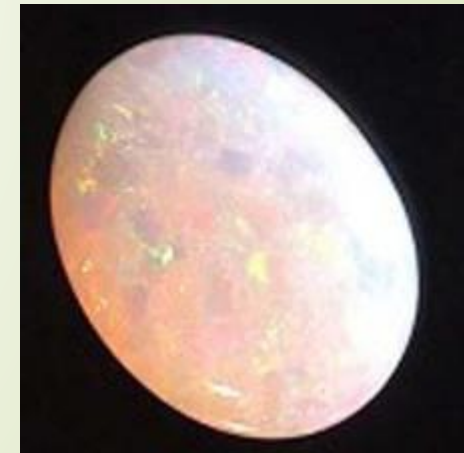


# Propriétés et aspects structuraux

**Nadia PELLERIN**

Université d'Orléans, laboratoire CEMHTI – CNRS

Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation



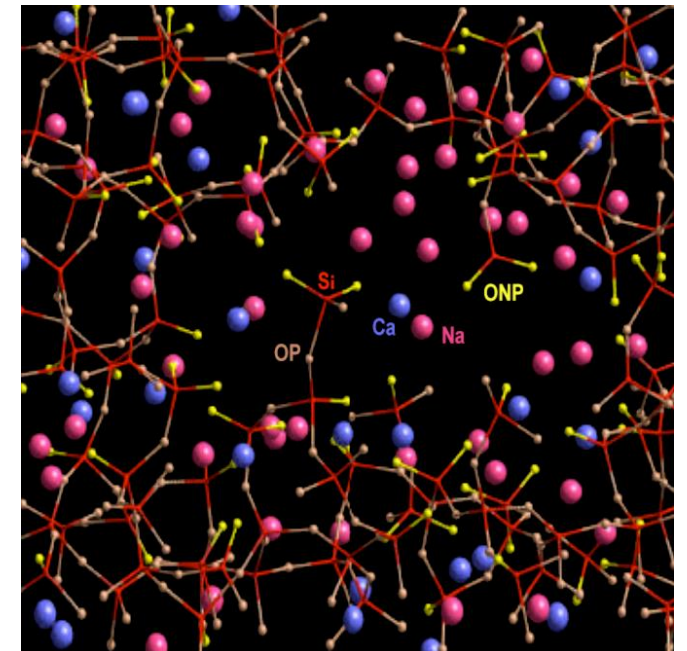
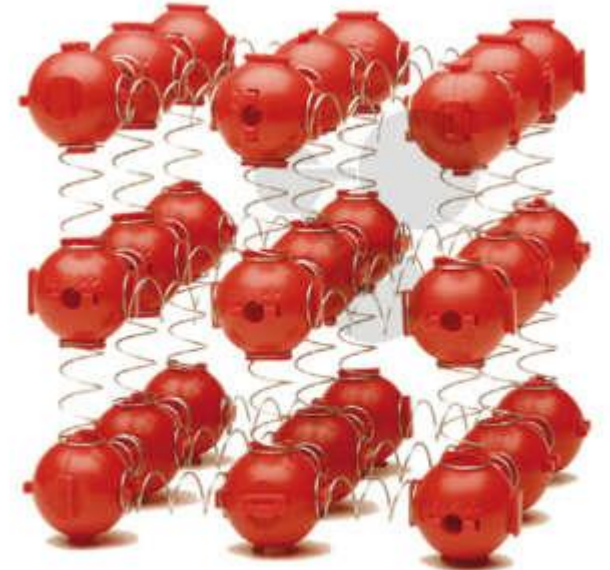
Opale:  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

# STRUCTURE & VERRE

Matériau de structure?

Organisation structurale?

Environnements structuraux?



3

### Diagramme d'Ashby

Le module d'young E

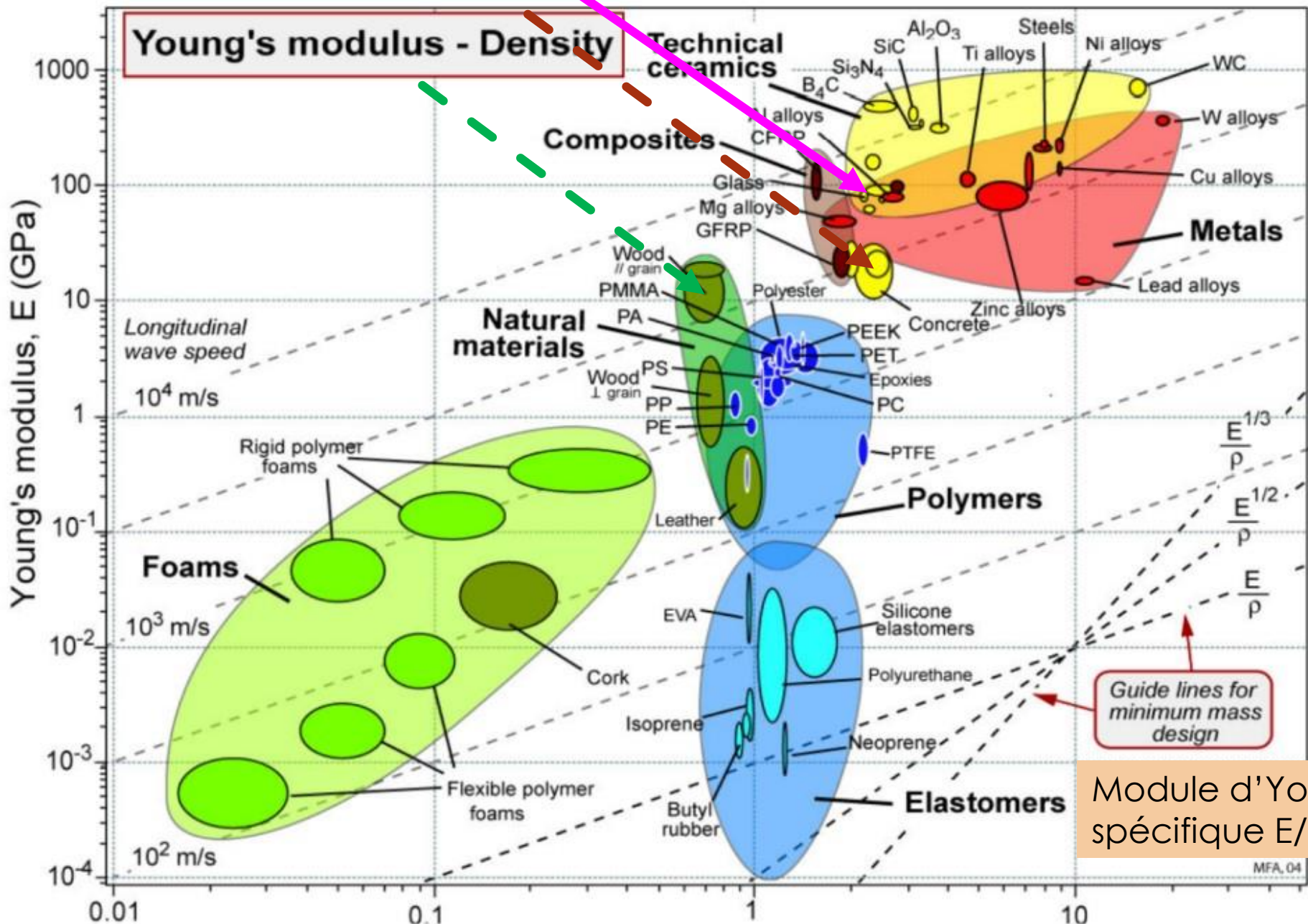


Rigidité du matériau

Rigidité du verre



INTRODUCTION



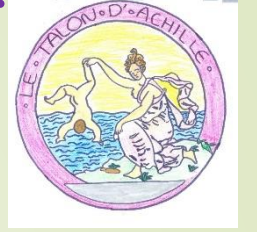
Module d'Young spécifique E/ρ

Density tonnes/m<sup>3</sup>



Escalier Boulanger (miroiterie de Chartreuse - 2002)

RIGIDE....mais .....FRAGILE.....



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

POURQUOI,  
POURQUOI ?



PROPRIETE



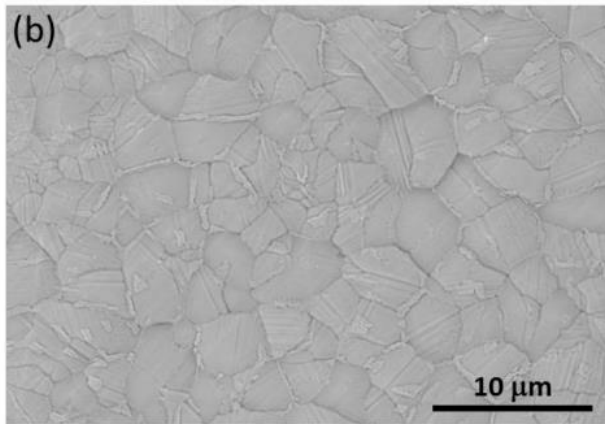
Frédéric et Irène Joliot-Curie

MACROSCOPIQUE  
 ↑↓ Lois physiques  
 MESOSCOPIQUE

→ Contrôler la PROPRIETE

AMBITION

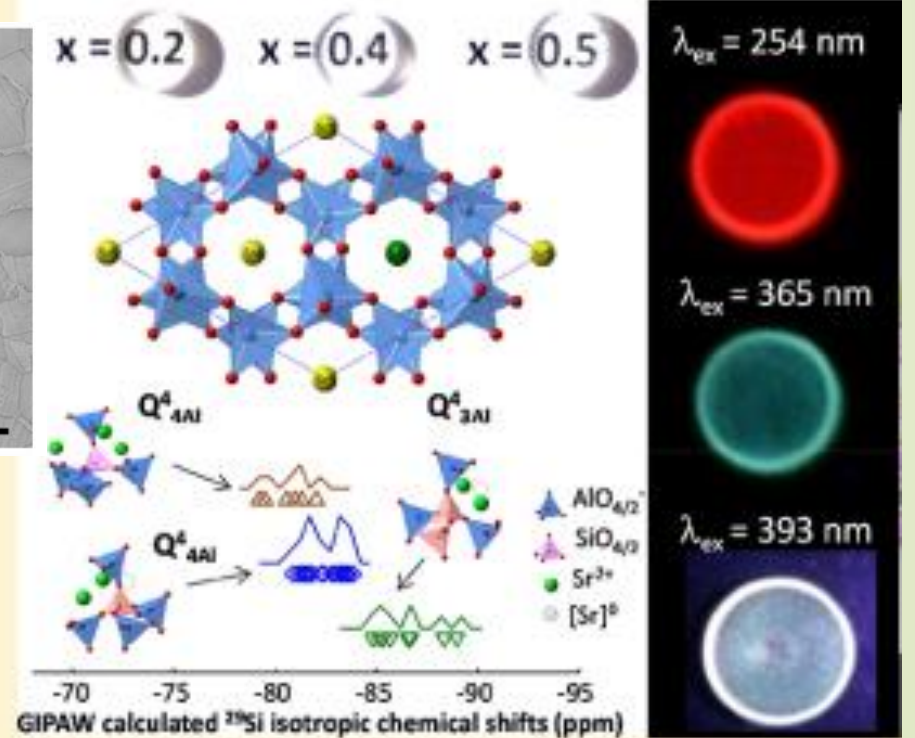
Des verres sur mesure?



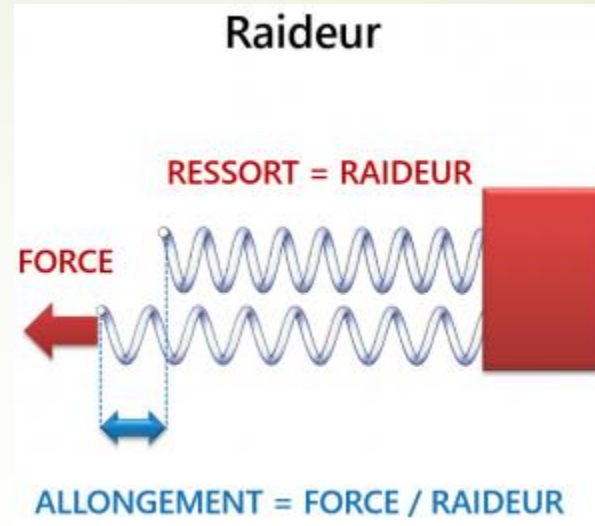
vitrocéramique

A.J. Fernandez-Carrion et al, Inorganic Chemistry · November 2017

Superstructures hexagonales,  
tétraèdres, ordre et désordre



## RIGIDITE D'UN MATERIAU



## Le modèle physique

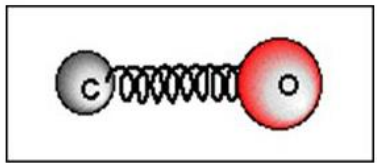
Forces attractives,  
répulsives  
Potentiels coulombiens...

## Organisation structurale?

ORDRE : CRISTAL

DESORDRE : VERRE  
Chimique et structural

Liaison chimique



## PARTIE 1 : organisation structurale

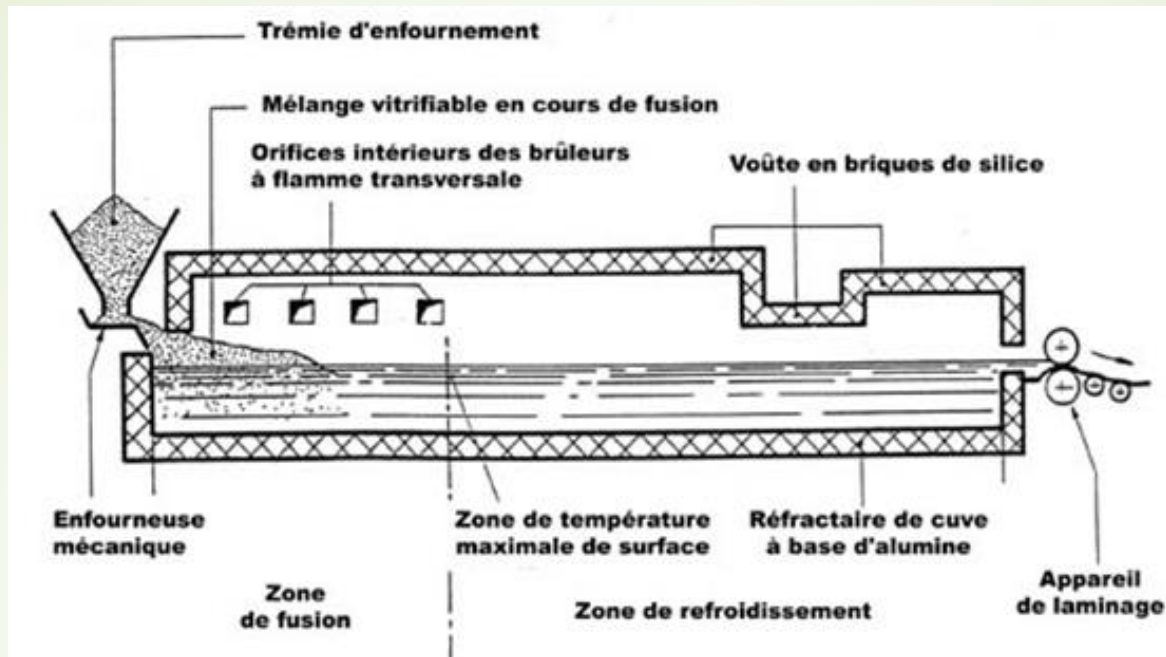
- Pourquoi le désordre?
  - Procédés d'élaboration
  - Température de transition vitreuse  $T_g$
  - Viscosité
  - Définition



Maria Bang Espersen *As it was* 2013

## Procédés haute température / Fours continus dits « à bassin »

Fusion : 1300 – 1400°C  
Affinage : 1450 – 1550°C  
Braise : 1000 – 1200°C  
Float : 600°C, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, étain



