

IVAN PEYCHES

LES SILICATES DANS LES VERRES ET DANS LES CERAMIQUES

Pendant de longues années on a pu penser que les théories sur la structure des verres ne bénéficiaient pas entièrement de la sérénité et de l'objectivité propres à toute science, et qu'une certaine rivalité d'Ecole opposait les savants verriers occidentaux et orientaux.

Deux conceptions rivales s'affrontent en effet depuis trente ans, pour le plus grand profit d'ailleurs des connaissances expérimentales. Elles tendent peu à peu vers une version commune et sans doute plus réelle des choses. En bref, y a-t-il des silicates dans les verres, ou non ? Sous une autre forme : le verre est-il homogène ou hétérogène ?

Evidemment, depuis MENDELEEV, les chimistes avaient renoncé à l'idée que les verres puissent correspondre à un composé défini unique, mais MENDELEEV lui-même avait orienté leurs pensées vers la conception d'un sorte d'alliage à proportions variables de constituants définis. Est-ce l'influence de leur grand prédécesseur qui pèse encore sur la pensée des savants soviétiques, toujours est-il que la presque totalité des communications présentées à la Conférence de Léninegrad de 1953 sur la structure du verre admettent ou tendent à démontrer l'existence de domaines microscopiques ou submicroscopiques parfaitement organisés où se reconnaissent par exemple les structures et les transitions classiques du quartz, de la tridymite, de la cristobalite ou de tel silicate. Un domaine, en somme, où un minéralogiste ne se trouverait nullement dépaysé. En face de cette conception dite des « cristallites » s'est échafaudée, d'abord aux U.S.A., la théorie du réseau continu mais distordu. Dans un tel réseau rien ne ressemble à une molécule discrète d'une quelconque silice ou d'un silicate. L'opposition semble donc au départ totale. Pourtant l'académicien russe LEBEDEV, chef de file des partisans des cristallites, a jeté lui-même les bases d'une motion de conciliation.

« Il est aisé de voir, dit-il, qu'une transition graduelle peut être imaginée entre les deux théories. Ainsi dans le cas d'un réseau continu

on peut toujours imaginer que l'orientation des atomes dans une région donnée est suffisamment approchée pour que de telles régions puissent être tout à fait justiciables de la qualification de « cristallites », d'un autre côté si nous partons de la théorie des cristallites, nous pouvons imaginer que des cristallites individuels sont si petits qu'il est impossible de parler de microcristaux à contours définis, de sorte qu'entre chaque grain il doit y avoir des zones de transition avec une distribution irrégulière de particules correspondant à une distorsion des réseaux dans lesquels elles sont engagées ». Mais ce compromis, trop verbal, n'a pas convaincu beaucoup de monde.

Et cependant jamais ZACCHARIASEN n'a exigé de son réseau distordu qu'il soit tel à courte distance. Ce qui a fait le plus de mal pour la compréhension de sa théorie ce sont les représentations graphiques et forcément synthétiques qu'on en a données. Le modèle bidimensionnel qui traîne dans tous les livres ne représente *aucun* motif régulier. C'est aller fort loin et forcer la pensée de l'auteur.

D'autre part, à l'époque de RANDALL le supporter U. S. de la théorie des cristallites, on supposait encore que les cristaux avaient des frontières abruptes et baignaient dans un milieu complètement désordonné. On attribuait aux domaines ordonnés une place prépondérante allant jusqu'à 80%. Mais particulièrement sous l'impulsion du russe PORAY-KOSHITS, nous avons assisté à une dégradation de cette rigueur primitive et à l'introduction d'un concept des cristallites ne leur attribuant plus que le sens d'une région d'ordre maximum dans un réseau général spatial. Encore ces régions d'ordre ont-elles des dimensions qui n'excèdent pas quelques dizaines d'angströms.

Comment en est-on arrivé là ?

Les caractères dominants, inséparables de l'état vitreux sont : l'isotropie des propriétés, et la progressivité des changements d'état et de leurs paramètres en fonction de la température. Il s'agit de les expliquer par la structure.

Isotropie des propriétés : cela implique une répartition aléatoire des atomes quant à leurs positions, leurs distances et à leurs relations énergétiques mutuelles. Mais tout dépend de l'échelle d'observation. La plupart des phénomènes sont observés à l'échelle macroscopique. Sur le trajet correspondant à une seule longueur d'onde de lumière visible nous allons compter des files de plusieurs milliers d'atomes. Le désordre peut être reconnu dès que nous aurons franchi quelques

angströms ou au contraire les dérangements se manifesteront si progressivement qu'il nous faudra faire un retour de quelques centaines d'angströms en arrière pour reconnaître qu'une importante modification de distribution s'est installée. Pour l'observateur le comportement sera le même, le milieu est indéniablement homogène.

Changements d'état et paramètres qui y sont liés. La progressivité de la fusion par exemple, avec son interminable palier de ramollissement, appelle immédiatement une nouvelle référence à l'échelle d'observation. On ne peut expérimentalement réduire de beaucoup les dimensions du domaine observé. On ne fait pas une analyse fine des phénomènes, et une fusion franche de microdomaines différents est indiscernable de la rupture progressive d'un réseau continu et distordu.

Il en est de même pour les manifestations optiques: indices, dispersion, ou les phénomènes mécaniques: vitesse du son, modules élastiques, les phénomènes rhéologiques: viscosité. Tous s'adaptent aux théories opposées *au point qu'on peut se demander si ces interprétations différentes sont bien nécessaires en soi et si leur confrontation ne constitue pas un faux problème.*

Nous ne concluerons qu'après avoir pénétré plus avant dans ces données.

Pour reconnaître si le désordre existe dès les courtes distances ou seulement à grande distance, le moyen type d'observation est les recours aux longueurs d'onde de l'ordre de grandeur même du domaine que l'on veut explorer. Ici ce sont les rayons X.

Voici côte à côte (fig. 1) deux spectres de diffraction X dont A_1 relatif à un verre de silice, l'autre A_2 relatif à un cristal de cristobalite. Les diagrammes B_1 et B_2 montrent les enregistrements microphotométriques respectifs de ces clichés. Dans le verre *toutes* les raies ont disparu. On reconnaît seulement un anneau flou qui occupe approximativement la place de l'anneau interne, principal, de la cristobalite.

C'est l'interprétation de tels clichés qui différencie les théories. Les uns, à la suite de WARREN en donnent une explication probalitaire. Si la raie principale du spectre de la cristobalite est attribuable à une certaine configuration — que nous préciserons tout à l'heure — et se trouve centrée sur l'anneau de la silice vitreuse, cela signifie que ladite configuration se retrouve le plus fréquemment dans la structure vitreuse, mais qu'elle est partiellement noyée, estompée par des confi-

gurations voisines légèrement différentes, en quelque sorte distordues. On y voit là confirmation de l'hypothèse de ZACHARIASEN.

