

L'état vitreux, ce méconnu

P. TARTE

Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique

L'état vitreux, ce méconnu

C. D. U. 666-15.

P. TARTE

Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique

Après avoir rappelé certains aspects essentiels de la physico-chimie des verres, l'auteur procède à un examen critique des théories sur la structure de l'état vitreux et des techniques expérimentales susceptibles de faire progresser ces questions. Des résultats récents semblent indiquer que la structure des verres ne peut être rapportée à une théorie unique : si la théorie des cristallites semble relativement bien vérifiée dans des verres très simples, la théorie du réseau désordonné fournit un meilleur modèle des verres complexes.

Na te hebben herinnerd aan enkele belangrijke physico-chemische beschouwingen over de glastoe-stand, onderwerpt de auteur aan een kritisch onderzoek de theoriën over de structuur van deze toestand alsook de experimentele technieken die deze studie kunnen bevorderen. Recente resultaten schijnen er op te wijzen dat de structuur van glas niet kan teruggebracht worden tot één theorie : indien de theorie van de kristallieten relatief goed bevestigd wordt in eenvoudig glas, levert de theorie van een niet geordend rooster nochtans een beter beeld voor complex glas.

INTRODUCTION.

Au début de ce siècle, un exposé de ce genre se serait intitulé : « L'état vitreux, cet inconnu ». Les principales méthodes d'investigation de la structure à l'échelle moléculaire n'existaient pas encore, et l'état vitreux était pratiquement assimilé à l'état amorphe. Depuis quelques décades cependant, nous disposons d'une série de techniques dont le nombre et les possibilités ne cessent de s'accroître, et l'application de ces techniques à l'étude de l'état vitreux a clarifié considérablement le problème, sans pour autant le résoudre complètement.

Cependant, les connaissances acquises dans ce domaine restent l'apanage de petits cercles spécialisés : en dehors de ces derniers, l'étude de l'état vitreux est fort négligée, au point que l'assimilation de l'état vitreux à l'état amorphe (assimilation qui est tout à fait fautive, comme nous le verrons plus loin) a survécu jusqu'à présent.

Ceci résulte probablement du fait que les connaissances actuelles sur l'état vitreux se présentent d'une manière assez peu satisfaisante pour l'esprit : il est rarement possible, en effet, d'exprimer des propriétés ou des grandeurs relatives à l'état vitreux par des formules mathématiques rigoureuses

et possédant une signification physique réelle ; le plus souvent, on doit avoir recours à des formules empiriques.

Un traitement mathématique rigoureux est applicable aux gaz parfaits (absence d'interactions entre molécules et désordre parfait) ; il est déjà plus malaisé dans le cas d'un solide cristallin (il y règne — en principe — un ordre parfait ; mais les interactions entre particules ne sont pas encore suffisamment connues) ; il devient pratiquement impossible dans le cas de l'état vitreux : la répartition des particules n'y est plus parfaitement ordonnée comme dans un cristal, tout en restant très éloignée du désordre idéal de l'état gazeux ; d'autre part, les interactions entre particules varient d'une manière irrégulière d'un point à l'autre du réseau. Nos connaissances sur l'état vitreux ne présentent donc pas la belle ordonnance et la rigueur des sciences exactes. Elles sont cependant suffisantes pour nous permettre de nous faire une image relativement claire d'un état assez particulier de la matière.

Nous diviserons cet exposé en deux parties. La première constitue une très brève introduction à la physico-chimie de l'état vitreux ; la seconde examine les diverses théories sur la structure de l'état vitreux.

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION A LA PHYSICO-CHEMIE DE L'ETAT VITREUX.

Définition de l'état vitreux.

Pour en donner une idée claire, il est commode d'introduire la notion d'état vitreux sur une base expérimentale : par exemple, la manière dont évoluent les propriétés physiques d'une substance pure lorsqu'elle passe de l'état liquide à l'état cristallin d'une part, à l'état vitreux d'autre part.

La fig. 1 donne l'allure habituelle de cette évolution lorsque la propriété physique est le volume. Le trajet en traits pleins ABCD correspond au cas habituel d'une solidification à l'état cristallin et son allure est trop classique pour exiger de longs commentaires :

AB : contraction du liquide lors de l'abaissement de température,

B : cristallisation commençante, qui se poursuit à t° constante le long de BC.

CD : contraction du solide cristallisé.

Mais, dans certains cas du moins, la substance peut également passer à l'état solide par une autre voie, en évoluant suivant la courbe ABEFG. Le caractère le plus saillant de ce mode d'évolution est l'absence de discontinuité en B, et aussi d'ailleurs, en un point quelconque de la courbe. Le segment BE est le prolongement pur et simple du segment AB, et correspond évidemment à un liquide surfondu. Par contre, l'origine du changement d'allure en EF est moins évidente ; elle peut s'expliquer de la manière suivante : Dans un liquide, la disposition des molécules les unes par rapport aux autres n'est pas quelconque : il y règne un certain ordre, une certaine « structure » (nous préciserons ce terme plus loin) ; cette structure est par ailleurs fonction de la température. Lorsque l'on refroidit un liquide, sa structure évolue continuellement, et ceci reste vrai aussi bien pour un liquide surfondu que pour un liquide normal : d'où l'allure régulière du segment ABE. Mais d'autre part, l'abaissement de température s'accompagne d'une augmentation notable de la viscosité : celle-ci finit par devenir suffisamment élevée pour freiner considérablement les réarrangements qu'implique l'évolution de la structure du liquide. Ce dernier n'a donc plus le temps d'atteindre la configuration d'équilibre correspondant à sa température et au fur et à mesure que la température s'abaisse, ce retard ne fait que s'accroître : la structure réelle s'écarte donc de plus en plus de la structure d'équilibre, d'où le changement d'allure de la courbe dans la zone EF. Au sortir de cette zone, la viscosité est devenue tellement élevée que tout réarrangement est impossible : la structure est

« figée », et la substance possède maintenant les propriétés d'un solide. A partir de ce moment (partie FG du diagramme), la variation de V en fonction de T est celle d'un solide : elle suit une évolution qui est, en gros, parallèle à celle suivie par le solide cristallin.

La substance qui est passée de l'état liquide à l'état solide suivant la courbe ABEFG est dite à l'état vitreux.

Ce mode d'évolution d'une propriété physique particulière (le volume) en fonction de la température peut être généralisé et étendu à d'autres propriétés physiques. Le passage de l'état liquide à l'état cristallin s'accompagne d'une discontinuité dans l'évolution de la propriété étudiée ; par contre, le passage à l'état vitreux se fait de façon progressive : sur la courbe représentant la variation de la propriété étudiée en fonction de la température, il est impossible de définir un *point* auquel correspond le passage de l'état liquide à l'état solide : ce passage se fait progressivement dans une zone (la région EF de la fig. 1) qui, pour cette raison, est appelée zone de transformation. Dans cette zone de transformation, la substance peut être considérée aussi bien comme un solide que comme un liquide : elle se comportera comme un solide vis-à-vis d'un agent dont l'action est de courte durée (comportement élastique sous l'action d'un choc par exemple), et comme un liquide vis-à-vis d'une contrainte de longue durée (apparition de déformations permanentes).