BAIN D'ETAIN DU PROCEDE FLOAT



Source : Saint-Gob

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

### Fusion

Les matières premières sont transformées en une masse liquide sans infondu

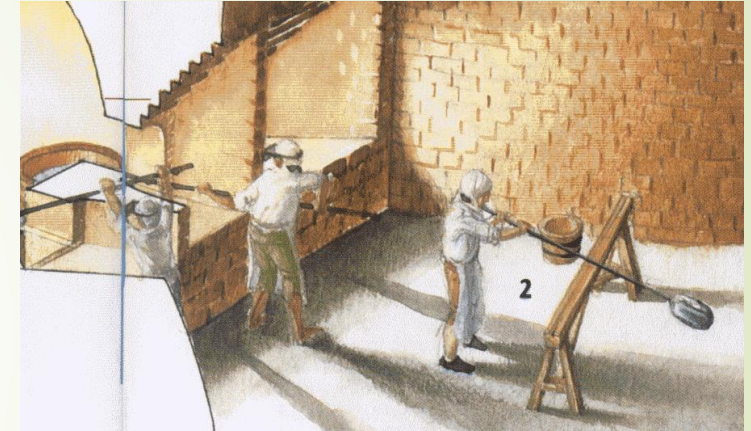
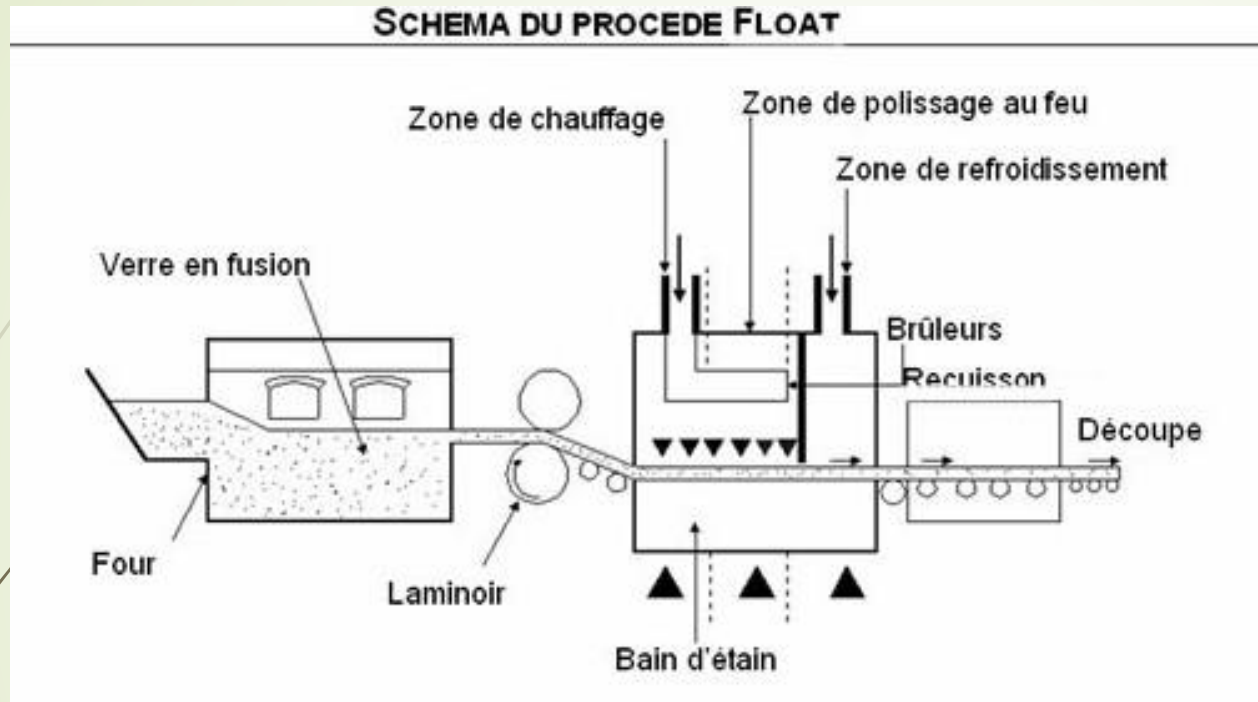
### L'affinage

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





Désordre?

'liquide' ↔ 'Solide'

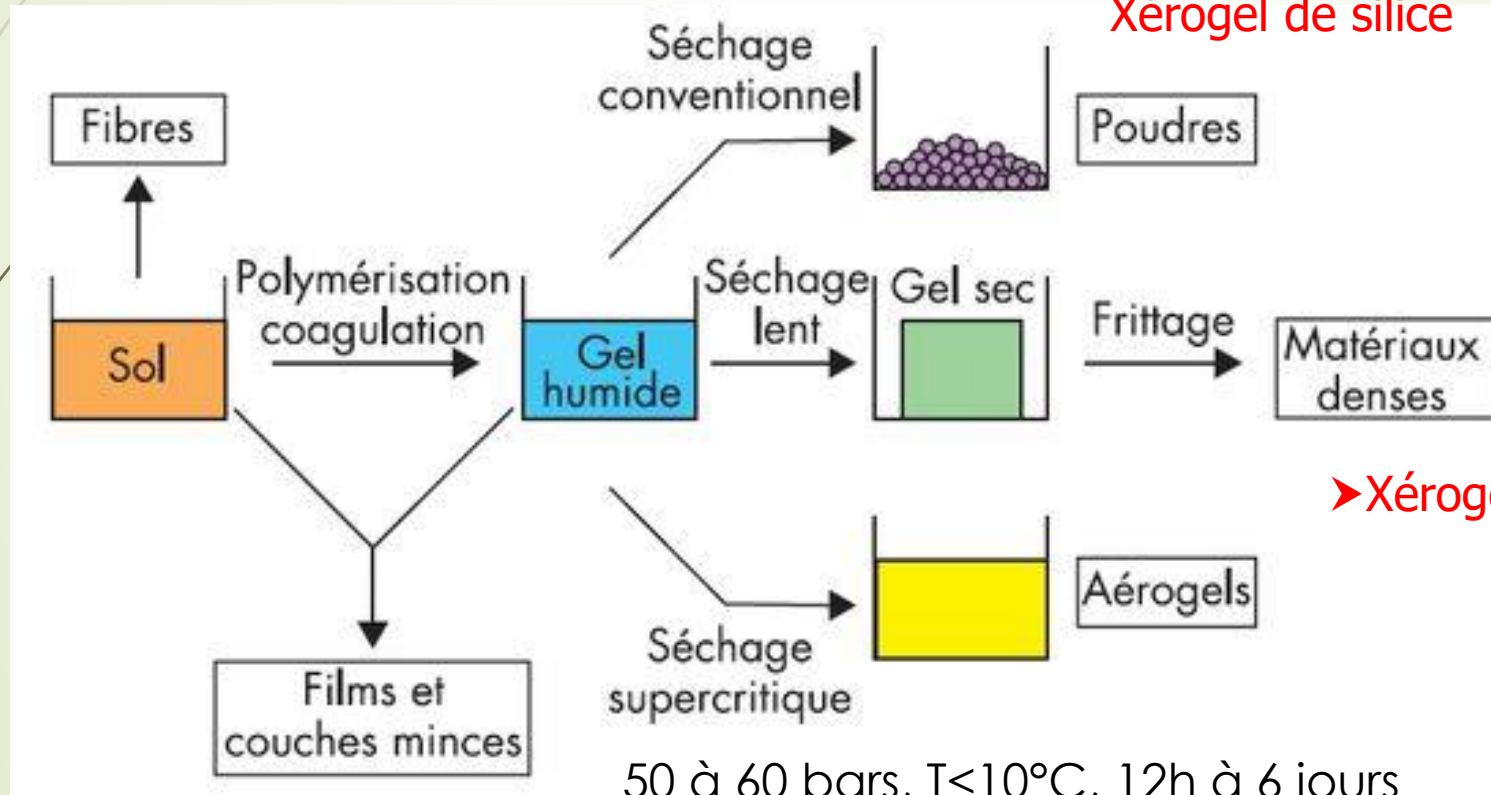
**Procédé Float: mis au point 1952, Sir Pilkington**

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

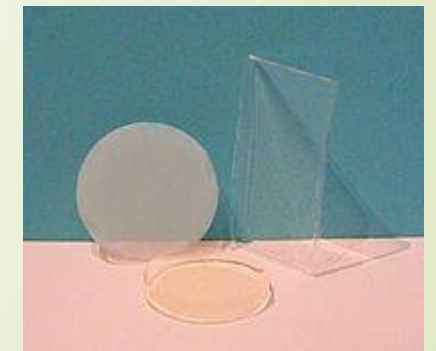


Désordre?

'liquide' ↔ 'Solide'



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



Porosité > 90%

Contrainte : haute pureté!

$\text{SiO}_2$ :  $n = 1,45$   
 $\text{GeO}_2$ :  $n = 1,60$

**Dopant: Ge**

1%mol.  $\text{GeO}_2$  dans  $\text{SiO}_2$   
accroît l'indice optique  
de +0.00015

Cœur et gaine  
Indice optique<sup>cœur</sup> > indice optique<sup>gaine</sup>  
➤ réflexion totale

Désordre?

'gaz' ↔ 'Solide'

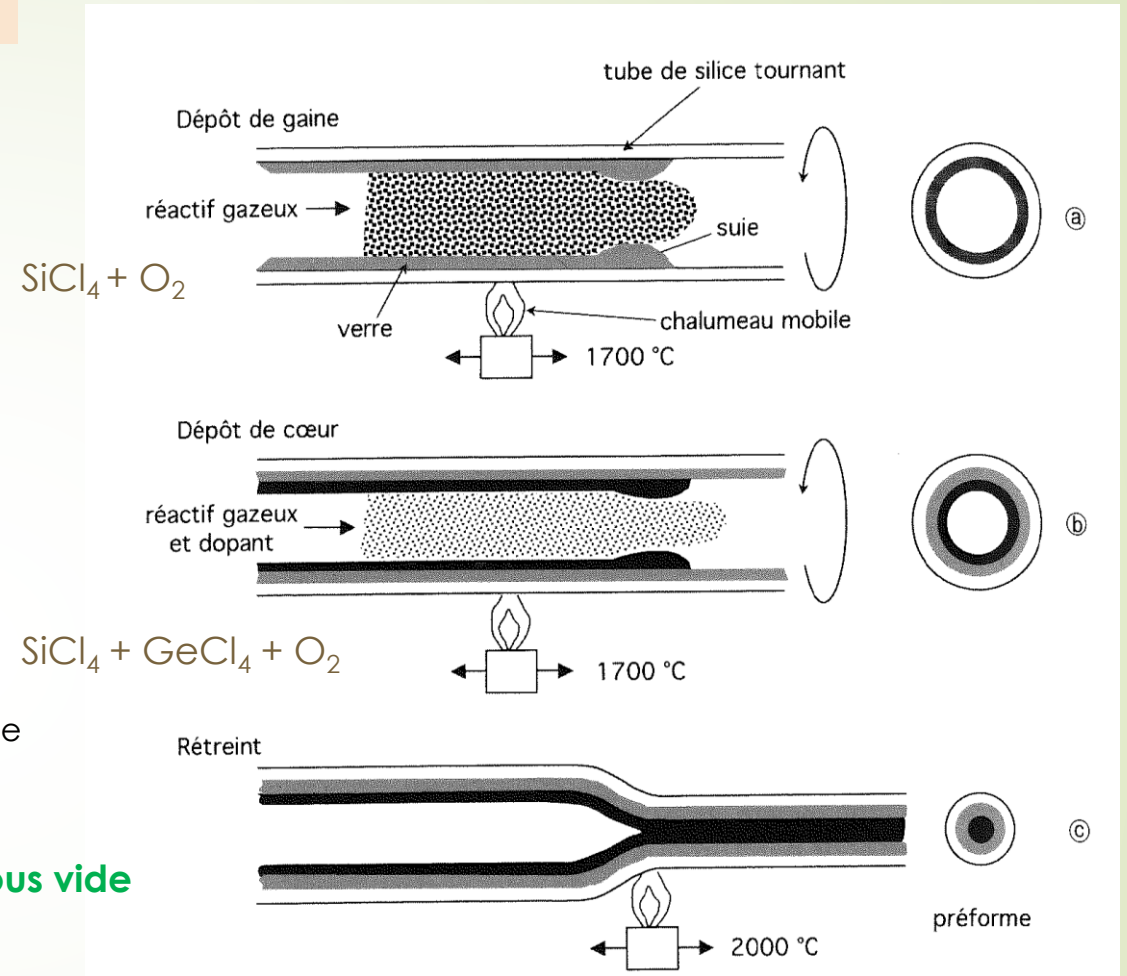


Fig. 7.39. Procédé de fabrication d'une préforme de fibre optique.

**Préforme** : objet court et large qu'on va étirer pour faire des fibres très longues d'environ 125  $\mu\text{m}$

Courbe bleue : l'équilibre

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

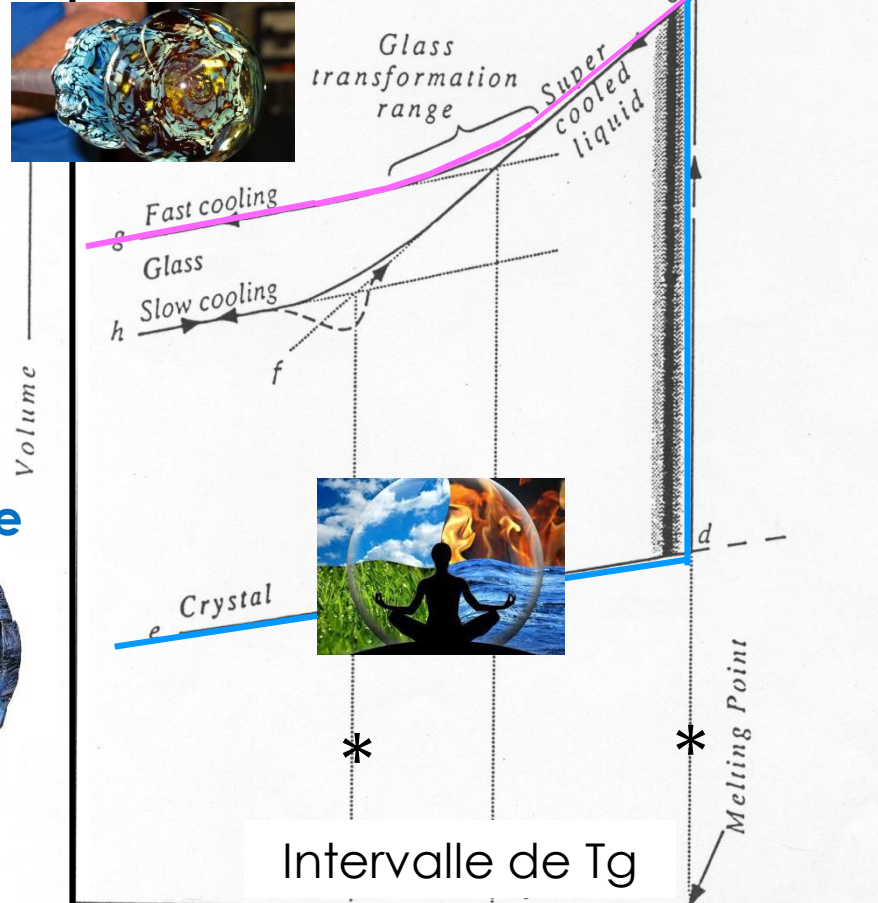
T < Tm : solide à l'équilibre

Etat cristallisé:  
ordonné

Etat stable



Axe Y : V, n, H, S



Volume-temperature diagram for a glass-forming melt.