Il est important de noter que la dite configuration peut n'intéresser qu'un groupe de quelques atomes, par exemple un tétraèdre SiO_4 quelques tétraèdres enchaînés, car les rayons X ne sont pas habilités à nous donner des informations à plus grande distance,

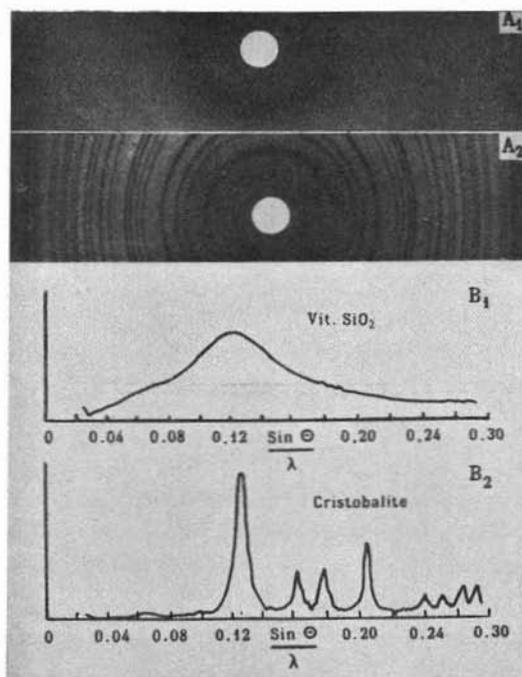


Fig. 1. — Spectres de diffraction de SiO_2 vitreux et de cristobalite.

Les autres, à la suite de RANDALL, et retrouvant les vues de LEBEDEV, disent :

« Pas du tout, si vous reconnaissez, quoique diffuse, la raie de la cristobalite c'est qu'il y a de la cristobalite dans le verre. Mais le domaine cristallin est si petit et il est noyé dans un magma si désordonné, que vous masquez le spectre caractéristique du cristal ».

A elle seule la méthode de diffraction X ne permet guère d'aller plus loin. Essayons cependant de lui faire dire tout ce qu'elle peut dire.

Tout d'abord, à partir d'un ion arbitrairement pris pour centre, par exemple l'ion Si^{4+} , il serait intéressant de connaître *combien* d'atomes de silicium se trouvent à telle distance, *combien* d'atomes d'oxygène à telle autre, et nous aurions des recouvrements en prenant arbitrairement pour centre un atome d'oxygène et en déterminant combien d'autres atomes d'oxygène se trouvent à telle autre distance. En nous aidant de modèles cela nous permettrait de figurer une structure.

Dans un gaz et avec certaines réserves dans un liquide, aucun site particulier n'est imposé à chaque atome. Autour de l'un d'eux pris comme centre on peut trouver avec une probabilité égale n'importe quel autre atome à n'importe quelle distance. Le nombre d'atomes d'un type donné qu'on trouvera à une distance donnée, plus précisément dans une coquille comprise entre la distance r et $r + dr$, croîtra comme le carré de cette distance. A cette probabilité constante correspond donc une courbe parabolique de répartition radiale.

Dans un cristal ce n'est qu'à des distances fixes qu'on a autour d'un ion donné une chance de trouver un autre ion. La probabilité de présence est nulle en dehors des sites privilégiés. La courbe de répartition radiale dégénère en une série de raies discrètes, enveloppées par la parabole qui signifie seulement que plus le décompte se fait loin du centre plus on trouve d'ion à la distance requise. De ce que nous savons déjà de l'état vitreux, nous devons nous attendre à trouver une répartition radiale intermédiaire entre les deux types de courbe, l'une caractéristique d'un état parfaitement aléatoire, l'autre d'un état parfaitement organisé.

Cette courbe est obtenue à partir d'un enregistrement microphotométrique de diffraction X grâce à des calculs compliqués actuellement effectués par des machines électroniques. C'est une analyse harmonique de FOURIER familière à tous les minéralogistes.

La courbe (fig. 2), dont l'enveloppe imposée par le r^2 est encore parabolique, présente une série de pics dont la position indique la distance séparant deux atomes A et B, et l'aire sous le pic, le nombre d'atomes B entourant un atome A. En s'aidant de modèles, on arrive ainsi à bâtir un échafaudage satisfaisant aux données de la courbe. Mais les choses, dans le cas d'un verre, n'en sont pas pour cela très simples. Le premier pic, à 1,62 Å est très net. Comme cette distance correspond, à la contraction près, à la somme des rayons ioniques de Si^{4+} (0,39) et de O^{2-} (1,32), nous l'attribuerons à la distance Si — O et

l'aire sous le pic correspondra à 4 oxygènes (disposés tétraédriquement autour d'un atome de silicium. C'est le motif de départ des variétés de la silice et des silicates.

La forme du deuxième pic est déjà moins pure. De toute évidence elle est due à la superposition de plusieurs pics. Comme on doit s'attendre à trouver à la distance $1,62 \sqrt{8/3} = 2,65 \text{ \AA}$, deux oxygènes participant au tétraèdre SiO_4 , ce qui, entre parenthèses, exige que ces

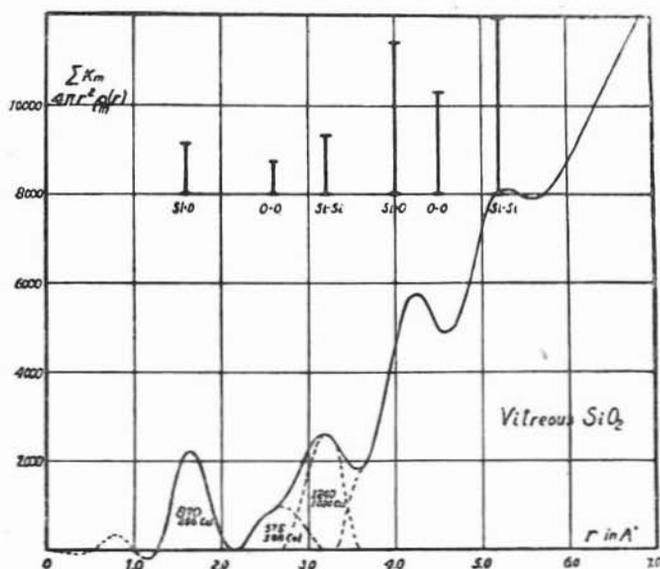


Fig. 2. — Courbe de répartition radiale de SiO_2 vitreux (d'après WARREN).

oxygènes se touchent, la déformation de la vague doit résulter d'un pic situé au-delà de 3 \AA . Il est très tentant de lui affecter la valeur $3,2 \text{ \AA}$, c'est-à-dire deux fois la distance $\text{Si}-\text{O}$. Mais cela est grave. Cela revient à admettre que l'angle de valence $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ est de 180° . De même le pic à $4,3 \text{ \AA}$ est, pour les besoins de la cause, décomposé en deux pics, l'un correspondant à la seconde distance $\text{Si}-\text{O}$ (4 \AA) et à la seconde distance $\text{O}-\text{O}$ ($4,5 \text{ \AA}$). Mais admettre cela c'est admettre que deux tétraèdres sont opposés par le sommet et que l'orientation de leurs bases est décalée de 60° . C'est par le fait même accepter définitivement la structure de base de la cristobalite. Poussée indéfiniment notre construction serait celle d'un cristal de cristobalite. Pourtant

un écart de 10% sur la position de ce pic nous aurait conduit à une structure différente. Malgré l'apparence logique de ce dépouillement, on peut donc se demander jusqu'à quel point un modèle préaccepté n'a pas influencé le choix des composantes de chaque pic.

