60\text{SiO}_2 - 15\text{B}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$ - $T_{\text{élaboration}} = 1450^\circ\text{C}$



- Compensation de charge de l'aluminium
- Qui??

$R_p = 0.5$: ligne de compensation de charge
 Au-dessus ➤ excès de Na
 En-dessous ➤ défaut de Na

→ Diminution de $R_p =$
AUGMENTATION de la limite
 d'incorporation en TR_2O_3

→ Diminution de $R_p =$
DIMINUTION de la limite
 d'incorporation en TR_2O_3

[1] L.Li et al., Ceram.Trans., 107 (2000)

[2] H.Schneider et al., J.Eur.Ceram.Soc. 28 (2008)

E. Gasnier et al, JNCS 405 (2014)

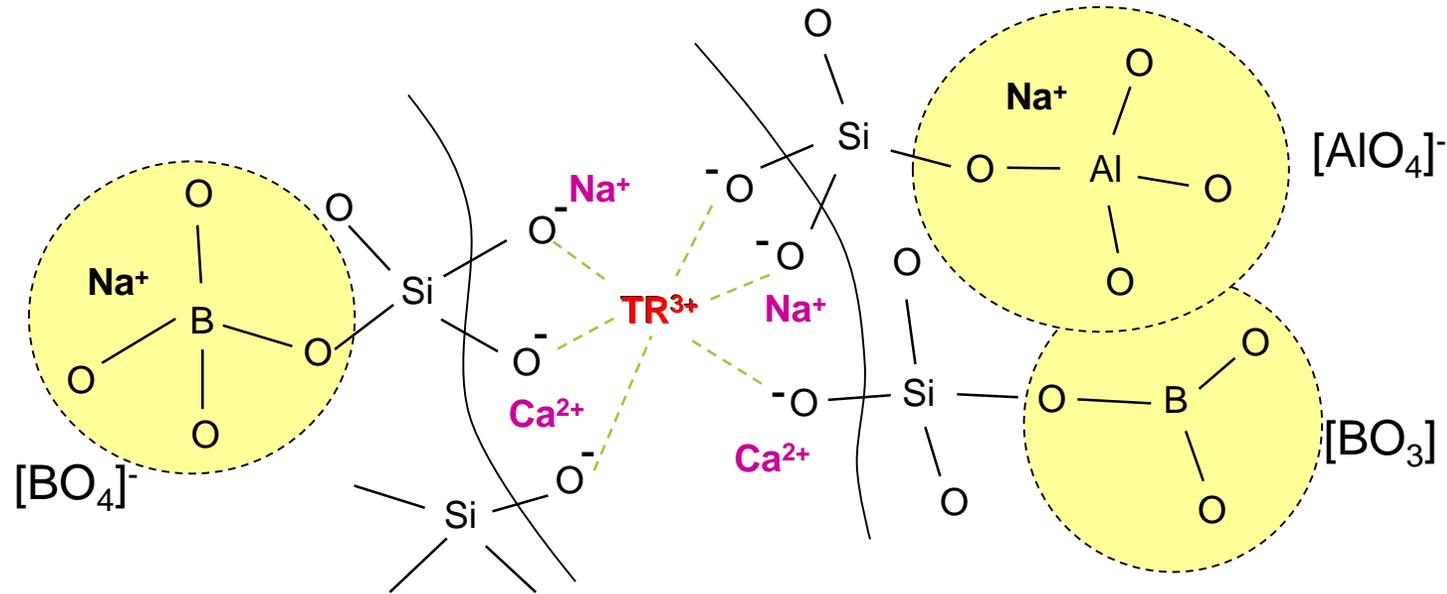
VERRES PERALCALINS

$R_P > 0,5$

Excès de modificateurs par rapport à l'aluminium

Connaissances de la structure du réseau [1],[2],[3]