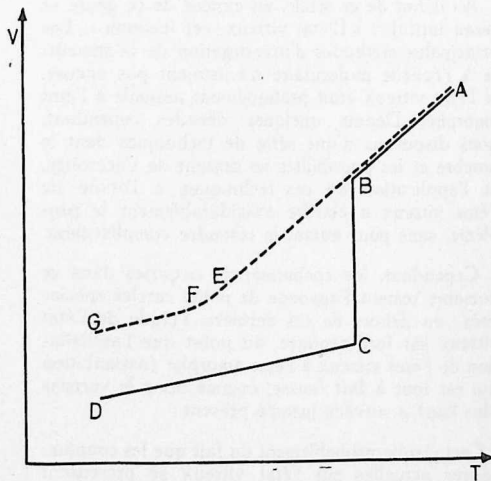


Fig. 1. — Evolution d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température dans le cas 1) du passage à l'état cristallin (ABCD) ; 2) du passage à l'état vitreux (ABEFG)

L'état vitreux peut donc être considéré comme un cas particulier de l'état liquide : un verre est un liquide surfondu dont la viscosité est tellement élevée qu'il a acquis la rigidité d'un solide.

Conditions favorisant l'obtention et le maintien de l'état vitreux.

Le passage de l'état liquide à un solide vitreux comporte nécessairement une étape intermédiaire instable : le liquide surfondu correspondant à la région BF du diagramme fig. 1.

Dans cet état métastable, des cristaux peuvent se former et croître aussi longtemps que les réarrangements à l'échelle moléculaire restent possibles, c'est-à-dire que l'on n'a pas atteint la région FG du diagramme : c'est le phénomène de dévitrification.

La cristallisation dans les liquides surfondus a beaucoup été étudiée par Tammann et son école. Deux phénomènes distincts sont en cause : la formation de germes de cristallisation, et leur croissance.

1) La formation des germes de cristallisation dans les liquides surfondus serait, selon Tammann, un phénomène spontané à caractère statistique.

Les molécules d'un liquide forment des configurations éphémères, qui se transforment au cours du temps (la formation de ces configurations est la conséquence des forces d'attraction intermoléculaires ; leur instabilité résulte de l'agitation thermique).

Or, parmi toutes les configurations géométriquement possibles, il en est une qui est identique à l'arrangement des molécules dans le cristal ; d'autre part, il est évident que cette configuration particulière apparaîtra nécessairement un certain nombre de fois au cours des fluctuations continues que subit la structure du liquide à l'échelle moléculaire. Le sort de ce germe de cristallisation dépend de la température : à température relativement élevée, sa durée de vie est très courte : il est immédiatement détruit par l'agitation thermique. A température plus basse, sa durée de vie devient suffisante pour qu'il ait quelque chance de s'accroître par addition de nouvelles molécules, ce qui par ailleurs augmente sa stabilité. On peut d'ailleurs faire correspondre à chaque température une dimension critique, en dessous de laquelle les noyaux se redissolvent, au-dessus de laquelle les noyaux sont stables et vont s'accroître pour former de véritables cristaux.

Il résulte de cette théorie qu'un liquide ne devrait pas cristalliser à la température de solidification (c'est-à-dire que le phénomène de surfusion devrait être absolument général) : en effet, à la

température de cristallisation T_c , la dimension critique des noyaux est infinie ; et même un peu en dessous de T_c , la dimension critique est encore tellement grande que la probabilité de formation spontanée de tels noyaux est pratiquement nulle.

Ceci paraît en contradiction avec l'expérience ; mais en réalité, une substance qui n'a pas subi une purification particulièrement soignée contient toujours, sous forme de poussières ou de bulles de gaz, de très nombreux centres promoteurs de cristallisation. *Turnbull* (1) a d'ailleurs montré dans le cas des métaux que, si l'on prend les précautions nécessaires, le passage à l'état surfondu devient la règle générale, la cristallisation ne se produisant qu'à des températures comprises entre 0,75 et 0,85 fois la température normale de solidification. Le même auteur a d'autre part montré que la formule suivante rendait compte de ses résultats expérimentaux :

$$V = \exp \left(A - \frac{\Delta G_1}{RT} - \frac{\Delta G_2}{RT} \right)$$

V : vitesse de nucléation par unité de volume.

A : a la signification d'un facteur de collision.

ΔG_1 : énergie libre d'activation de l'écoulement visqueux.

ΔG_2 : énergie libre de formation d'un germe critique.

ΔG_2 est infini à la température de solidification de la substance ; d'autre part, le terme $\Delta G_2/RT$ est infini au zéro absolu.

Pour ces deux valeurs de T, V est donc égal à zéro. Si donc on abaisse la température depuis la température de solidification jusqu'au zéro absolu, la vitesse de nucléation, d'abord nulle, croît, passe par un maximum et décroît ensuite pour s'annuler au zéro absolu ; en pratique évidemment, V est devenu négligeable bien avant d'atteindre le zéro absolu.

2) Le second aspect du problème, c'est-à-dire la croissance des cristaux à partir des germes, a été également étudié par de nombreux auteurs. Le phénomène possède, en gros, la même allure que la nucléation : sa vitesse est nulle à la température de solidification de la substance, elle croît très rapidement (beaucoup plus rapidement que la vitesse de nucléation) quand la température diminue, passe par un maximum et décroît de nouveau. Cette allure traduit l'intervention de deux facteurs agissant de façon antagoniste lorsque la température diminue.

a) d'une part, il existe un déséquilibre thermodynamique entre un liquide surfondu et la phase cristalline correspondante, déséquilibre d'autant plus grand que l'on s'éloigne davantage de la tem-

pérature de cristallisation commençante : la vitesse de croissance des cristaux sera d'autant plus élevée que ce déséquilibre sera plus grand, donc que la température sera plus basse ;

b) d'autre part, lorsque la température diminue, la viscosité augmente et oppose un obstacle de plus en plus important aux phénomènes de migration et d'orientation des molécules qu'implique la croissance d'un cristal.

Remarquons en passant que, dans la pratique courante de fabrication des verres, le problème de la nucléation ne se pose pas: le verre fondu contient toujours, sous forme de bulles de gaz et de poussières microscopiques, une quantité considérable de centres promoteurs de cristallisation.

La viscosité apparaît donc comme le facteur déterminant : pour qu'une substance (ou un mélange de substances) puisse passer à l'état vitreux il faut que le liquide possède, déjà au voisinage de sa température de cristallisation commençante, une viscosité suffisamment élevée pour s'opposer efficacement au phénomène de croissance des noyaux de cristallisation.

Etant donné le caractère statistique d'une part, dynamique d'autre part, des phénomènes en cause, il est évident que le facteur temps joue ici un rôle capital. Plus longtemps laisse-t-on séjourner un liquide surfondu dans la zone de température favorable à la formation de cristaux, plus est élevée la probabilité que des cristaux s'y forment effectivement, même si la viscosité du liquide est très élevée.

L'étude de cette vitesse de dévitrification en fonction de la température donne des familles de courbes du type fig. 2.