J'en voudrais pour preuve les mesures récentes effectuées par ZARZYCKI (1) au Centre de Recherche des Glaceries de Saint-Gobain. Il situe la distance Si — Si à 2,9 Å, position qu'il précise à 3 Å en étudiant la répartition radiale électronique et non plus la répartition radiale atomique (2).

Dès cet instant les deux directions O — Si ne sont plus colinéaires et forment un angle de l'ordre de 150°. Un tel angle est compatible à la fois avec une structure cristobalite basse et une structure quartzique α ou β ; l'angle de 180° aurait été compatible avec une cristobalite ou une tridymite forme haute. Mais ZARZYCKI fait en outre remarquer que dans une structure où tous les angles Si — O — Si seraient possibles (limite des distorsions de ZACHARIASEN), comme ces angles ne sont pas orientés, leur moyenne serait nécessairement comprise entre 180° et une valeur inférieure correspondant aux empêchements stériques. Cette valeur moyenne est calculable, elle donne justement un angle de 150° environ.

Ainsi, à elle seule, la méthode d'étude de la diffraction associée à l'analyse de FOURIER est impuissante à trancher entre plusieurs structures possibles dès les distances de deuxième ordre.

Quoi qu'il en soit, la courbe de répartition radiale à partir de la diffraction X ne peut plus rien donner au-delà d'une distance de 6 à 7 Å. Les pics deviennent si enchevêtrés et si larges que les vagues se fondent en courbe inexploitable. La diffraction des neutrons permet de reconnaître une dizaine de pics le long d'une répartition radiale intéressant une vingtaine d'angströms, mais même dans le cas simple du verre de silice l'attribution de ces pics est toujours sujette à caution.

Admettons, dans l'esprit de ZACHARIASEN, qu'à de telles distances commencent à apparaître de petits défauts de construction : une fermeture d'un anneau sur plus ou moins de 6 siliciums, ou des lacunes, ou un atome mal placé, ce qui affectera les angles de liaison dans un domaine important, et cela suffira pour effacer toute périodicité au réseau. Mais à son tour cela ne prouve pourtant rien contre les cristallites. En effet, lors de la mise en oeuvre de la méthode des poudres cristallines de DEBYE & SCHERRER, l'expérience montre que les anneaux restent

nets autant que les dimensions linéaires du cristal sont supérieures à 1000 Å, mais qu'un broyage de plus en plus fin provoque un élargissement des raies. On pourrait penser aux dislocations produites par l'effet mécanique du broyage mais le cas est présenté par les verres opales : lorsque les cristaux sont assez gros, les spectres DEBYE-SCHERRER montrent nettement la présence de cristaux de fluorures. Si les cristaux sont assez fins — quoique encore relativement gros puisqu'ils provoquent une diffusion importante — les spectres DEBYE-SCHERRER ne montrent que les anneaux diffus habituels des verres. En tous cas le spectre d'une poudre que l'on savait parfaitement cristalline au départ, ressemble lors d'un morcellement extrême, à celui d'un liquide ou d'une substance vitreuse.

Or les cristallites, s'ils existent en tant qu'individualités cristallisées, ont des dimensions tellement faibles qu'ils doivent se comporter d'une manière analogue.

Jusqu'ici nous avons presque exclusivement parlé de verre de silice et non de silicate. En effet, dans les verres binaires ou ternaires courants figure toujours une telle proportion de silice que l'on peut à priori penser que les caractères généraux de la structure-mère resteront reconnaissables comme fond et que nous n'aurons à étudier que les *modifications* apportées à cette structure par les nouveaux cations.

Les physico-chimistes verriers ont pris l'habitude de considérer certains cations petits et fortement chargés, comme c'est le cas pour Si^{4+} comme « formateurs » de verre d'oxydes — alors que d'autres cations, tels Na^+ , Ca^{2+} , seront considérés comme « modificateurs ». Comme ces « modificateurs » ne peuvent pas être apportés seuls, mais le sont eux-mêmes sous forme d'oxyde, les oxygènes supplémentaires doivent trouver place dans la structure. Il est donc nécessaire que tous les oxygènes présents ne soient pas reliés à deux atomes de silicium. Certains ponts $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ du réseau siliceux sont rompus pour former deux moignons, $\text{Si} - \text{O}/\text{O} - \text{Si}$. Ils distinguent ainsi les oxygènes doublement liés à des siliciums, ou pontants (O_{11}) et les oxygènes simplement liés à un silicium et non pontants (O_1). Dans un verre à 16% d'alcali le rapport O/Si devient égal à 2,2 au lieu de 2, représentant le rapport stochiométrique de SiO_2 . Cela signifie que 10% des ponts $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ sont rompus. Pour les partisans du réseau continu il doit nécessairement en résulter une distorsion importante de ce réseau et

l'attention s'est surtout portée sur ces altérations. On en est arrivé à oublier la présence du cation que l'on place négligemment n'importe où dans les vides ménagés par la structure. Dans l'hypothèse « cristallites », on admet simplement qu'il y a formation d'un silicate, par exemple d'un métasilicate alcalin juxtaposé à l'excès de silice. Là encore, pour mieux comprendre les données du problème, nous allons nous reporter aux spectres de rayons X. Voici un diagramme de répartition radiale dû à WARREN, et portant sur cinq verres silico-sodiques à teneur croissante en soude (Fig. 3).

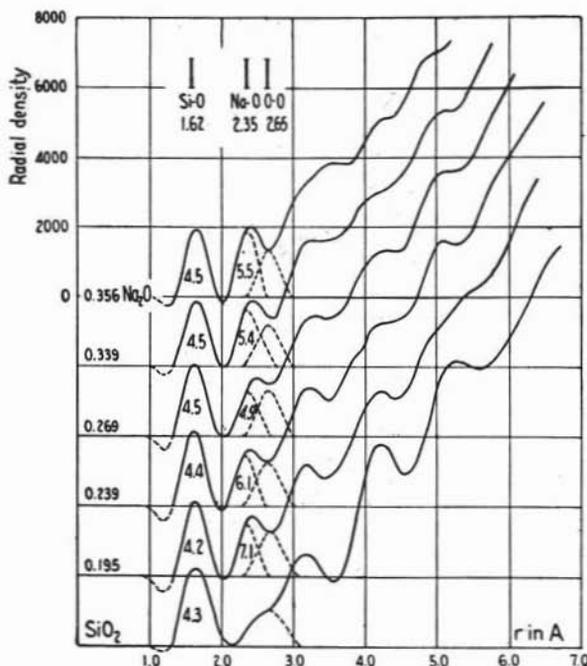


Fig. 3. — Courbe de répartition radiale de silicates vitreux (d'après WARREN & BOSCOË).