Courbe rose : hors équilibre

entre Tg et Tm :  
Liquide surfondu

T < Tg: solide hors équilibre

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

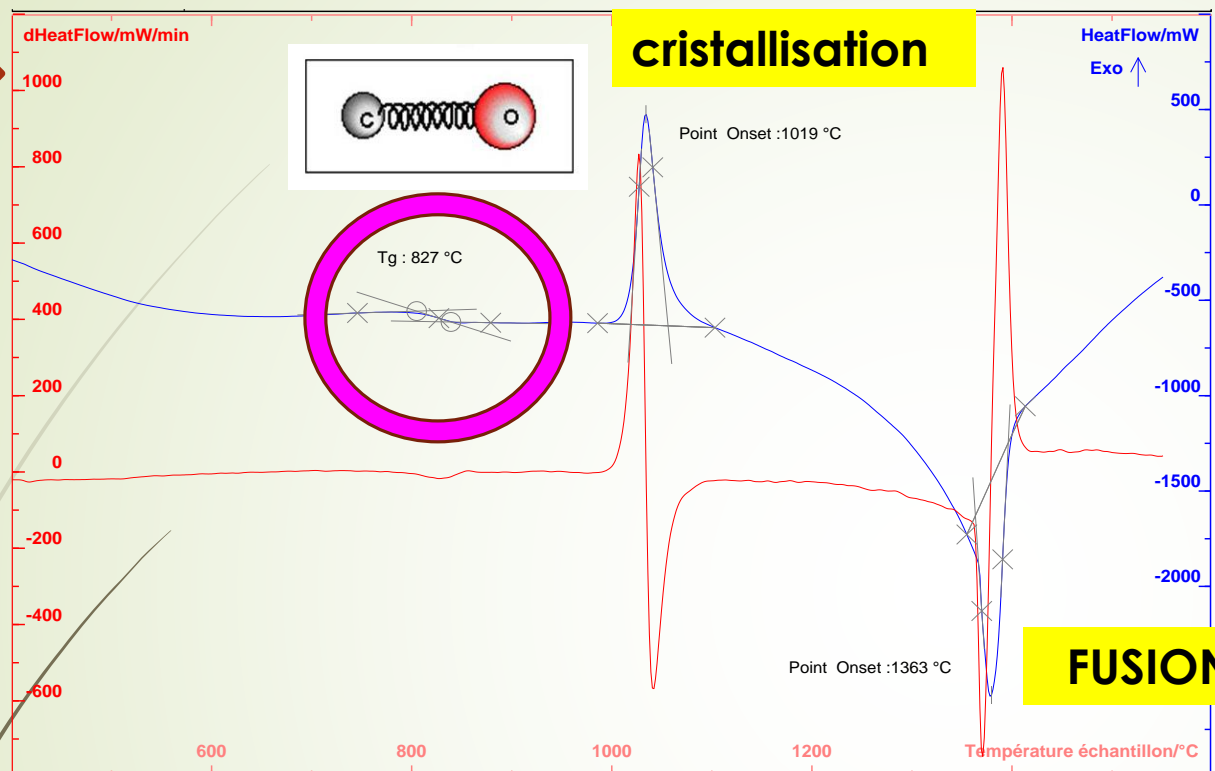
➤ Intervalle de transition vitreuse



Etat vitreux:  
désordonné ou  
amorphe

Etat métastable

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

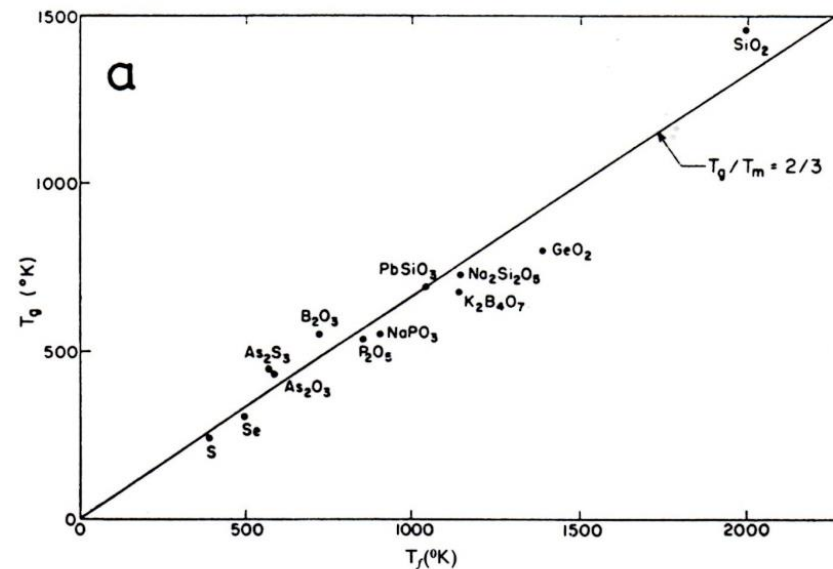


**DSC: Differential Scanning Calorimetry:**  
Heat flow : flux de chaleur =  $f(T)$

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

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

$$C_p = Q / \Delta T$$



Pour de très nombreux systèmes :  $T_g/T_m \approx 2/3$

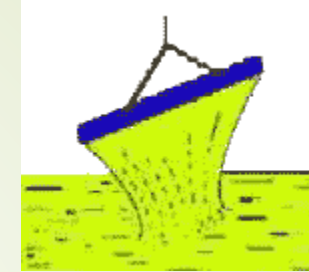
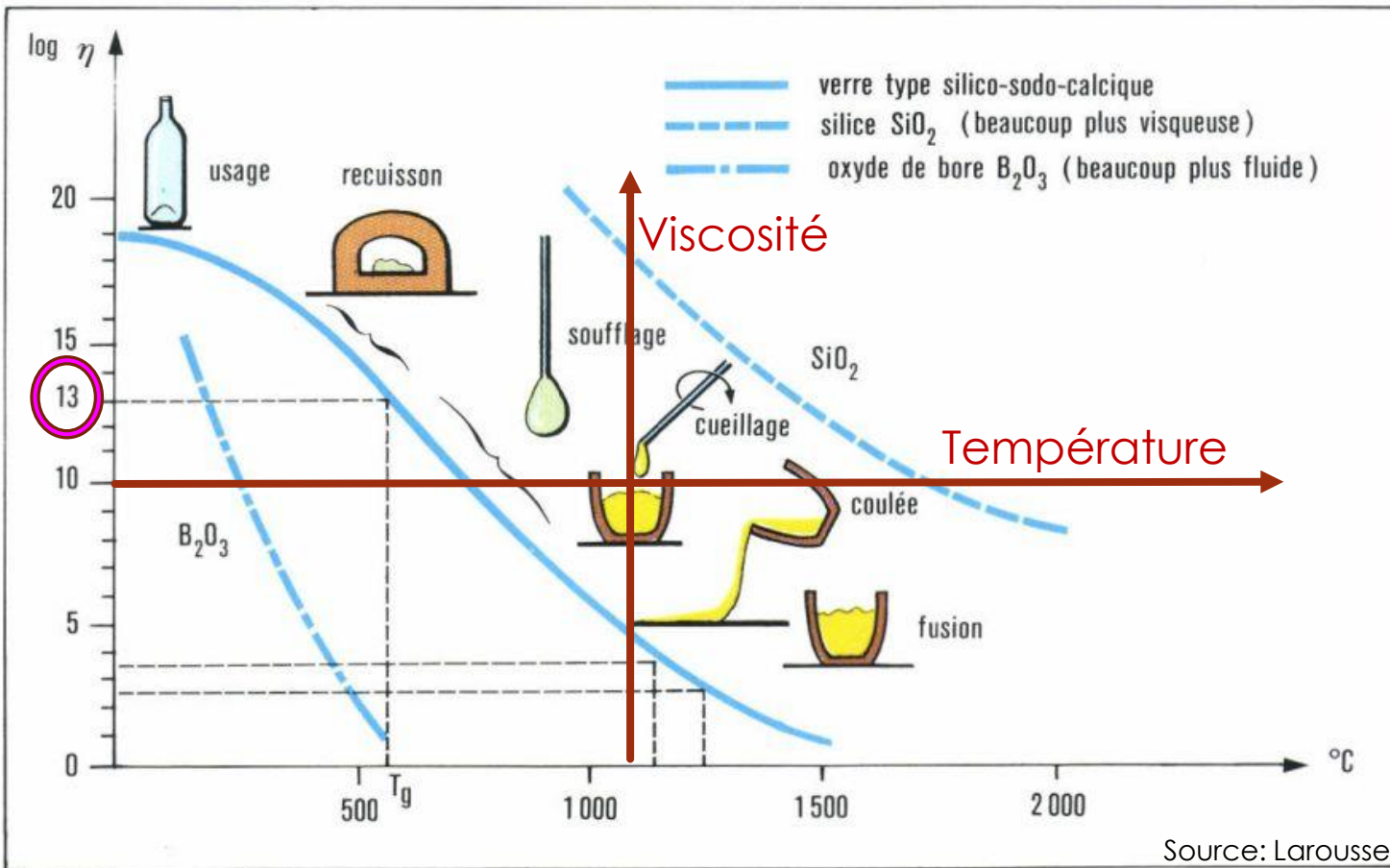
**La hauteur du saut  $\Delta c_p$  renseigne sur la nature des liaisons chimiques:**

$\Delta c_p$  Faible pour les verres à liaisons fortes (fort caractère covalent) / **liquides forts**.

$\Delta c_p$  Grand pour les liaisons peu directionnelles (ioniques, Van der Waals) / **liquides fragiles**

# Viscosité et mise en œuvre des verres

Variation de la viscosité  $\eta$  des verres en fonction de la température.



Fluide  
↑  
↓  
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: éviter la cristallisation!**

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

Verres silicatés : trempe à l'air

Verre  $\text{B}_2\text{O}_3$  : pas de contrainte de trempe

Verres métalliques,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  : **ultra trempe!**

➤ échantillons produits de faibles épaisseurs

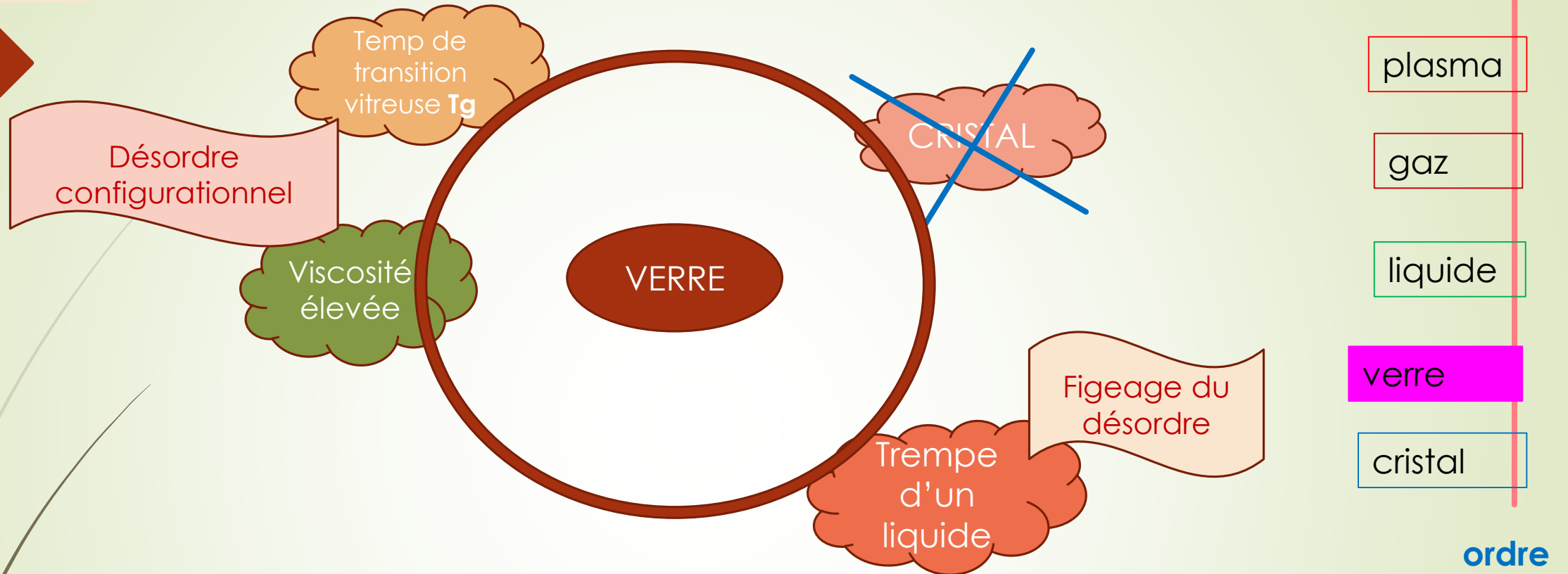
**Viscosité ( $\eta$ ):** résistance à l'écoulement – inverse de la **fluidité**

**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

## RESUME

15



### Conditions 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 qui engendre la cristallisation

*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



► **Motifs structuraux?**

.....autour du silicium....

Structure de la silice

Ordre à courte / moyenne  
et longue distance

Techniques d'analyses

Classification des espèces

Modèles



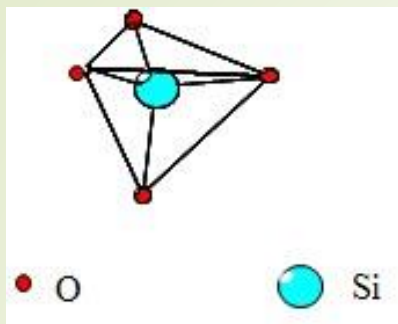
Jean-Michel Othoniel

**NŒUDS SAUVAGE**

Mars - Mai 2021, Arsenal art  
contemporain Montréal

# Les formes cristallines de la silice

18



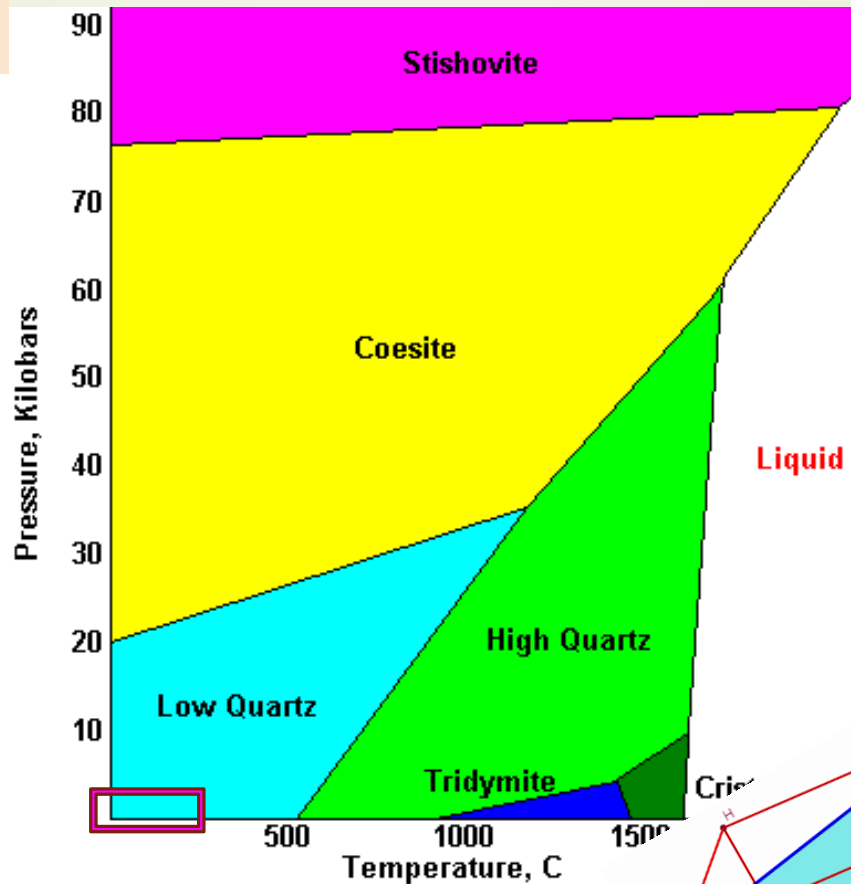
Les formes cristallines de la silice appartiennent à la famille des **tectosilicates** : Structures tridimensionnelles constituées de **tétraèdres**  $(SiO_4)^{4-}$  liés par les sommets, sauf la **stishovite**.

Si: **coordinance** 4

O: coordiance 2

**Liaisons Si-O** covalentes

➤ *Encore vrai pour la silice vitreuse*



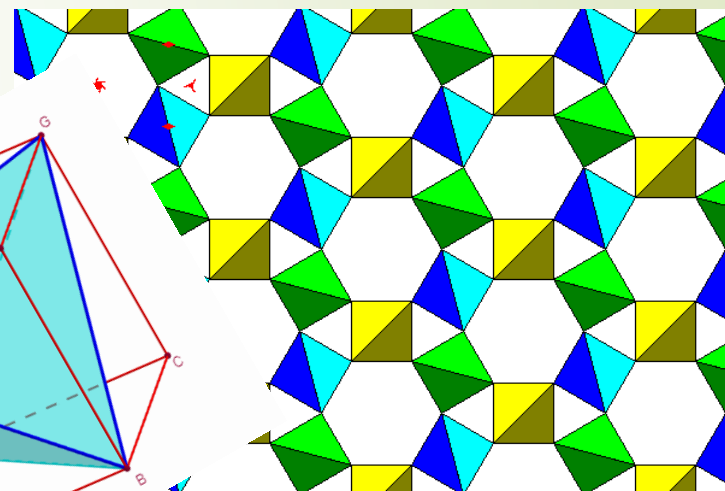
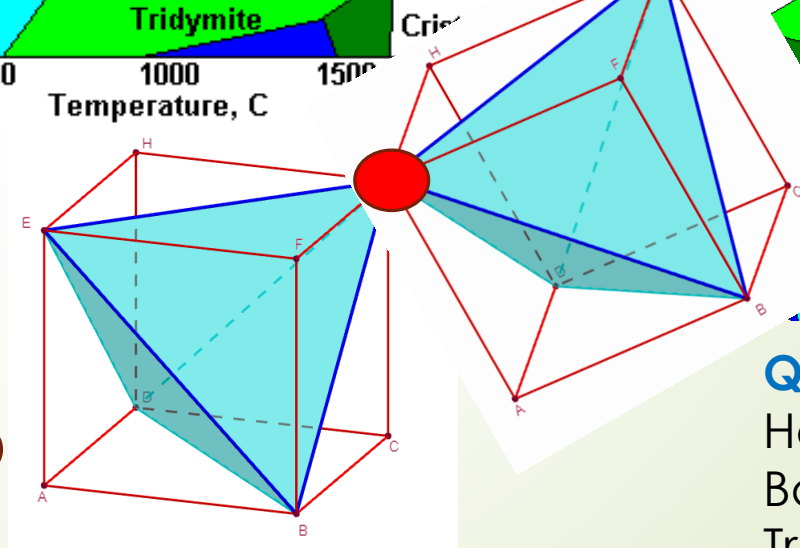
## Les formes cristallines:

Quartz  $\alpha, \beta$       Stishovite

Cristobalite      **Kéatite**

Tridymite  
(Mélanophlogite)

Coésite      **Silice W**



## Quartz:

Haute T ( $\beta$ )