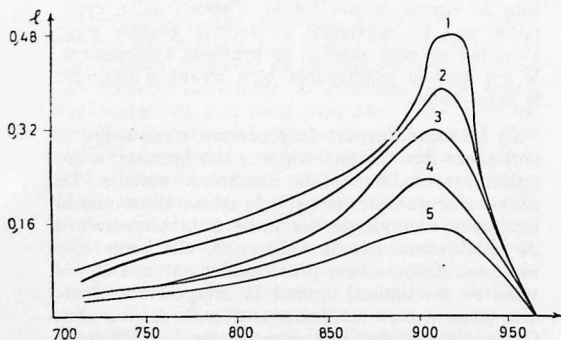


Fig. 2. — Vitesse de dévitrification en fonction de la température. En abscisses : température en degrés centigrades. En ordonnées : longueur en millimètres du demi grand axe des cristaux formés. Chaque courbe correspond à une expérience de durée différente : 50, 15, 1, 0,75 et 0,5 heures pour les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement. (D'après Preston, Proc. Phys. Soc. 53, 568, 1940)

L'examen de cette figure appelle deux commentaires :

a) Toutes les courbes ont une origine commune, située sur l'axe des températures. Cette origine détermine évidemment la température de cristallisation commençante du verre considéré ;

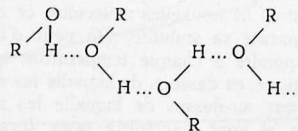
b) l'allure des courbes résulte de la superposition des deux influences antagonistes mentionnées plus haut. L'accroissement d'abord très rapide de la vitesse de dévitrification à partir du point de cristallisation commençante (région de droite du diagramme) résulte de l'influence croissante du déséquilibre thermodynamique existant entre liquide surfondu et cristaux. La partie décroissante de la courbe (région de gauche) indique que l'influence de la viscosité devient ensuite prépondérante et finit par ramener la vitesse de dévitrification à zéro. De telles courbes sont importantes en pratique car elles permettent de délimiter la zone de température la plus favorable à l'apparition de cristaux, c'est-à-dire une « zone dangereuse » qui doit être traversée aussi rapidement que possible si l'on désire qu'un liquide se solidifie à l'état vitreux.

Viscosité et structure.

Etant donné le rôle capital joué par la viscosité, il est intéressant d'établir un parallèle entre la viscosité d'un liquide et sa structure. Comme la viscosité correspond à un phénomène de frottement entre les molécules, elle dépend de la dimension de ces molécules, de leur forme et des interactions qui peuvent exister entre elles : la viscosité d'un fluide est d'autant plus élevée que les molécules constituant ce fluide sont de dimensions plus grandes, et que les interactions entre molécules sont plus importantes. Nous allons montrer, sur deux exemples concrets, l'influence de ces facteurs sur la viscosité et l'apparition de l'état vitreux :

a) Cas des alcools simples.

Soit un alcool simple ROH ($R = CH_3, C_2H_5, \dots$). On sait que les molécules de ce type ont tendance à s'associer par « liaisons hydrogène » O-H...O pour former des polymères $(ROH)_n$ du type :



Les liaisons H...O étant relativement peu énergétiques (quelques Kcal/mole contre des dizaines de Kcal/mole pour une liaison chimique classique), elles sont facilement rompues par l'agitation moléculaire. La complexité des agrégats moléculaires

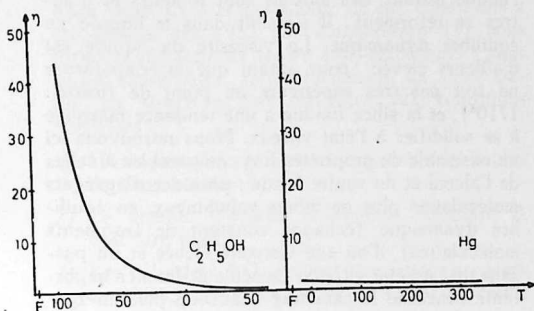


Fig. 3. — Deux types d'évolution de la viscosité en fonction de la température.

laire est donc d'autant plus grande (n est d'autant plus élevé) que la température est plus basse. La fig. 3 permet de comparer l'évolution de η en fonction de T dans deux cas bien différents : celui du mercure liquide d'une part, celui de l'alcool éthylique liquide d'autre part.

Dans le cas du mercure liquide, pour lequel les interactions restent faibles jusqu'au voisinage de la température de cristallisation, la viscosité varie très peu dans un large domaine de température ; pour l'alcool éthylique au contraire, l'accroissement du degré de polymérisation avec l'abaissement de température conduit à une augmentation extrêmement rapide de la viscosité : en dessous de -100° , cet accroissement est tel (467 centipoises à -130° ; 5990 centipoises à -146° , 8470 centipoises à -148°) qu'il serait impossible de reporter ces derniers points sur le diagramme sans passer à une échelle logarithmique ; à des températures suffisamment basses, on obtient finalement la solidification de l'alcool sous forme vitreuse.

Un autre aspect important de ces polymérisations réversibles est l'échange continu de fragments entre agrégats moléculaires. En effet, à chaque température correspond un état d'équilibre, mais il s'agit évidemment d'un équilibre dynamique : à chaque instant, des liaisons $H \dots O$ sont rompues tandis que d'autres se reforment, ce qui se traduit en pratique par l'échange constant de groupements moléculaires. Bien entendu, la fréquence de ces échanges diminue avec la température et devient nulle lorsque la structure est figée.

b) Cas du soufre.

Ce cas est particulièrement instructif car il comporte une anomalie importante, qui fait mieux ressortir encore les relations profondes qui existent entre viscosité et structure à l'échelle moléculaire.

L'évolution de la viscosité du soufre liquide en fonction de la température est donnée par la fig. 4.

Entre 120 et 157° , le comportement est normal ; l'élévation de température provoque une légère diminution de la viscosité (à noter que l'échelle des viscosités de la fig. 4 ne permet pas de faire apparaître cette faible variation) ; mais à partir de 157° , la viscosité augmente rapidement pour atteindre la valeur très élevée de 93.200 centipoises à 187° (2). Au-delà de cette température, la viscosité décroît à nouveau et redevient normale vers 400° .

Cette évolution anormale de la viscosité est liée à un changement imprévu de la structure du liquide. Entre 120 et 157° , on a affaire à des molécules cycliques S_8 , grossièrement sphériques et ne présentant pas entre elles d'interactions importantes. Au-delà de 157° , il y a rupture d'un nombre croissant de cycles, les chaînes formées de cette manière s'associant en chaînes beaucoup plus longues ; le liquide extrêmement visqueux obtenu vers 180 - 190° ne contient plus que de très longues chaînes pouvant compter plusieurs centaines d'atomes de soufre ; comme dans le cas des alcools, ce système est en équilibre dynamique : il y a constamment rupture des chaînes existantes, et réassociation des fragments. Enfin, au-delà de 190° , la longueur moyenne des chaînes diminue et la viscosité décroît. Rappelons enfin que le soufre très visqueux obtenu de cette manière se solidifie à l'état vitreux si on lui fait subir un refroidissement rapide.

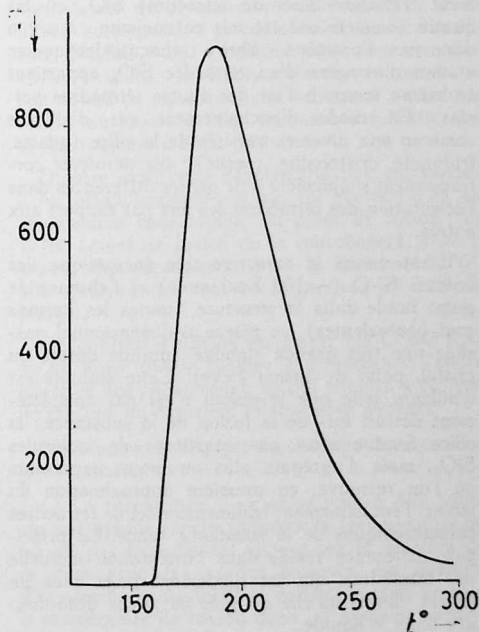


Fig. 4. — Anomalie de la courbe viscosité-température du soufre liquide.

En résumé, le passage à l'état vitreux de deux substances aussi dissemblables que l'alcool d'une part, le soufre d'autre part, paraît lié à des propriétés caractéristiques de ces substances à l'état liquide : la structure moléculaire, constituée de longues chaînes présentant entre elles des échanges continus de matière et d'énergie, et la viscosité élevée, qui est une conséquence immédiate de la structure moléculaire.

