

Propriétés et aspects structuraux

Nadia PELLERIN

Université d'Orléans, laboratoire CEMHTI – CNRS

Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation



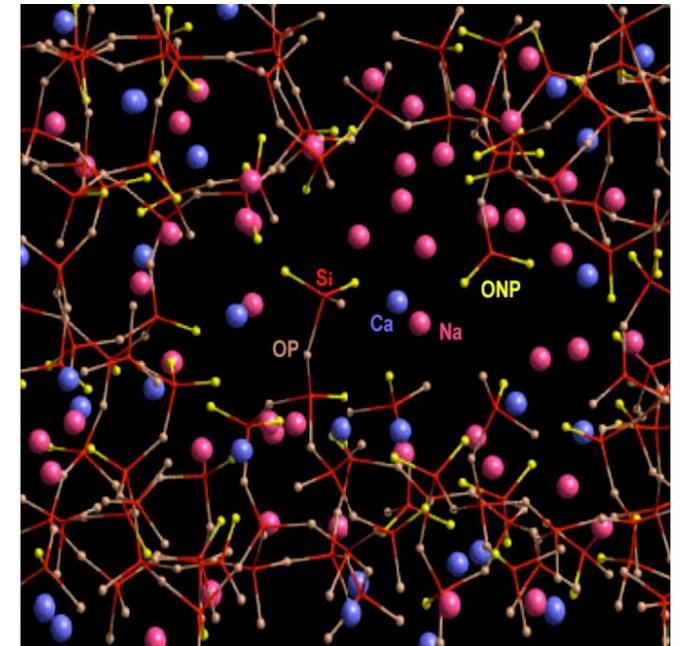
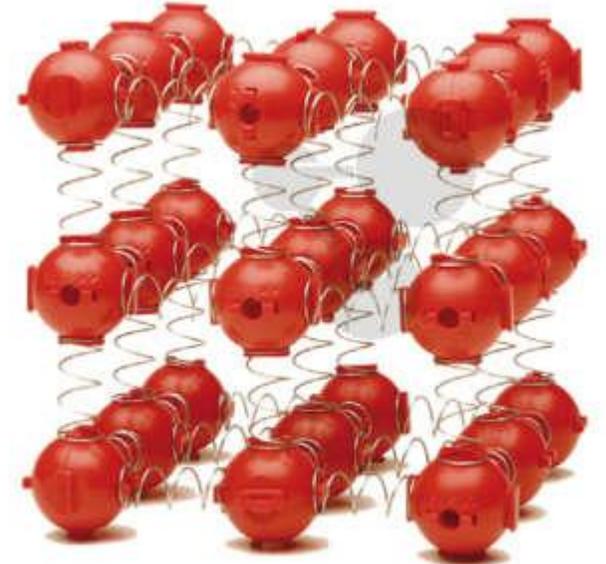
Opale: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

STRUCTURE & VERRE

Matériau de structure?

Organisation structurale?

Environnements structuraux?



3

Diagramme d'Ashby

Le module d'young E

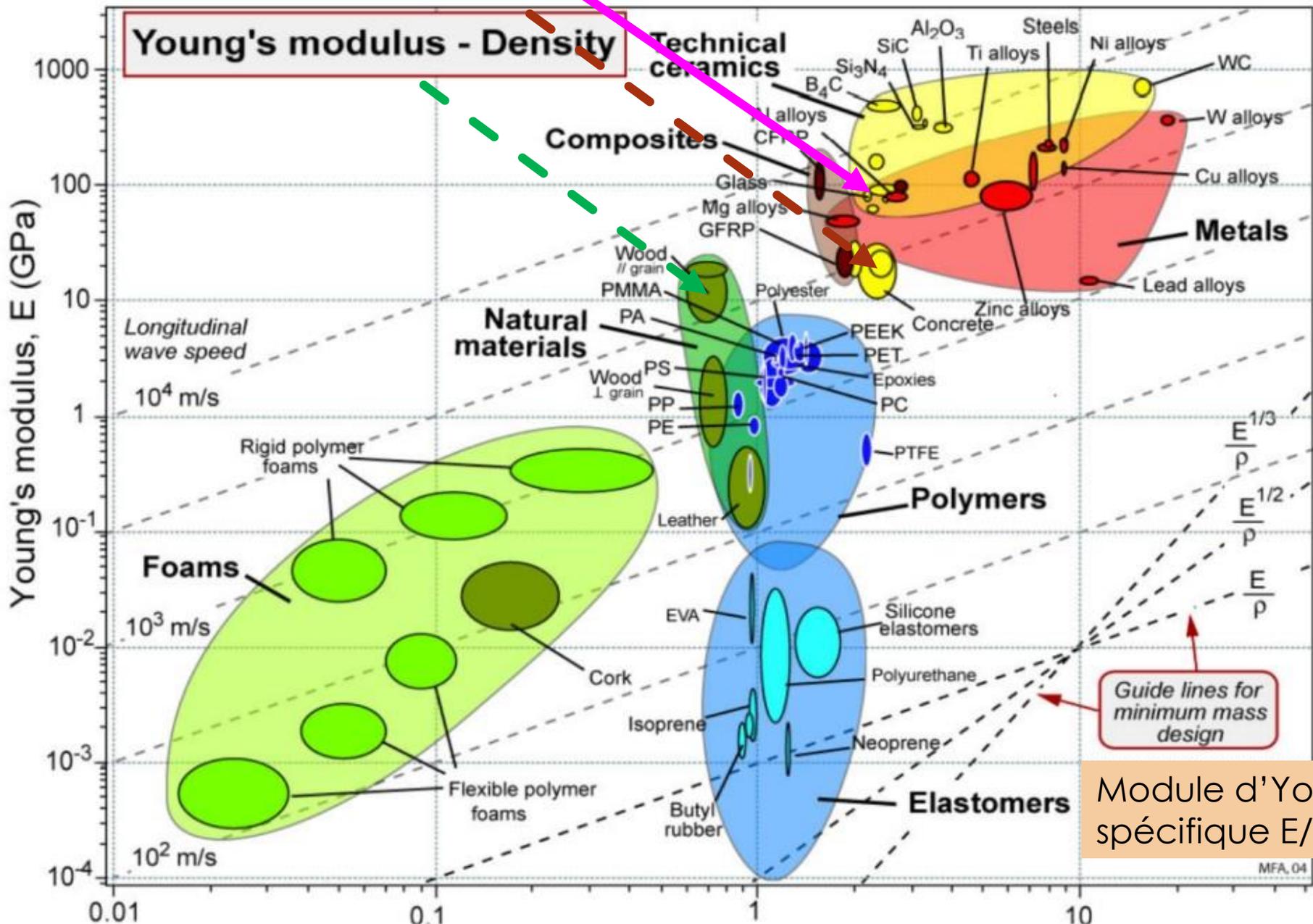


Rigidité du matériau

Rigidité du verre



INTRODUCTION



Module d'Young spécifique E/ρ

Density tonnes/m³



Escalier Boulanger (miroiterie de Chartreuse - 2002)

RIGIDE....maisFRAGILE.....



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



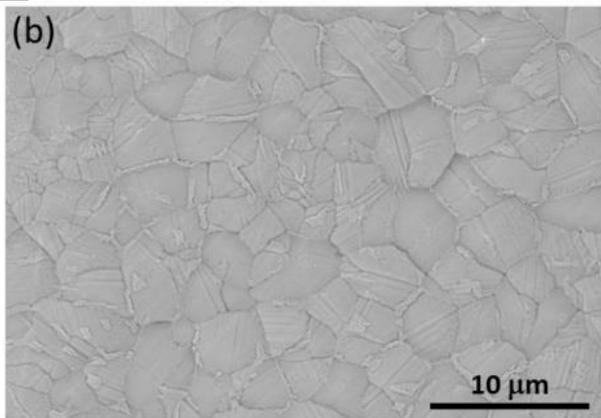
Frédéric et Irène Joliot-Curie

MACROSCOPIQUE
 ↑↓ Lois physiques
 MESOSCOPIQUE

→ Contrôler la PROPRIETE

AMBITION

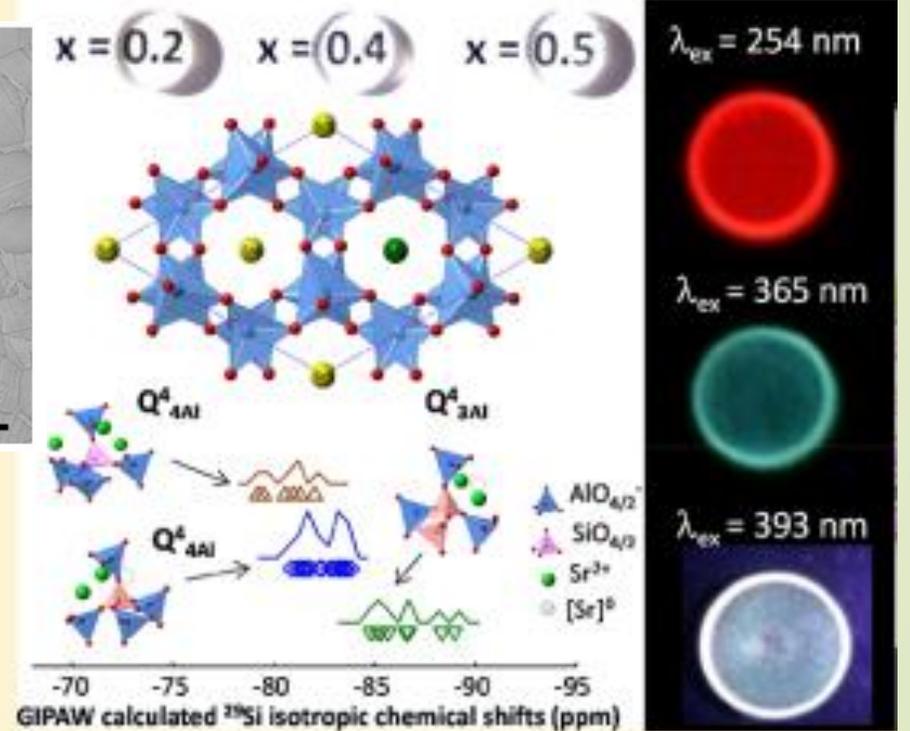
Des verres sur mesure?



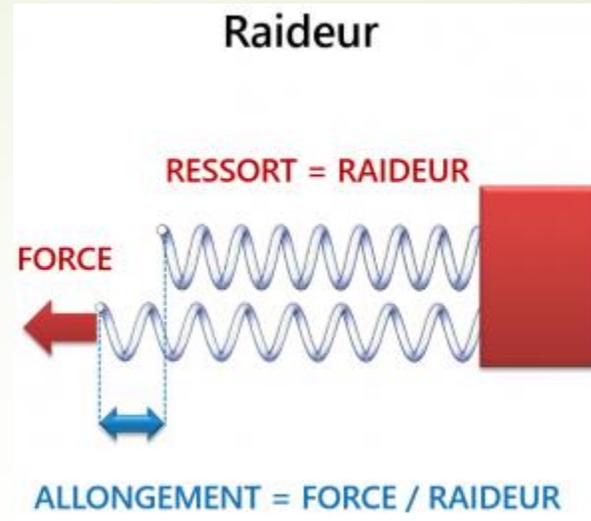
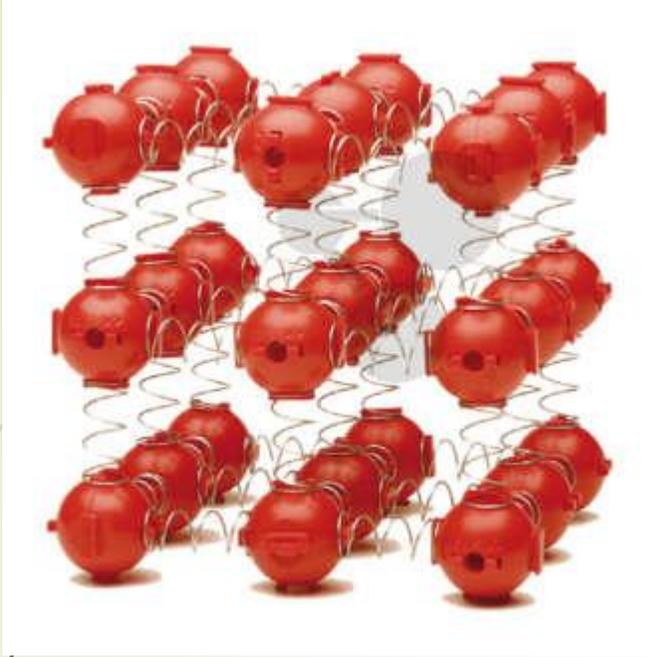
vitrocéramique

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

Superstructures hexagonales,
tétrahédres, ordre et désordre



RIGIDITE D'UN MATERIAU



Le modèle physique

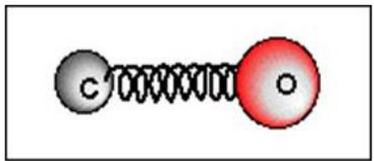
Forces attractives,
répulsives
Potentiels coulombiens...

Organisation structurale?

ORDRE : CRISTAL

DESORDRE : VERRE
Chimique et structural

Liaison chimique



PARTIE 1 : organisation structurale

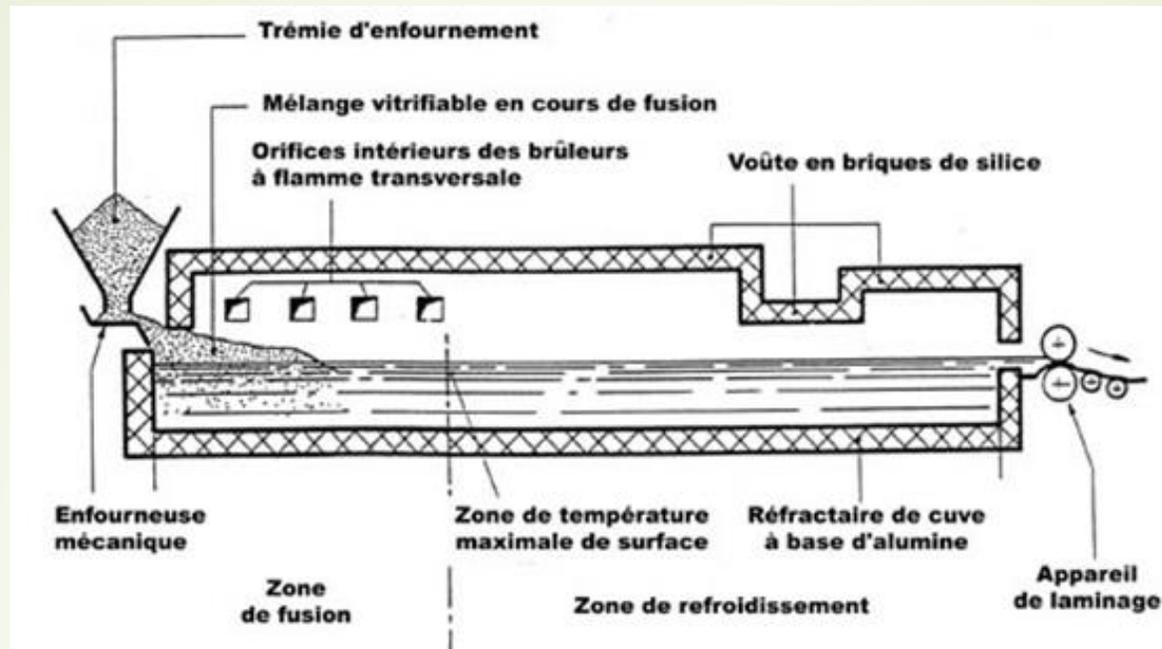
- Pourquoi le désordre?
 - Procédés d'élaboration
 - Température de transition vitreuse T_g
 - Viscosité
 - Définition