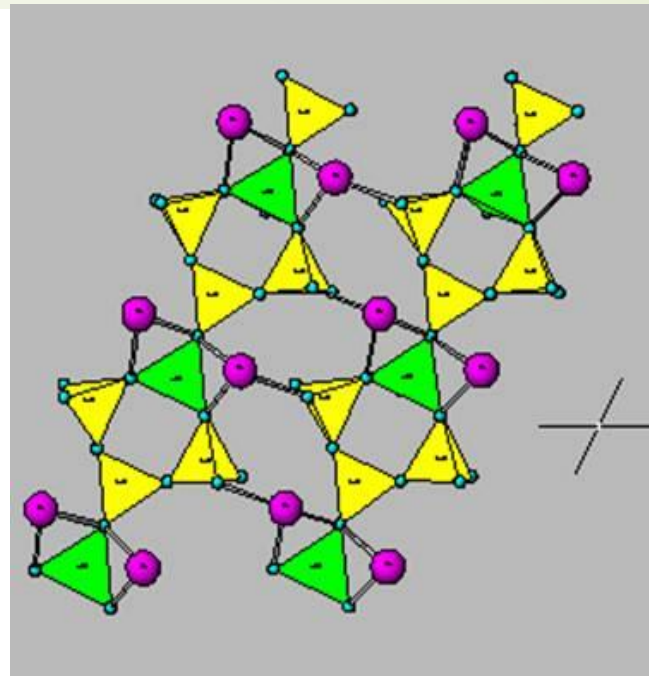
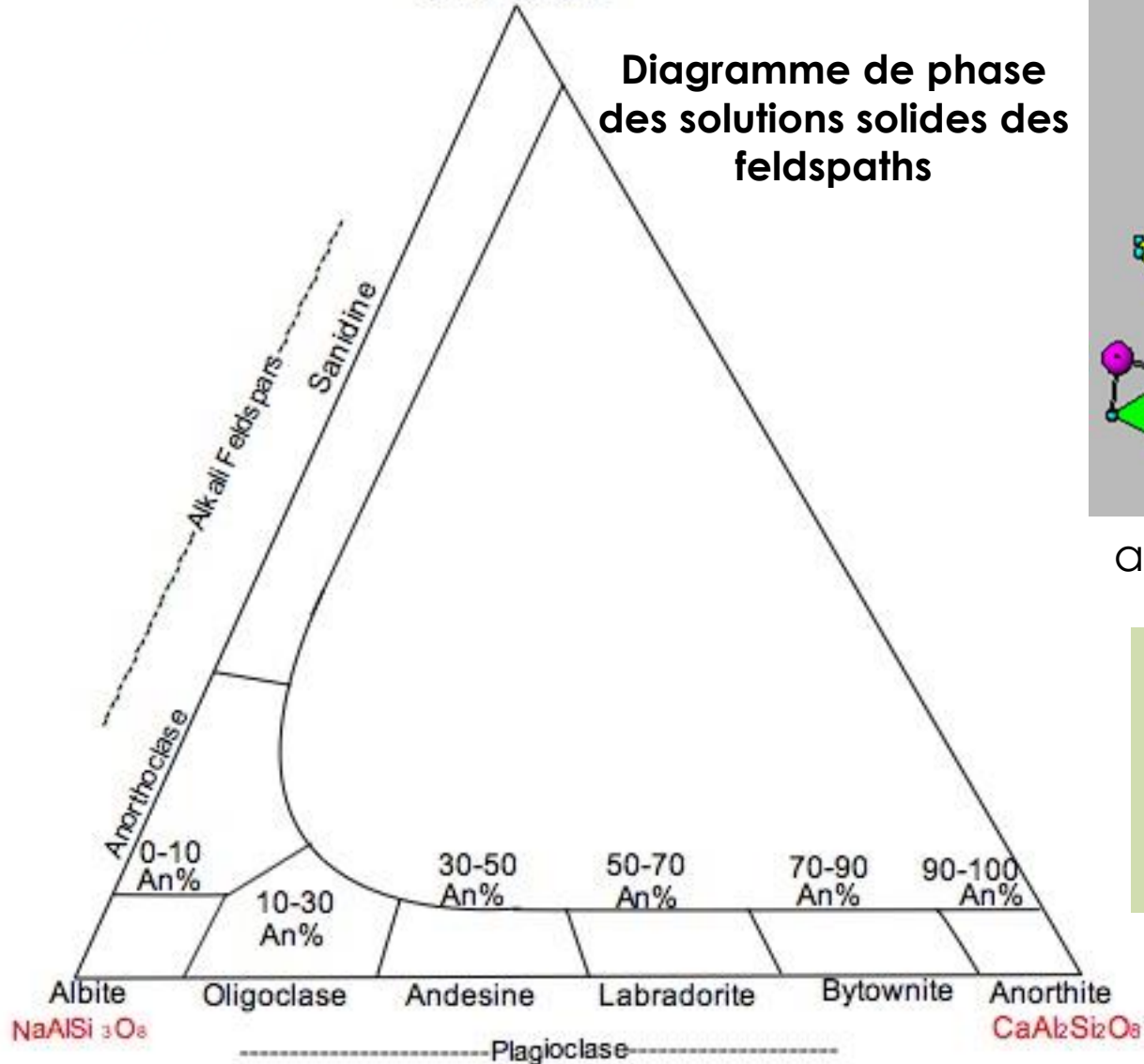
Basse T ( $\alpha$ )

Transf. displacive  $\alpha / \beta$  à

**573°C**

$KAlSi_3O_8$   
Orthoclase  
and Microcline

Diagramme de phase  
des solutions solides des  
feldspaths

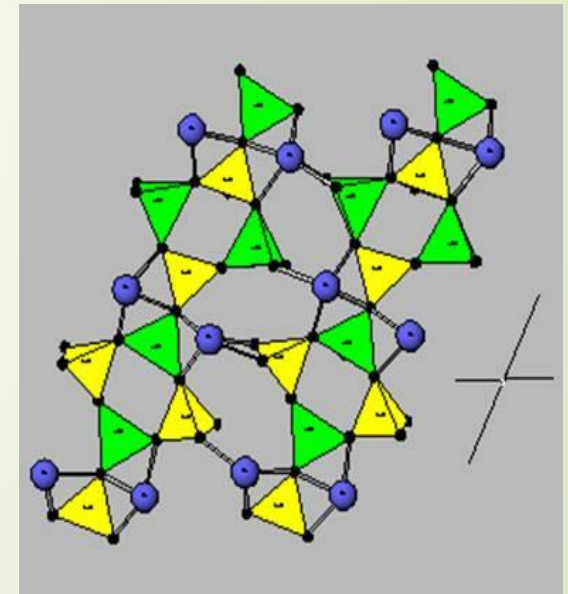


albite      ● Sodium Na



Feldspath plagioclase

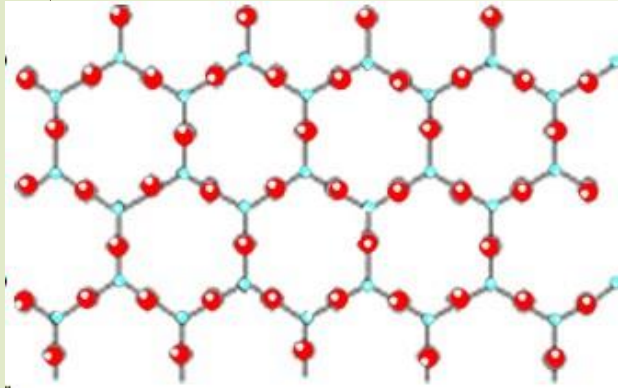
**Feldspath:** minéral de la  
famille des **tectosilicates**  
 **$M,nTO_2$   $n = 4$**   
M: Na, K, Ca  
T: Si, Al



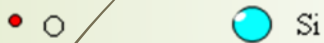
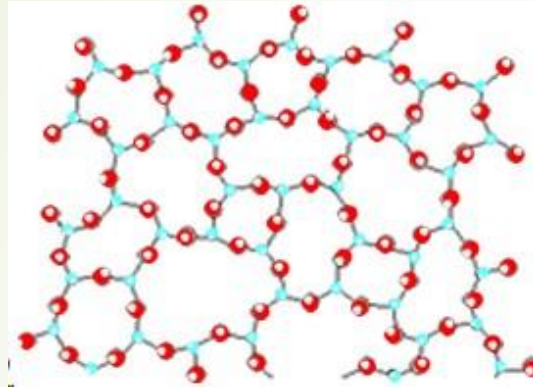
anorthite

● Calcium Ca

## silice ordonnée



## silice amorphe



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

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

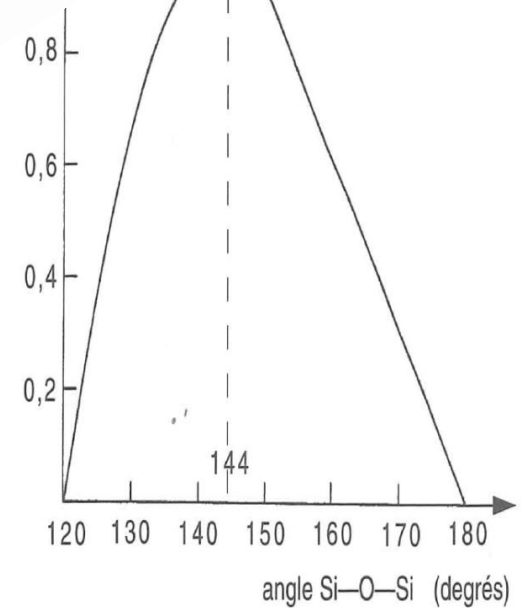
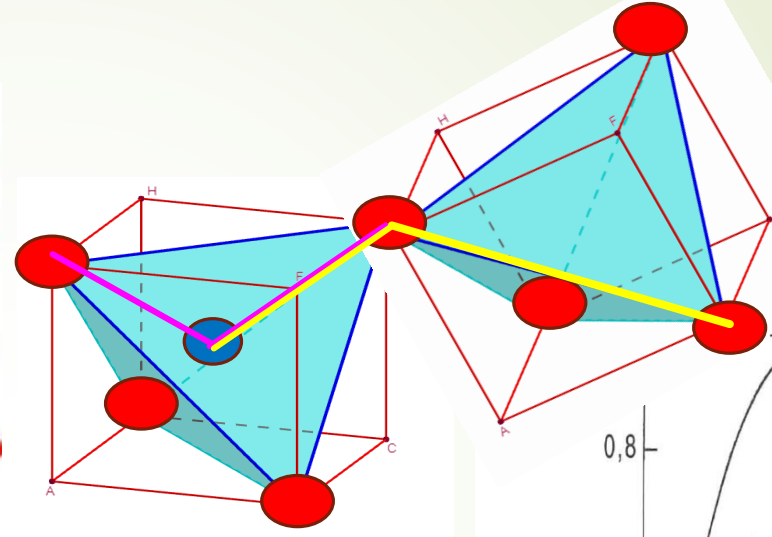
$$R_{(Si-O)} = 1,62 \text{ \AA},$$

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

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

$$\theta = Si-O-Si \approx 144^\circ$$

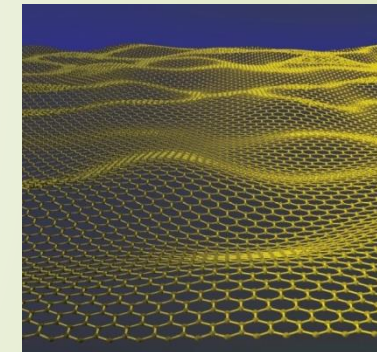
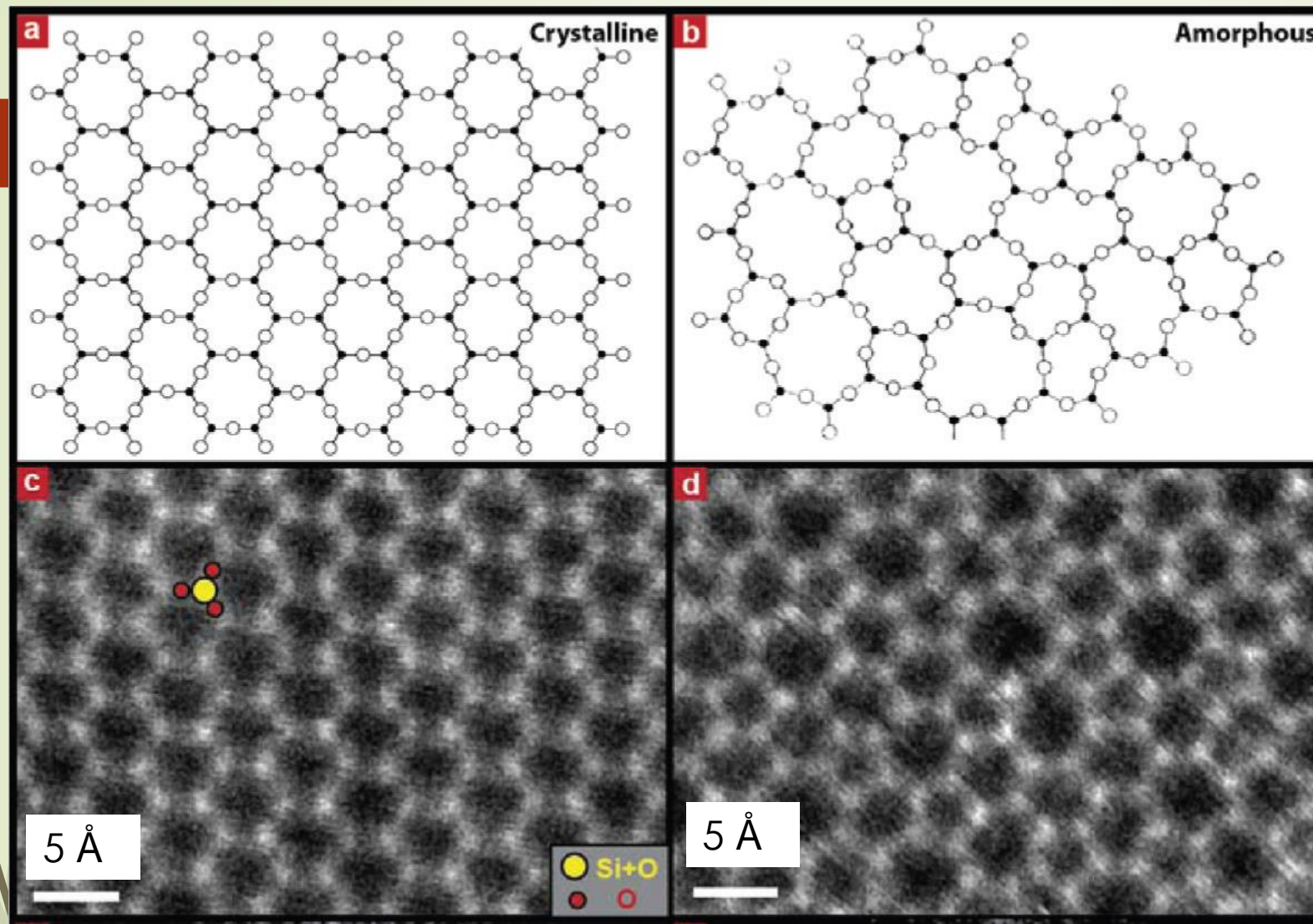
Schéma d'un réseau cristallin et vitreux de silice à 2 dimensions : **modèle de ZACHARIASEN-WARREN: Continuous Random Network** : réseau aléatoire continu



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

## Structure de la silice vitreuse

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

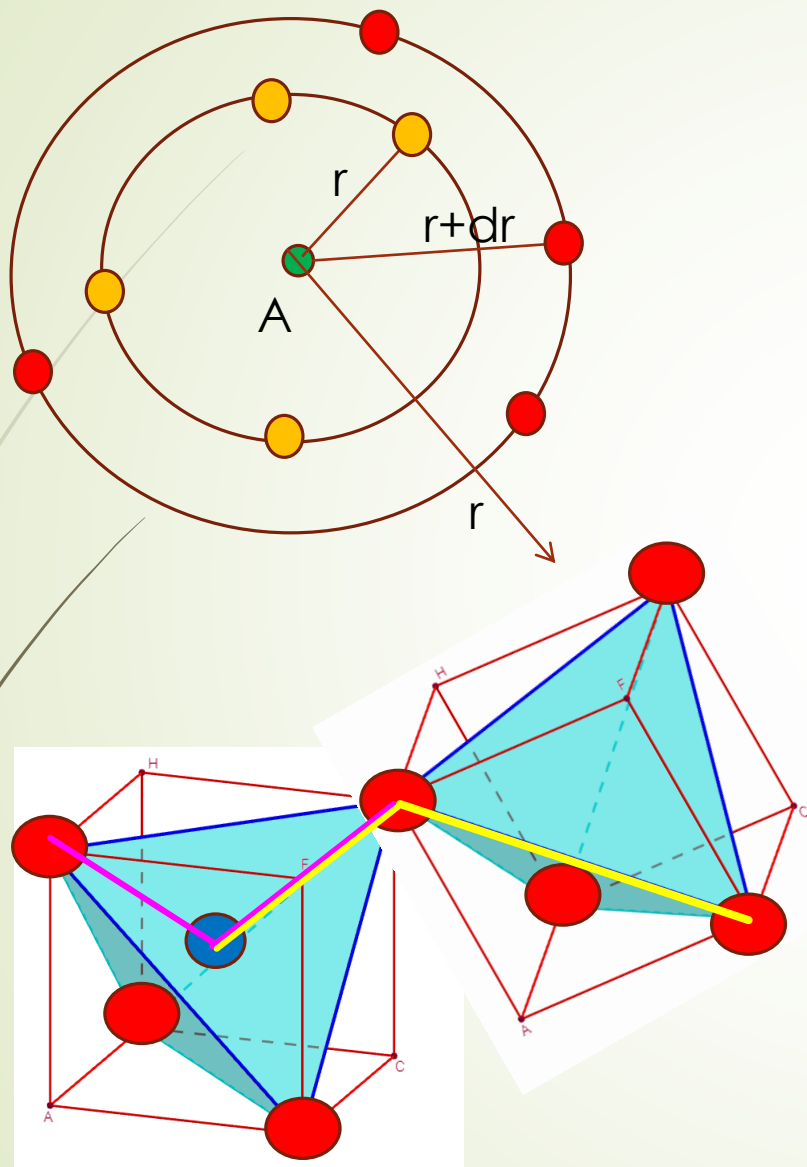


Graphène: cristal de graphite bidimensionnel

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)