Nous allons voir à présent dans quelle mesure ces circonstances sont à nouveau réunies dans le cas de la silice.

L'état vitreux chez la silice.

Rappelons tout d'abord que, malgré la très grande diversité de formules et de structures des silicates, on y trouve toujours le même élément de base de la structure cristalline : le tétraèdre SiO_4 . Par exemple, dans les métasilicates $\text{R}^{\text{II}}\text{SiO}_3$, il n'existe pas d'ions SiO_3^- possédant une existence propre, mais bien des chaînes pratiquement infinies de tétraèdres SiO_4 unis par un sommet (un atome d'oxygène) ; de même, un polysilicate $\text{R}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$ ne contient pas d'ions $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, mais toujours des tétraèdres SiO_4 ayant mis en commun trois sommets (3 atomes d'oxygène) de façon à former un feuillet plan.

Enfin, dans la silice elle-même, il n'existe pas de molécules individuelles SiO_2 , mais un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 où les quatre sommets ont été mis en commun : il n'y a donc pas d'oxygène « libre » : chacun des quatre atomes d'oxygène d'un tétraèdre SiO_4 appartient en même temps à l'un des quatre tétraèdres voisins. Ce mode d'enchaînement est d'ailleurs commun aux diverses variétés de la silice (quartz, tridymite, cristobalite, coesite) : ces dernières correspondent simplement à de petites différences dans l'orientation des tétraèdres les uns par rapport aux autres.

Etant donné le caractère très énergétique des liaisons Si-O (~ 100 Kcal/mole) et l'absence de point faible dans la structure (toutes les liaisons sont équivalentes), ce réseau tridimensionnel possède une très grande stabilité (grande dureté du cristal, point de fusion élevé). Cette stabilité est d'ailleurs telle que le réseau n'est pas complètement détruit lors de la fusion de la substance : la silice fondue n'est pas constituée de molécules SiO_2 , mais d'agrégats plus ou moins importants où l'on retrouve, en première approximation du moins, l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres caractéristiques de la substance solide. La principale différence réside dans l'orientation mutuelle des tétraèdres, qui est rigidement fixée dans un cristal, tandis qu'elle est plus ou moins désordonnée dans le liquide.

La dimension et la durée de vie de ces agrégats sont évidemment fonction de la température : à

chaque instant, des liaisons sont rompues et d'autres se reforment : il s'établit dans le liquide un équilibre dynamique. La viscosité du liquide est d'ailleurs élevée (pour autant que la température ne soit pas très supérieure au point de fusion : 1710°), et la silice fondue a une tendance marquée à se solidifier à l'état vitreux. Nous retrouvons ici un ensemble de propriétés fort comparables à celles de l'alcool et du soufre fondu : présence d'agrégats moléculaires plus ou moins volumineux, en équilibre dynamique (échange constant de fragments moléculaires), d'où une viscosité élevée et un passage aisé à l'état vitreux. La seule différence importante concerne le caractère beaucoup plus énergétique des liaisons, et leur enchaînement tridimensionnel ; aussi la silice vitreuse est-elle stable à des températures dépassant 1000°C , tandis que l'état vitreux ne peut être maintenu chez l'alcool qu'à des températures de l'ordre de -200°C .

L'état vitreux chez les oxydes en général.

Les considérations précédentes pourraient laisser croire que la faculté pour un oxyde de passer à l'état vitreux est essentiellement déterminée par le caractère énergétique des liaisons et leur enchaînement tridimensionnel. Il n'en est cependant rien, et un oxyde tel que Al_2O_3 , où ces deux conditions sont remplies, ne peut être obtenu à l'état vitreux. Il y a donc en cause d'autres facteurs, en particulier la différence d'énergie potentielle entre la structure cristalline et la structure vitreuse d'une part, et la coordination de l'élément lié à l'oxygène d'autre part ; ces deux facteurs ne sont d'ailleurs pas indépendants, comme nous allons le voir. L'étude des structures vitreuses montre qu'elles correspondent à une certaine déformation de la structure cristalline correspondante (ce point sera précisé plus loin). Pour que la structure vitreuse soit stable, il faut que cette déformation soit relativement aisée, c'est-à-dire n'implique pas une trop grande différence d'énergie potentielle entre structures vitreuse et cristalline. Cette condition n'est pas remplie dans les structures compactes, où les atomes ou ions sont empilés en un réseau relativement serré : la déformation d'un pareil réseau ne s'obtient qu'au prix d'une augmentation prohibitive de l'énergie potentielle. Or, cet empilement compact est le fait d'oxydes dans lesquels l'élément lié à l'oxygène possède une coordination relativement élevée : 6 ou 8 par exemple (rentrent dans cette catégorie de nombreux oxydes tels que Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ...). Par contre, aux coordinations faibles (3 ou 4) correspondent des structures généralement plus lâches, plus ouvertes, donc plus aisément déformables. Si l'on se rappelle que les coordinations faibles sont l'apanage des éléments à petits rayons ioniques, on a ici une première indication pratique sur la composition chimique des oxydes susceptibles de passer facilement à l'état vitreux. Il existe d'ailleurs d'autres condi-

tions restrictives et l'ensemble de ces conditions a été énoncé dès 1932 par Zachariasen (3) sous forme d'une série de règles semi-empiriques : pour qu'un oxyde A_xO_y forme facilement un verre stable, sa structure doit satisfaire aux conditions suivantes :

- 1) Un atome d'oxygène ne doit pas être lié à plus de deux atomes A.
- 2) Le nombre d'atomes d'oxygène entourant A doit être petit.
- 3) Les polyèdres AO_z doivent être réunis par leurs sommets, jamais par les arêtes ou par les faces.
- 4) Trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent être mis en commun.

Lorsque les conditions 1), 2) et 3) ne sont pas remplies, on a affaire à une structure compacte, qu'on ne peut déformer sans une augmentation prohibitive de l'énergie potentielle.

Le point 4) exprime simplement la condition assurant au réseau une rigidité suffisante.

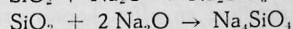
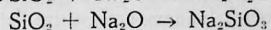
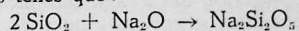
Ceci se traduit par les conclusions pratiques suivantes : la première condition exclut les oxydes X_2O et XO . Par contre, les conditions 1), 3) et 4) sont simultanément satisfaites par les oxydes A_2O_3 , si les atomes d'oxygène forment des triangles autour de A ; AO_2 et A_2O_5 si les atomes d'oxygène forment des tétraèdres autour de A ; AO_3 , A_2O_7 , AO_4 , si les atomes d'oxygène forment des octaèdres autour de A ; AO_4 si les atomes d'oxygène forment des cubes. La condition 2 impose des restrictions supplémentaires et exclut les oxydes AO_3 , A_2O_7 et AO_4 .

Finalement, notre liste d'oxydes susceptibles de passer aisément à l'état vitreux se réduit aux composés suivants : B_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 . L'expérience montre qu'il est possible d'obtenir d'autres oxydes à l'état vitreux ; mais le passage de l'état liquide à l'état vitreux y est fort malaisé et ne s'obtient que par trempé brutale de l'oxyde fondu.

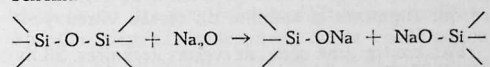
Quelques indications pratiques sur la chimie des verres.