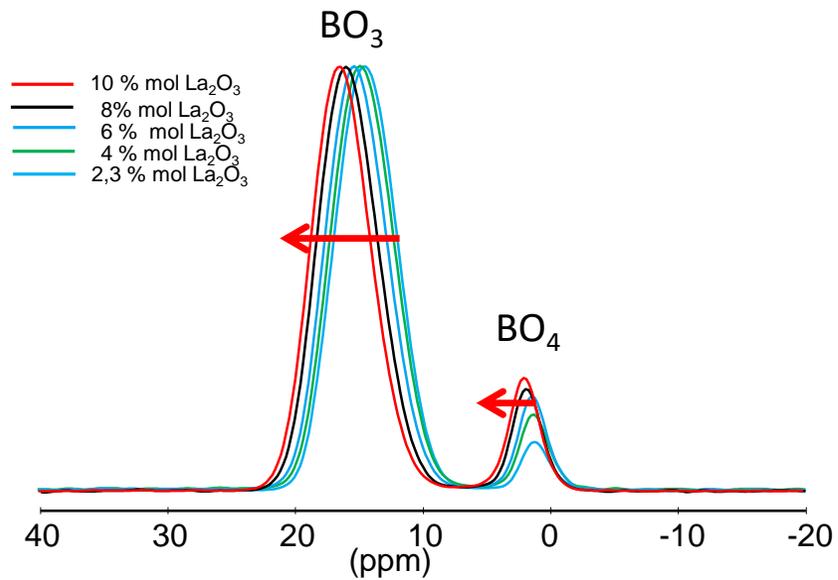
- ✓ Présence d' AlO_4 uniquement
 $\text{AlO}_4 \rightarrow$ formateur de réseau
- ✓ Présence de BO_3 et BO_4
- ✓ $\text{TR}^{3+} \rightarrow$ modificateur de réseau



Thèse E. Gasnier 2014

[1] Thèse I.Bardez, 2004, [2] Thèse A.Quintas, 2007, [3] Thèse N.Chouard, 2011 [4] Thèse J.Hiet, 2009, [5] Thèse O.Lasalle-Herraud, 2009

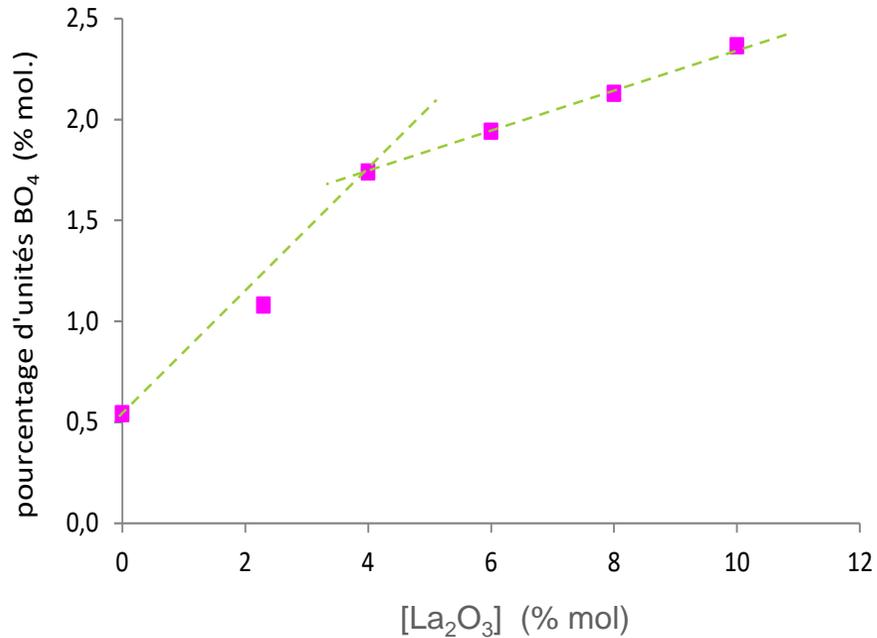
^{11}B MAS



Evolution du déplacement chimique des entités BO_3 et BO_4 en fonction de $[\text{La}_2\text{O}_3]$