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, N₂+H₂, étain



BAIN D'ETAIN DU PROCEDE FLOAT



Source : Saint-Gob

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

Fusion

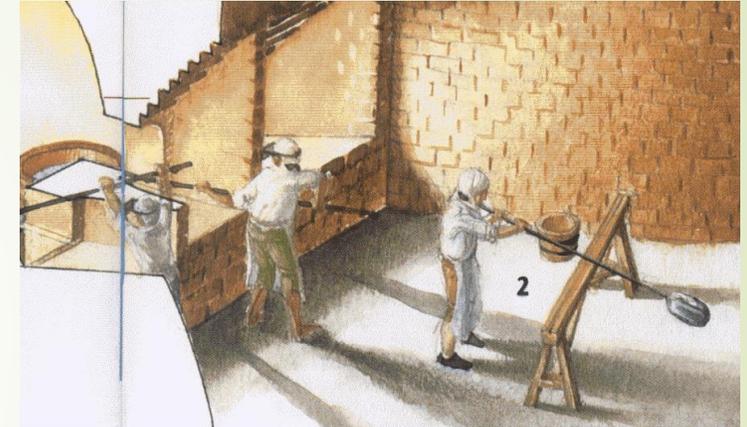
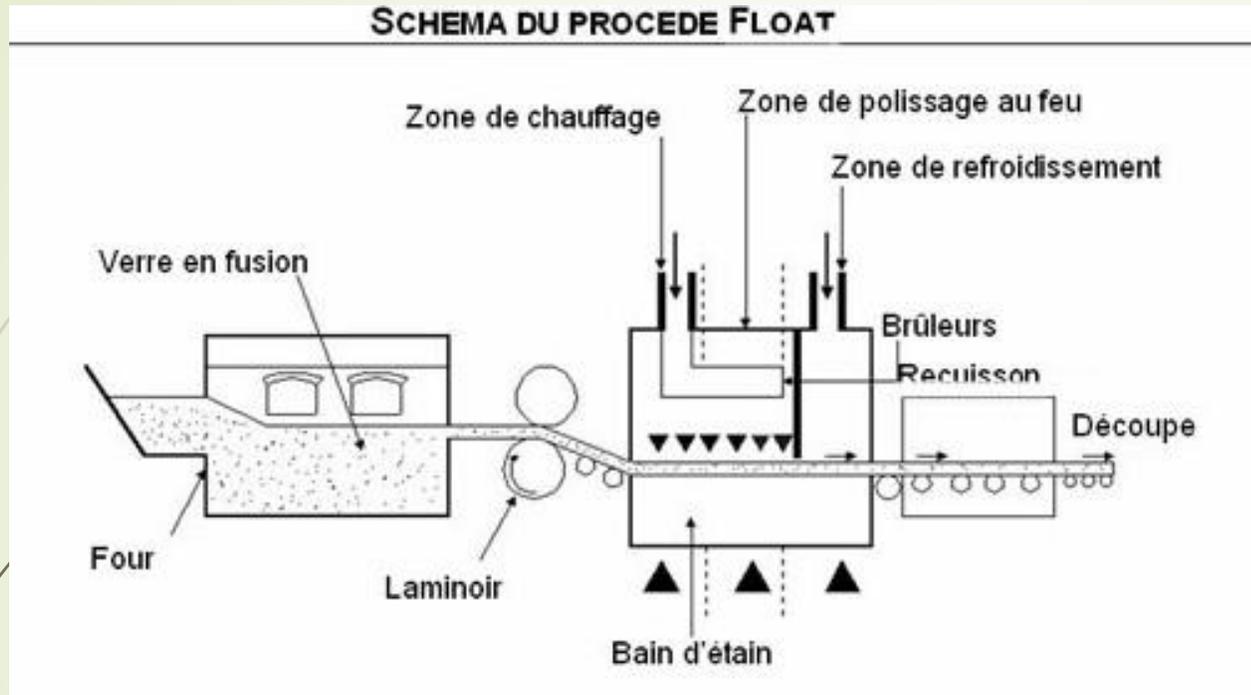
Les matières premières sont transformées en une masse liquide sans infondu

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

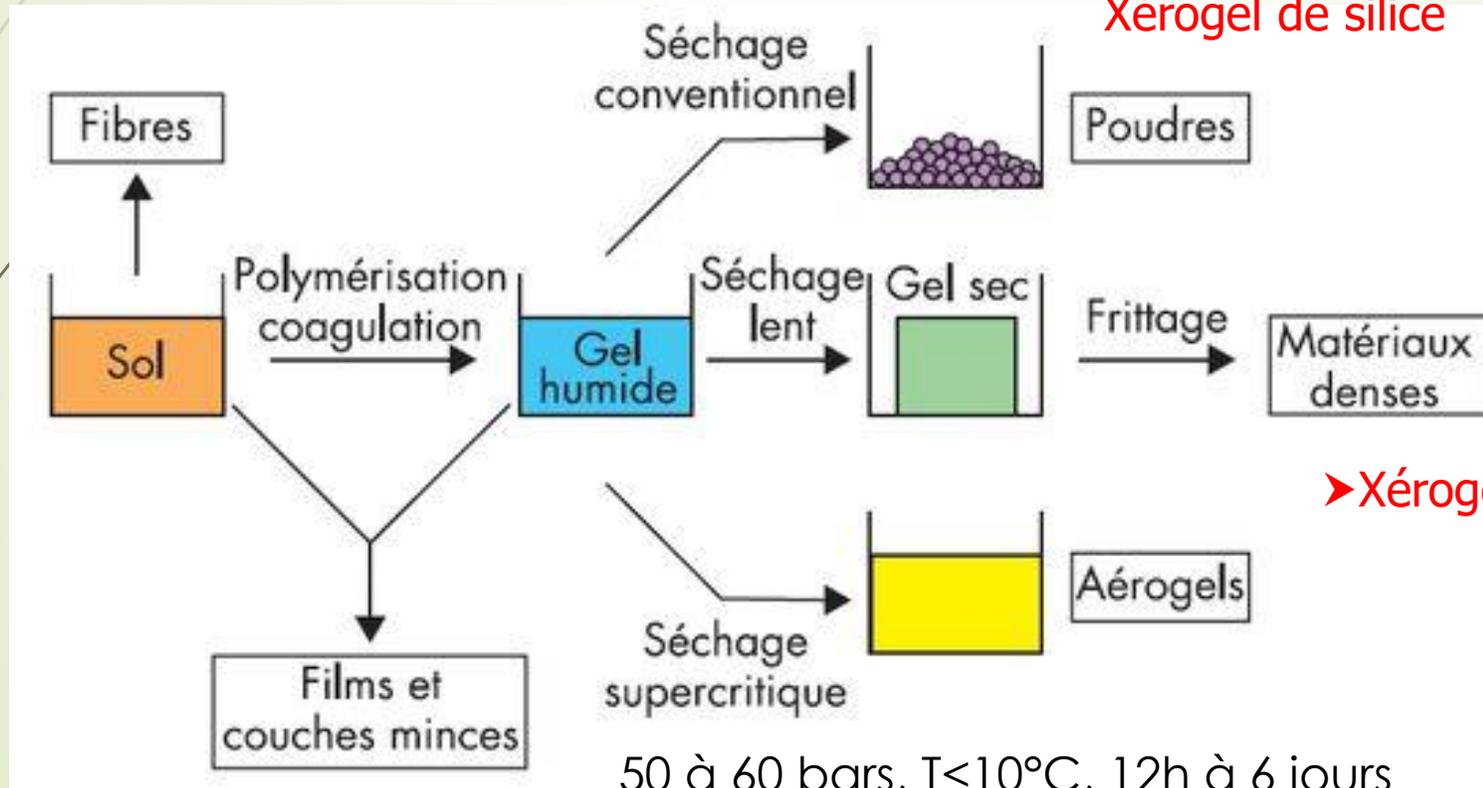
Procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo - minérales à partir de **précurseurs en solution, à basse température.**



Xérogel de silice

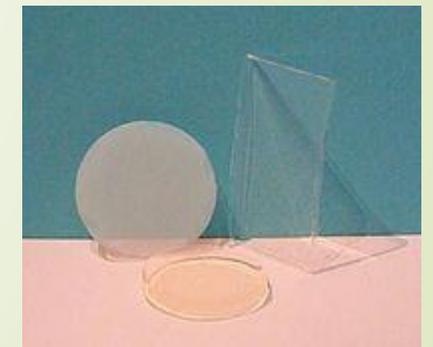
Désordre?

'liquide' ↔ 'Solide'



➤ Xérogel

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



Porosité > 90%

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

Désordre?

'gaz' ↔ 'Solide'

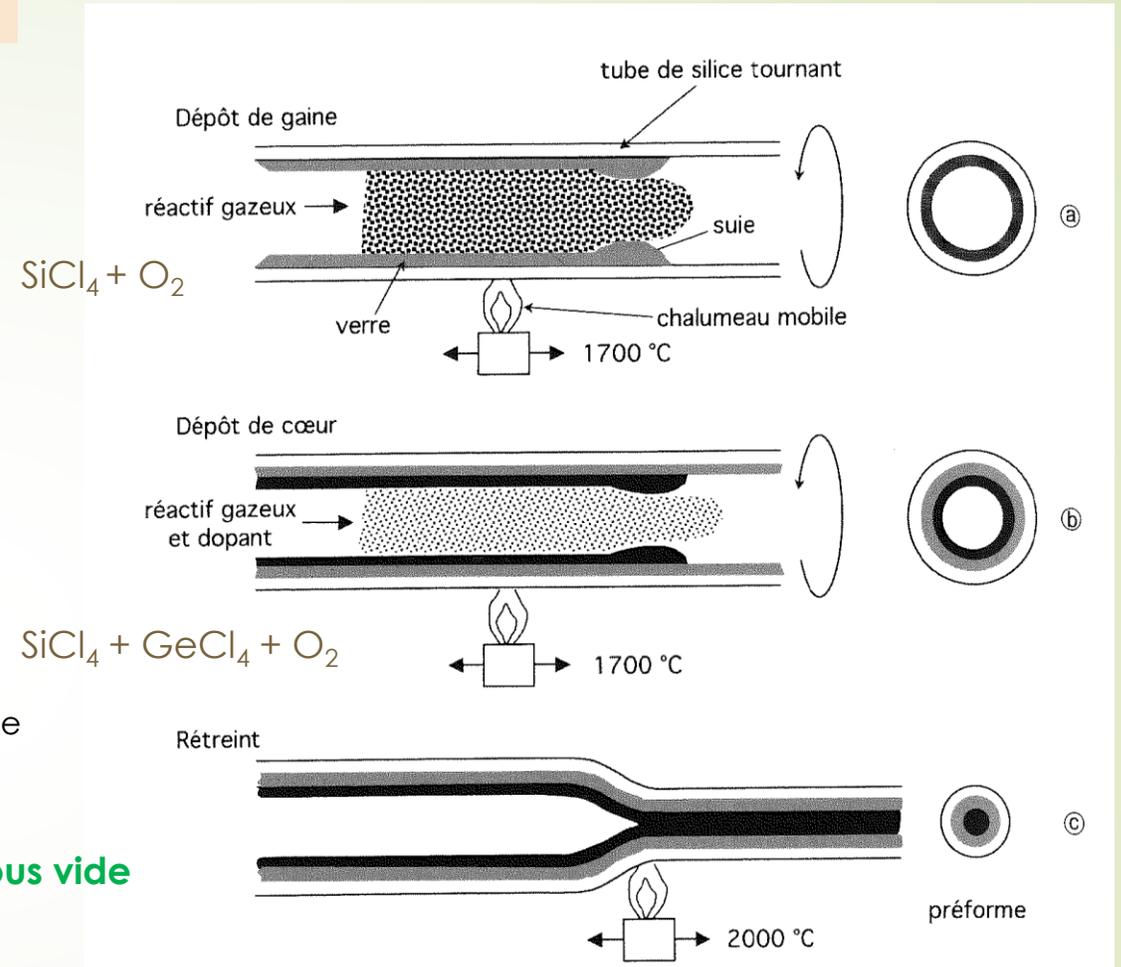


Fig. 7.39. Procédé de fabrication d'une préforme de fibre optique.

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

Courbe bleue : l'équilibre

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

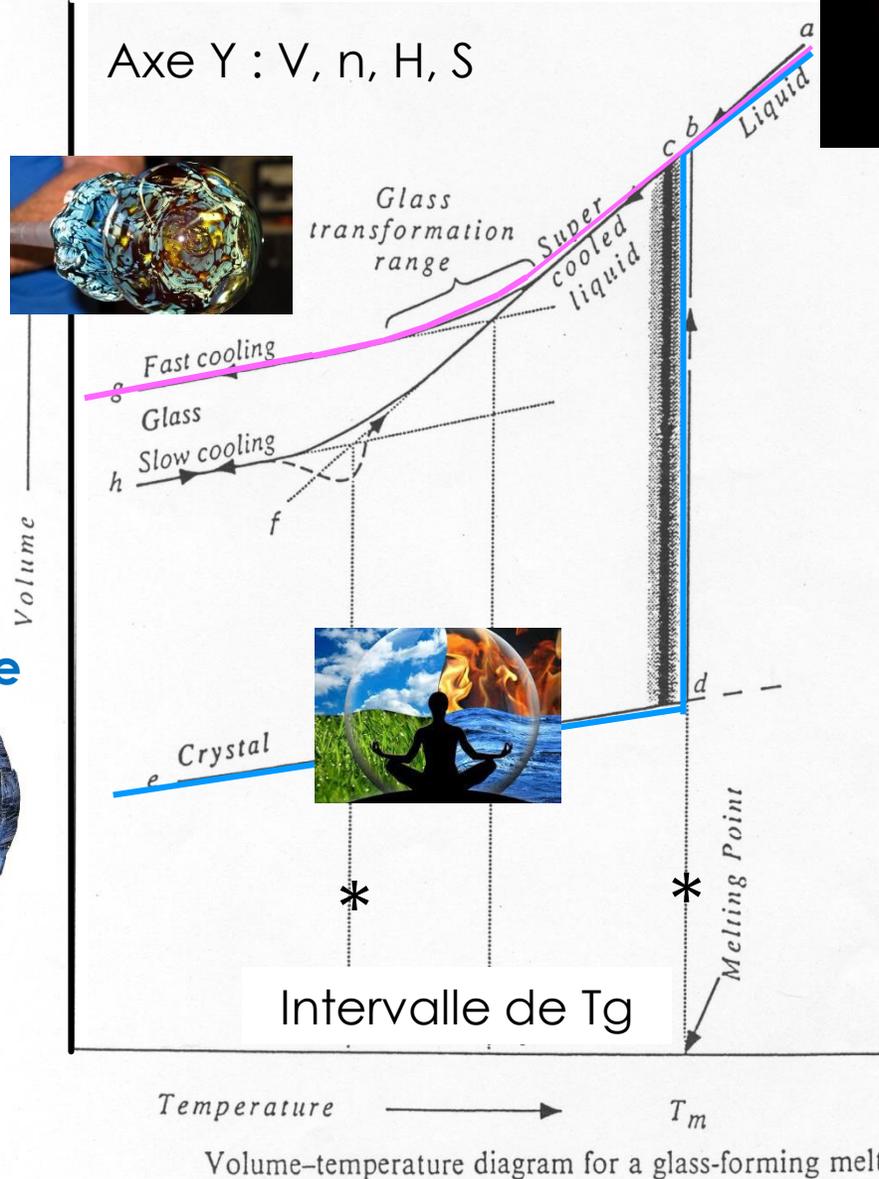
T < Tm : solide à l'équilibre

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**

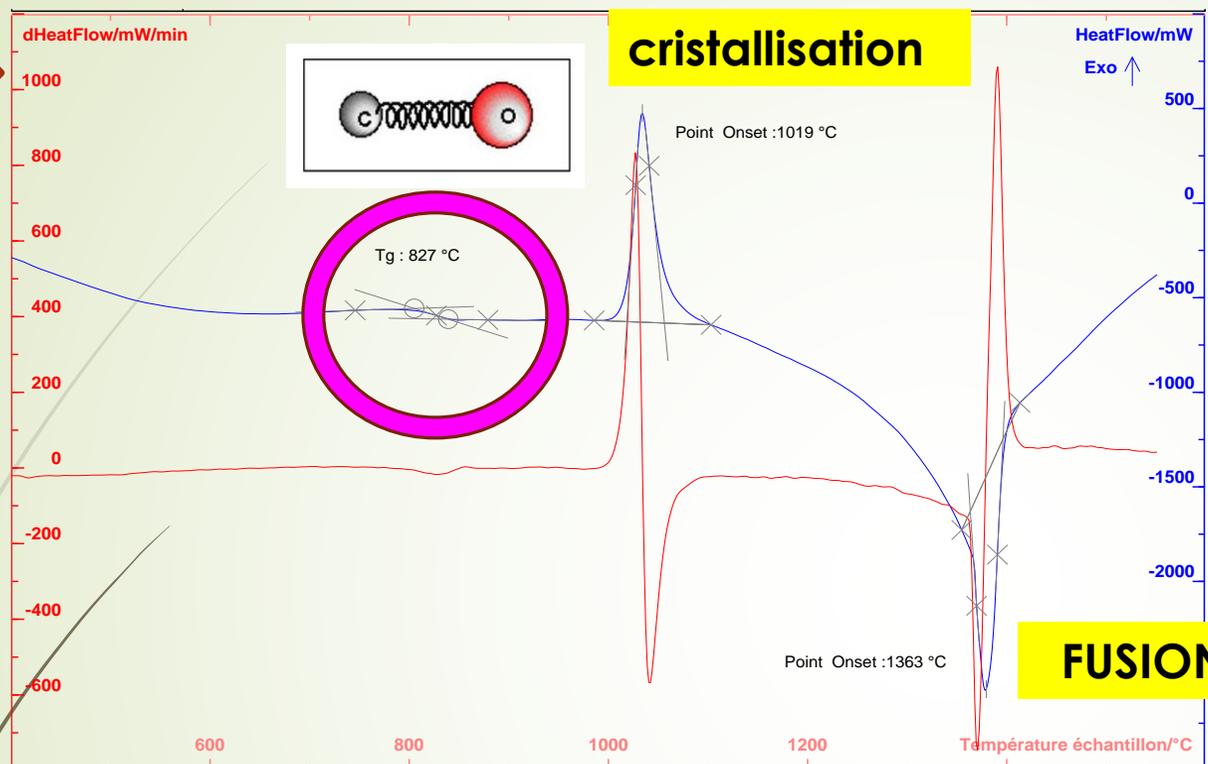
Etat vitreux:
désordonné ou
amorphe



Etat **métastable**

Tg : pas strictement un point de transition thermodynamique.