Silice vitreuse

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

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

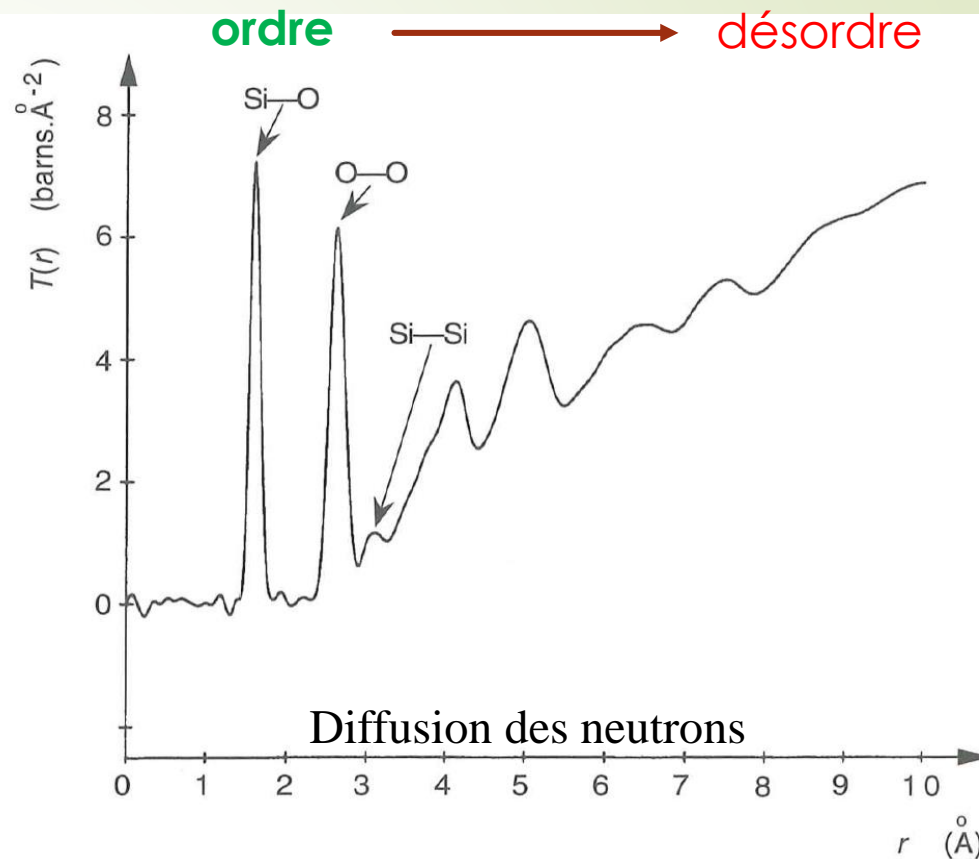


Fig. 1.22. Fonction de corrélation pour la silice vitreuse ; d'après [30].

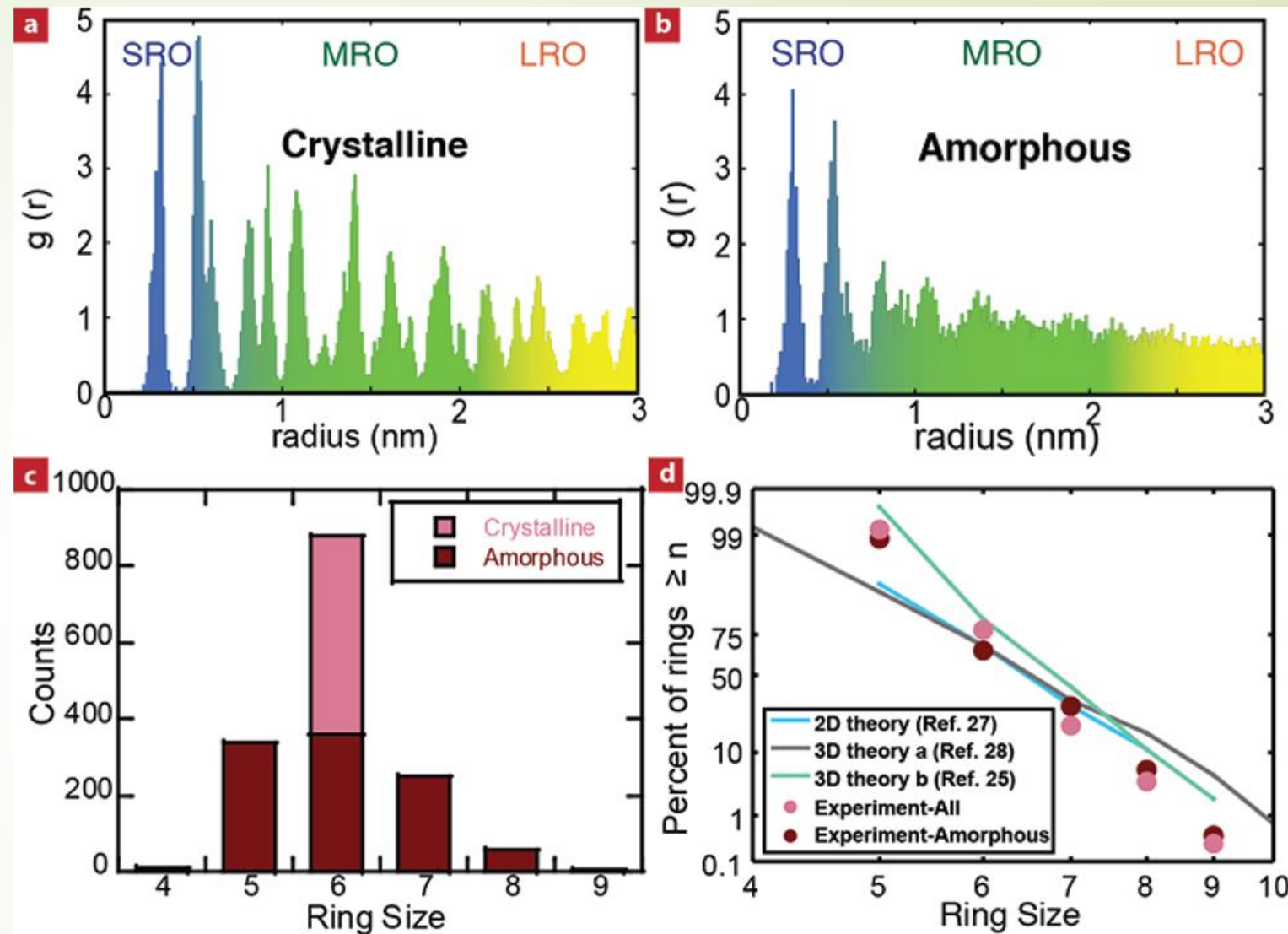
J. Zarzycki, Chem. Glasses 1971

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

## Silice 2D

### Démarche

Mesures  
 Modèles  
 ↻ confrontation



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

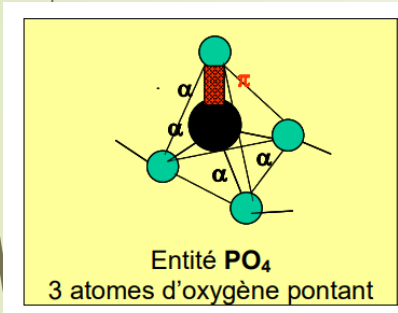
$g(r)$  fonction de densité de paires  
 Statistique de taille des anneaux (en nombre de tétraèdres)

# CLASSIFICATION DES CATIONS : Formateurs/modificateurs/intermédiaires

25

$P-O_{\pi} : 1,45 \text{ \AA}$

$P-O_{BO} : 1,56 \text{ \AA} \text{ à } 1,60 \text{ \AA}$



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

**F**: atomes **FORMATEURS**

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

Unités structurales: **F** $O_n$

tétraèdre, triangle, octaèdre,...

Interstices : cations **M<sup>n+</sup>** et des oxygènes non pontants **NBO** (*Non Bridging oxygen*)

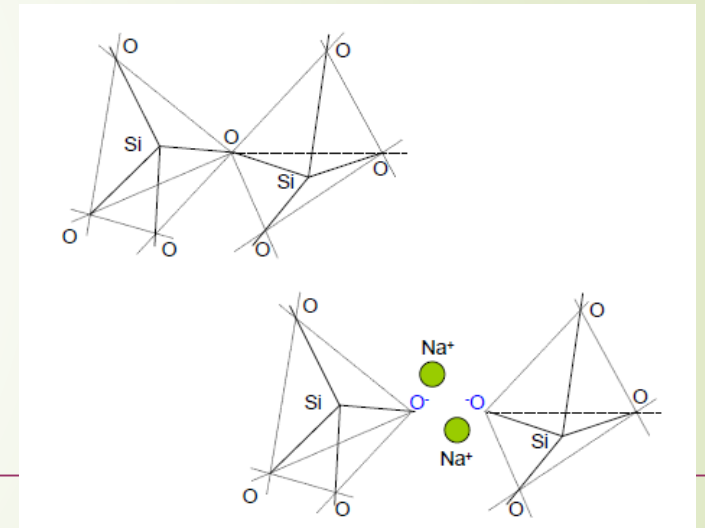
**M**: atomes **MODIFICATEURS**

**Modificateurs:**

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

**Formateurs:**

- Silicium **Si**  $\rightarrow (SiO_4)^{4-}$
- germanium **Ge**  $\rightarrow (GeO_4)^{4-}$
- Phosphore **P**  $\rightarrow (PO_4)^{3-}$
- Bore **B**  $\rightarrow (BO_3)^{3-}$
- Arsenic **As**  $\rightarrow (AsO_3)^{3-}$
- Antimoine **Sb**  $\rightarrow (SbO_4)^{3-}$



**Intermédiaires:**

aluminium **Al**, plomb **Pb**, zinc **Zn**,  
cadmium **Cd**, titane **Ti**, fer **Fe**, nickel **Ni**,  
Béryllium **Be**, magnésium **Mg**, yttrium **Y**...

Unité  $BO_3$

Anneau boroxol  $B_3O_{9/2}$

fondants

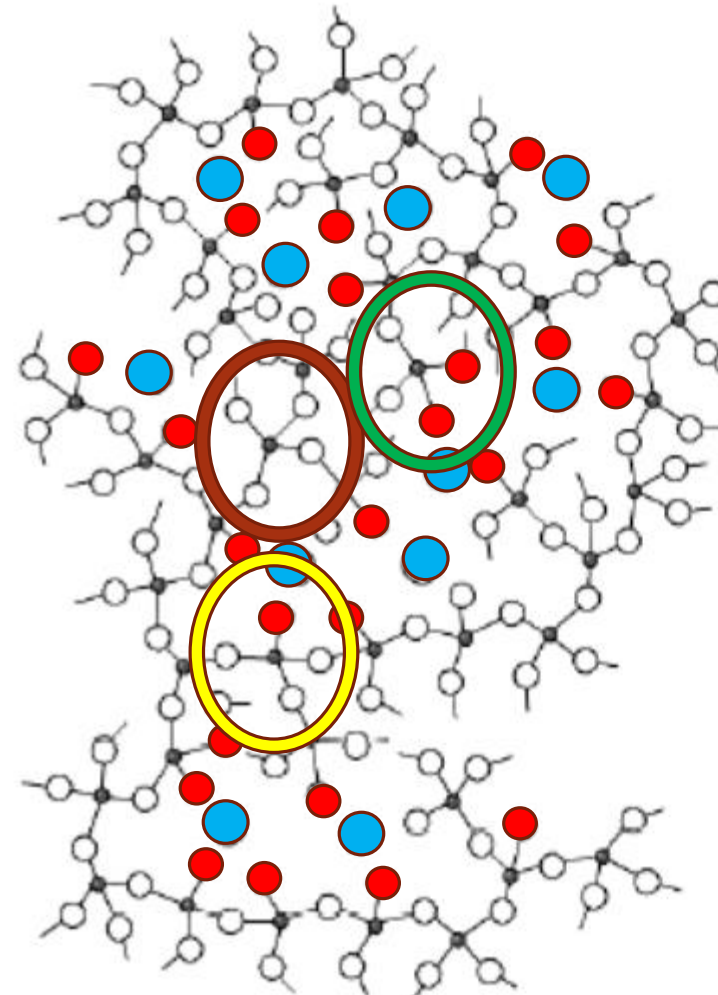


# Le tableau périodique des éléments

1 IA																	18 VIII A
1 M																	18 VIII A
2 M	2 II A															18 VIII A	
3 M	2 II A	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B											18 VIII A
4 M	M	M	I Vanadium	23 50,94 V	24 52,00 Cr	M											18 VIII A
5 37 85,47 Rb	M	M	I Hafnium	72 178,49 Hf	I Tantale	73 180,95 Ta	42 95,94 Mo	43 95,94 Tc									18 VIII A
6 55 132,91 Cs	M	M	I Hafnium	72 178,49 Hf	I Tantale	73 180,95 Ta	74 183,85 W	75 186,21 Re								18 VIII A	
7 87 223 Fr	88 226 Ra	89 227 Ac	104 261 Rf	105 262 Db	106 263 Sg	107 261 Bh						18 VIII A					
		58 140,12 Ce	M	M	61 140,91 Pr							18 VIII A					
		90 232,04 Th	91 231,04 Pa	92 238,03 U	93 238,03 Np							18 VIII A					

Li Métaux B Métalloïdes H Non-métaux Ga: Ga

Numéro atomique — 1 — 1.01 — Masse atomique  
 Nom de l'élément — Hy —



## Tétraédres:

- Q<sup>4</sup> : 4 oxygènes pontants
- Q<sup>3</sup> : 3 oxygènes pontants
- Q<sup>2</sup> : 2 oxygènes pontants

- silicium, Si
- oxygène, O
- Oxygène non pontant, NBO
- cation modificateur comme le sodium (Na), le potassium (K), ou encore le calcium (Ca)

Les modificateurs vont **dépolymériser** le réseau

Dans la classe **des modificateurs**, les rayons ioniques sont plus importants, ce qui donne lieu à des polyèdres de coordination supérieure (octaèdre, cube...).

	triangle		tétraèdre		octaèdre		cube	
coordinance	3		4		6		8	
$R_{\text{cation}}$ Min      Max	0.21	0.315	0.315	0.58	0.58	1.03	1.03	1.93
Rayons des cations (Å)	<b>B<sup>3+</sup></b>	0.25	<b>P<sup>5+</sup></b> <b>Si<sup>4+</sup></b> <b>Be<sup>2+</sup></b> <b>As<sup>5+</sup></b> V <sup>5+</sup> <b>Al<sup>3+</sup></b> <b>Ge<sup>4+</sup></b>	0.31 0.40 0.41 0.47 0.49 0.53 0.53	P <sup>3+</sup> <b>As<sup>3+</sup></b> <b>Sb<sup>5+</sup></b> <b>Ti<sup>4+</sup></b> Nb <sup>5+</sup> V <sup>3+</sup> <b>Mg<sup>2+</sup></b> <b>Zr<sup>4+</sup></b> <b>Zn<sup>2+</sup></b> Li <sup>+</sup> <b>Sb<sup>3+</sup></b>	0.58 0.72 0.74 0.74 0.78 0.78 0.86 0.86 0.88 0.90 0.90	<b>Cd<sup>2+</sup></b> Ca <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> Sr <sup>2+</sup> <b>Pb<sup>2+</sup></b> Ba <sup>2+</sup> K <sup>+</sup> Rb <sup>+</sup> Cs <sup>+</sup>	1.03 1.14 1.16 1.32 1.33 1.49 1.52 1.66 1.81

**Formateurs**

Modificateurs

**Intermédiaires**

- **Zr<sup>4+</sup>, Be<sup>2+</sup>**: formateurs chez les **fluorures**, intermédiaires chez les oxydes
- Les gros intermédiaires des oxydes peuvent être **formateurs des chalcogénures** (Ge<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>)