✓ Décalage de $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_3)$ de 17 à 19 ppm

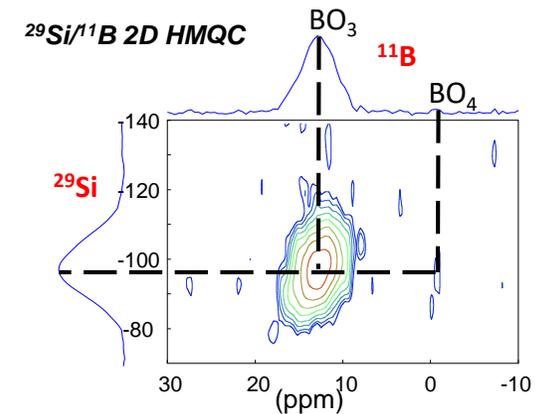
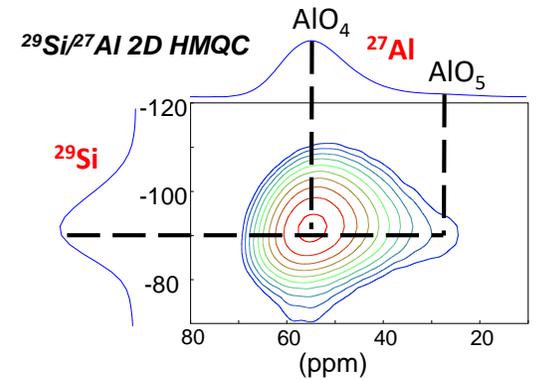
Pourcentage de BO_4 en fonction de $[\text{La}_2\text{O}_3]$



✓ Augmentation de la proportion de BO_4 lorsque $[\text{TR}_2\text{O}_3]$ augmente