Pas de chaleur latente associée

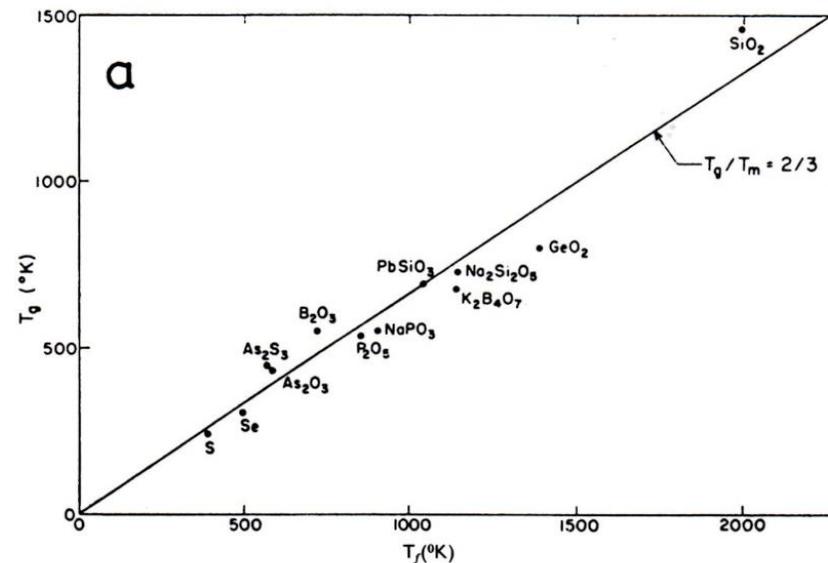


DSC: Differential Scanning Calorimetry:
Heat flow : flux de chaleur = $f(T)$

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 : $T_g/T_m \approx 2/3$

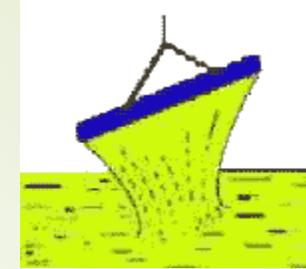
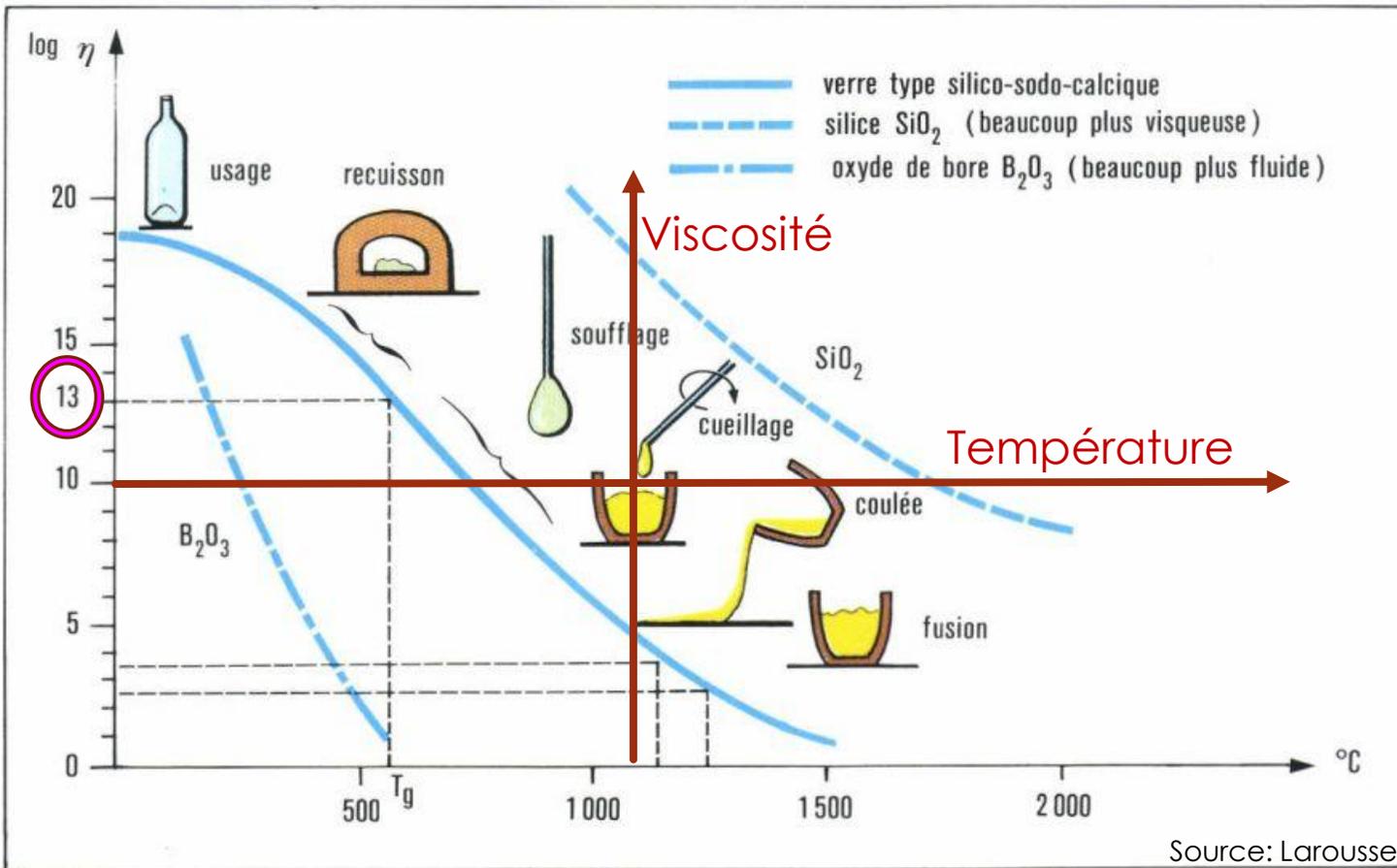
La hauteur du saut Δc_p renseigne sur la nature des liaisons chimiques:

Δc_p Faible pour les verres à liaisons fortes (fort caractère covalent) / **liquides forts.**

Δc_p Grand pour les liaisons peu directionnelles (ioniques, Van der Waals) / **liquides fragiles**

Viscosité et mise en œuvre des verres

Variation de la viscosité η 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 B_2O_3 : pas de contrainte de trempe

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

➤ échantillons produits de faibles épaisseurs

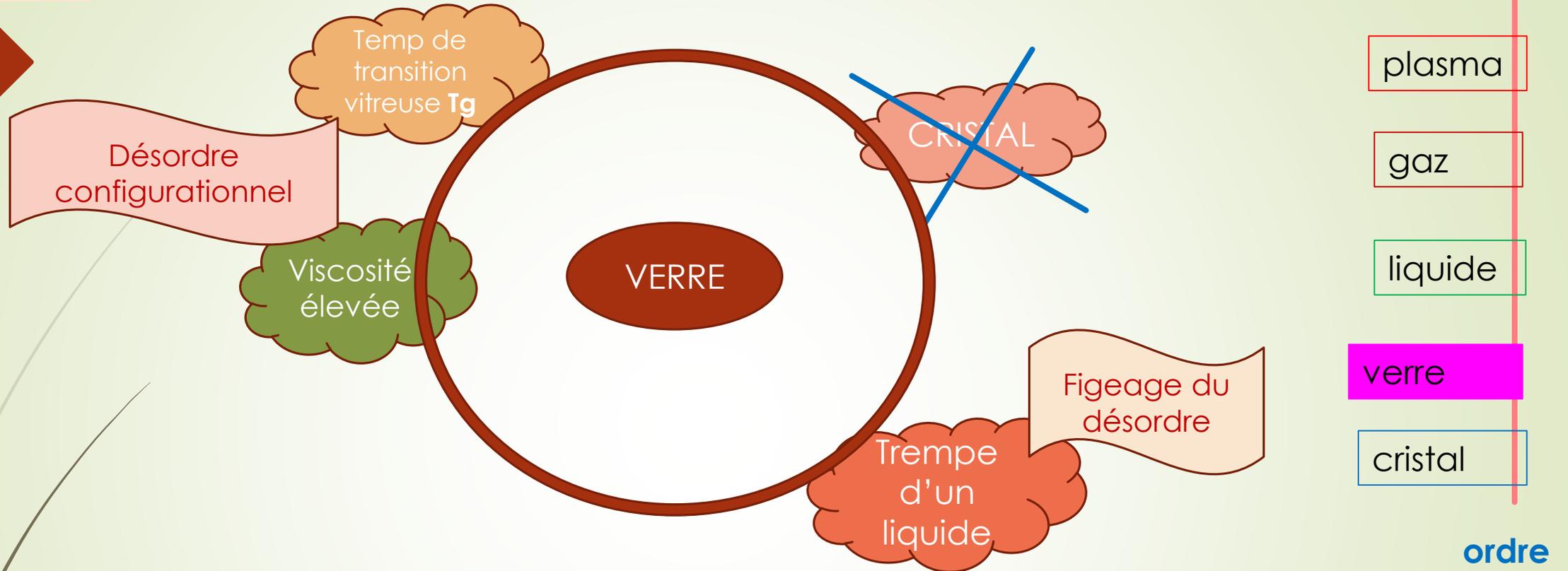
Viscosité (η): résistance à l'écoulement – inverse de la **fluidité**

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

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



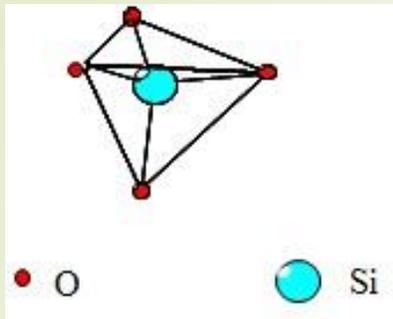
Jean-Michel Othoniel

NŒUDS SAUVAGE

Mars - Mai 2021, Arsenal art
contemporain Montréal

Les formes cristallines de la silice

18



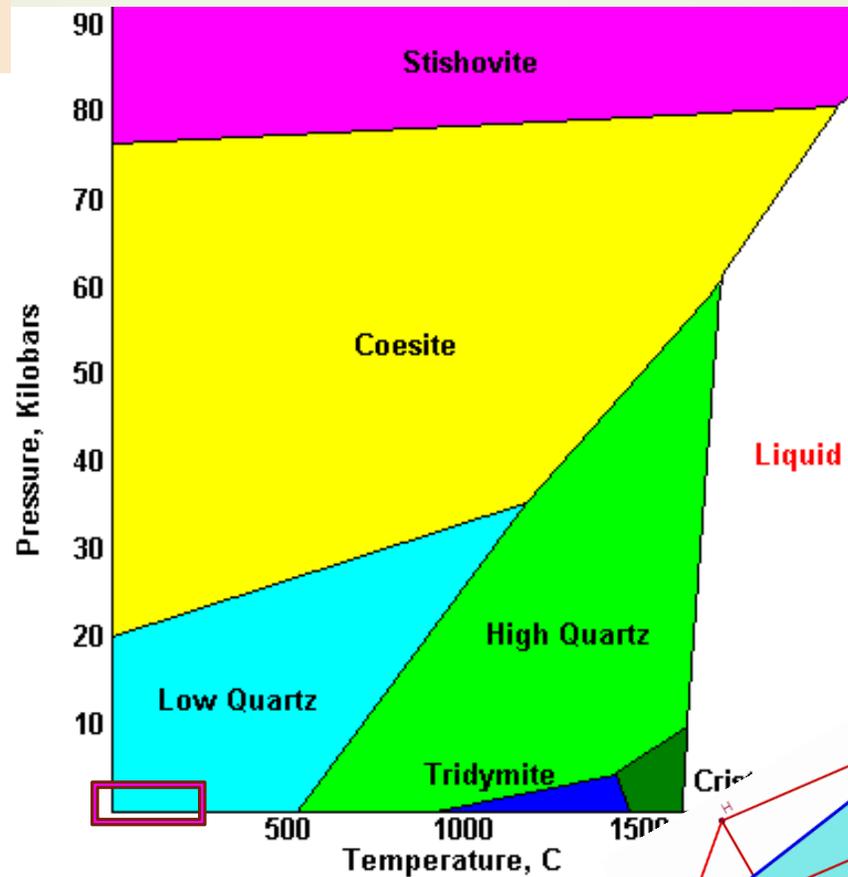
Les formes cristallines de la silice appartiennent à la famille des **tectosilicates** : Structures tridimensionnelles constituées de **tétraèdres** $(SiO_4)^{4-}$ liés par les sommets, sauf la **stishovite**.

Si: **coordinance** 4

O: coordiance 2

Liaisons Si-O covalentes

➤ *Encore vrai pour la silice vitreuse*



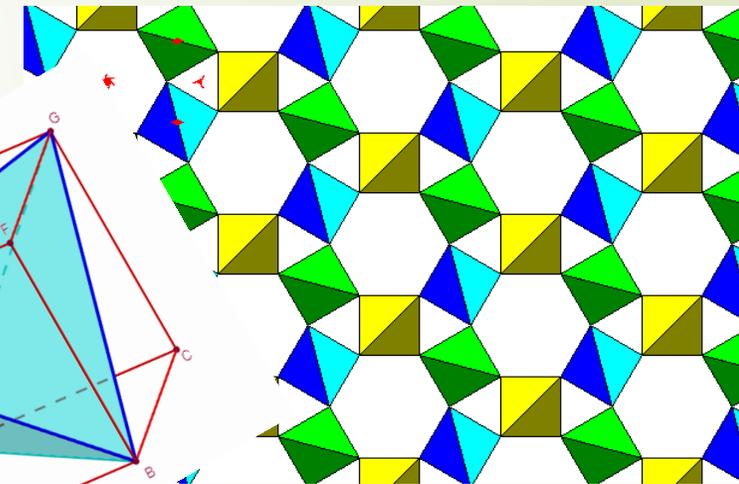
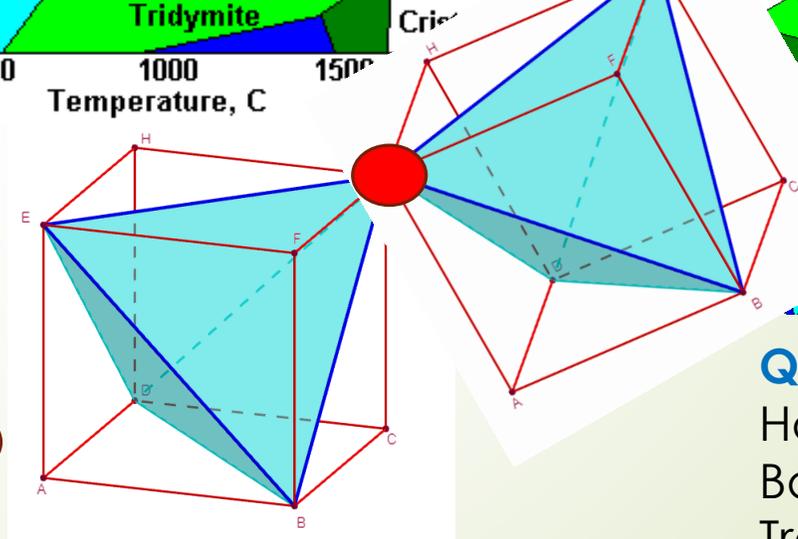
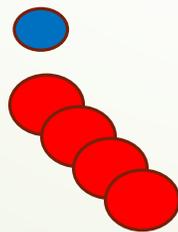
Les formes cristallines:

Quartz α, β Stishovite

Cristobalite **Kéatite**

Tridymite
(Mélanophlogite)

Coésite **Silice W**



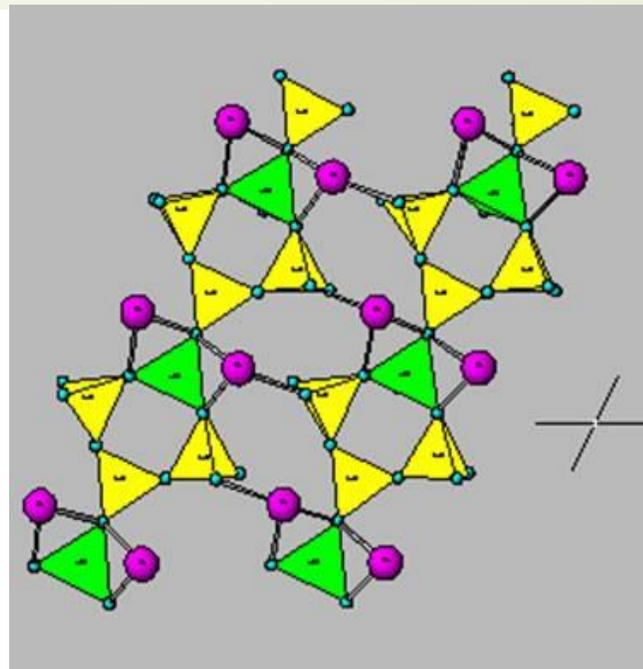
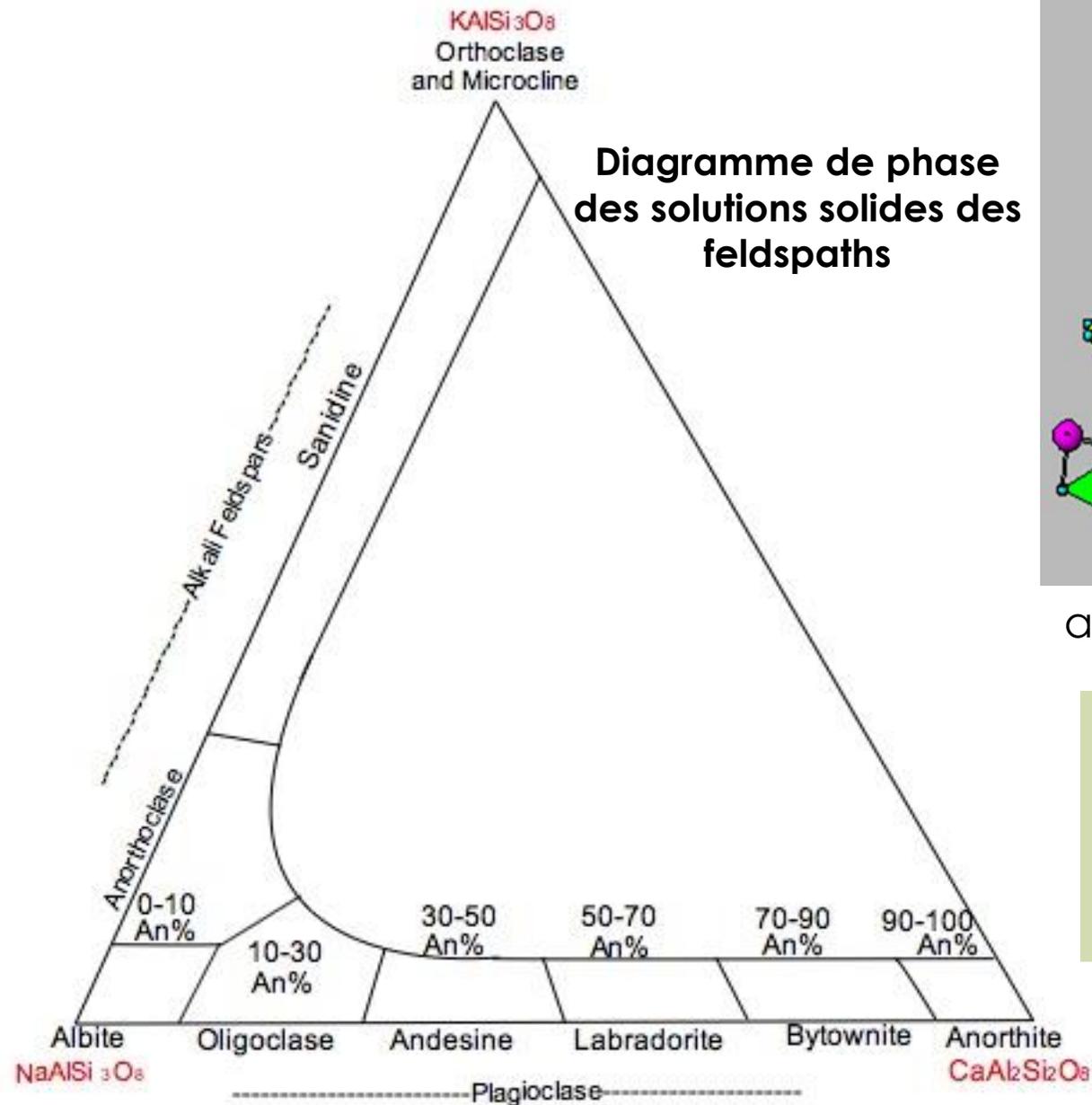
Quartz:

Haute T (β)

Basse T (α)

Transf. displacive α / β à

573°C

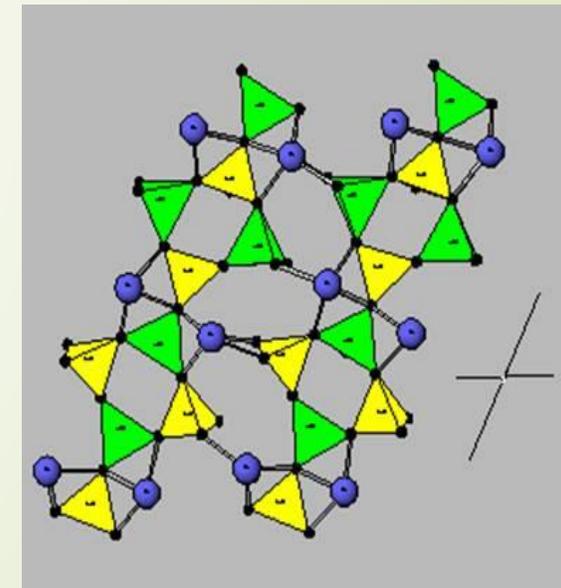


albite ● Sodium Na

Feldspath: minéral de la famille des **tectosilicates**
 $M,n\text{TO}_2$ $n = 4$
 M: Na, K, Ca
 T: Si, Al

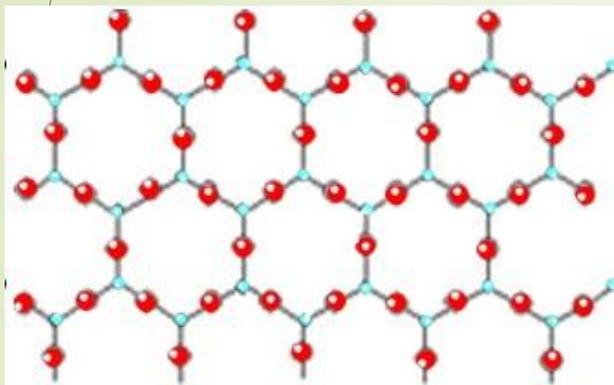


Feldspath plagioclase

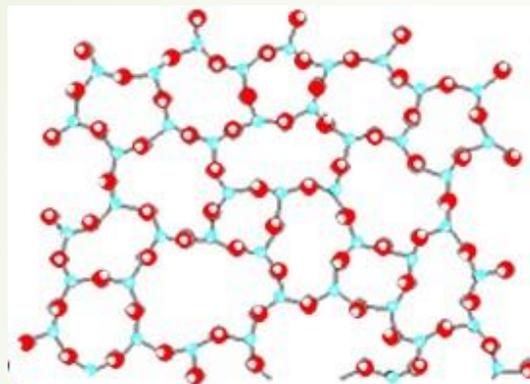


anorthite

silice ordonnée



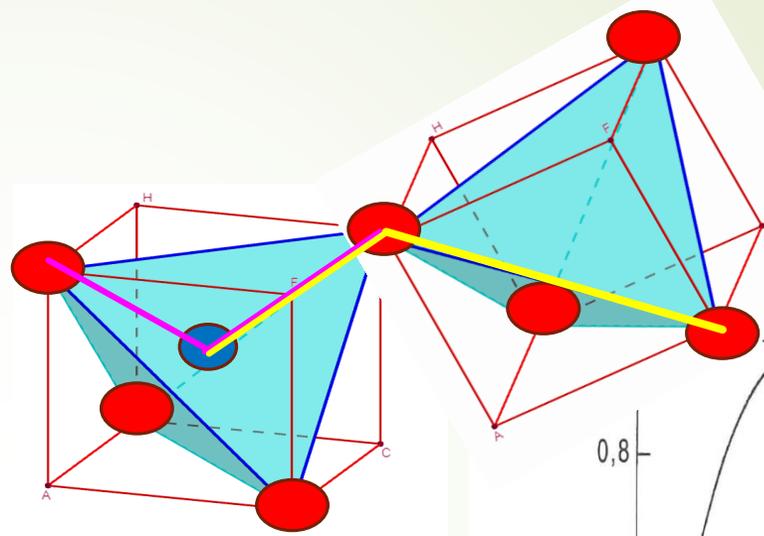
silice amorphe



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°**

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



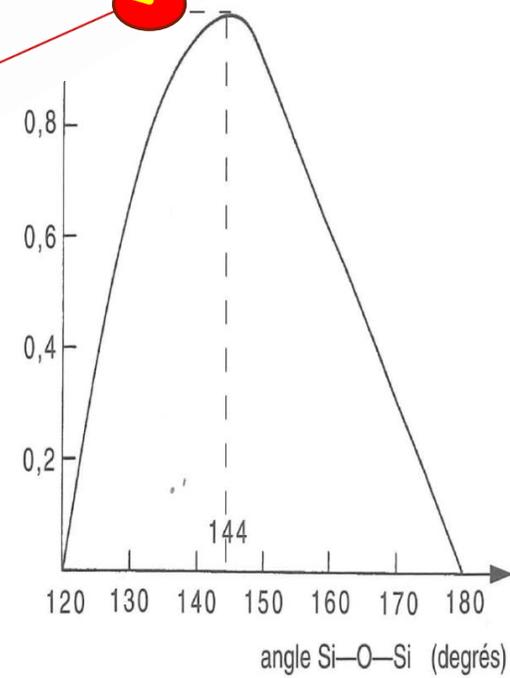
Silice vitreuse

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

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

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

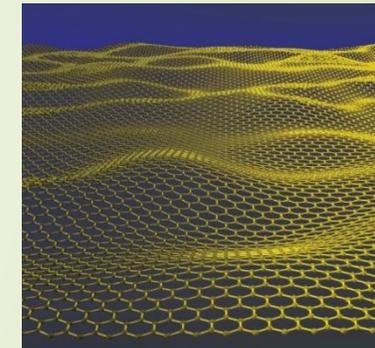
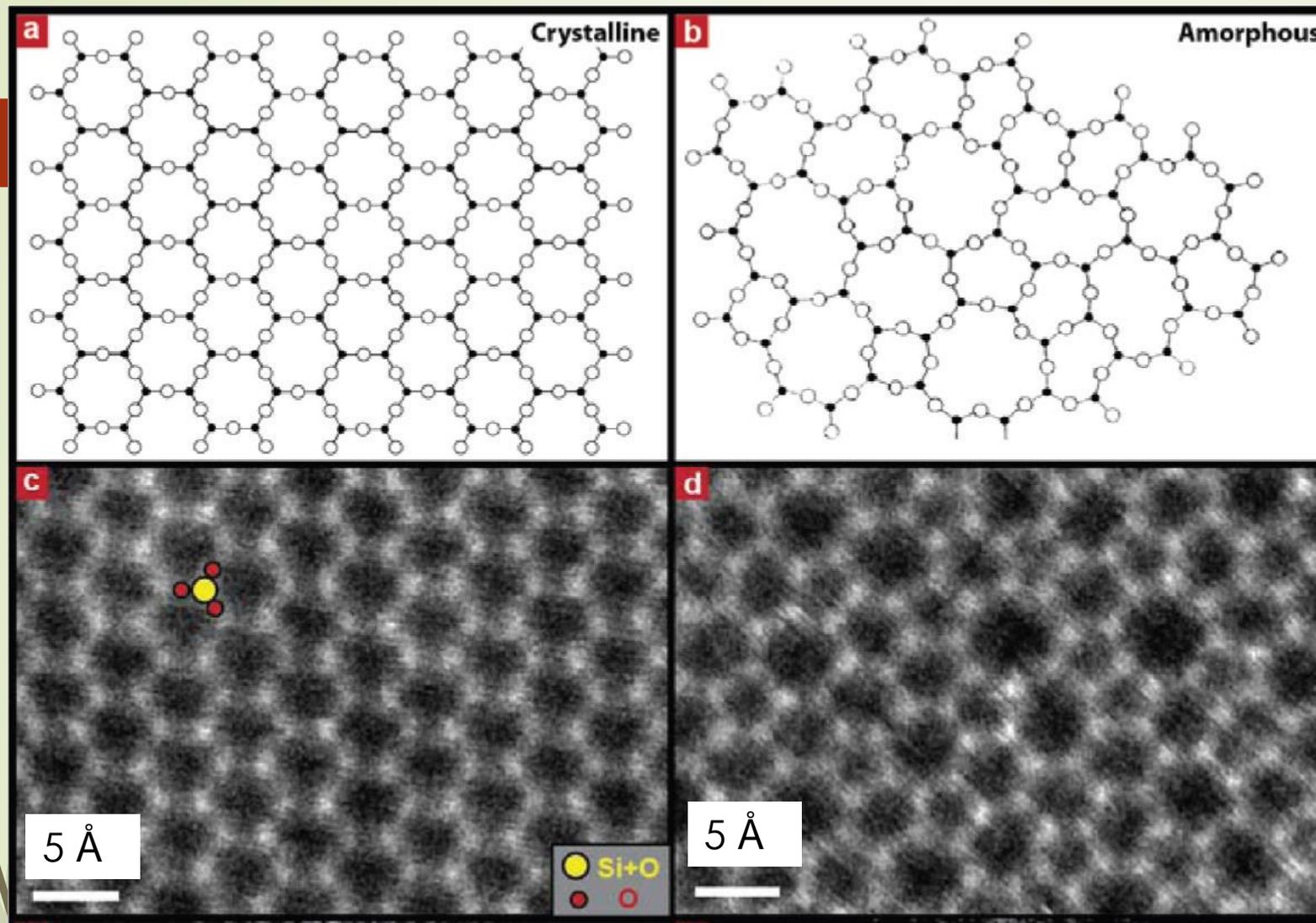
$$\theta = Si-O-Si \approx 144^\circ$$