Parmi les différents oxydes susceptibles de passer aisément à l'état vitreux, SiO_2 est seul capable de fournir un verre utilisable en pratique (GeO_2 est trop coûteux ; les autres oxydes B_2O_3 , P_2O_3 ... réagissent avec l'eau). Encore faut-il considérer que la silice vitreuse ne peut se travailler que dans un domaine de températures très élevées (1500 à 2000° C pour prendre un chiffre), ce qui exclut une production industrielle à grande échelle : il devient nécessaire d'ajouter à la silice des substances susceptibles d'abaisser la température de travail, sans pour autant modifier trop profondément les autres propriétés du système.

Si l'on fait réagir avec la silice un oxyde basique tel que Na_2O , le chimiste est en droit d'écrire des réactions telles que :



Mais cette écriture ne nous renseigne pas sur ce qui se passe à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire sur les modifications de structure du système. Nous savons d'autre part qu'une chose ne peut se modifier dans la structure : c'est la coordination tétraédrique du silicium (il est en effet bien établi que les tétraèdres SiO_4 constituent l'élément de base de la structure de SiO_2 et de tous les silicates) ; ce qui va se modifier dans une pareille réaction, c'est le mode d'enchaînement des tétraèdres. Nous avons vu que, dans la silice, tous les tétraèdres SiO_4 sont unis par la mise en commun de chaque sommet du tétraèdre (c'est-à-dire un atome d'oxygène). La réaction avec Na_2O correspond à la rupture d'un « pont » oxygène suivant le schéma :



La réaction de quantités croissantes de Na_2O avec une quantité donnée de silice aura pour conséquences la rupture d'un nombre de plus en plus grand de ponts $Si-O-Si$: on assiste en quelque sorte à une dépolymérisation du réseau ; le stade ultime correspond à la composition de l'orthosilicate Na_4SiO_4 , où n'existent plus que des ions $(SiO_4)^{4-}$ isolés : la dépolymérisation est totale, et l'on notera de suite que cette substance a perdu la faculté de passer à l'état vitreux : la solidification se fait toujours à l'état cristallin.

D'autre part, cette dépolymérisation correspond à un affaiblissement notable du réseau, d'où un abaissement considérable du point de fusion : de 1710° (point de fusion de la cristobalite), celui-ci tombe très rapidement dans le domaine 1100°-800° (suivant les teneurs respectives en SiO_2 et Na_2O).

On pourrait d'ailleurs remplacer Na_2O par K_2O ou un autre oxyde basique sans modifier l'allure générale des phénomènes, ce qui confère à ce type de réaction un caractère relativement général.

Nous pouvons dégager de ces faits deux conclusions importantes :

- 1) La préparation d'un verre apte à être traité sur une grande échelle industrielle (température de travail pas trop élevée) repose sur la réaction de la silice avec des oxydes basiques. La quantité d'oxydes basiques doit être suffisante pour amener la température de travail dans un domaine raisonnable, mais elle ne doit pas dépasser une certaine limite au-delà de laquelle l'apparition de l'état vitreux devient aléatoire ou impossible.

2) Le verre est un système chimique non stoechiométrique : la dépolymérisation du réseau est un phénomène *progressif* qui n'exige nullement l'utilisation de quantités stoechiométriques. Il apparaît ici une différence fondamentale entre l'état vitreux et l'état cristallin ; en effet, hormis certains cas particuliers (solutions solides, oxydes non stoechiométriques), les substances cristallines sont nécessairement des composés chimiques définis (seuls ces composés peuvent former des édifices présentant la périodicité et la symétrie caractéristiques de l'état cristallin). Au contraire, l'état vitreux est favorisé par la réalisation de compositions non stoechiométriques.

Les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ fondent dans un domaine de températures relativement bas ($800\text{-}1000^\circ$), mais sont solubles dans l'eau. Les verres $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, au contraire, sont insolubles dans l'eau, mais fondent à des températures trop élevées pour être utilisables dans la pratique industrielle (cette modification des propriétés lorsque l'on remplace Na par Ca est due à la charge double de l'ion Ca^{++} , ce qui augmente la stabilité du réseau vitreux).

Par contre, une série de verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ réunissent les avantages des verres binaires sans en présenter les inconvénients : c'est effectivement à ce domaine de compositions que correspond la grosse production industrielle de verre courant.

Les verres destinés à des usages particuliers (optique, cristallerie, verrerie chimique, verres de protection pour les sciences nucléaires, etc...) possèdent par contre des compositions d'une diversité étonnante.

Il n'est pas question, dans un exposé aussi général, de s'aventurer dans la jungle de ces compositions ; mais il est intéressant de discuter le rôle joué par les différents oxydes dans la constitution des verres.

Il est évident que, dans un verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, c'est le SiO_2 qui fournit la charpente du réseau vitreux ; les oxydes basiques ne sont là que pour modifier, pour les besoins de la pratique, les propriétés de ce réseau. Il est d'ailleurs possible de remplacer SiO_2 par d'autres oxydes susceptibles de former par eux-mêmes des verres stables et qui joueront dans le réseau vitreux le même rôle que SiO_2 : B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 ...

D'autre part, Na_2O et CaO ne sont pas les seuls oxydes susceptibles de modifier les propriétés du réseau vitreux ; ils peuvent être remplacés dans ce rôle par d'autres oxydes basiques tels que K_2O , SrO , BaO .

Les oxydes que nous venons de citer se rangent donc en deux catégories caractérisées par des propriétés diamétralement opposées.

1) L'une de ces catégories comprend les oxydes susceptibles de former par eux-mêmes un réseau vitreux stable. Ce sont des anhydrides d'acides dont l'élément formateur est un métalloïde de faible rayon ionique, de charge élevée et dont le nombre de coordination est petit (3 ou 4). Ces oxydes ont reçu le nom de *formateurs de réseaux*. (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , P_2O_3 , ...).

2) L'autre catégorie comprend des oxydes dont les propriétés sont exactement la contre-partie des propriétés des oxydes de la première catégorie. Il est impossible d'obtenir ces oxydes à l'état vitreux. Ce sont des oxydes basiques, dont l'élément formateur est un métal parfait de grand rayon ionique, de charge faible et dont le nombre de coordination est grand (au moins 6, et fréquemment plus). Ils sont capables de réagir avec les oxydes de la première catégorie, et leur introduction dans le réseau vitreux de ceux-ci modifie les propriétés de ce réseau par un phénomène de dépolymérisation. Ce sont les *modificateurs de réseaux*.

Ex. : Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO .

Cependant, les oxydes que l'on peut classer sans ambiguïté dans l'une ou l'autre catégorie sont relativement peu nombreux, et l'on ne peut y inclure des oxydes importants tels que Al_2O_3 ou MgO , dont les propriétés participent à la fois de l'une et de l'autre classe.

Par exemple, le rayon ionique relativement faible, et la charge relativement élevée de l'ion Al^{+++} rapprochent Al_2O_3 des formateurs de réseaux ; mais cet oxyde est par lui-même incapable de former un réseau vitreux ; ces propriétés se retrouvent dans d'autres oxydes tels que TiO_2 ou Fe_2O_3 . Les propriétés du MgO par contre le rapprochent beaucoup des modificateurs de réseaux ; il en diffère cependant par la valeur peu élevée de son rayon ionique et sa capacité de fonctionner avec la coordination 4 (caractéristique des formateurs de réseaux). La question se pose donc de connaître le rôle (formateur ou modificateur de réseau) joué par ces oxydes dans un réseau vitreux. Nous discuterons rapidement deux cas typiques : Al_2O_3 et MgO .

Oxyde d'aluminium.

Al_2O_3 est bien connu des cristallographes pour le double rôle qu'il joue dans les silicates cristallins. L'aluminium peut y fonctionner avec la coordination 4, et les tétraèdres AlO_4 jouent alors dans la structure le même rôle que les tétraèdres SiO_4 (Feldspaths, micas) ; mais il peut également intervenir avec la coordination 6, et son rôle devient alors semblable à celui d'un ion positif tel que Mg^{+} , Fe^{+} , Co^{+} , Ca^{+} , etc...