TR^{3+} compensateur de charge des entités BO_4

TR^{3+} modificateur de réseau

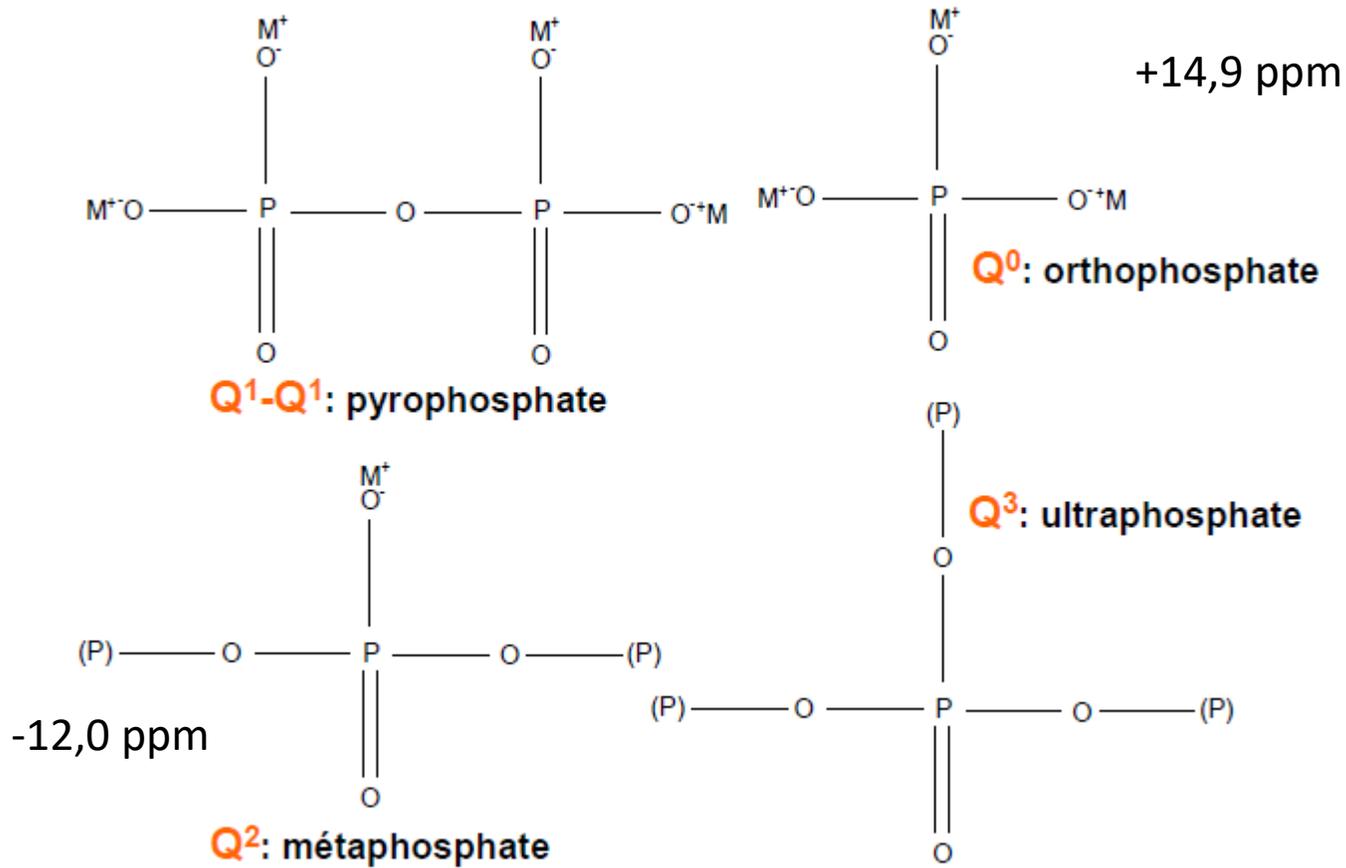


Thèse E. Gasnier 2014

E. Gasnier et al, JNCS 405 (2014)

**Présence de B
dans l'environnement local de Si**

VERRES DE PHOSPHATES



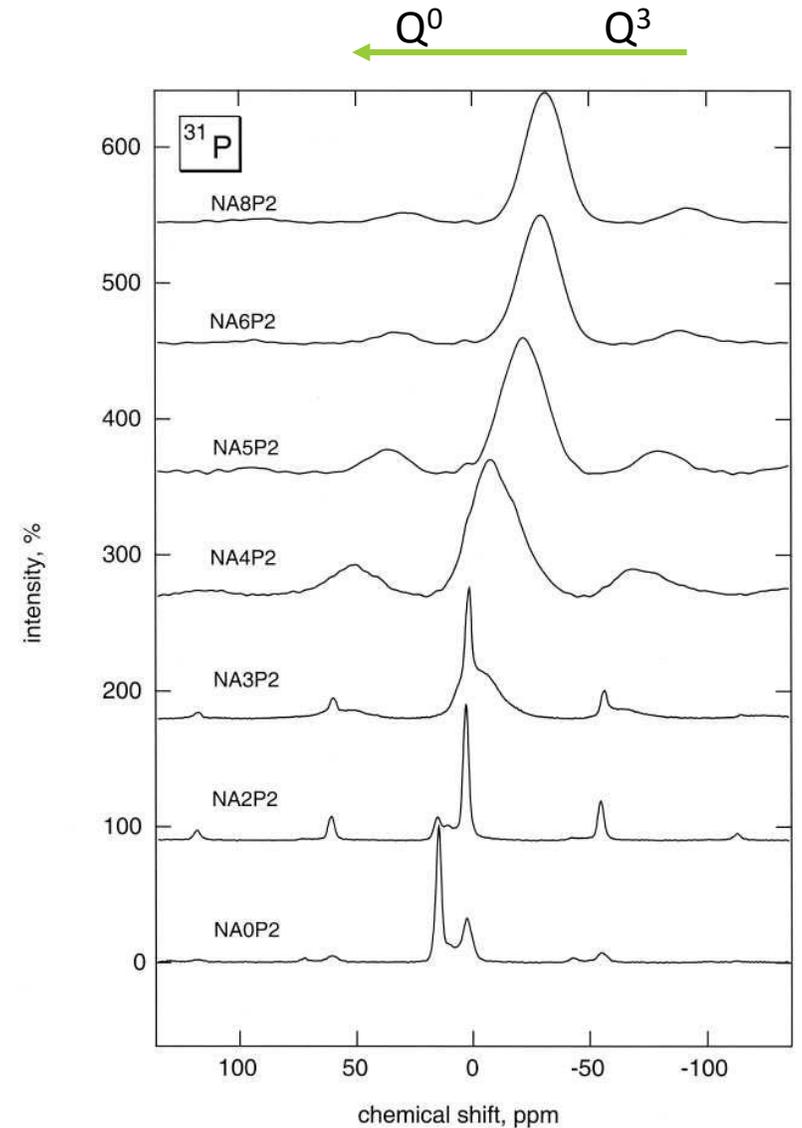