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

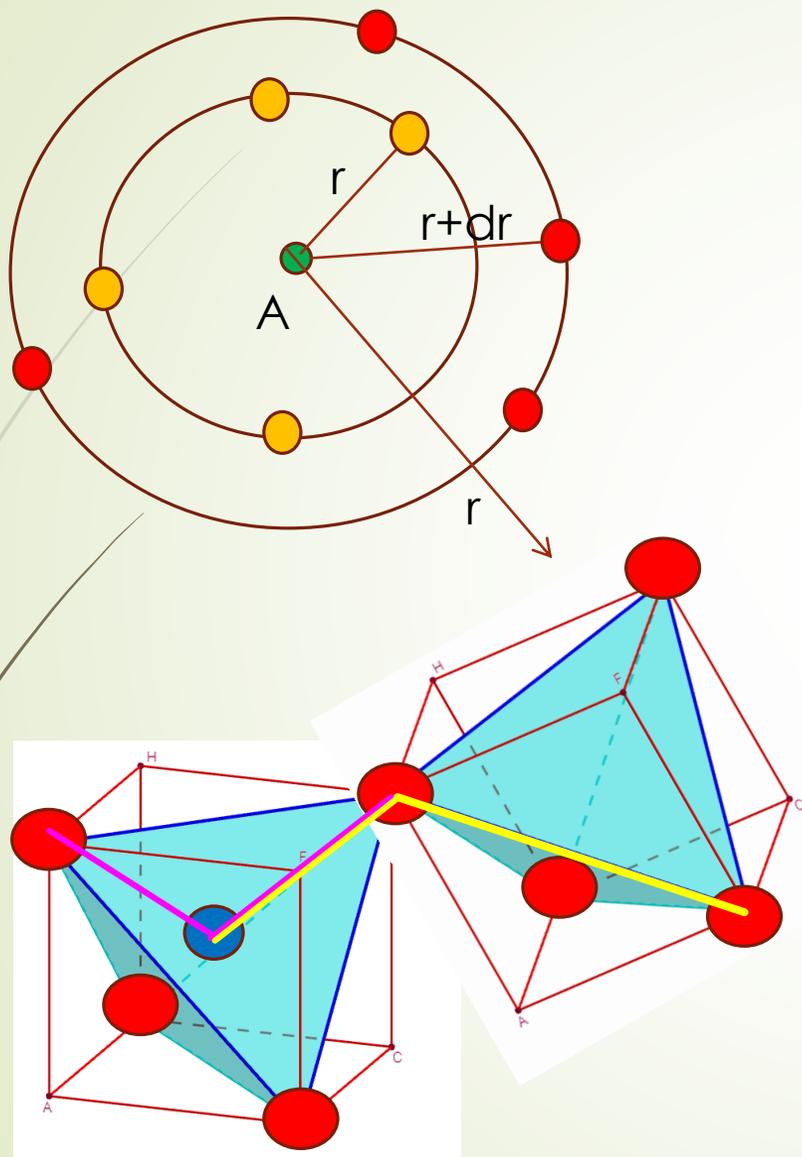


Graphène: cristal de graphite bidimensionnel

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

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

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

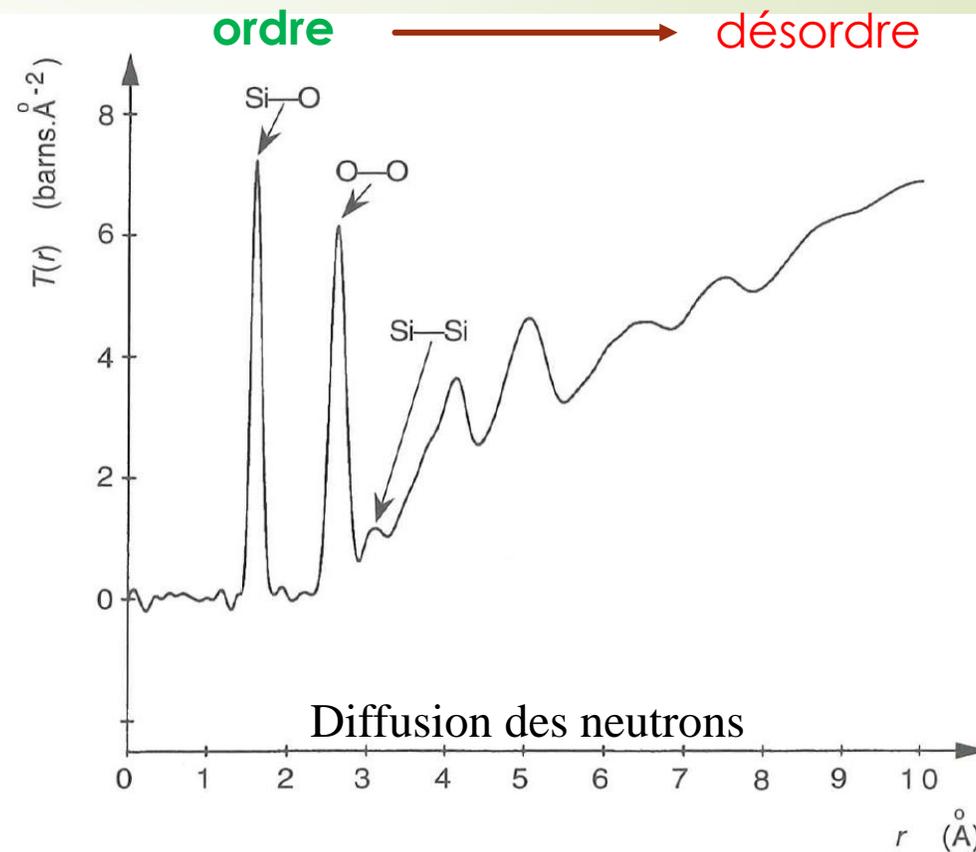


Fig. 1.22. Fonction de corrélation pour la silice vitreuse ; d'après [30].

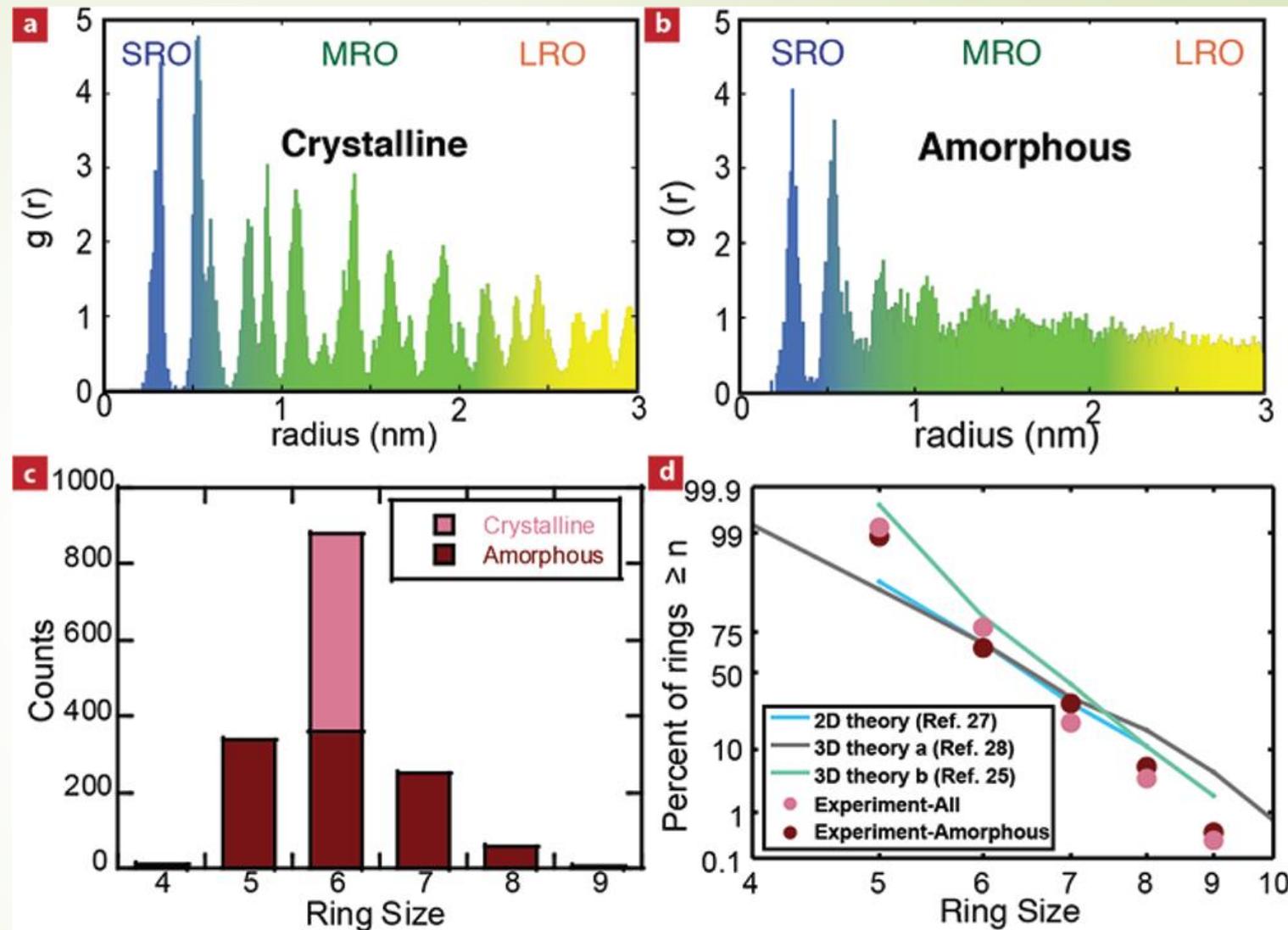
J. Zarzycki, Chem. Glasses 1971

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

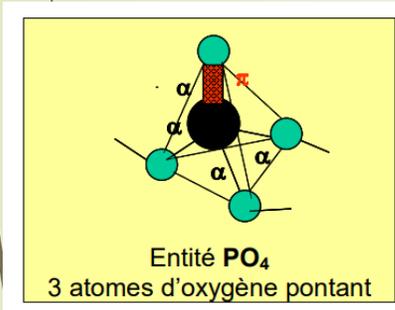
$g(r)$ fonction de densité de paires
 Statistique de taille des anneaux (en nombre de tétraèdres)

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 **Mⁿ⁺** et des oxygènes non pontants **NBO** (*Non Bridging oxygen*)

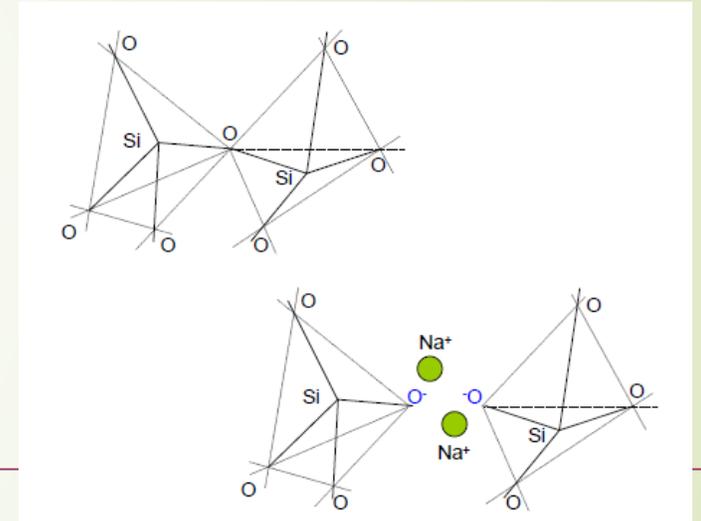
M: atomes **MODIFICATEURS**

Modificateurs:

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

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:

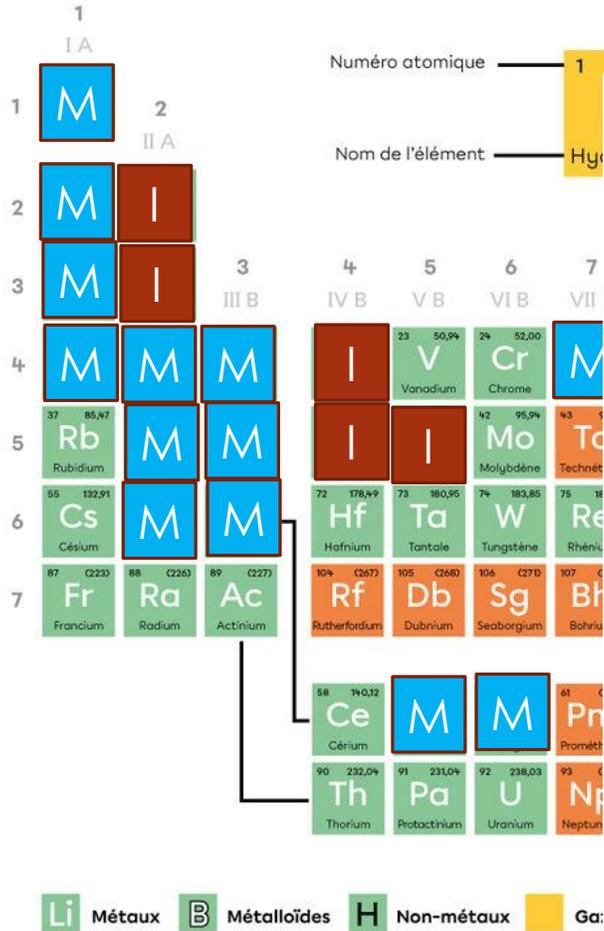
aluminium **Al**, plomb **Pb**, zinc **Zn**,
cadmium **Cd**, titane **Ti**, fer **Fe**, nickel **Ni**,
Béryllium **Be**, magnésium **Mg**, yttrium **Y**...

Unité BO_3

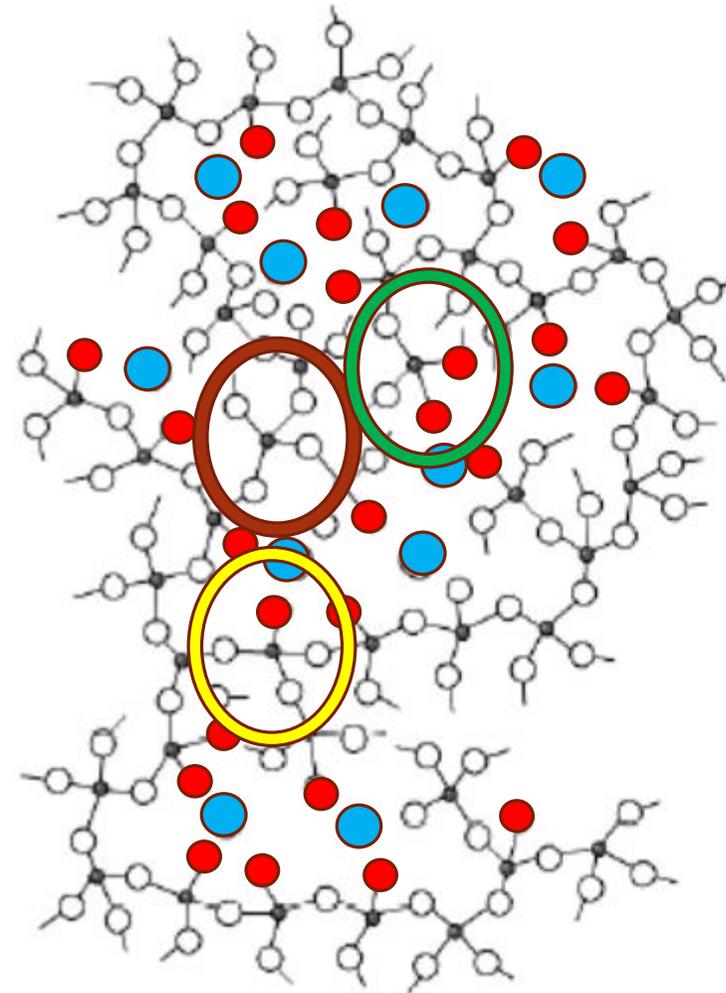
Anneau boroxol $B_3O_{9/2}$

fondants

Le tableau périodique des éléments



18
VIII A



Tétraédres:

- Q⁴ : 4 oxygènes pontants
- Q³ : 3 oxygènes pontants
- Q² : 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_{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⁺ Si⁴⁺ Be²⁺ As⁵⁺ V ⁵⁺ Al ³⁺ Ge⁴⁺	0.31 0.40 0.41 0.47 0.49 0.53 0.53	P ³⁺ As³⁺ Sb⁵⁺ Ti⁴⁺ Nb ⁵⁺ V ³⁺ Mg²⁺ Zr⁴⁺ Zn²⁺ Li ⁺ Sb³⁺	0.58 0.72 0.74 0.74 0.78 0.78 0.86 0.86 0.88 0.90 0.90	Cd²⁺ Ca ²⁺ Na ⁺ Sr ²⁺ Pb²⁺ Ba ²⁺ K ⁺ Rb ⁺ Cs ⁺	1.03 1.14 1.16 1.32 1.33 1.49 1.52 1.66 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⁺)

Anions:
Soufre, sélénium,
tellure

28

Raie Q⁴: 1.5 ppm de largeur à mi-hauteur

- ❖ Signal à -110 ppm témoigne des **environnements tétraédriques**. La largeur de la raie Q⁴ : désordre des environnements (distribution des valeurs d'angles Si-O-Si...)
- ❖ Q³ et Q² sont attribués ici aux **espèces hydratées** Si-OH (silanos) qui vont introduire une **dépolymérisation** du réseau