Le premier pic, à 1,62 Å, est toujours attribuable à la distance Si—O. La deuxième vague doit comprendre le pic 2,65 correspondant à la distance O—O des structures non modifiées, et un autre pic qui doit se situer à 2,35 Å. Comme la hauteur de ce pic s'accroît avec la teneur en soude et d'autre part que 2,35 Å correspond sensiblement à la somme des rayons ioniques Na⁺ (0,98 Å) et O²⁻ (1,32 Å) on l'at-

tribue à Na — O. L'aire sous la courbe indique une coordinance assez bien centrée sur la valeur 6.

En retranchant de la courbe de répartition radiale des verres de silicate de soude celle du verre de silice, PORAY-KOSHITS (3) pense mieux mettre en évidence ce qui concerne le cation sodium. C'est ce

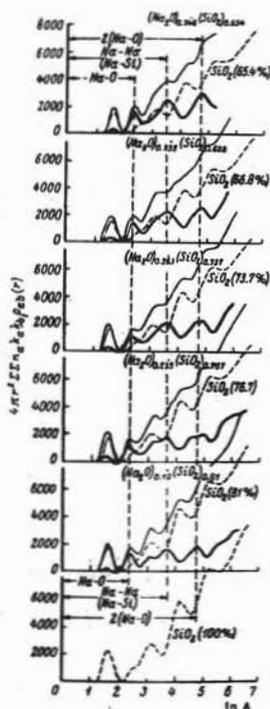


Fig. 4. — Courbes réduites de PORAY-KOSHITS.

que montre la figure 4 où l'on note le pic 2,35 attribuable à Na — O, mais en outre un pic qui glisse de 3,7 à 3,5 Å quand la teneur en soude augmente et qui pourrait être dû à la superposition de la distance Na — Si et de la distance Na — Na, et un troisième pic à 4,8 Å qui est attribué à la deuxième distance Na — O.

Remarquons qu'en faisant une telle opération PORAY-KOSHITS admet ce qu'il veut démontrer, à savoir que coexistent en phase hétérogène des domaines où règne la silice vitreuse avec son spectre in-

changé, et d'autres où règne un silicate de soude, sans actions réciproques.

Mais fixons notre attention sur la nouvelle distance apparue, 2,35, qui semble bien être attribuable à Na — O en ne perdant pas de vue que comme toujours dans les états vitreux il s'agit d'une distance moyenne.

Quelle explication en donne la théorie du réseau continu?

Il serait enfantin de considérer que nous avons affaire à un réseau siliceux resté inchangé dans les alvéoles duquel seraient simplement surimposés les cations. En somme, une cristobalite truffée de sodium. Cependant, avec les faibles teneurs en alcali une forte partie du réseau primitif reste non affecté. L'ion sodium peut-il se trouver dans un alvéole intact du réseau type-cristobalite? La distance de 2 alvéoles contigus où pourraient se trouver des sodiums est 5,2 Å, la distance moyenne d'un sodium central aux oxygènes est 3 Å; en cette position la coordinance aux oxygènes est 12, toutes valeurs incompatibles avec la mesure. La coordinance 6 ferait songer à une place dans l'anneau hexagonal plan formé par les oxygènes, mais la distance devrait alors être de 3,2 Å, encore trop grande. Ainsi le sodium ne doit normalement pas se trouver au milieu des cavités du réseau. Il reste au voisinage du point où son compagnon oxygéné a provoqué une rupture. Intuitivement nous pouvions d'ailleurs convenir que les 2 oxygènes simplement liés, non saturés, doivent faire régner au voisinage de la rupture un potentiel électro-négatif où le cation a plus de chances de se trouver qu'en tout autre endroit, même si sous une agitation thermique suffisante il migre constamment d'un tel site à un autre comme le suggèrent les études de conductibilité électrique et les échanges d'ions par diffusion thermique. Voici une première satisfaction donnée aux tenants des cristallites. La situation d'un ion sodium au voisinage d'oxygène simplement liés et doublement liés ne peut guère être comprise que par comparaison avec les structures cristallines analogues, par exemple celle des silicates alcalins qui dans quelques rares cas ont été soigneusement étudiés. (4) (5). Dans le métasilicate de sodium la coordinance aux oxygènes de l'ion Na^+ est 5 et sa distance est respectivement de 2,45 Å et 2,28 vis à vis de deux paires d'oxygènes simplement liés et de 2,39 Å vis à vis du dernier oxygène doublement lié. La moyenne est exactement 2,35 Å. Etant donné la différence de l'entourage, cette coïncidence ne signifie peut-être pas grand chose. Elle montre en tous cas que l'ion Na^+ doit être dans le voisinage immédiat

des oxygènes terminant les moignons du pont rompu. Mais on comprend que les partisans des cristallites aient pu conclure de cette coïncidence à la présence réelle dans les verres silice-soude à faible teneur en soude de métasilicate $\text{SiO}_3 \text{Na}^2$ répartis en domaines enrobés dans d'autres domaines où règne l'excès de silice sous forme également cristalline.

Les rayons X ne peuvent fournir qu'une géométrie de positions moyennes, en quelque sorte statique, du réseau. Pour avoir des indications sur la dynamique, c'est-à-dire sur les forces de liaison, nous aurons maintenant recours aux spectres infra-rouges qui doivent en même temps nous fournir des informations supplémentaires sur les arrangements.

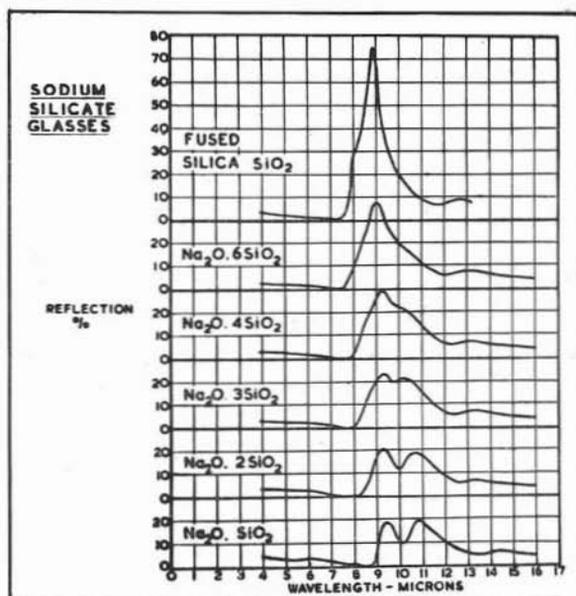


Fig. 5. — Spectres de réflexion IR de silice et silicates (d'après JELLYMAN).