Anions:  
Soufre, sélénium,  
tellure

28

Raie Q<sup>4</sup>: 1.5 ppm de largeur à mi-hauteur

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

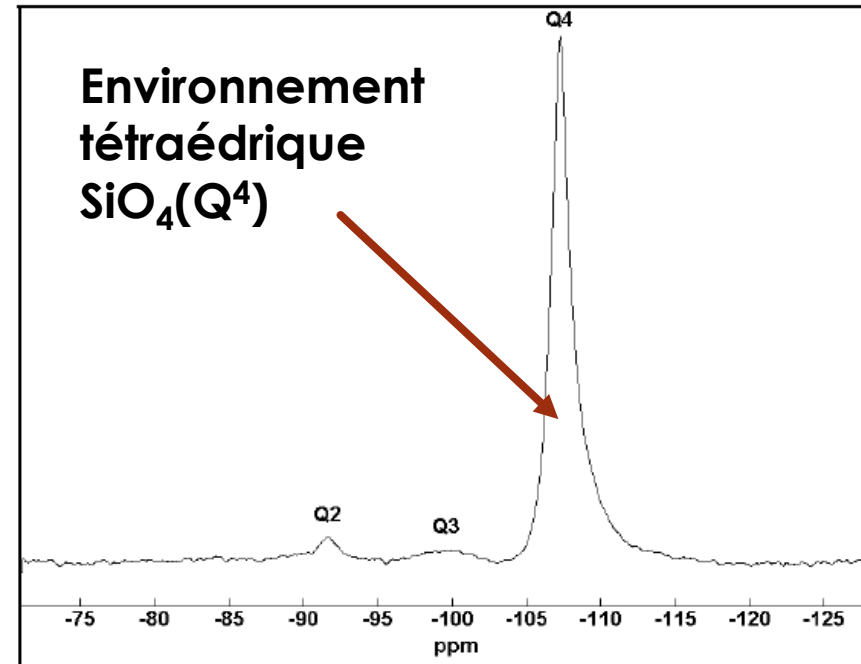
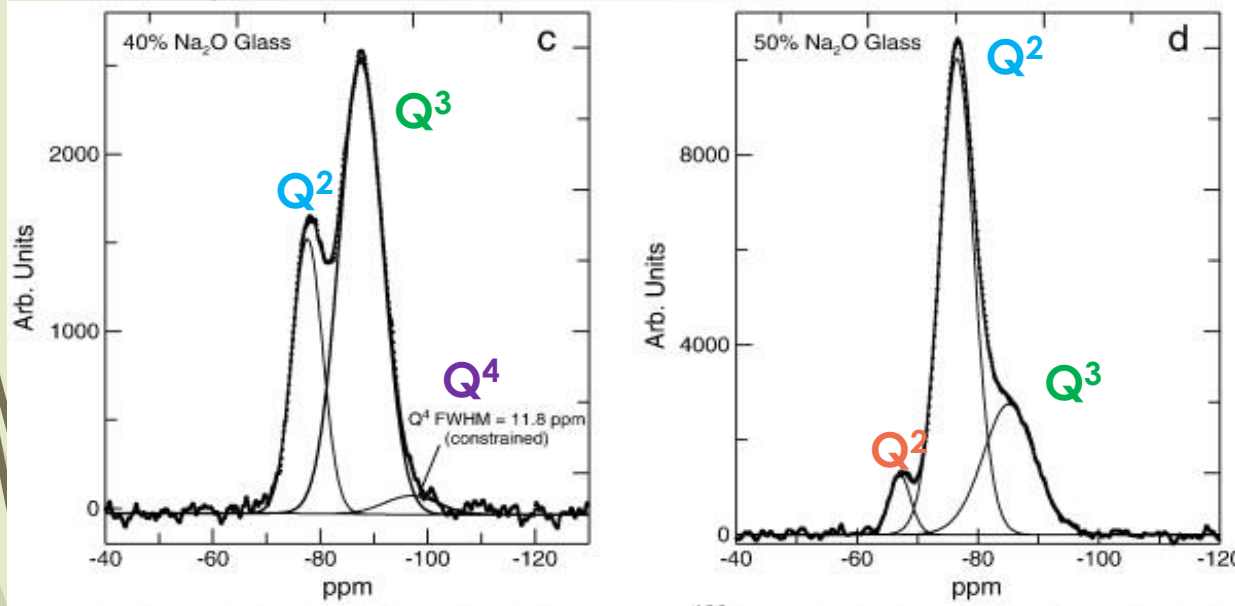
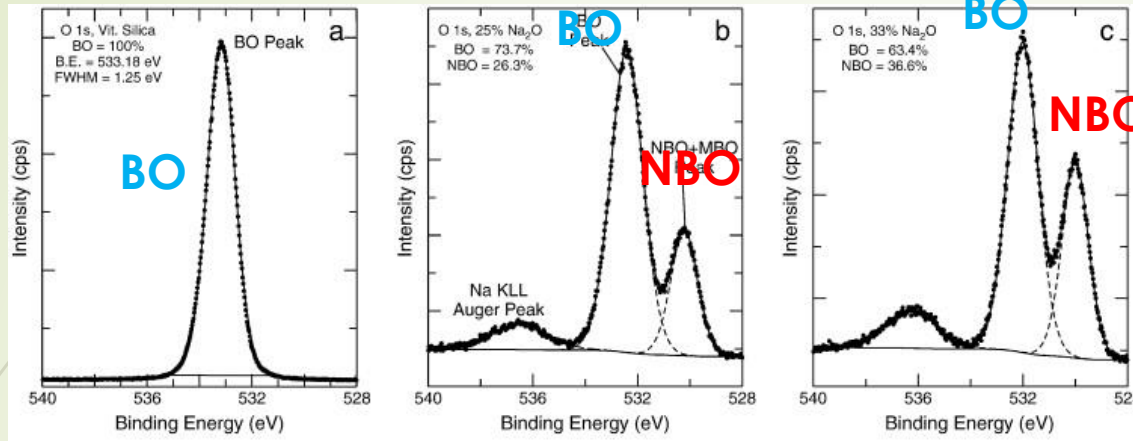
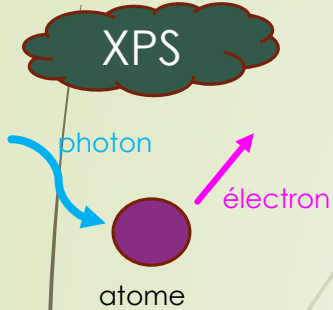


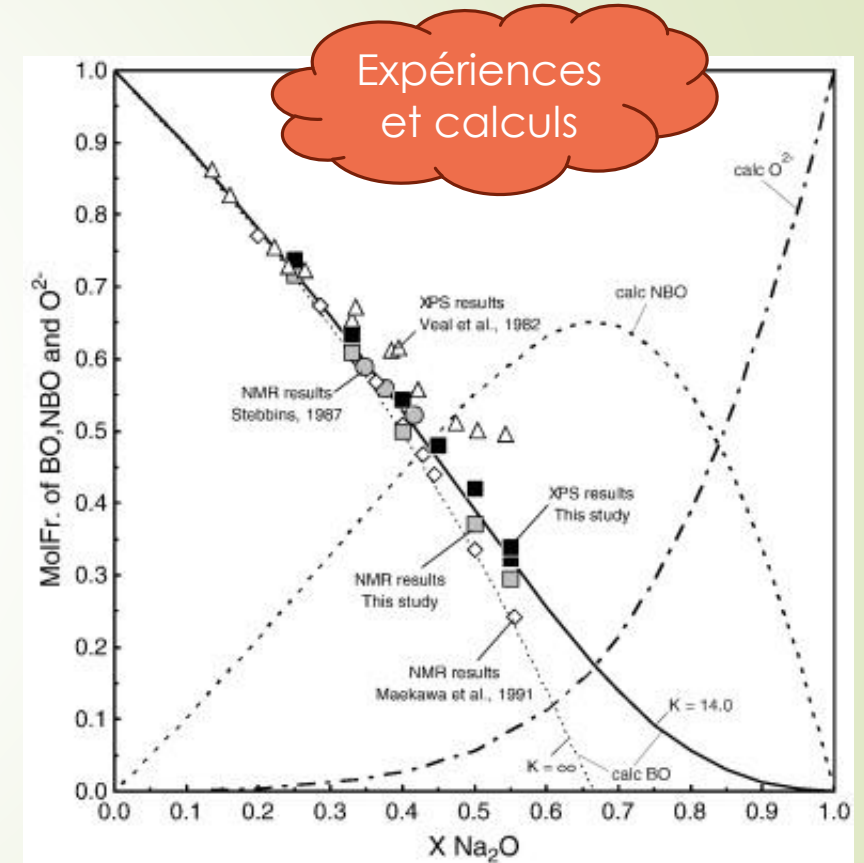
Figure 20: Spectre de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS du silex





RMN  
Si

- **Dépolymérisation** du réseau silicaté par l'introduction d'un modificateur de réseau **Na<sub>2</sub>O** ➤ **preuve RMN**
- **Oxygène non pontants** : **preuve XPS**



Expériences  
et calculs

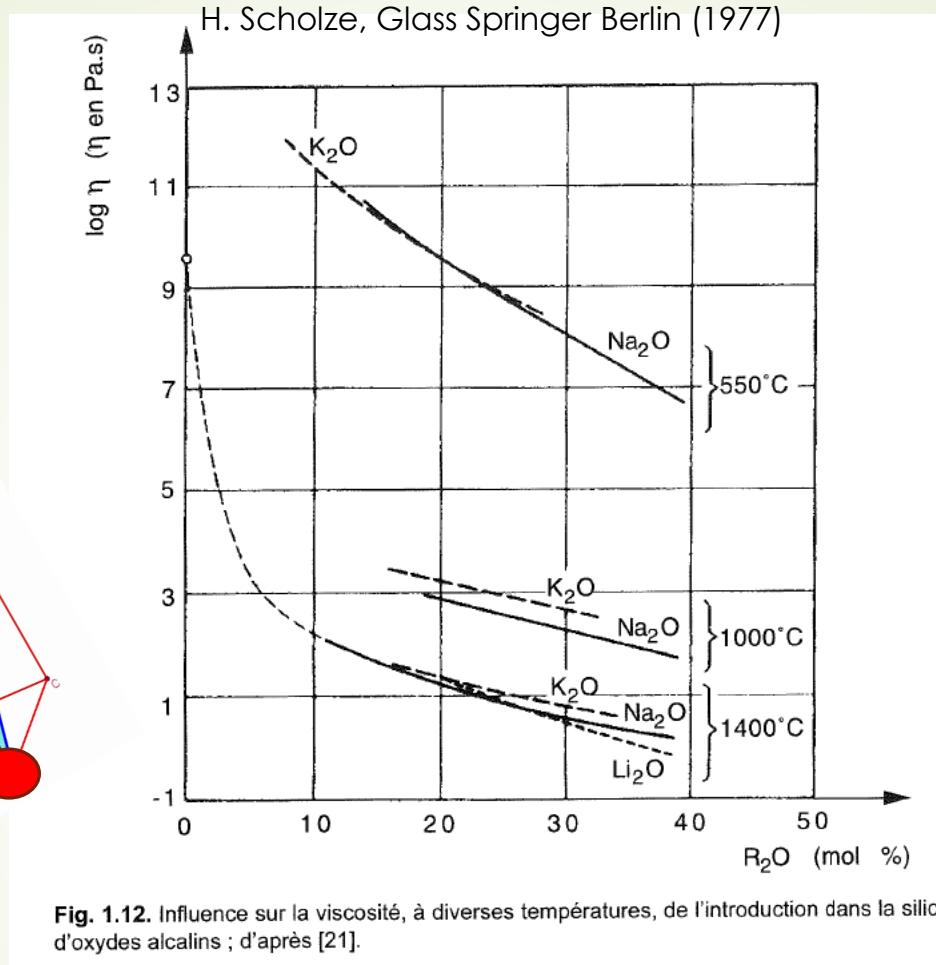
H.W.Nesbitt, G.M.Bancroft, et al, JNCS 357 (2011)

H. Eckert. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Progress in NMR Spectroscopy*, 24 :129–293, 1992.

30

### Modificateurs:

- baisse de la viscosité,
- baisse de la  $T_{\text{fusion}}$
- baisse des performances physico-chimiques



L'abaissement de viscosité et de température de fusion est moins important avec le calcium, qu'avec les alcalins:  
**« pseudo-pont »**

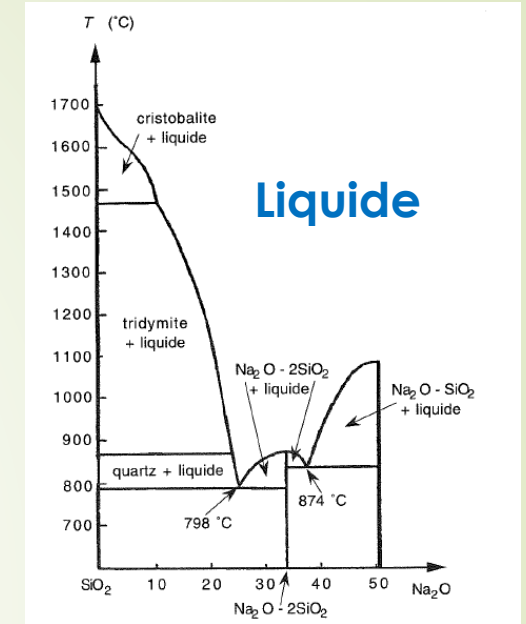
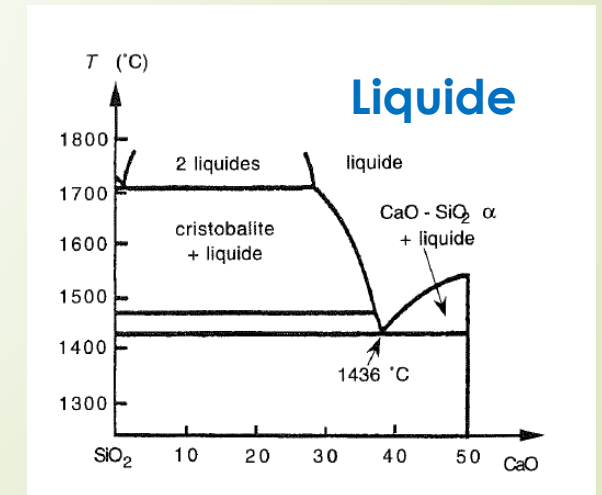


Diagramme de phase du système  $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$



31

silice



La structure du verre : un **réseau aléatoire continu** à base de tétraèdres.  
Distribution des angles.

Réseau d'aluminosilicate d'alcalin

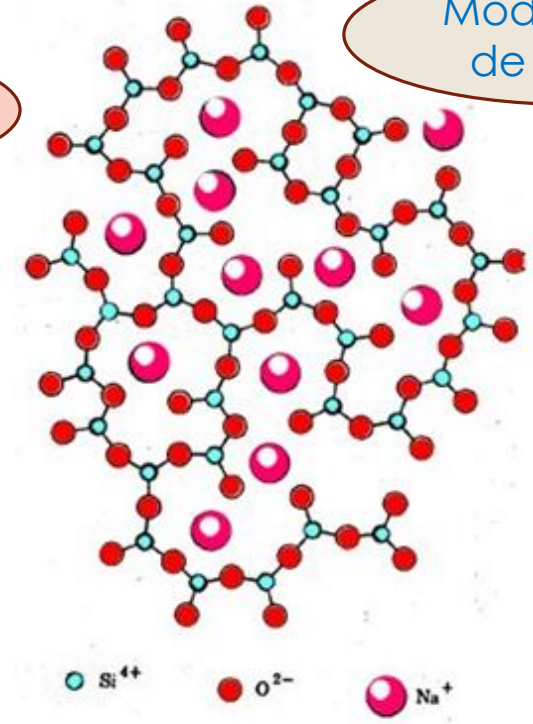


Compensateur de charge

*Schéma structural d'un verre dans lequel un ion intermédiaire  $Al^{3+}$  est en position de formateur de réseau en raison de la présence d'un ion alcalin  $M^+$*

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

Modificateur de réseau



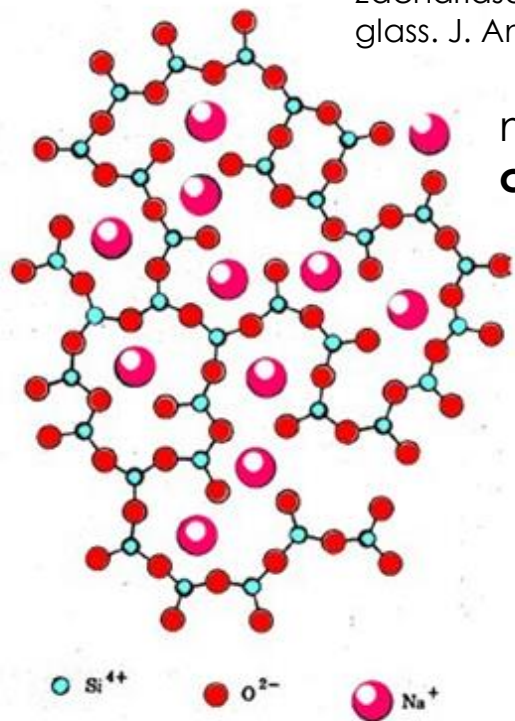
Représentation d'un verre  $SiO_2$  dépolymérisé par ajout de  $Na_2O$  selon le **modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen – Warren** : la distribution des cations modificateurs est supposée homogène