Tétraédres $(\text{PO}_4)^{3-}$

Q⁰, Q¹, Q², Q³

Faible mixité des réseaux Si et P

Zones P de forte dépolymérisation

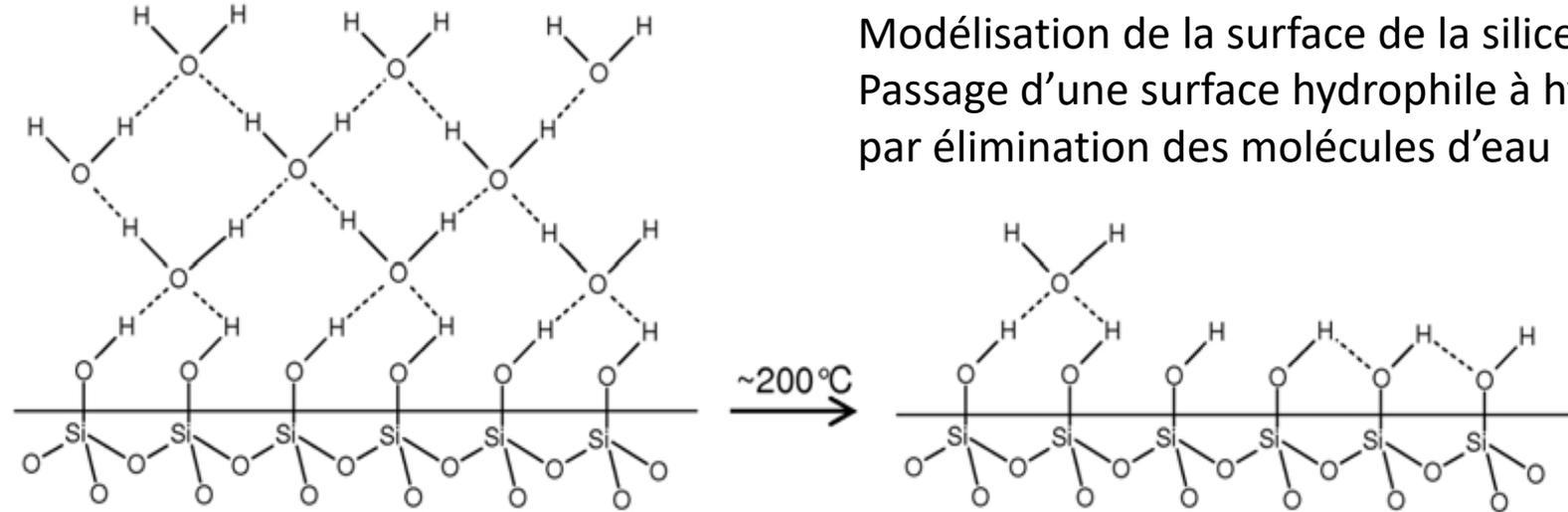
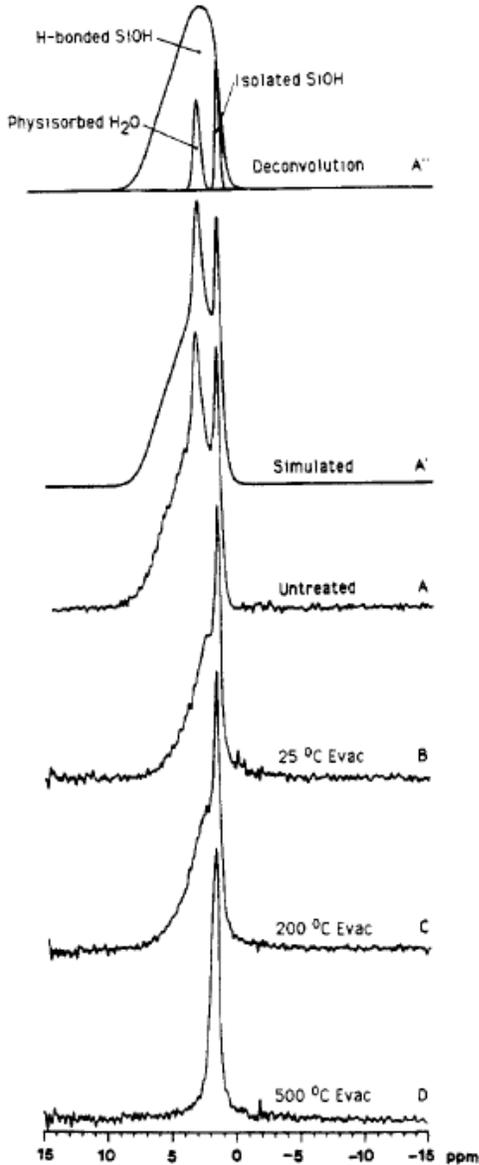
B.O. Mysen, G.D. Cody, *Geochim Cosmochim Acta*, 65 (2001)