La figure 5 représente les spectres de réflexion I.R. limités à la zone 7-14 μ de la silice vitreuse à laquelle on ajoute des doses croissantes d'alcali. Le spectre de la silice vitreuse montre un pic aux environs de 9 μ . Lorsque la dose d'alcali ajouté croît, ce pic principal se déplace vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à atteindre 9,4 μ pour la composition correspondant au métasilicate ($\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$) ce qui

correspond à un relâchement général des forces de liaison, à une sorte de dépolymérisation du réseau primitif. En même temps apparaît un nouveau pic entre 10,5 et 11 μ qui se précise en même temps que la teneur en soude augmente. Comme cette bande nouvelle apparaît avec la transformation d'oxygènes O_{11} en oxygènes O_1 il est normal de l'attribuer au nouveau mode de vibration du tétraèdre dans lequel un ou plusieurs sommets ne sont plus liés aux tétraèdres voisins. La bande 10,5 μ a été tout d'abord considérée comme spécifique de la liaison $Si - O_1$ alors que la bande voisine de 9 μ était réservée à la liaison $Si - O_{11} - Si$, (6) (7); on préfère maintenant considérer globalement les deux bandes 9 et 10,5 μ comme caractéristiques du mode nouveau de vibration des tétraèdres enchaînés comportant des sommets libres (O_1). STEPANOV et PRIMA (8) ont pu calculer les spectres théoriques de vibration non plus de tétraèdres indépendants les uns des autres, comme le faisait MATROSSI (9), mais de tétraèdres engagés dans des structures en chaîne, en feuillet et tridimensionnelles. ZARZYCKI et NAUDIN (10) ont montré que c'était l'hypothèse feuillet qui rendait le mieux compte de la tête de spectre des verres silico-alcalins de constitution $2 SiO_2$, X_2O , à la condition d'ailleurs de prendre deux constantes de force dans le rapport $K'/K = 1,23$. Ceci signifierait qu'un O_1 est plus fortement lié à un silicium qu'un O_{11} . En d'autres termes la distance $Si - O_1$ serait plus courte que la distance $Si - O_{11}$, renseignement que les rayons X qui ne fournissent qu'une distance moyenne ne peuvent évidemment donner. C'est ce dernier point seulement que nous retiendrons. Il semble indiquer que la rupture d'un pont dans un enchaînement $Si - O - Si$ entraîne la rétraction stérique du motif altéré, facilitant ainsi le logement du cation.

Plus le cation est petit, plus la polarisation qu'il impose à un O_1 est forte et moins elle diffère de ce que lui imposait Si^{4+} . La rétraction doit être plus faible et corrélativement le type de vibration plus semblable à celui qui caractérisait le tétraèdre avant que n'intervienne la rupture. C'est ainsi que la comparaison des spectres $2 SiO_2$, X_2O de la figure 6 montre en effet que le lithium ne donne qu'une faible importance à la bande 10,5 μ .

Pousser l'analyse plus avant, par exemple pour les verres comportant plusieurs types de formateurs (Si, B, Pb, ...) ou plusieurs types de cations, malgré l'importance industrielle des verres ternaires (Si, Na, Ca outre O), nous conduirait actuellement à une image inextricable;

nous allons nous contenter de ce qui a été dit sur les verres monaires et binaires et essayer de brosser un tableau de l'histoire d'un verre en le confrontant aux faits expérimentaux et aux interprétations qu'en donnent les deux théories rivales.

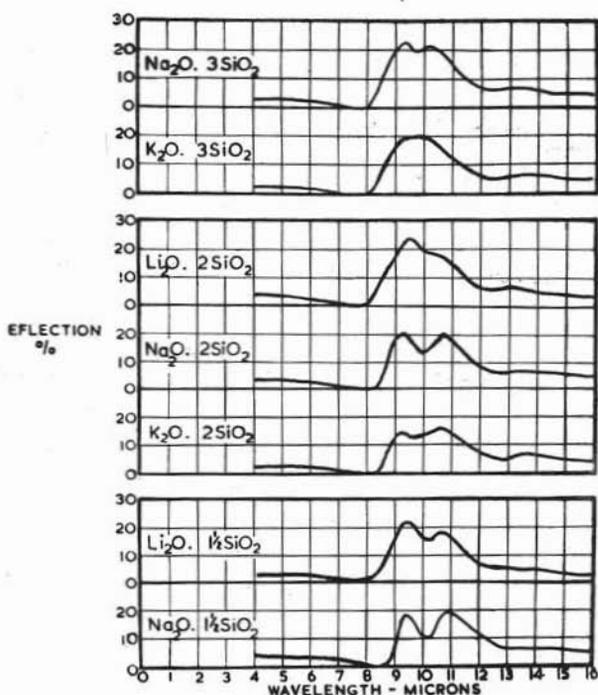


Fig. 6. — Spectres IR de différents silicate alcalins (d'après JELLYMAN et PROCTER).

La fusion d'un verre à base de silice s'effectue toujours, en technologie verrière, à partir de grains de sable de structure quartzique. En l'absence de minéralisant la fusion de ce quartz est pénible ($> 1680^\circ$). La forme stable à haute température est la cristobalite β (point de fusion 1713°), la transformation se fait lentement. La haute viscosité de la masse fondue n'empêche pas, comme on le dit souvent en prenant l'effet pour la cause, les réarrangements, mais est le reflet de la difficulté de rompre les liaisons (distances) ou de modifier des angles. Voici (Fig. 7) une courbe de répartition radiale obtenue au laboratoire de Saint-Gobain à 1600° , mettant en évidence une structure très similaire à celle observée à froid.

Les fluctuations particulièrement amples dues à l'agitation thermique peuvent temporairement équivaloir à une franche rupture dans le réseau. Mais si cette rupture est étroitement « engagée » dans un environnement non altéré, elle va se réparer et redonner l'état antérieur. Si l'engagement est moins serré, la réparation se fera suivant le

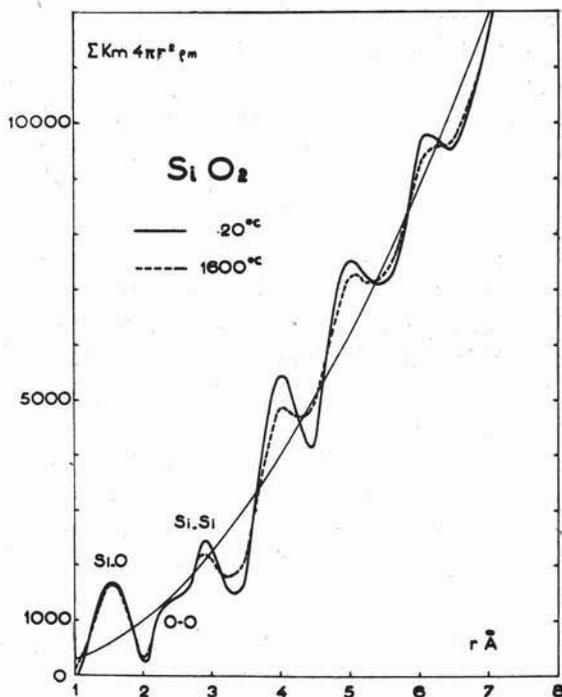


Fig. 7. — Spectres de haute température.

modèle correspondant à l'énergie libre minimum à cette température, c'est-à-dire suivant un faciès cristobalite β . Statistiquement il y a à chaque instant peu de liens rompus. La structure cristalline n'est pourtant plus reconnaissable par suite des altérations de forme de la maille particulièrement au voisinage des ruptures: nous sommes à l'état fondu, *macroscopiquement* isotrope et homogène.