# 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



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

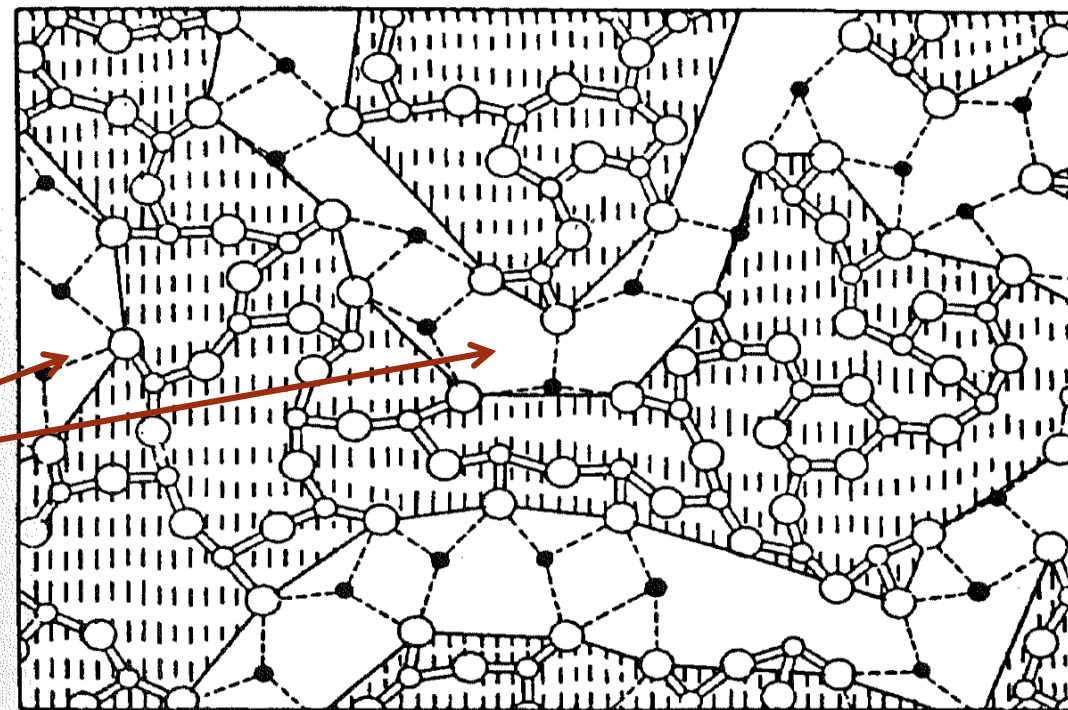


Fig. 1.24. Modèle de « réseau aléatoire modifié » pour un verre de silicate. Les zones grisées sont formées de tétraèdres SiO<sub>4</sub>. Les cations modificateurs établissent la jonction entre ces domaines. D'après [38].

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

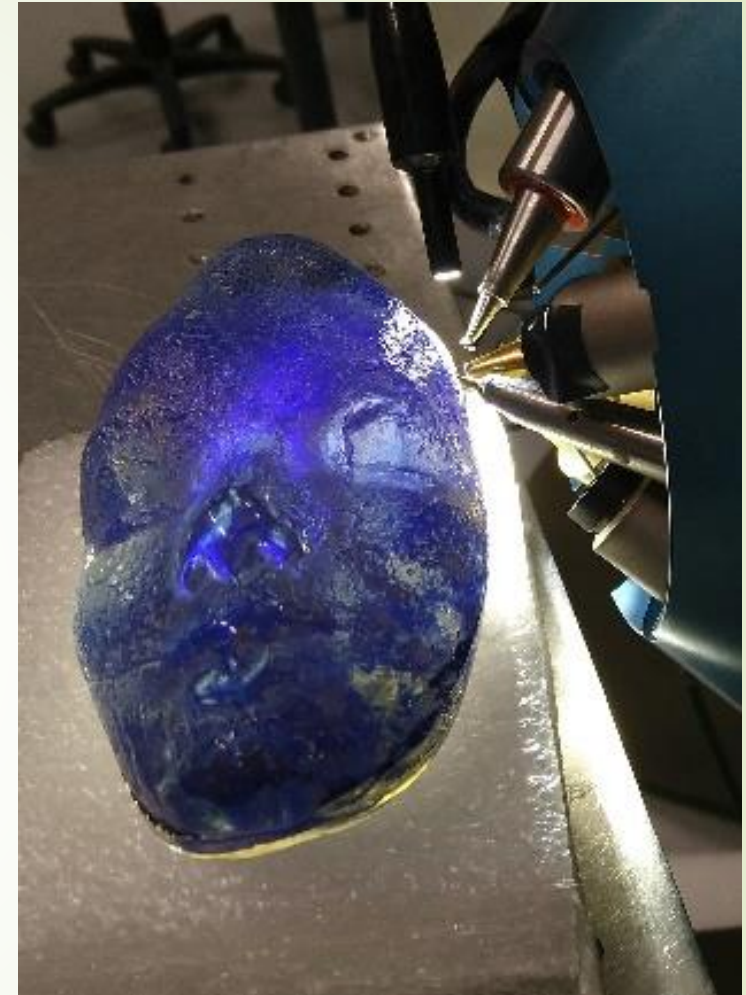
► **Modèle** remis en question par **les mesures** de conductivité, de corrosion, de dynamique moléculaire, diffusion RX et neutrons, EXAFS....

## PARTIE 3 : Exemples choisis

Familles des verres au bore

Famille des aluminosilicates,  
boroaluminosilicates

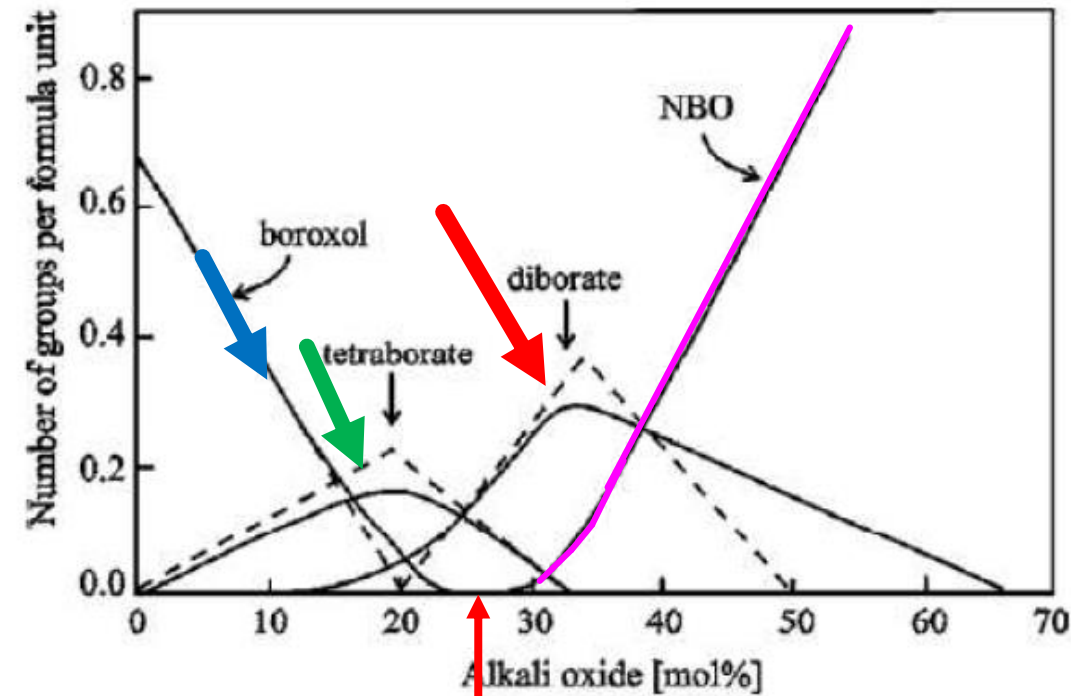
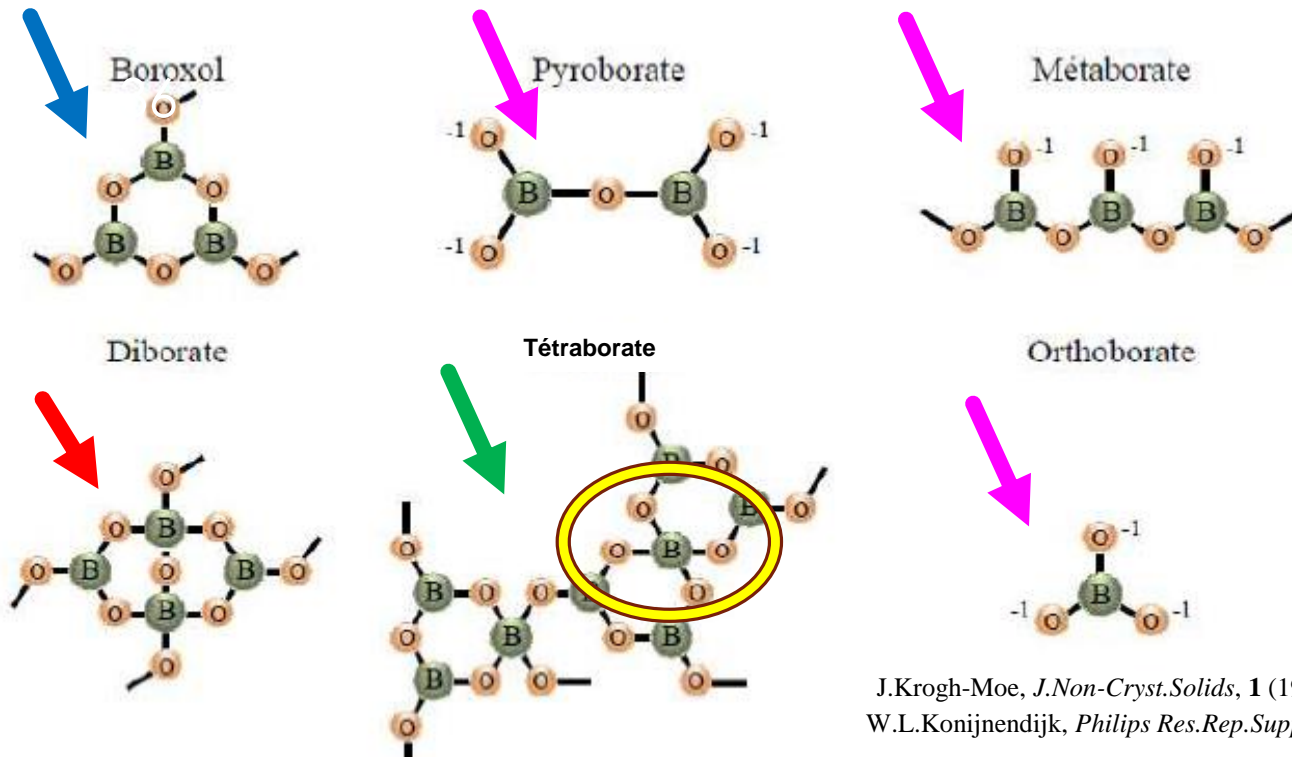
Désordre et  
inhomogénéités.....



Masque ***petit faune*** – Henri Navarre  
(AGLAE)



# FAMILLE DES VERRES $B_2O_3 - M_2O$



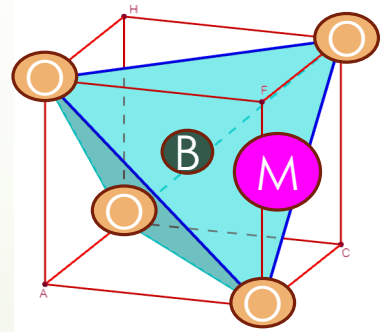
J.Krogh-Moe, *J.Non-Cryst.Solids*, 1 (1969) 269  
 W.L.Konijnendijk, *Philips Res.Rep.Suppl.* 1 (1975) 243

## Unités boratées dans le réseau $B_2O_3 - M_2O$ et évolution de leur concentration en fonction de la teneur en alcalins

### 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.)



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

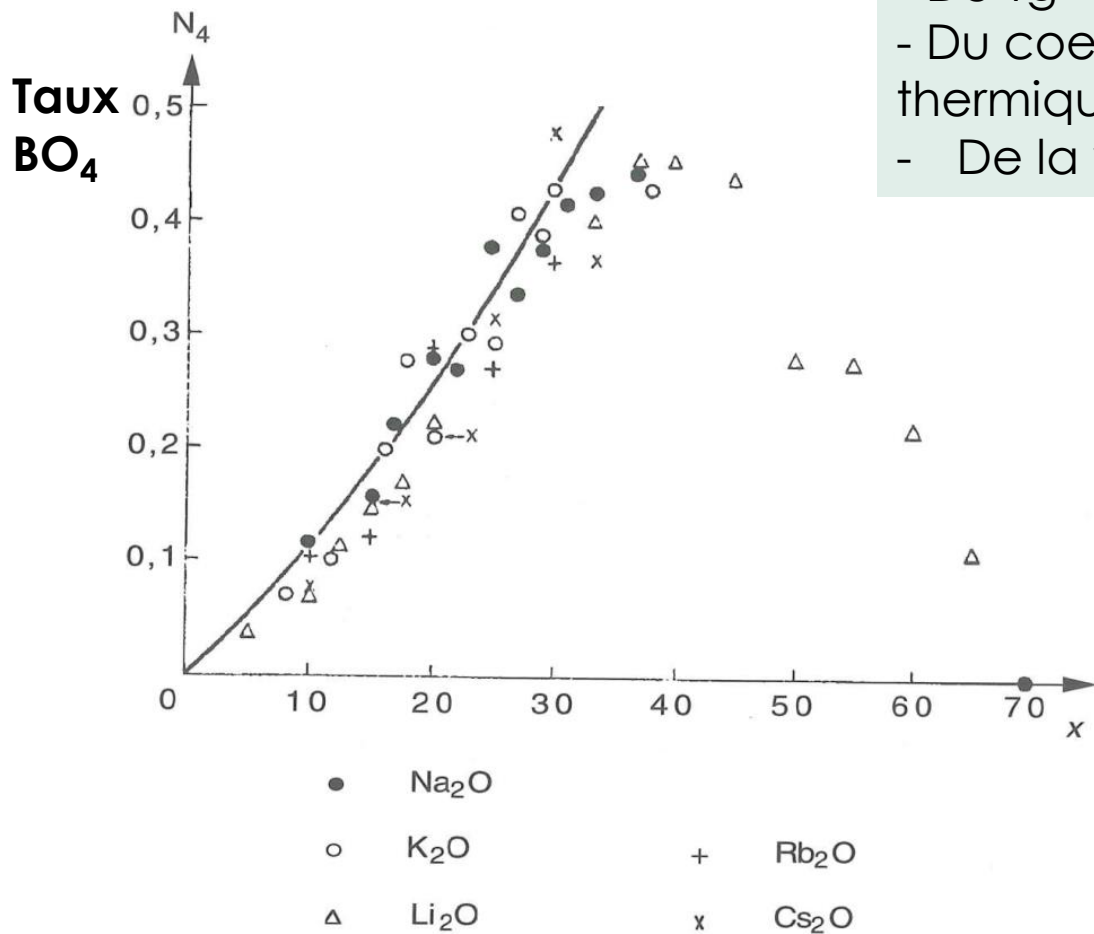
1 NBO par  $B^{[3]}$  : métaborate

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

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

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

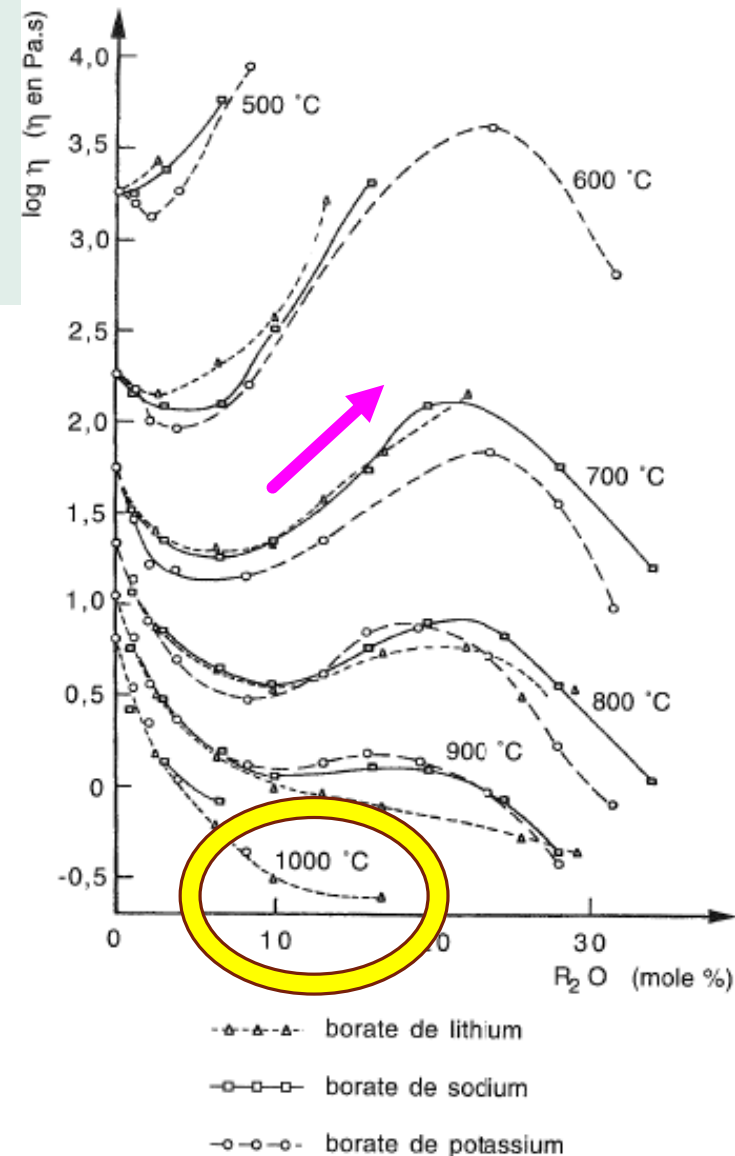


Fig. 1.25. Variation de la fraction  $N_4$  d'atomes de bore tétracoordinés dans un verre de borate alcalin en fonction de la teneur  $x$  en oxyde alcalin ; d'après [27].