Cette double possibilité se retrouve chez les verres : il est bien connu que l'addition d'une petite quantité d' Al_2O_3 à un verre améliore nettement

ses propriétés physiques et chimiques. Ceci correspond à l'introduction de tétraèdres AlO_4 dans le réseau SiO_2 , et Al joue ici le rôle de formateur de réseau. Cependant, ce remplacement de tétraèdres SiO_4 par des tétraèdres AlO_4 ne peut être poussé au-delà d'une certaine limite : si l'on dépasse une certaine teneur en Al_2O_3 , l'aluminium prend la coordination 6, et les octaèdres AlO_6 jouent, dans une certaine mesure, le rôle de modificateurs de réseaux ; nous disons « dans une certaine mesure » parce que l'aluminium, avec son faible rayon ionique et sa forte charge, ne peut jouer un rôle identique à celui d'un véritable modificateur de réseau.

Oxyde de magnésium.

Cet oxyde présente essentiellement les caractères d'un modificateur de réseau ; cependant, le Mg possède un rayon ionique nettement plus petit que les modificateurs de réseau typiques, et d'autre part, il entre dans certaines structures cristallines avec la coordination 4. Enfin, R. Roy (4) a montré que Mg peut également intervenir avec la coordination 4, donc comme formateur de réseau, dans des structures vitreuses. Toutefois, cette tendance est moins accusée que chez Al_2O_3 .

Dietzel (5) a d'ailleurs montré qu'il est possible de chiffrer la tendance que possède un oxyde donné de fonctionner soit comme formateur, soit comme modificateur de réseau. La force d'attraction réciproque d'un cation et d'un anion est donnée par

$$F = \frac{Z_1 Z_2 \cdot e^2}{a^2}$$

Z_1 et Z_2 : valences des deux ions.

e : charge de l'électron.

a : distance interionique.

Comme il s'agit d'oxydes, l'anion est toujours le même et Z_2 est constant. Le rapport Z_1/a constitue donc une mesure de la force d'attraction cation-oxygène.

Les valeurs reprises dans le tableau I sont extraites du mémoire précité et montrent l'existence d'une relation entre la valeur de Z_1/a et les propriétés de formateur ou de modificateur de réseau. Bien entendu, il ne faut pas accorder aux

valeurs de Z_1/a une rigueur mathématique qui n'est pas justifiée dans le cas présent : l'hypothèse d'une force d'attraction coulombienne sur laquelle reposent les chiffres précédents n'est qu'une approximation commode dont on s'éloigne certainement dans le cas des éléments de valence élevée et de faible rayon ionique : dans ce cas, en effet, les liaisons possèdent un caractère covalent accusé. Il n'en reste pas moins vrai que la méthode de Dietzel permet de classer commodément les oxydes et de prévoir le rôle qu'ils sont susceptibles de jouer dans une structure vitreuse. Les principales caractéristiques des trois classes d'oxydes ont été rassemblées dans le tableau II. On y voit clairement apparaître le caractère moyen des oxydes susceptibles de fonctionner, soit comme formateurs, soit comme modificateurs de réseaux.

Le problème se pose évidemment de connaître, et si possible de prévoir, quel sera le rôle joué par ces oxydes lorsqu'on les introduit dans une structure vitreuse de composition connue.

Le problème a pu être résolu expérimentalement dans le cas des ions colorés, dont le spectre d'absorption dépend évidemment de la coordination (4 pour un formateur de réseau ; 6 pour un modificateur de réseau). On trouve ainsi que, introduits dans un verre, ces oxydes intermédiaires ne jouent généralement pas un rôle unique (formateur ou modificateur), mais qu'il s'établit au contraire un équilibre formateur \rightleftharpoons modificateur, équilibre qui est régi par la composition chimique du verre considéré. La plupart de ces oxydes appartiennent à la catégorie des composés amphotères, alors que les formateurs et les modificateurs de réseaux sont respectivement des anhydrides et des oxydes basiques et il devient possible d'établir un parallèle intéressant entre les fonctions chimique acide-base-oxyde indifférent d'une part, et les fonctions « vitreuses » formateur-modificateur-oxyde intermédiaire d'autre part. S'il est introduit dans un verre acide (c'est-à-dire un verre contenant une forte proportion de formateur de réseau), un oxyde intermédiaire se comportera essentiellement comme une base (donc comme un modificateur de réseau) ; introduit dans un verre basique (contenant une forte proportion de modificateur de réseau), il se comportera essentiellement comme un acide, donc comme un formateur de réseau. En d'autres termes, l'équilibre formateur \rightleftharpoons modificateur sera déplacé vers la gauche ou vers la droite suivant que le verre est plus basique ou plus acide.

DEUXIEME PARTIE

EXAMEN DES DIVERSES THEORIES SUR LA STRUCTURE DU VERRE.

1) Généralités.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la structure de l'état vitreux. Etant donné leur grande importance industrielle, ce sont principalement les verres courants (où SiO_2 est le formateur de réseau) qui ont été étudiés ; mais les résultats obtenus dans ce domaine particulier sont fréquemment applicables à l'état vitreux en général.

Il faut d'ailleurs reconnaître que, en dépit d'une somme considérable d'efforts et de recherches effectuées par des techniques modernes, le problème n'a pas encore reçu de solution définitive. Les raisons de cet échec partiel sont multiples :

a) Il n'existe pas encore de méthode d'investigation parfaitement adaptée à l'étude des structures vitreuses : la plupart des techniques actuelles ne donnent des renseignements précis que dans le cas des structures cristallines.

b) L'interprétation des résultats expérimentaux est rarement évidente ; au contraire, ces résultats peuvent fréquemment s'interpréter de manières fort diverses, parfois opposées. Par exemple, c'est l'étude des verres par rayons X qui a donné naissance aux deux théories de base de l'état vitreux (la théorie des cristallites d'une part ; la théorie du réseau continu d'autre part) ; or ces deux théories étaient incompatibles, du moins sous leur forme primitive.

c) Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, il est bien rare de pouvoir exprimer une propriété de l'état vitreux sous une forme mathématique rigoureuse.

d) Enfin, les chercheurs se sont peut-être créés des difficultés en essayant de réunir sous un modèle unique des verres de compositions fort différentes. Il apparaît de plus en plus probable que, à des verres de différentes compositions correspondent des structures également différentes.

L'accord est cependant unanime sur un certain nombre de points généraux. Par exemple, l'étude par rayons X et par spectrométrie infra-rouge montre que la structure de la silice vitreuse est fort comparable à celle des variétés cristallines de SiO_2 ; dans tous les cas, on a affaire à un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 . Il est non moins certain qu'il existe dans la silice vitreuse un certain désordre de structure (par opposition à l'ordre parfait d'une structure cristalline). Mais ce désordre est loin d'être total, ce qui différencie nettement l'état vitreux de l'état amorphe, et les difficultés commencent dès que l'on tente de préciser la nature et le degré de ce désordre.

Ce qui vient d'être dit de la silice reste applicable aux structures vitreuses en général. Tout le monde est d'accord sur une structure ordonnée à courte distance (le tétraèdre SiO_4 par exemple), et sur une structure désordonnée à grande distance (absence de la périodicité telle qu'elle existe dans un réseau cristallin) ; les opinions divergent sur le degré d'ordre ou de désordre susceptible d'exister aux distances considérées comme moyennes à l'échelle moléculaire (quelques dizaines d'Ångströms, pour fixer les idées).