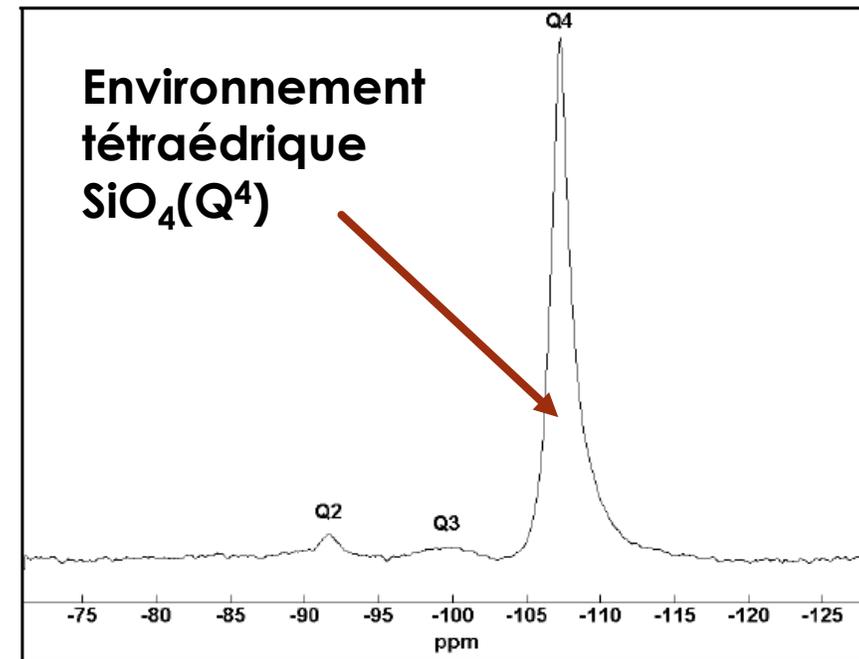
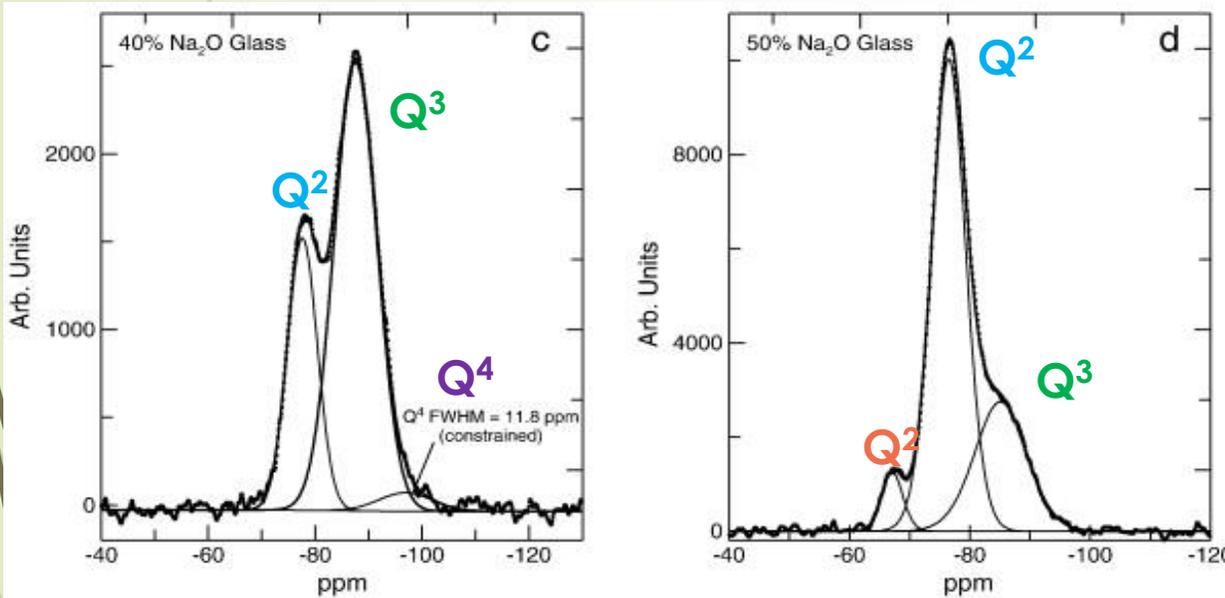
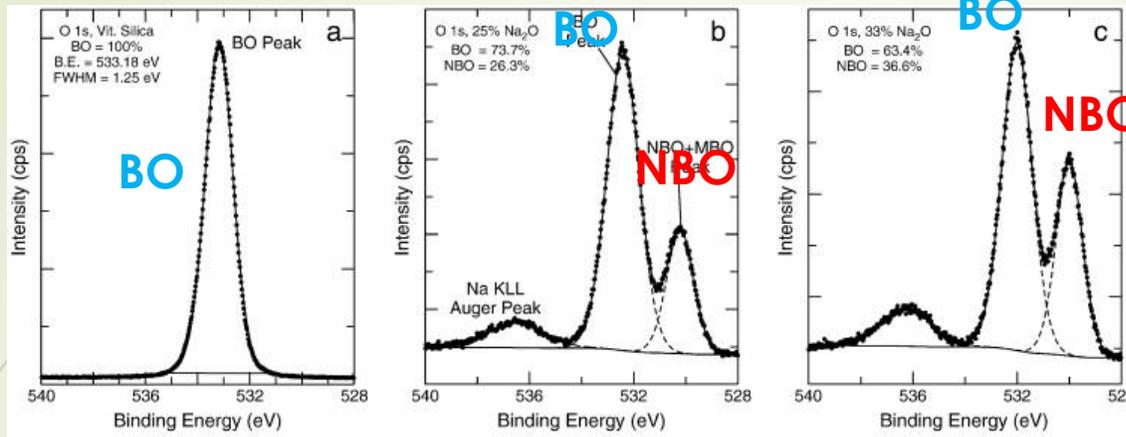
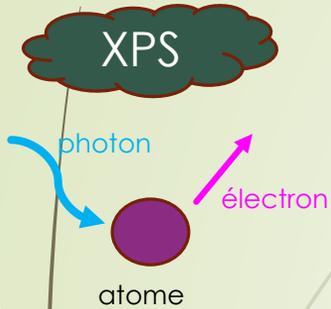


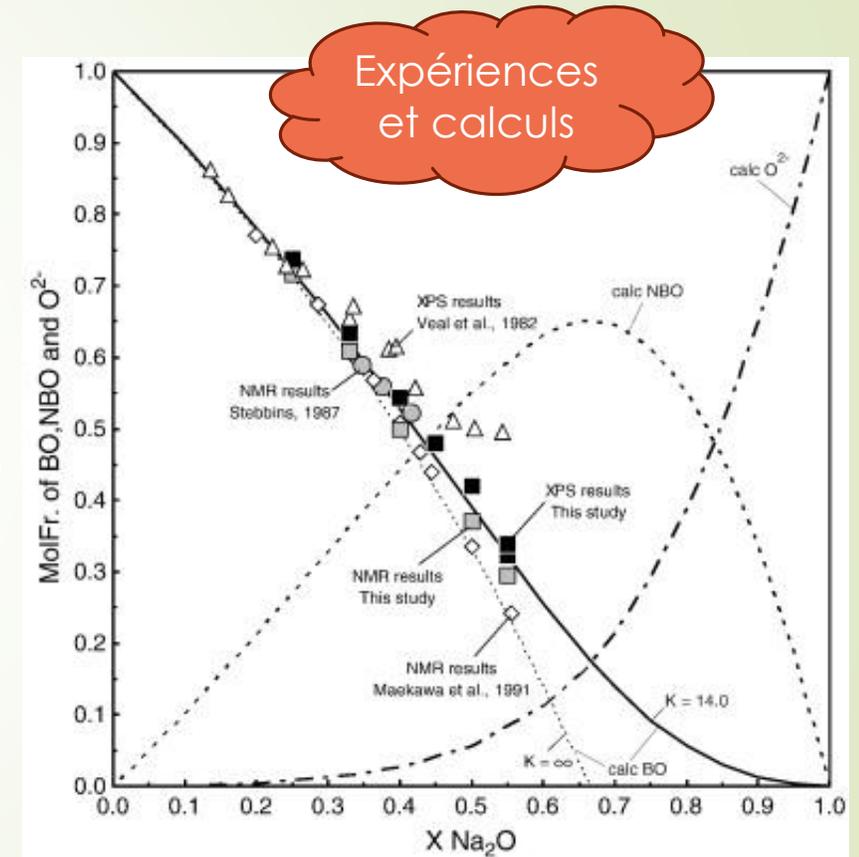
Figure 20: Spectre de RMN ^{29}Si MAS du silex





RMN Si

- **Dépolymérisation** du réseau silicaté par l'introduction d'un modificateur de réseau **Na₂O** ➤ **preuve RMN**
- **Oxygène non pontants** : **preuve XPS**



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_{fusion}
- baisse des performances physico-chimiques

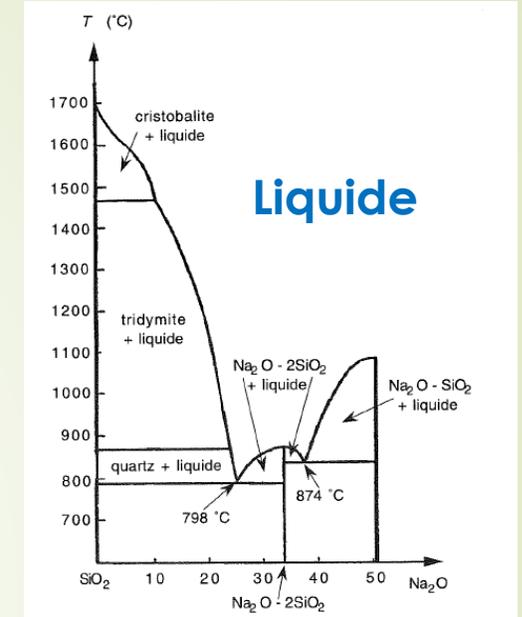
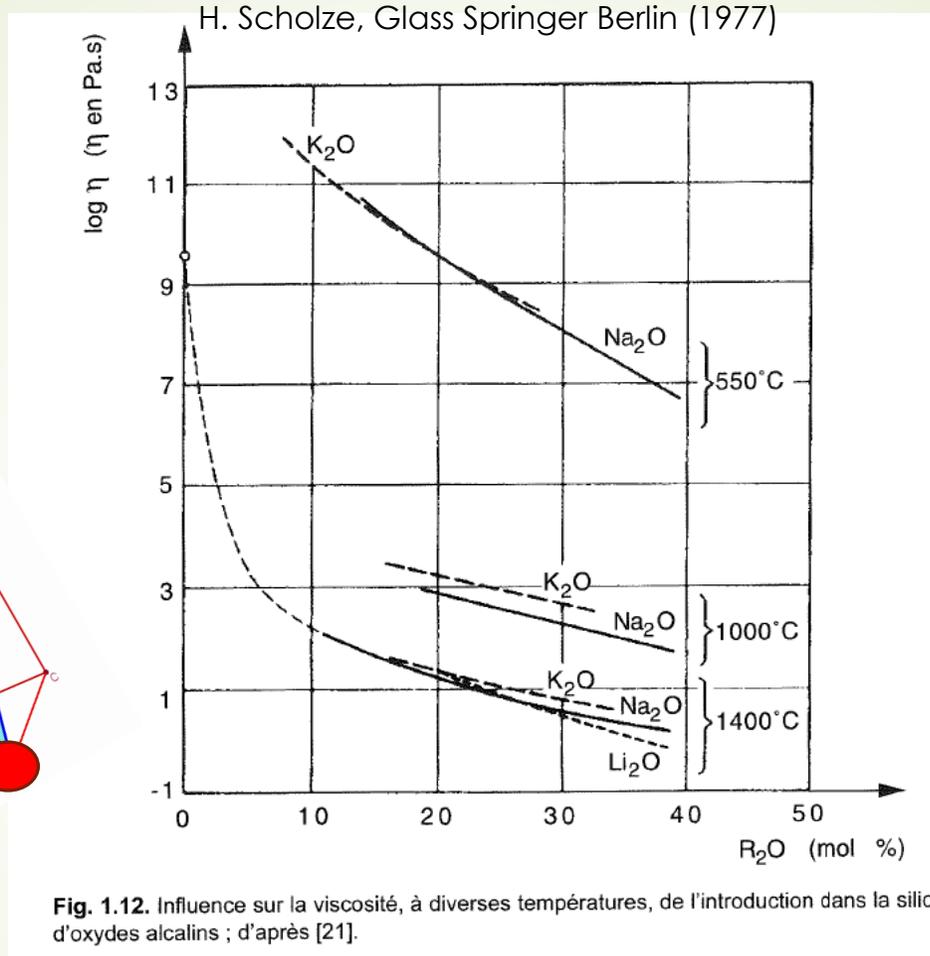
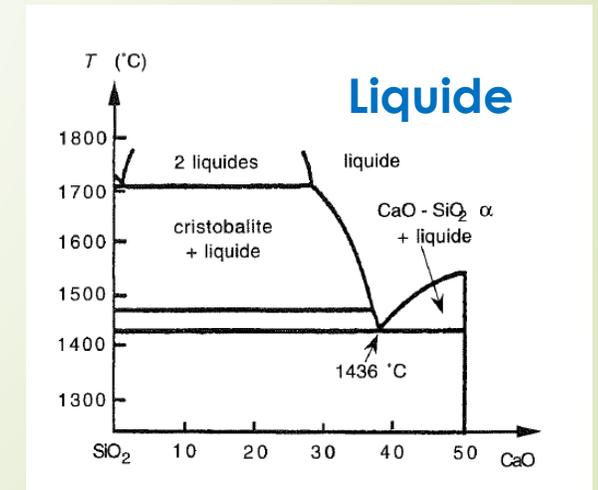
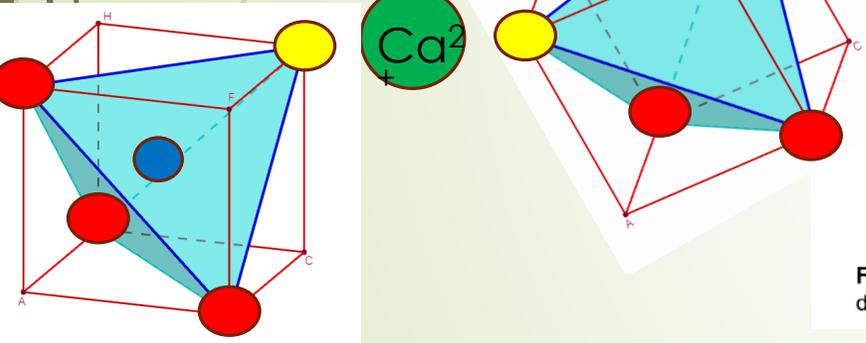


Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$



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



31

silice



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

Réseau d'aluminosilicate d'alcalin

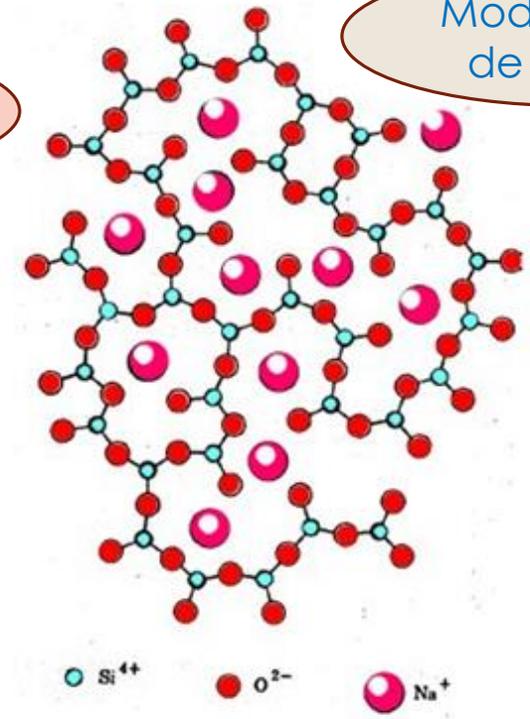


*Schéma structural d'un verre dans lequel un ion intermédiaire **Al³⁺** est en position de formateur de réseau en raison de la présence d'un ion alcalin **M⁺***