Spectres RMN ^{31}P d'un aluminophosphosilicate avec une variation du taux de Al_2O_3 d'après Cody *et al.*

SURFACE DU VERRE

Am. Chem. Soc., Vol. 110, No. 7, 1988

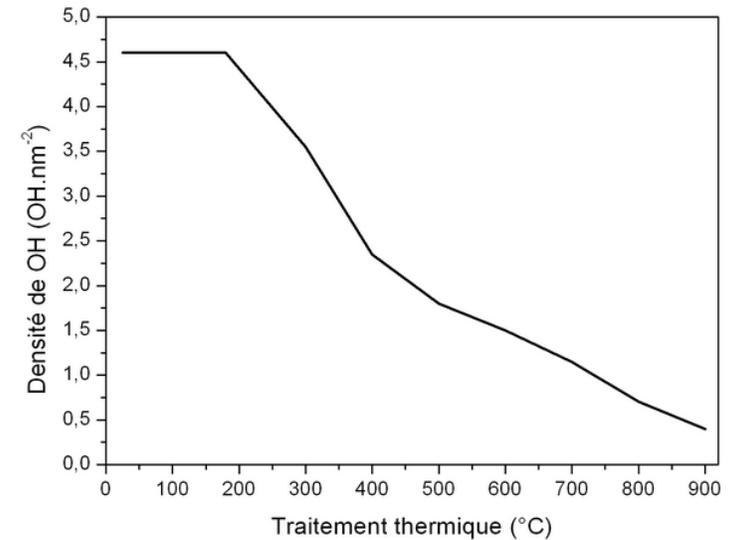


Modélisation de la surface de la silice
 Passage d'une surface hydrophile à hydrophobe
 par élimination des molécules d'eau

E. de La Rochefoucauld. Des caractéristiques de surface à l'assemblage par adhérence moléculaire d'une vitrocéramique : le Zerodur®. PhD thesis, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2009.