Si l'on maintient le bain très longtemps à cette haute température, ($> 1750^\circ$) les structures rémanentes quartziques seront remplacées par des ébauches de structure cristobalitique, toujours non reconnaissables

à cette température mais qui se préciseront au cours du refroidissement (dévitrification en cristobalite). Sinon la structure rémanente quartzique persistera et l'analyse fine de la bande d'absorption infra-rouge 12-15 μ permettra de la reconnaître (11).

En présence de minéralisants les choses en vont autrement. L'oxyde alcalin est ionisé (bonne conductibilité), c'est-à-dire qu'un ion oxygène libre peut se trouver au voisinage du point au moment où une fluctuation particulièrement ample du réseau siliceux a momentanément écarté un oxygène pontant (O_{11}) de l'un de ses partenaires Si. L'ion oxygène libre le plus voisin se trouve alors capté. Dès cet instant nous nous trouvons en présence de deux fragments symétriques comportant chacun un silicium et un oxygène lié d'un seul côté. Nous ne ferons plus de différence entre ces deux oxygènes d'origine différente et désignés maintenant par O_1 . Pour des questions de neutralité électrique à courte distance, il y aura, en moyenne, deux cations alcalins dans le voisinage de la rupture, c'est-à-dire un cation proche de chacun des oxygènes O_1 ou situés symétriquement dans un plan \perp à la direction OO .

Le champ de ce cation remplace celui de l'autre atome de silicium maintenant écarté. L'oxygène n'est plus équilibré et se trouve fortement polarisé par le noyau Si^{4+} auquel il est attaché. La liaison $Si-O$, s'est renforcée (Cf. ci-dessus) *et est devenue plus stable* que la liaison $Si-O-Si$. La rupture du pont, au contraire de la rupture thermique évoquée précédemment, est devenue irréversible. Ainsi très rapidement toutes les ruptures thermiques survenues et qui se réparaient pour la plupart en l'absence d'oxydes ionisés, vont devenir permanentes en fixant ces oxygènes supplémentaires. Le réseau quel qu'il soit, ordonné ou aléatoire, se morcelle, ce qui va provoquer l'effondrement de la viscosité (700° d'écart pour la même viscosité log. $\eta = 6$ entre le verre de silice et le verre à 16% de Na_2O).

Lorsque la teneur en cations alcalins augmente nous ne nous représentons pas immédiatement la distance moyenne qui doit les séparer dans l'hypothèse d'une répartition homogène dans le verre. Si l'on représente respectivement par x et $1-x$ la teneur en Na_2O et SiO_2 (*) comme le font la plupart des auteurs, si d'autre part on admet un em-

(*) Du fait que les masses moléculaires de Na_2O et de SiO_2 sont très voisines, nous ne précisons pas s'il s'agit de % molaire ou en poids.

pilage cubique (pour les autres empilages la distance reste du même ordre de grandeur) la distance moyenne entre cations alcalins dans un verre silico-sodique de densité 2,5 est en première approximation :

$$d_{\text{\AA}} = 2,7 \cdot x^{-1/3}$$

Dans un verre à 15% de Na_2O , $d = 5,1 \text{ \AA}$. Cette distance s'abaisse à $3,4 \text{ \AA}$ pour le verre SiO_2 , Na_2O , et s'élève à $8,7 \text{ \AA}$ pour un verre à 3%. Attendu qu'il y a une rupture du réseau seulement pour deux sodiums apportés, la distance moyenne des ruptures est $d \times \sqrt[3]{2}$, soit respectivement, $6,4 - 4,4 -$ et 11 \AA .

Comme nous avons vu que le trajet moyen pour passer d'un motif à un autre (d'un alvéole à un autre dans le réseau continu) est de l'ordre de 5 à 6 \AA , nous pouvons conclure de la comparaison de ces chiffres qu'un ion sodium dans un verre à 15% d'alcali et davantage, a la possibilité, lors d'une migration, de passer d'un site à un site voisin sans rencontrer les barrières de potentiel que constituerait un motif intact. Par contre, dans un verre à moindre teneur en alcali l'ion sodium doit en moyenne franchir un motif intact. En fait l'étude de la conductibilité électrique aux moyennes et aux hautes températures montre que s'il y a dans un large domaine proportionnalité entre cette conductibilité et le pourcentage des ions alcalins, cette conductibilité diminue plus fortement aux basses concentrations.

C'est la difficulté de se représenter dans un réseau continu la répartition des ruptures et leur répercussion sur le reste du réseau qui a contribué au succès de l'hypothèse « cristallites » sous sa forme primitive. Le traitement mathématique des interactions dans un réseau distordu est inextricable et il était plus commode de supposer la co-existence de domaines classiquement cristallisés et de domaines morcelés ignorants les premiers. Pourtant une approche grossière peut être tentée.

Si nous découpons par la pensée dans un corps homogène un élément de volume que nous appellerons « cellule » contenant une structure de base semblable à celle qui se retrouve dans tout le volume, nous pouvons étudier le comportement de cette cellule et en particulier les différents types de vibrations dont est capable la structure de base qu'elle contient. En allant du plus simple au plus complexe la cellule peut ne contenir qu'un ion, ou qu'un tétraèdre, ou qu'une maille ou

qu'une phase. Naturellement son comportement va dépendre de son contenu, *et de tout ce qui l'environne*. Nous admettons que plus la cellule est grande moins l'environnement aura d'action sur son comportement interne global. Cela revient à considérer que le comportement est guidé par le contenu de la cellule lequel croît comme le volume, alors que les actions étrangères se manifestent au travers de la surface

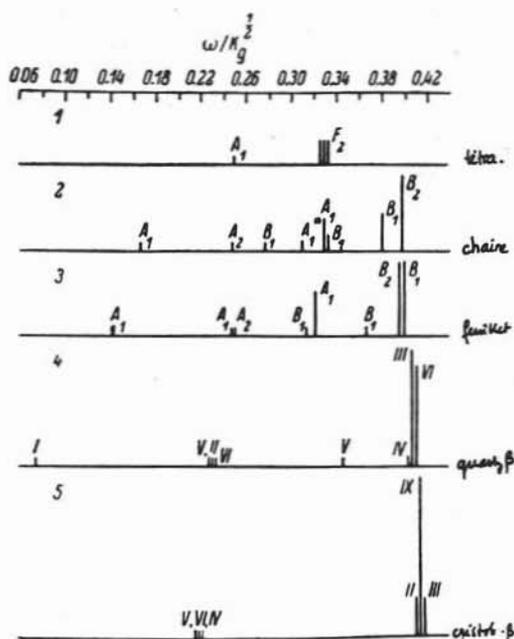


Fig. 8. — Vibrations calculées de différentes structures.

de la cellule. Cela revient encore à dire que lorsque les dimensions de la cellule sont suffisantes les actions extérieures sont du second ordre par rapport aux actions intérieures.