Compensateur de charge

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

Modificateur de réseau



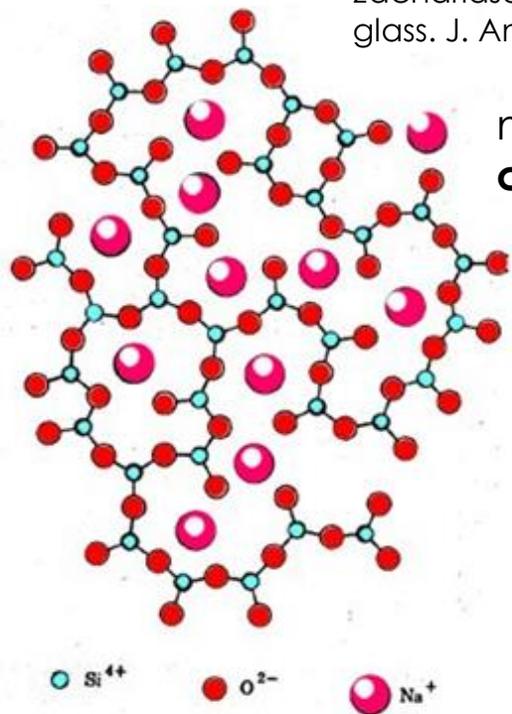
Représentation d'un verre SiO₂ dépolymérisé par ajout de Na₂O selon le **modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen – Warren** : la distribution des cations modificateurs est supposée homogène

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

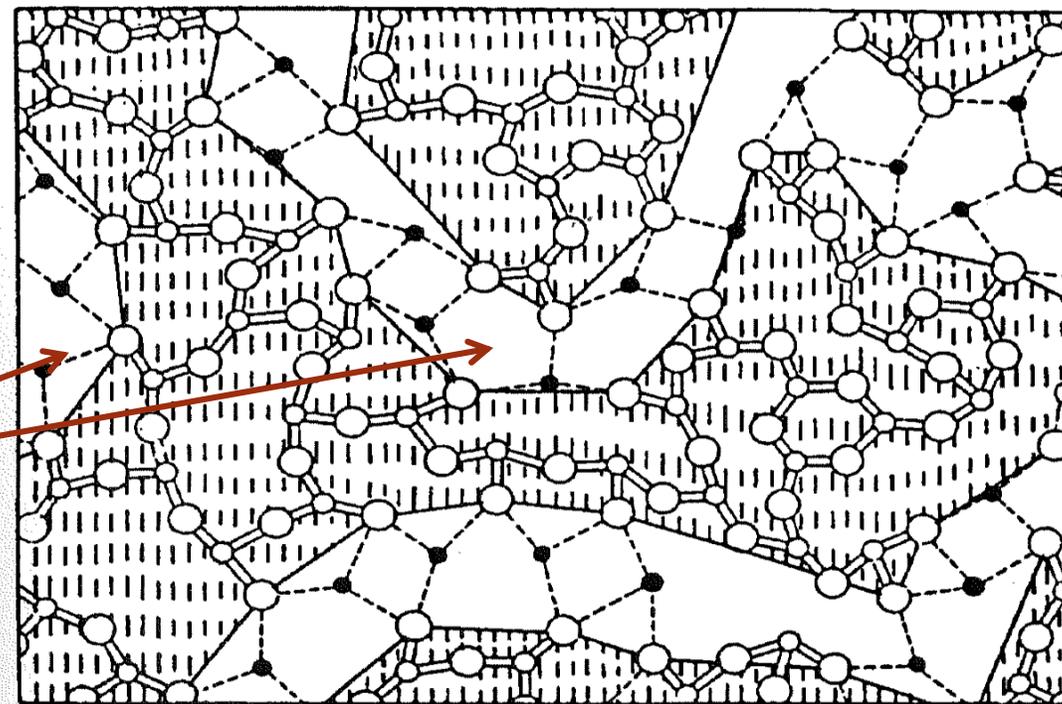


Fig. 1.24. Modèle de « réseau aléatoire modifié » pour un verre de silicate. Les zones grisées sont formées de tétraèdres SiO_4 . Les cations modificateurs établissent la jonction entre ces domaines. D'après [38].

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

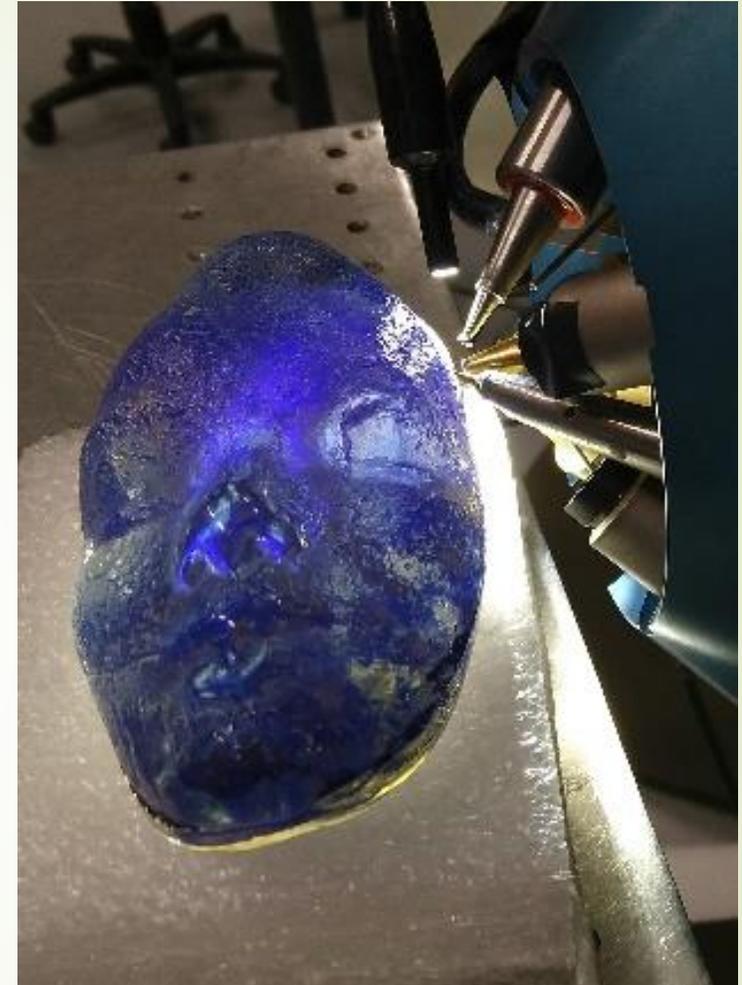
► Favorise la **diffusion** et la **corrosion du verre**

PARTIE 3 : Exemples choisis

Familles des verres au bore

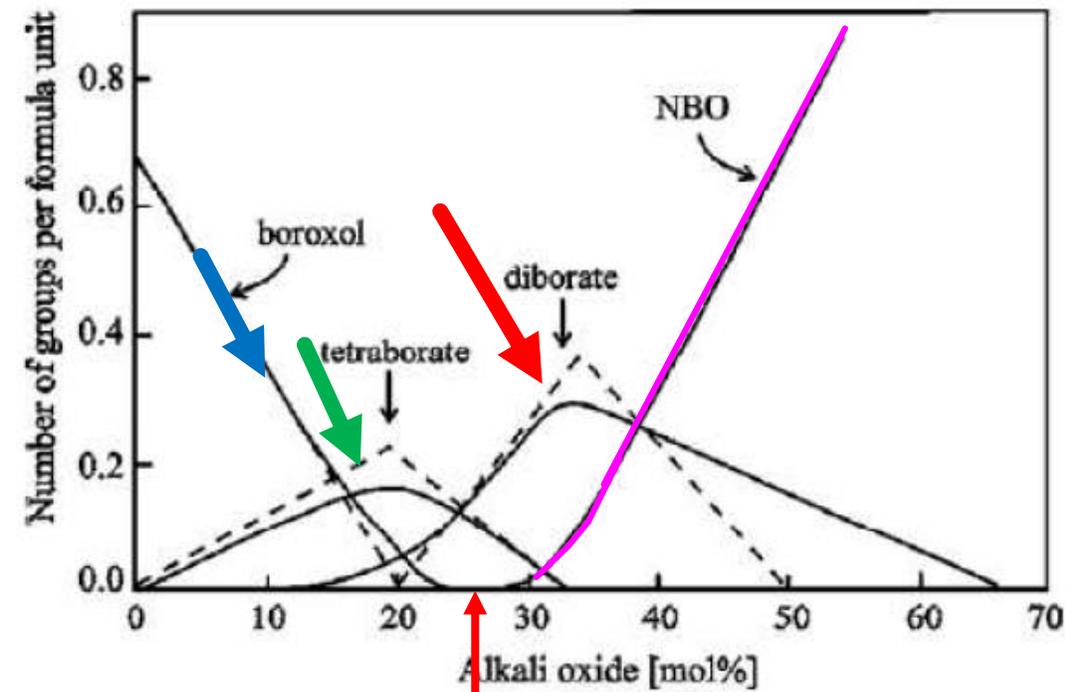
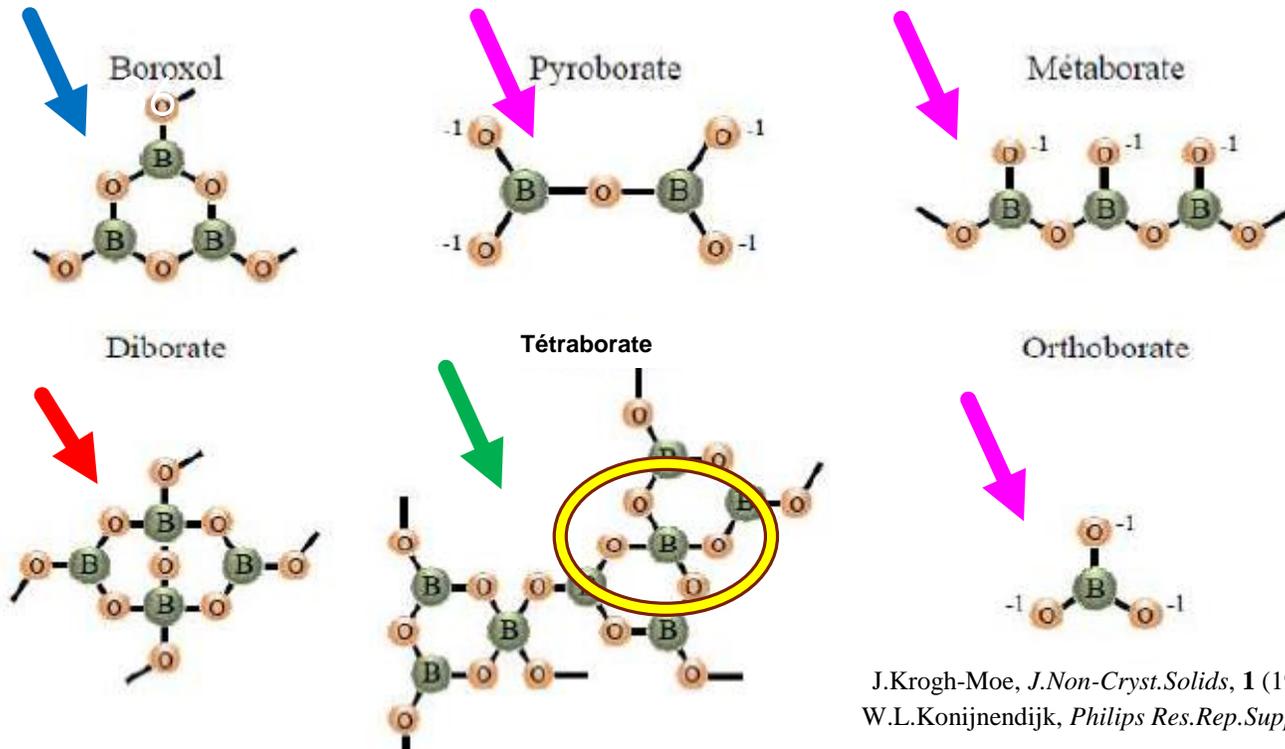
Famille des aluminosilicates,
boroaluminosilicates

Désordre et
inhomogénéités.....



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

FAMILLE DES VERRES $B_2O_3 - M_2O$



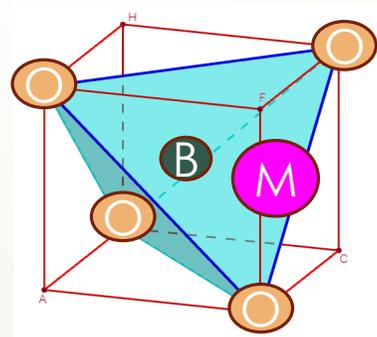
J.Krogh-Moe, *J.Non-Cryst.Solids*, 1 (1969) 269
 W.L.Konijnendijk, *Philips Res.Rep.Suppl.* 1 (1975) 243

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.)



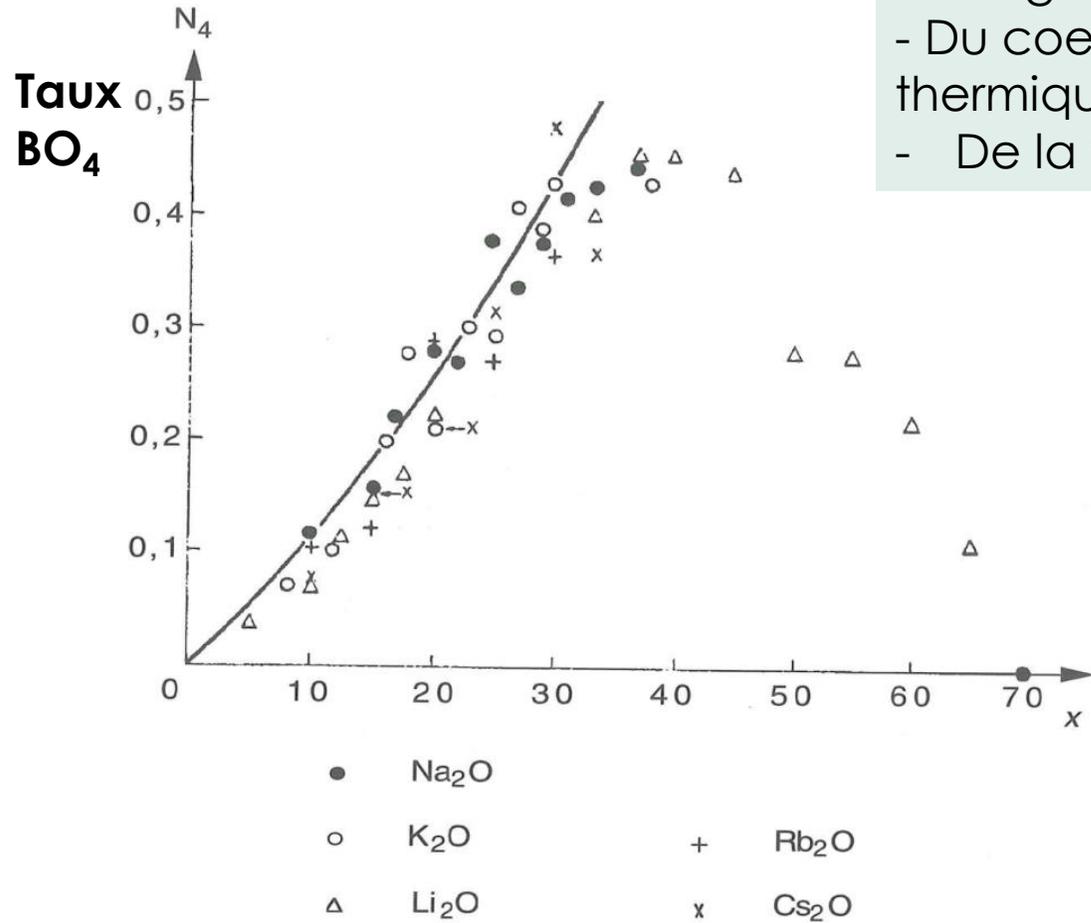
A 25%mol. M_2O : apparition de **NBO** sur les unités $B^{[3]}$

- 1 NBO par $B^{[3]}$: métaborate
- 2 NBO par $B^{[3]}$: pyroborate
- 3 NBO par $B^{[3]}$: orthoborate

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

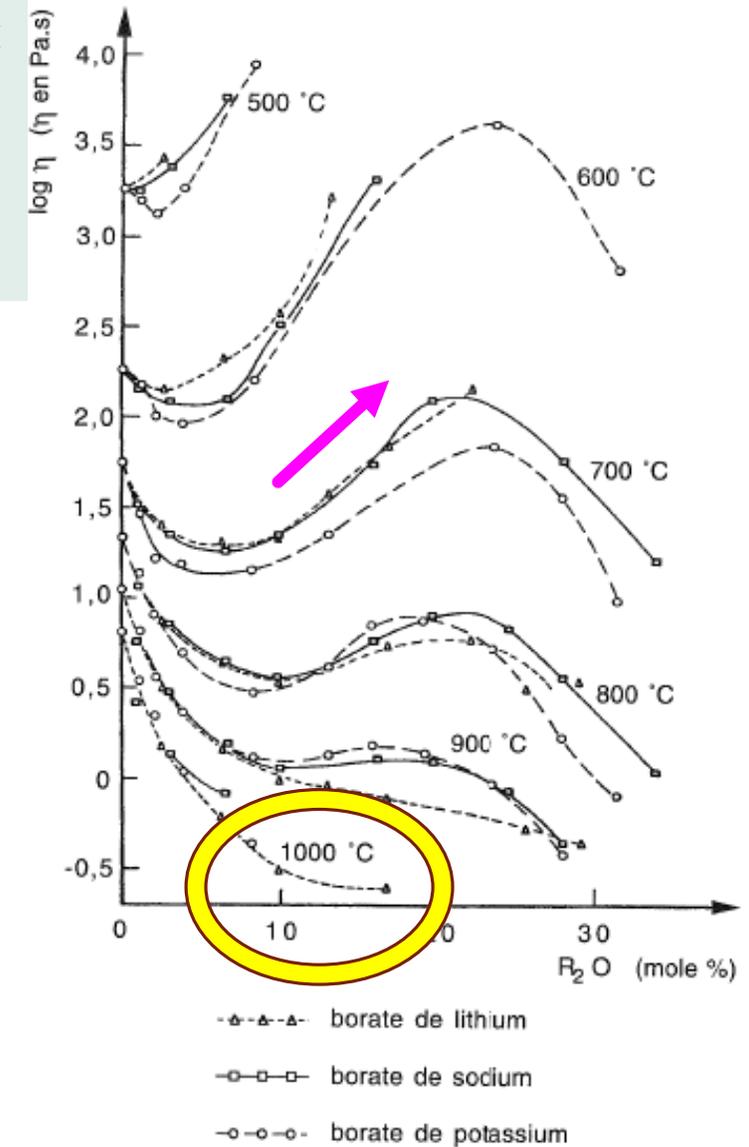


Fig. 1.19. Influence de la composition sur les viscosités des borates alcalins à différentes températures ; d'après [28].