RMN ¹H CRAMP / (Traitement sous vide)
 Evacués : 10⁻² torr

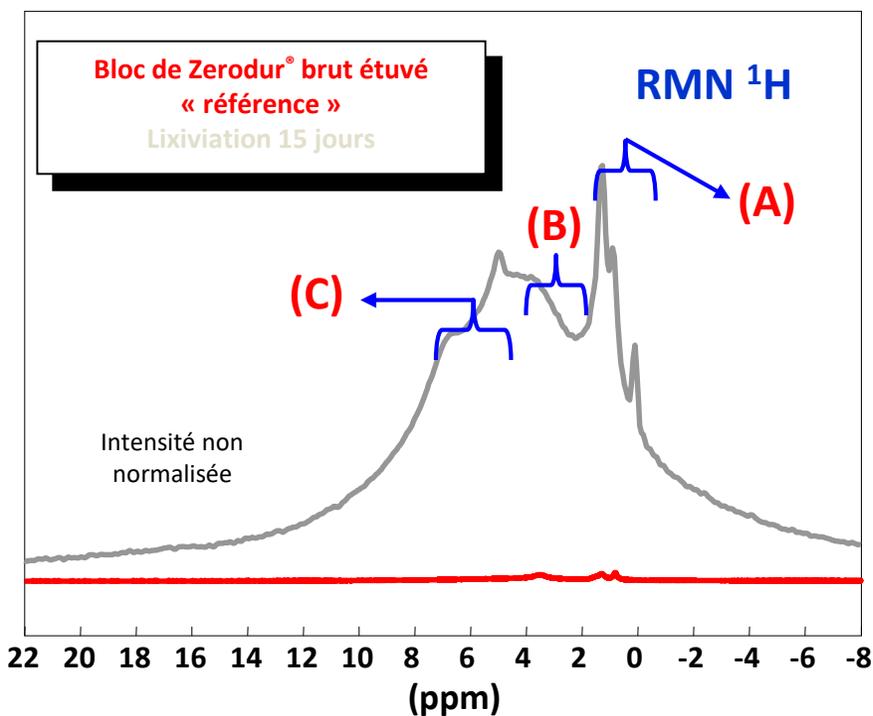
C.E. Bronnimann, R.C. Zeigler,
 Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface. *Journal of the American Chemical Society*, 110 :2023–2026, 1988



CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES

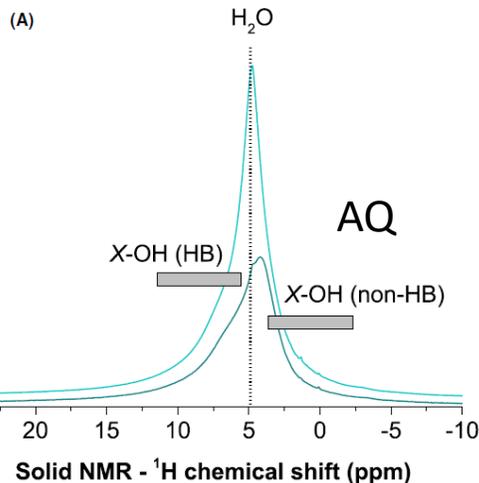
⇒ groupes hydroxyles libres (ou isolés) (A) molécules d'eau physisorbées, liées aux groupes silanols en surface (B) et fixées au réseau (C)

Thèse Alexandre Doret, Orléans 2012



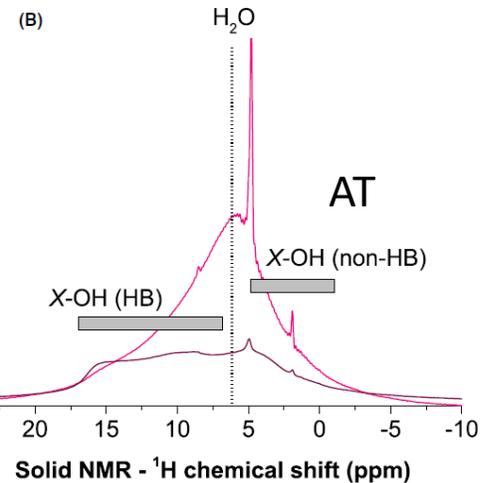
Direct acquisition:

- Without heat treatment
- After 12 h of drying at 90 °C

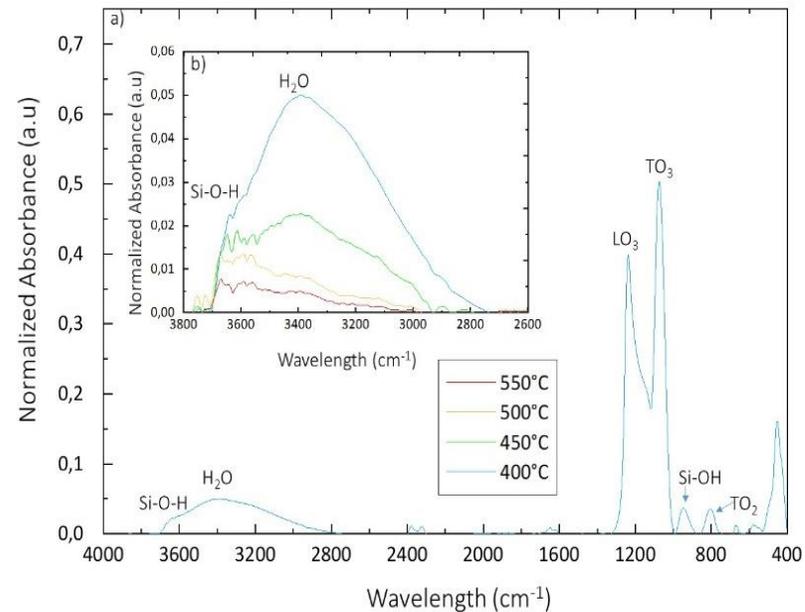


Direct acquisition:

- Without heat treatment
- After 12 h at 90 °C

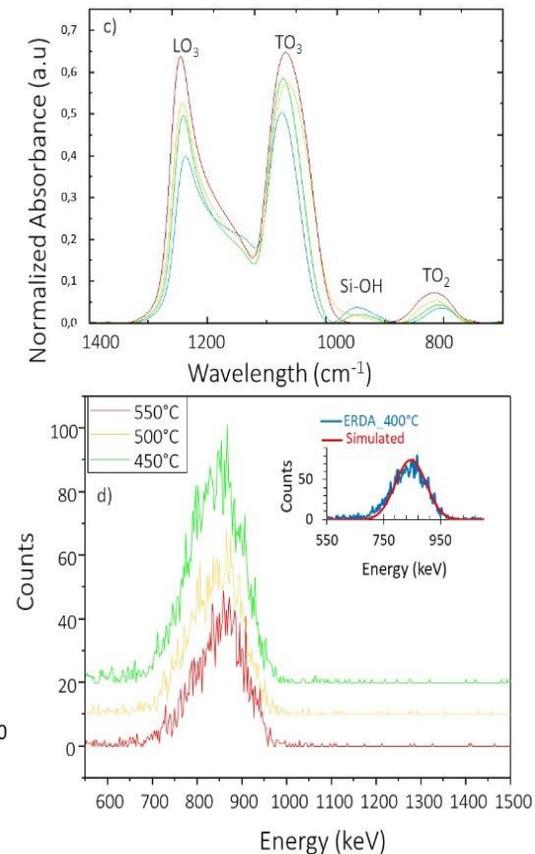


Spectres IR



B. Diallo et al, J. Mater. Res. Technol. (2021)

M. Collin et al, IJAG (2020)



spectres IR et ERDA

MERCI DE VOTRE ATTENTION