C'est ainsi que si nous considérons les vibrations fondamentales du tétraèdre SiO_4 dans une cellule engagée dans une cristobalite β ou un quartz β , nous reconnaissons une étroite parenté. Bien mieux, nous pouvons dissocier le réseau cristallin tridimensionnel en feuillets et ceux-ci en chaînes tout en notant encore une certaine ressemblance malgré une modification profonde de l'environnement. Il faut arriver au tétraèdre isolé (ortho) pour qu'une différence définitive soit notée.

La figure 8 représente les spectres *calculés* par STEPANOV et PRIMA [loc. cit. 8] et la Fig. 9 les spectres expérimentaux dus à SIMON & MAC MAHON [loc. cit. 6] pour différentes formes de silice ou de silicates. Le lien de parenté demeure évident. Nous pouvons en conclure que le comportement d'une cellule est surtout influencé par les cellules voisines

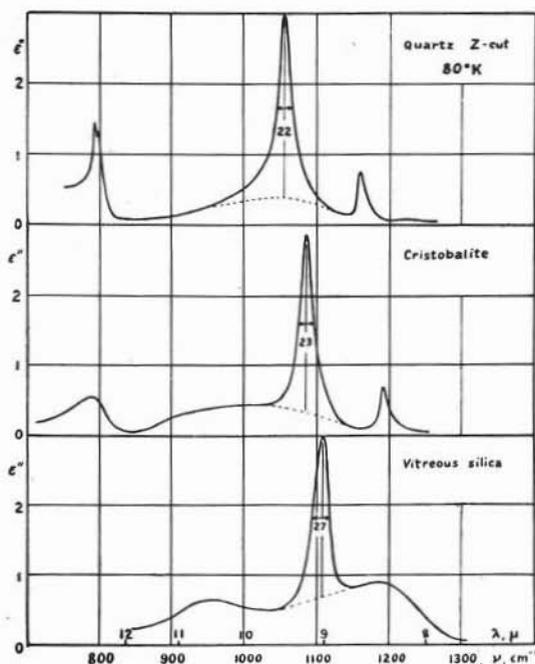


Fig. 9. — Spectres IR de différentes structures (d'après SIMON & MAC MAHON).

et que le nombre de celles-ci peut être restreint tout en assurant sa protection efficace contre les actions plus lointaines. Si les cellules voisines sont du même type que la cellule centrale, formant ainsi une sorte de grappe, le cœur de cette grappe se comporte sensiblement de la même manière quelle que soit sa dimension, ou son environnement.

Le cristal présente le cas sous la forme idéale; chaque cellule est entourée de cellules identiques, ayant un comportement identique sauf peut-être aux frontières chaque maille se comporte comme si elle par-

ticipait à une structure infinie. Mais c'est un infini de courte distance, et il suffit qu'une maille perdue dans une structure vitreuse soit entourée de mailles qui ne lui soient pas trop dissemblables pour que devienne indiscernable l'appartenance de cette maille à un cristal ou à un verre.

Toutes les actions à courte distance (diffraction X, infra-rouge, Raman) ou les phénomènes macroscopiques dus à des actions à courte distance (viscosité, conductibilité, frottement interne, densité, indice) seront sensiblement les mêmes dans les deux cas. Si la cellule considérée ne concerne qu'un tétraèdre nous ne mettrons sans doute un comportement *commun* en évidence que pour les vibrations fondamentales du tétraèdre et la distance moyenne de ses constituants. C'est bien ce que nous avons vu. Si la cellule est plus importante et correspond à une maille cristalline nous pourrions déjà reconnaître si un enchaînement de 6 siliciums se fait « en chaise » ou en « berceau ». Tous les motifs « chaise » auront un comportement commun et nous donneront l'impression que nous avons à faire à une cristobalite, et tous les motifs en « berceau » à une tridymite. Tous les phénomènes caractéristiques d'une cristobalite ou d'une tridymite sont supportés par le motif correspondant et en particulier une transition exigée par une adaptation de l'énergie libre à une agitation thermique donnée se manifestera sur le motif autant qu'il est suffisamment protégé de trop grosses perturbations extérieures par un écran de motifs très semblables. Il n'est donc pas surprenant qu'un verre puisse refléter certaines propriétés des cristaux *qui utilisent les mêmes motifs*, sans pour cela que nous ayons nécessairement à parler de cristal.

C'est ainsi que les observations de TUDOROVSKYA (12) sur les changements d'indice des verres dans le rang des températures 85-120°, 145-165° et 180-210° qui sont attribués par elle aux transitions tridymite $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ et cristobalite $\alpha \rightarrow \beta$ ne sont à notre avis pas opposables à la théorie du réseau continu.

Par le biais de l'interprétation que nous venons de donner, nous voyons que nous échappons à la question : à partir de quelle dimension d'un domaine ordonné peut-on parler d'un cristal ? De même il devient académique de savoir si aux limites de ce cristal il y a des discontinuités et si ces discontinuités conduisent à un même cristal différemment

orienté ou à un autre type de cristal, ou bien si nous passons progressivement d'une orientation à une autre ou d'un type à l'autre. En quelque sorte nous identifions les conceptions du cristal et du réseau.

Nous devons pourtant convenir que le réseau déformé ne correspond pas à la structure ayant l'entropie maximum. Cette structure tend, lorsque la température s'élève et si on lui en laisse le temps à acquérir un ordre de symétrie plus simple. Cette adaptation de la structure aux conditions thermodynamiques appelle certaines redistributions d'ions.

Dès que les verres sont quelque peu complexes et en particulier si on introduit des éléments à plusieurs degrés de coordination comme B, Al, on accroît les possibilités de réarrangements. Des domaines peuvent dès lors se structurer et atteindre l'échelle macroscopique. La dévitrification d'un verre est une manifestation extrême de cette structuration. Mais avant d'atteindre la cristallisation ces domaines commencent à s'orienter vers la structure la plus compatible avec leur contenu, au besoin en refoulant vers ses frontières, vers les domaines voisins, les éléments en surnombre. Ces éléments rejetés seront les ions les plus libres, les plus mobiles, essentiellement les cations. Ainsi s'effectuent pour certaines compositions des séparations de phases consécutives à un traitement thermique adéquat. L'histoire thermique du verre a donc une importance essentielle sur l'apparition du phénomène et certains résultats aberrants peuvent s'expliquer par les différences du passé thermique de l'échantillon étudié. Pour s'en affranchir certains chercheurs ont la manie de « stabiliser » leurs verres par une longue cuisson. C'est sans doute la pire des choses car, à part les verres d'optique, aucun verre industriel n'est réellement stabilisé et c'est dans leur état « vivant » que les structures sont les plus intéressantes à connaître. La séparation des phases peut être mise en évidence par une attaque chimique ménagée pouvant aller jusqu'à l'élimination complète de l'une d'elle (Vycor).