Deux théories, radicalement opposées sous leur forme primitive ont été proposées à l'époque 1920-1930 : la théorie du réseau désordonné d'une part, la théorie des cristallites d'autre part.

Depuis cette époque, la théorie des cristallites a considérablement évolué, tout en conservant son appellation primitive, et les divergences entre les théories se sont fortement atténuées.

(*) La première partie a paru dans le numéro 12-1961.

2) Les deux théories sous leur forme primitive.

La théorie du réseau désordonné a été proposée par Zachariasen (3) et précisée par Warren et son école (6, 7, 8). Selon cette théorie, le réseau vitreux posséderait uniquement un ordre à très courte distance : la seule unité structurale qui subsiste des structures cristallines est le tétraèdre SiO_4 ; mais l'enchaînement de ces tétraèdres est désordonné : les angles que font les tétraèdres entre eux sont variables d'un point à l'autre du réseau. D'autre part, les ions positifs modificateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{++} ...) sont répartis statistiquement dans les lacunes du réseau.

Enfin, les éléments formateurs autres que le silicium s'intercalent au hasard dans le réseau. L'une des conséquences immédiates de cette représentation est l'impossibilité d'y trouver un composé chimique défini.

La théorie des cristallites (9, 10) admet dans le verre la présence de microcristaux, extrêmement petits d'ailleurs (dimensions de 10-15 Å), unis par un milieu totalement désordonné. Dans la silice vitreuse, ces cristaux seraient formés de cristobalite ; dans des verres complexes, on pourrait avoir différents types de cristallites, correspondant à différents composés chimiques définis ; le milieu désordonné intercrystallitique aurait par contre une composition non définie. Dans la forme primitive de la théorie, les cristallites possèdent une structure parfaitement ordonnée, identique à celle des macrocristaux correspondants ; leurs limites sont bien définies, avec passage abrupt au milieu désordonné intercrystallitique.

3) Les objections.

Très rapidement, des objections à caractère fondamental ont été opposées à la théorie des cristallites. Ces objections sont essentiellement de deux types :

a) La présence de cristallites devrait orienter d'une manière caractéristique les phénomènes de dévitrification.

En maintenant un verre, quel qu'il soit, dans le domaine de températures correspondant à la zone de transformation (c'est-à-dire un domaine où les réarrangements structuraux se produisent avec une vitesse non négligeable), les cristallites devraient nécessairement s'accroître aux dépens de la phase amorphe environnante, jusqu'à devenir observables au microscope. Or, ceci est contraire à l'expérience : de nombreux verres peuvent être maintenus pendant très longtemps dans le domaine de transformation sans que l'on puisse y déceler la moindre trace de dévitrification.

D'autre part, la nature chimique et cristallographique des cristaux qui résultent d'une dévitrification devrait être essentiellement déterminée par la

nature des cristallites présents. Par exemple, la théorie des cristallites admet que l'on a dans la silice vitreuse des cristallites de cristobalite : la dévitrification de SiO_2 vitreux devrait donc conduire systématiquement à la cristobalite. Or l'expérience montre que l'addition de quartz à SiO_2 provoque une dévitrification sous forme de quartz ; et d'une manière générale, on peut dans une certaine mesure orienter la dévitrification d'un verre en y introduisant des germes cristallins convenablement choisis. Ici encore, l'expérience est en contradiction avec les prévisions.

b) L'évolution des propriétés d'un solide vitreux en fonction de la température est généralement continue, alors que la présence des cristallites devrait se manifester par des discontinuités dans les courbes. On peut objecter que la présence de la phase désordonnée intercrystallitique peut masquer certains aspects qualitatifs des phénomènes (par exemple, la fusion progressive de la phase désordonnée peut masquer la fusion franche des cristallites) ; mais des expériences quantitatives devraient permettre de dissocier les deux phénomènes. Dans quelques cas, on observe effectivement des discontinuités très faibles, tellement faibles qu'elles ne peuvent être mises en évidence que par des mesures extrêmement précises, souvent à la limite des possibilités expérimentales (par exemple, des mesures d'indice de réfraction à la 7^e décimale). La présence de cristallites aurait conduit à des effets beaucoup plus accusés.

La réalisation d'expériences de plus en plus fines, et les progrès dans l'interprétation des résultats ont également montré que la théorie du réseau désordonné, elle aussi, ne donnait qu'une représentation imparfaite de la structure des verres. D'une manière générale, ces résultats montrent l'existence, soit d'un certain ordre à courte distance, soit de régions hétérogènes, soit de faibles discontinuités dans l'évolution de certaines propriétés du verre en fonction de la composition ou de la température. En voici quelques exemples :

a) Le radiogramme X de SiO_2 vitreux ne s'interprète bien que si l'on admet l'existence d'un certain ordre (11, 12), plus ou moins analogue à la structure de la cristobalite.

b) La diffraction des neutrons donne des renseignements comparables à ceux obtenus par rayons X et conduit également à admettre l'existence d'un certain ordre à courte distance (13, 14, 15).

c) Le microscope électronique donne directement une image de régions hétérogènes dont les dimensions vont de 20 à 200 Å (16). Dans certains cas, ces hétérogénéités atteignent des dimensions de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'Angströms et correspondent à l'existence de plusieurs phases de compositions chimiques différentes (17).

d) Evolution de certaines propriétés du verre en fonction de la composition ou de la température. Il est maintenant bien établi que pour des verres $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, les relations densité-composition, ou volume-composition, ne sont pas données par des courbes continues : ces relations au contraire présentent un certain nombre de cassures (18, 19, 20).

Ces résultats présentent un point commun important : ils sont incompatibles avec l'hypothèse du réseau désordonné telle qu'elle a été proposée par Zachariasen et Warren.

Quelques problèmes posés par l'interprétation du radiogramme X des verres.

Avant de passer à l'examen des théories de la structure du verre sous leur aspect actuel, il n'est pas sans intérêt de discuter brièvement le problème de l'interprétation du radiogramme X des verres. Les deux modèles de structure que nous venons de discuter (réseau désordonné d'une part, cristallites d'autre part) s'excluaient mutuellement ; ils se sont révélés faux tous les deux ; et cependant, tous deux avaient été déduits de l'étude des verres par rayons X.

De fait, l'interprétation du radiogramme X d'un verre n'est pas unique, et peut conduire à des images très différentes suivant la base théorique sur laquelle sont conduits les calculs. Deux méthodes sont en effet possibles :

a) La théorie de Scherrer permet d'interpréter la diffraction des rayons X par un ensemble de micro-cristaux. On trouve une bonne concordance entre les courbes calculées par cette méthode et les courbes observées sur les verres, d'où l'hypothèse d'une structure microcristalline des verres.

b) La théorie de la diffraction des rayons X par les liquides conduit, par une analyse de Fourier, à calculer des courbes de distribution radiale, c'est-à-dire des courbes donnant la distribution des atomes autour d'un atome pris comme point de départ. Cette théorie, étendue par Warren au cas des verres, a également donné des résultats en accord avec l'expérience, semblant ainsi confirmer l'hypothèse du réseau désordonné.

Ces contradictions ont été discutées par l'école russe, et les principaux aspects de cette discussion ont été exposés par *Evstropyev* (21) et *Porai-Koshits* (22). La méthode basée sur la théorie de Scherrer *présuppose* l'existence de microcristaux dans le verre. Vlasov et ses collaborateurs ont montré que la seule méthode théoriquement acceptable est l'analyse de Fourier ; toutefois, cette méthode est basée sur l'hypothèse fondamentale que le matériau diffusant est désordonné. De plus, l'allure de la courbe de distribution obtenue par l'analyse de Fourier est déterminée, non par une structure particulière ou l'absence de structure,

mais simplement par l'existence de distances prédominantes entre les particules (par exemple, chez la silice et les silicates, par les distances Si-O, Si-Si, O-O, etc.). Il apparaît donc que les rayons X donnent une vue d'ensemble de la structure, mais ne permettent pas d'accéder aux fins détails.