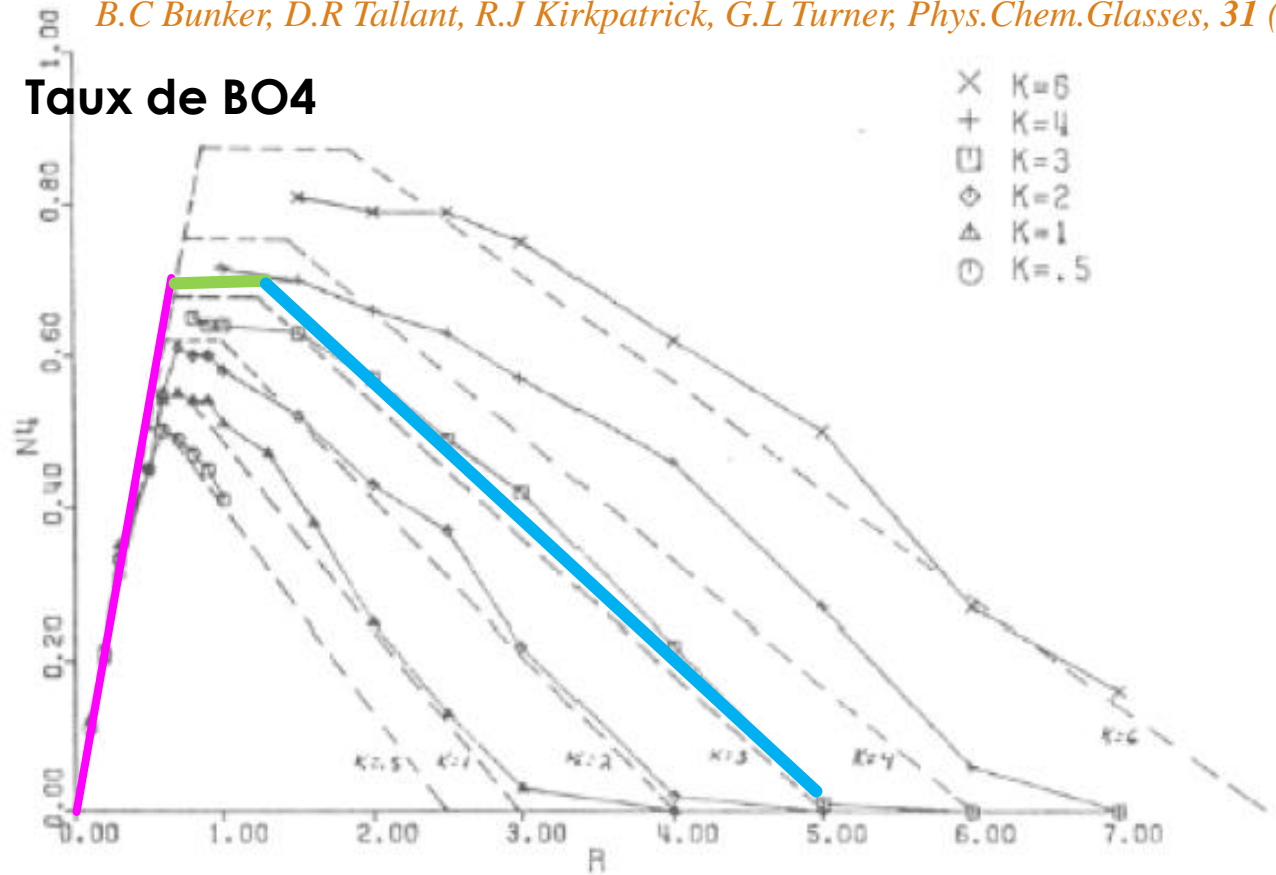
P.J. Bray Phys. Chem. Glasses 1963

# FAMILLE DES VERRES $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$

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)

## Taux de $\text{BO}_4$



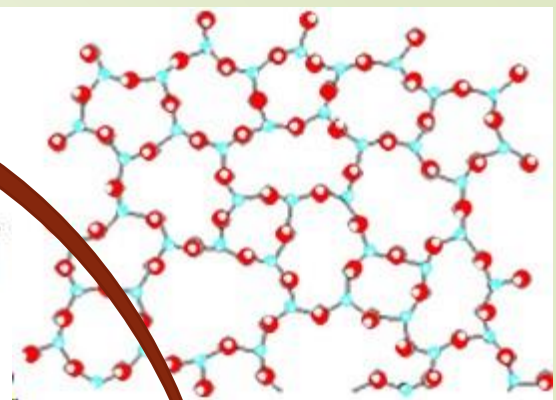
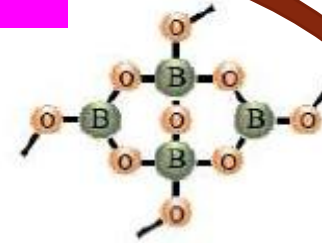
Modèle de Bray - - - -

Mesures ————

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

$R < 0.5$   
 $N_4 \nearrow$

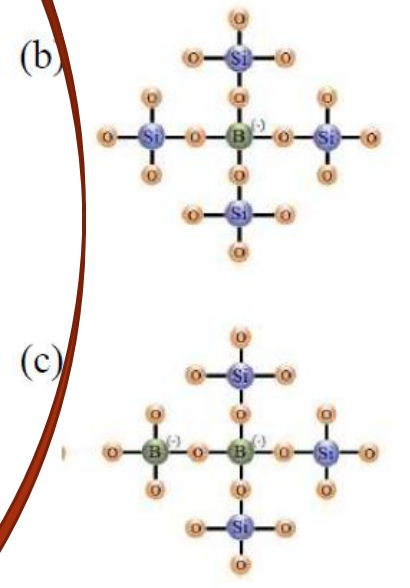
Diborate



$N_4 \text{ max}$

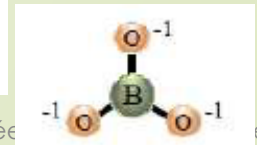
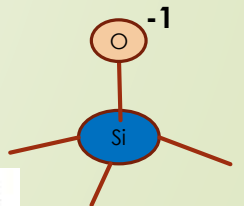
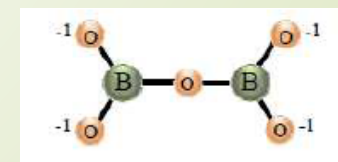
B: unité reedmergnérite  
C: unité danburite

► Mélange des réseaux boratés et silicatés



↑ alcalin

$N_4 \searrow$

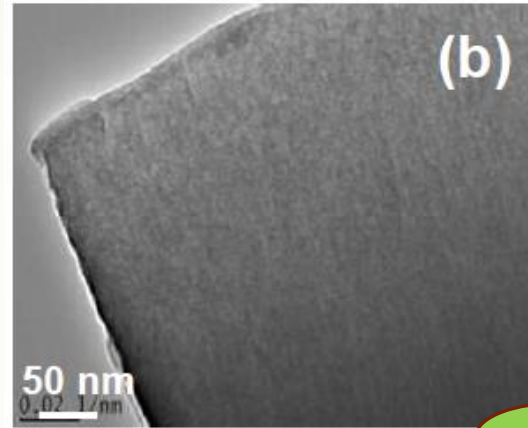


# Dans les verres plus complexes, comment se mélangent les sous réseaux????

39

MELANGE : 'homogénéité' chimique

Verre.....



Microscopie MET

BOITE A OUTILS



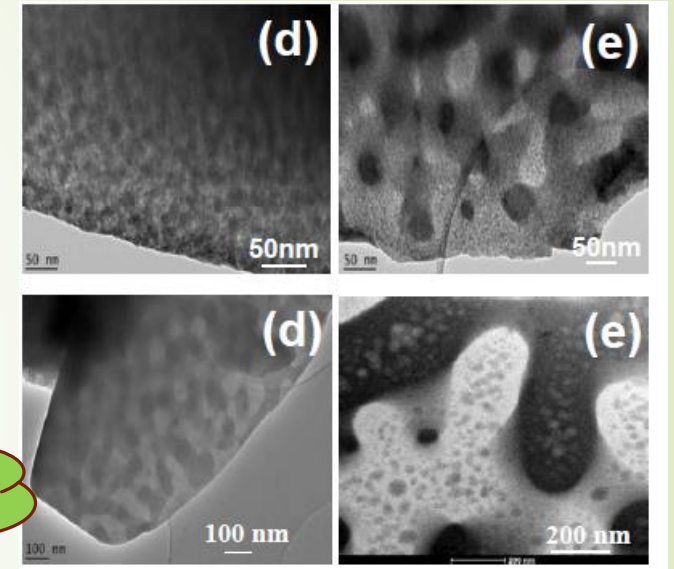
Introduire des **espèces chimiques 'agiles'** qui s'adaptent bien aux différents cations modificateurs et **se lient** facilement avec le silicium

➤ **Aluminium**

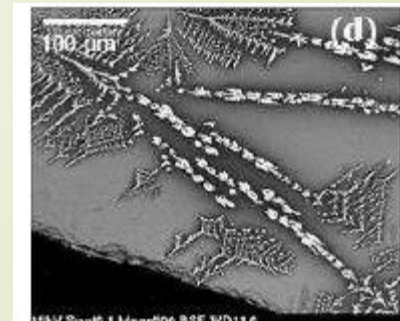


PAS DE MELANGE

Démixtion....



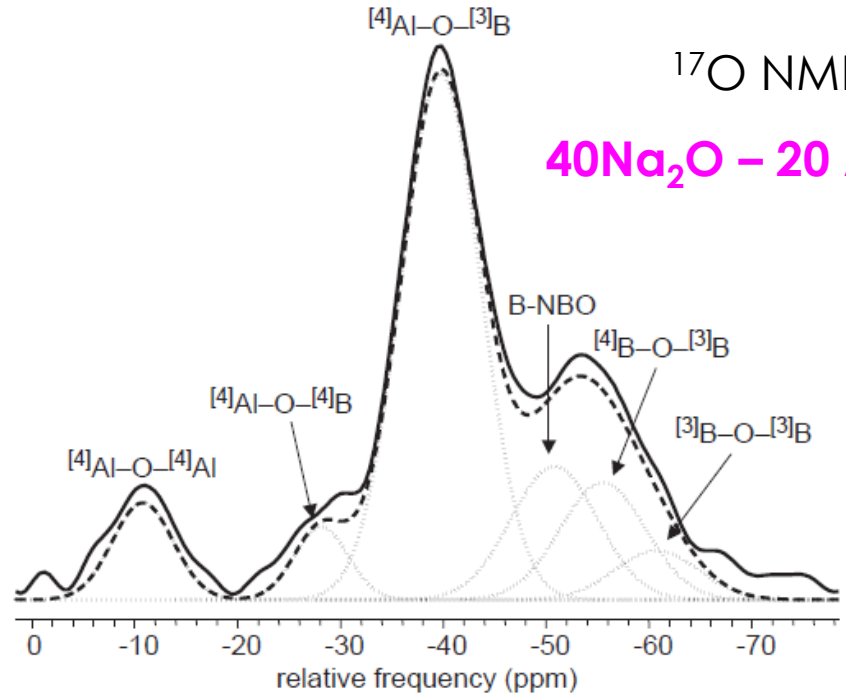
Cristallisation.....



E. Gasnier et al, JNCS 405 (2014)



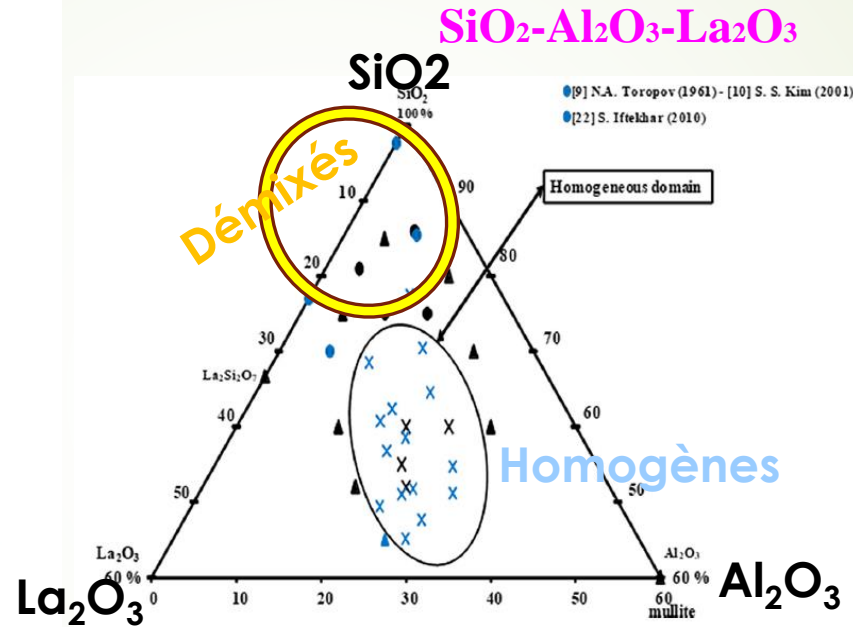
10 % mol Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



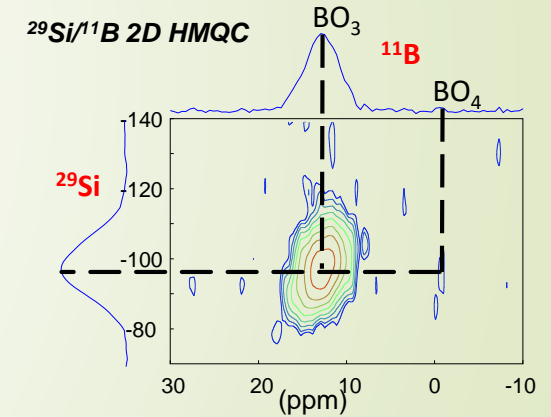
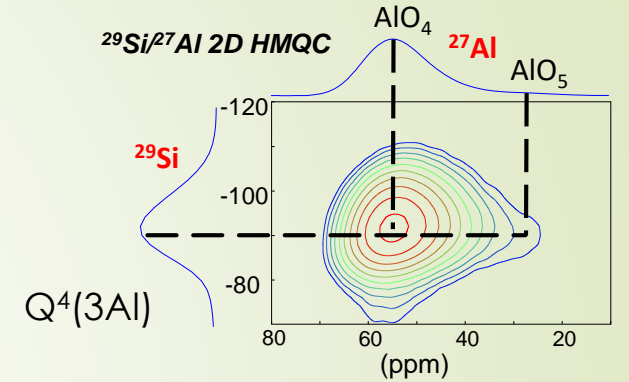
40Na<sub>2</sub>O - 20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 40 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 5. Experimental <sup>17</sup>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.

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



B. Diallo et al, JNCS 503-504 (2019)



L'espèce <sup>[3]B-O-[4]Al</sup> est TRES favorable!!  
<sup>B[4]-O-Al[4]</sup> plus favorable que Al<sup>[4]-O-Al[4]</sup> et B<sup>[4]-O-B[4]</sup>

**DEMIXTION:**

- Séparation d'un réseau polymérisé/dépolymérisé
- Séparation d'un réseau mixte et d'un réseau simple

espèce <sup>[3]B-O-[4]Si</sup> très favorable!

Thèse E. Gasnier 2014

# MERCI DE VOTRE ATTENTION

intermédiaire  
 cristallisation  
 silicium  
 formateur formateur  
 chimique  
 RMN  
 calcium  
 chimique  
 sodium  
 Oxygène  
 liaison  
 pontant verre viscosité  
 tétraèdre réseau  
 Structure  
 Oxygène  
 liaison  
 verre viscosité pontant boroxol  
 désordre  
 boroxol  
 RMN  
 silicium  
 dépolymérisation  
 démixtion  
 modificateur  
 cristallisation



Olivier Leroi **Plus que la vérité** 2013  
 Atelier JP Baquère