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].

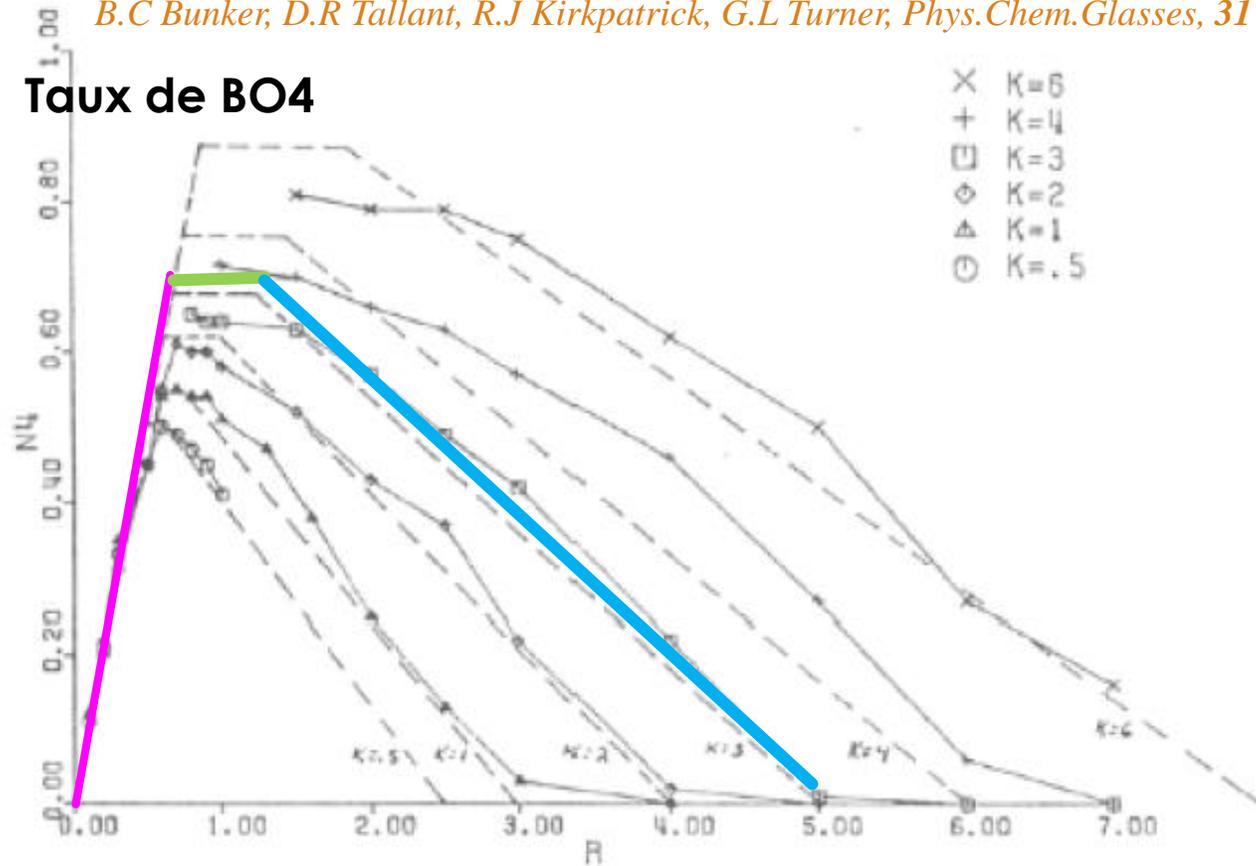
P.J. Bray Phys. Chem. Glasses 1963

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 BO_4



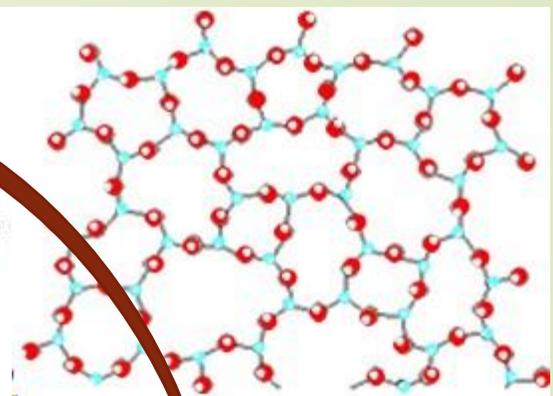
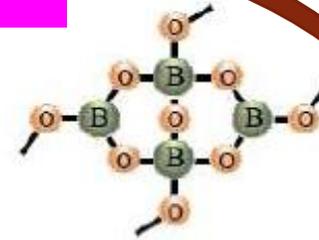
Modèle de Bray - - - -

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

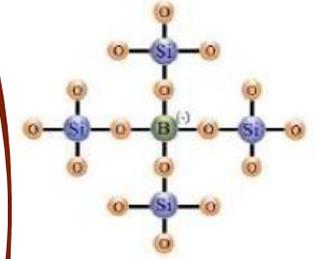


$N_4 \text{ max}$

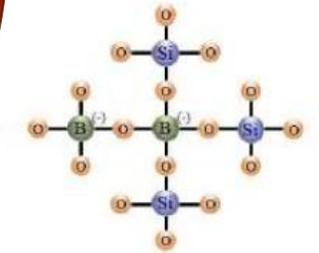
B: unité reedmergnérite
C: unité danburite

► Mélange des réseaux boratés et silicatés

(b)

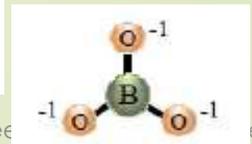
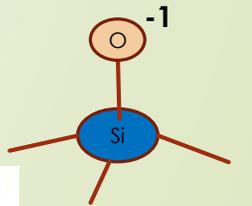
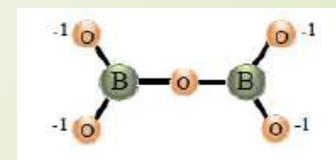


(c)



↑ alcalin

$N_4 \searrow$

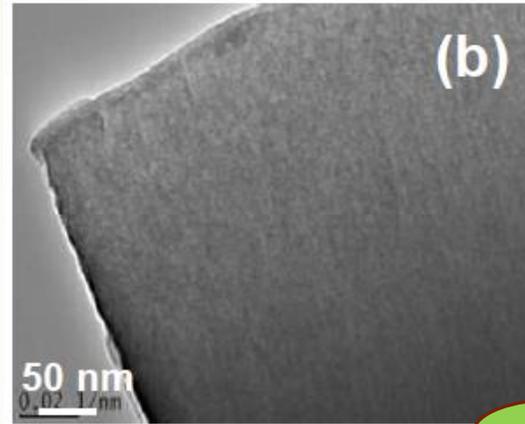


Dans les verres plus complexes, comment se mélangent les sous réseaux???

39

MELANGE : 'homogénéité' chimique

Verre.....



Microscopie MET

BOITE A OUTILS



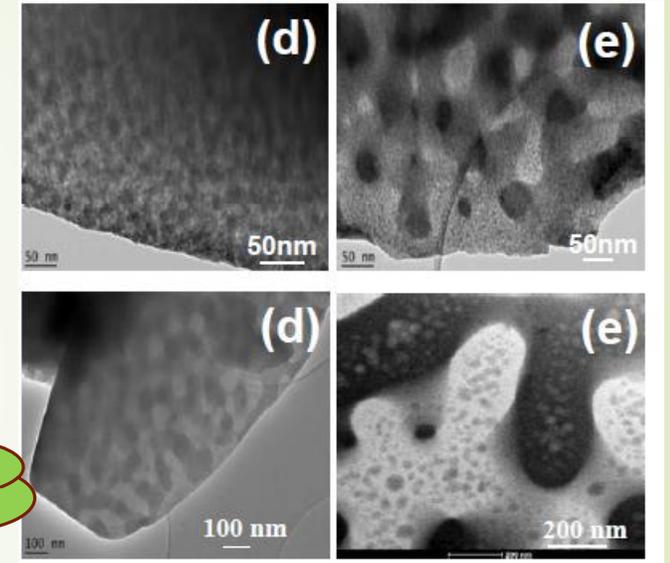
Introduire des **espèces chimiques 'agiles'** qui s'adaptent bien aux différents cations modificateurs et **se lient** facilement avec le silicium

➤ **Aluminium**

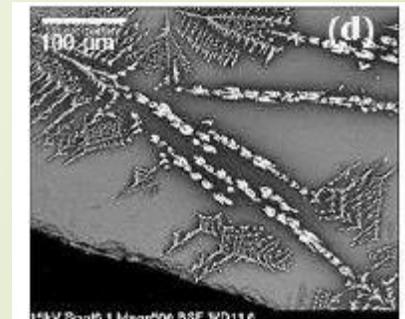


PAS DE MELANGE

Démixtion....



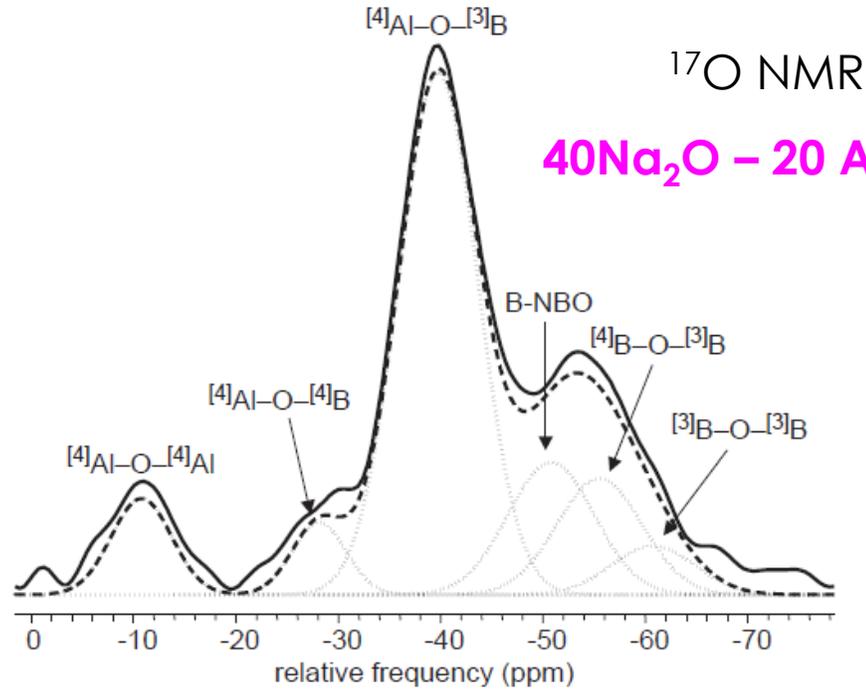
Cristallisation.....



E. Gasnier et al, JNCS 405 (2014)



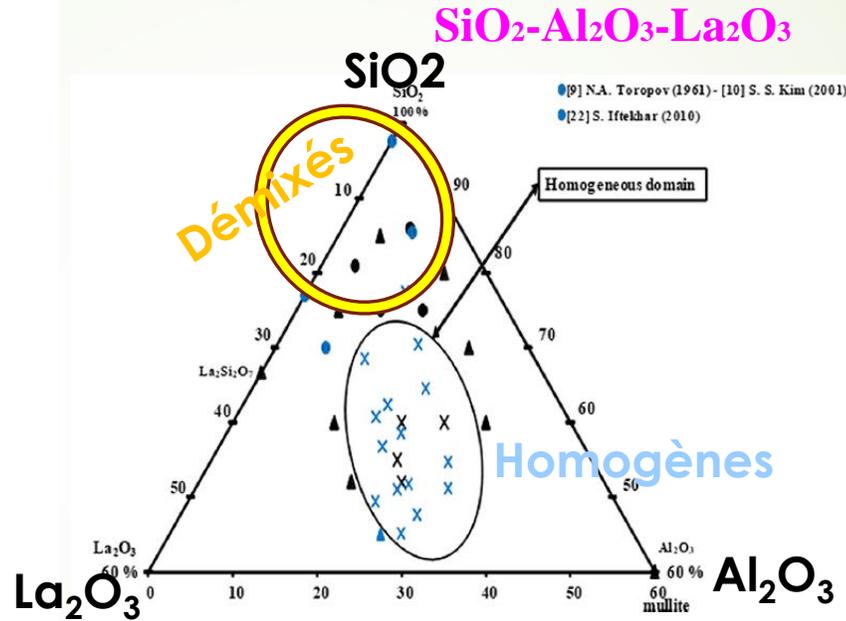
10 % mol Nd₂O₃



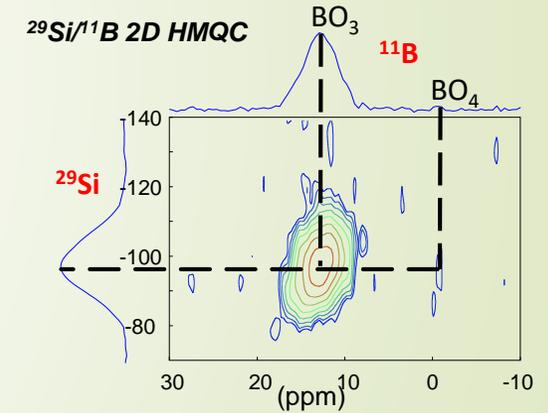
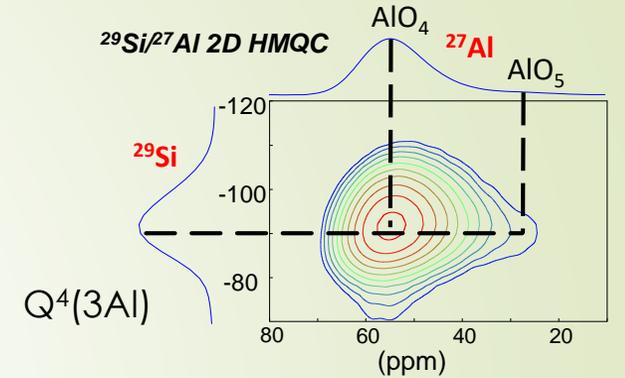
40Na₂O - 20 Al₂O₃ - 40 B₂O₃

Fig. 5. Experimental ¹⁷O 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 ^{[3]B-O-[4]Al} est TRES favorable!!
^{B[4]-O-Al[4]} plus favorable que Al^{[4]-O-Al[4]} et B^{[4]-O-B[4]}

DEMIXTION:

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

espèce ^{[3]B-O-[4]Si} 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