VOGEL (13) a mis en évidence par microscopie électronique sur des verres de béryllium-fluor et sur des verres au phosphate des zones de démixion souvent en forme de gouttes qu'il interprète comme étant constituées par une structure « pré-cristalline ». Il considère cet état intermédiaire entre le désordre statistique et l'ordre cristallin comme

indépendant de la nature de l'organisation amorcée: ce peut être des chaînes, des anneaux, des îlots, etc. . . Il considère qu'une telle structure est commune à la plupart des verres simples et aux verres ayant séjourné assez longtemps à une température élevée. Elle n'apparaît pas dans les verres ayant subi une trempe structurale (quenching).

MICHENER (14) a reconnu aux très forts grossissements du microscope électronique en travaillant sur des épaisseurs de verre extrêmement faibles des granulations qui semblent liées à des micro-hétérogénéités. Mais il s'agit là de verres en général complexes dont l'étude structurale est à peine amorcée et même à peine concevable. Nous y verrons seulement une indication en vue d'une étude plus profonde des verres dits de silicates.

La croissance de cristaux en phases différenciées a conduit récemment à un matériau nouveau: les *verres-cérame*. La dévitrification des verres classiques a l'inconvénient de prendre place dans un rang de température supérieur au point de ramollissement. La permanence des formes n'est pas obtenue sauf précautions spéciales (porcelaines de Réaumur). Dans les *verres-cérame* un squelette cristallin est initié par des nucléi provenant de la précipitation d'éléments tels que l'or ou l'argent par effet photochimique — c'est alors le photocérame — ou de titane par effet thermique — c'est alors le pyrocérame. Dans les céramiques proprement-dites nous retrouvons à une échelle beaucoup plus grande une structure et des phénomènes de transition de structure qui rappellent ce que nous avons signalé comme possible pour les verres à l'échelle de quelques dizaines d'angströms seulement.

Nous partons d'une structure cristalline qui va devoir se modifier au cours de la cuisson parce qu'il y a élimination d'un de ses constituants. L'un des matériaux de base les plus courants conduisant aux céramiques est la kaolinite de composition stoechiométrique 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$. Sa structure correspond à la superposition de deux feuillettes l'un contenant les cations silicium en coordination tétraédrique, l'autre les cations aluminium, dans une structure octaédrique AlO_6 dont 4 oxygènes ont capté des protons. Vers 550° une partie des hydroxyles s'élimine sous forme d'eau un réarrangement des oxygènes devient donc nécessaire et comme il y a un déficit d'oxygène un grand nombre de ceux-ci doivent être mis en commun. Deux octaédres AlO_6 qui avaient une arête commune doivent avoir maintenant une face commune.

La coordinance 6 autour de Al était imposée par la polarisabilité des oxygènes atténuée par la présence des protons. Après le départ de ceux-ci les oxygènes devenus plus polarisables pourraient satisfaire en nombre plus réduit la demande de screening de l'ion Al^{+3} (15). Mais la température n'est pas encore assez élevée pour que les ions O^{2-} puissent se redistribuer en coordination tétraédrique autour de Al. Il faut atteindre les températures de 1000° pour que cette redistribution se fasse, alors l'aluminium en coordinance tétraédrique peut s'insinuer dans les chaînes tétraédriques de silicium. On aboutit peu à peu à la construction de deux échafaudages imbriqués, la mullite $3 Al_2O_3, 2 SiO_2$ et la cristobalite résorbant l'excès de SiO_2 , et le plus souvent sous la forme d'un verre contenant d'autres cations au titre d'impuretés. Dès 1000° les spectres de rayons X accusent l'apparition d'anneaux de plus en plus nets avec l'élévation de température et caractérisant la mullite. Un spectre atténué et parfois fort flou de cristobalite s'y superpose. Entre la destruction de la kaolite et la construction de la mullite les spectres sont devenus très flous, accusant ainsi le bouleversement des structures en cours.

Nous voyons ainsi apparaître les ressemblances et les différences entre verres et céramiques. Dans les verres la structure cristalline du quartz est détruite par une haute température seule, car il n'y a rien à éliminer. La construction d'un réseau cristallisé ou la tendance vers cette reconstruction prend place au cours de températures décroissantes, en phase liquide.

Dans les céramiques la destruction du cristal préexistant se produit à relativement basse température par départ d'un des constituants du cristal: l'eau d'hydratation. La reconstruction se produit au long de températures croissantes, *en phase solide*. Ainsi l'étude des céramiques, qui peut porter sur les paramètres de l'état solide facile à appréhender: densité, dilatation, distance, permet de saisir les possibilités et les processus de redistribution des ions, inaccessibles sur les verres. Les céramiques restent ainsi un excellent auxiliaire des études des verres, plus parce qu'elles sont soumises aux mêmes lois d'interaction des ions que parce qu'elles auraient un hypothétique grand-père commun: les silicates.

Paris, le 3 Octobre 1959.

REFERENCES

- (1) J. ZARZYCKI, *Compte Rendu du IV^{ème} Congrès International du Verre*, VI, 4, 323, Paris (1956).
- (2) J. ZARZYCKI, *Verres & Réfractaires* - II, 3, (1957).
- (3) PORAY-KOSHITS, *Proceed. Confér. Struct. of Glass* - Leningrad (1958), p. 25, Ed. U. S., p. 30, Ed. russe.
- (4) A. GRUND, M. PIZY, *Acta Cryst* 5, 837 (1952).
- (5) H. SEEMANN, *Acta Cryst.*, 9, 251, (1956).
- (6) I. SIMON, H. O. MC MAHON, *J. Am. Ceram. Soc.* 36, (5), 160, (1953).
- (7) P. E. JELLYMAN, J. A. PROCTER, *J. Am. Glass Techn.* 39, 173 T - 192 T, (1955).
- (8) B. I. STEPANOV, A. M. PRIMA, *Opt. i. Spek.* IV, 734-749, (1958) et V, 15, 1958.
- (9) F. MATOSI, *Z. Techn. Phys.* 18, 585-88, (1937).
- (10) J. ZARZYCKI & F. NAUDIN, Intern. Meeting Mol. Spectro, Bologne, Sept. 1959.
- (11) V. A. FLORINSKAYA, R. S. PECHENKINA, *Proc. Glass. Str. Conf.*, Leningrad 1953.
- (12) N. A. TUDOROVSKAYA, *Proc. Glass. Str. Conf.*, Leningrad 1953, p. 190, Ed. russe, p. 146, Ed. U. S.
- (13) VOGEL, *Silikattechnik* 1959, n. 5, p. 241 à 250.
- (14) G. W. MICHENER et A. E. PREBU, *Indust. Engin. Chem.* 16, 147, (1954).
- (15) WEYL, *Sil. Industriels* (Belge) 1958-59.