La théorie des cristallites sous sa forme actuelle.

Cette théorie est essentiellement défendue par l'école russe. Nous avons vu que, primitivement, le terme cristallite désignait des cristaux qui, à part leur taille extrêmement réduite, ne différaient en rien de l'état cristallin ordinaire : en particulier, ils possédaient une structure parfaitement ordonnée. Depuis cette époque, le concept de cristallite a évolué d'une manière fondamentale : selon *Evstropyev* (21), « les cristallites ne sont pas simplement des micro-fragments d'un réseau cristallin normal : ce sont des formations dont la structure est plus ou moins déformée, avec les caractères plus ou moins prononcés d'un réseau cristallin normal. Le nom de cristallite leur a été donné pour les distinguer des microcristaux avec un réseau parfaitement régulier ».

Le maximum d'ordre est observé dans la région centrale des cristallites ; en s'éloignant de cette région, le désordre augmente et l'on passe progressivement au domaine intercristallitique, considéré comme amorphe.

Lebedev lui-même (considéré par les Russes comme l'inventeur de la théorie des cristallites) estime qu'il n'y a plus qu'une différence de degré entre la théorie du réseau désordonné et la théorie des cristallites, si bien que cela n'a plus aucun sens de les opposer l'une à l'autre : si l'on part de la théorie du réseau désordonné, il est facile d'imaginer l'existence de régions où la disposition des atomes est mieux ordonnée ; si d'autre part on prend comme base la théorie des cristallites, il faut se représenter que les cristallites individuels sont tellement petits que l'on ne peut parler de microcristaux bien définis et nettement délimités : il doit exister entre les grains des zones de transition désordonnées, et le réseau des cristallites eux-mêmes est considérablement déformé par suite de leur très petite taille.

Ce qui subsiste de l'ancienne théorie, et distingue nettement la théorie actuelle des cristallites de la théorie du réseau continu, c'est l'existence de composés chimiques définis. En effet, l'école russe admet que les cristallites sont formés, soit de composés chimiques définis, soit de solutions solides de ces composés, leur nature étant déterminée par le diagramme d'état du système en cause.

Voici, toujours d'après *Evstropyev* (21) un aperçu général des arguments expérimentaux présentés par l'école russe :

a) L'allure particulière de la variation, en fonction de la température, de certaines propriétés physiques: indice de réfraction, viscosité, coefficient de dilatation. Ces singularités observées peuvent être attribuées aux transformations α - β de la cristobalite, et α - β , β - γ , de la tridymite (cristobalite et tridymite étant présentes sous forme de cristallites) (23).

b) L'étude des radiogrammes X montre, d'une part que la dimension des cristallites dépend de l'histoire thermique du verre, d'autre part, qu'un verre $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ est composé de silice vitreuse et de silicate de sodium (22).

c) L'étude des spectres infrarouges (et particulièrement les travaux de Florinskaya) conduirait à admettre la présence, dans une série de verres, de diverses modifications cristallines de la silice (quartz α et β , cristobalite α et β).

D'autre part, les spectres de verres PbO-SiO_2 et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ dans l'état vitreux normal d'une part, et après cristallisation partielle, d'autre part, seraient extraordinairement similaires, prouvant ainsi la présence de cristallites de silicates de plomb et de sodium (24).

d) Les expériences de Grebenshchikov sur l'attaque acide de certains verres au borosilicate démontrent la composition hétérogène de ces verres. Après attaque, on constate l'élimination presque totale de B_2O_3 et de l'oxyde basique (Na_2O , K_2O , etc...); il reste un verre poreux (dimensions des pores: 20 à 40 Å de diamètre), presque totalement composé de silice (95-96 %), et ayant conservé la forme, les dimensions et l'apparence de l'échantillon primitif. D'autre part, l'expérience suivante démontre que le squelette siliceux ne s'est pas formé pendant l'attaque acide, mais préexistait réellement dans le verre primitif: une lame de verre au borosilicate de sodium est d'abord courbée, et ensuite soumise à l'attaque acide: la lame libérée après attaque reprend sa forme primitive. Ceci constitue la preuve de l'existence indépendante, dans ce verre, de deux constituants: la silice et le borate de sodium.

e) Enfin, l'étude et la discussion de nombreuses propriétés montrent que le verre est microhétérogène (diffusion Rayleigh, viscosité, conductivité électrique, température de transformation).

Parmi les différents points que nous venons d'envisager rapidement, certains se rapportent seulement au caractère microhétérogène de certains verres, et nous ne les discuterons pas plus longuement: ce caractère microhétérogène est maintenant démontré, pour certains verres du moins, par des moyens plus directs tels que le microscope électronique, et nous reviendrons plus loin sur cette question.

Beaucoup plus importantes sont les techniques et les interprétations qui tendent à démontrer l'existence de cristallites de composition chimique définie: en effet, l'opinion que le verre contient des composés chimiques définis semble caractéristique de l'école russe actuelle. Nous allons donc revoir dans l'ordre, les travaux sur la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température (Tudorovskaya), l'interprétation des radiogrammes X (Porai-Koshits) et des spectres infrarouges (Florinskaya).

1) Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température (23).

Une étude extrêmement précise (précision des mesures: quelques unités à la 7^e décimale (entre 0 et 300° C a montré que cette variation se faisait par paliers, l'ordre de grandeur des discontinuités observées étant de quelques unités de la 6^e décimale. L'indice de réfraction varie dans les domaines de température suivants: 50-70 à 120°, 130-140 à 165°, 170-190 à 220°; il reste pratiquement constant entre ces domaines. L'auteur rapproche ces faits des températures de transformation suivantes: tridymite γ \rightarrow tridymite β : 117°
tridymite β \rightarrow tridymite α : 163°
cristobalite β — cristobalite α : 210-240°

Les variations d'indice observées correspondraient à ces diverses transformations, démontrant ainsi la présence de cristallites de tridymite et de cristobalite dans ces verres. De plus, un verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ à 37,5 % de Na_2O , qui par sa composition chimique ne peut contenir de SiO_2 libre, ne montre aucune des discontinuités observées avec les verres plus riches en SiO_2 .

Enfin, l'importance (absolue et relative) des discontinuités observées est fonction du traitement thermique préalable du verre, ce traitement modifiant les dimensions des cristallites et la proportion relative des diverses espèces en présence (quartz, tridymite, cristobalite).

De l'ensemble de ces observations, l'auteur conclut à l'existence de cristallites de cristobalite et de tridymite dans les verres étudiés ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$).

Cependant, ses conclusions sont nuancées par les remarques suivantes: les changements observés s'étendent sur un certain domaine de températures (au lieu de se passer à une température bien déterminée), toujours situé en dessous de la température de la transformation polymorphe correspondante: ceci montre que le verre contient des cristallites de dimensions différentes, et présentant différents degrés de distorsion du réseau; ces cristallites possèdent une énergie libre supérieure à celle des cristaux correspondants, de sorte que les transitions s'amorcent à des températures inférieures, d'ailleurs différentes pour les différents cristallites.

Si l'on se rappelle que la distinction entre les diverses variétés cristallines de la silice repose uniquement sur le mode d'arrangement réciproque des tétraèdres, on est en droit de se demander dans quelle mesure les termes de « cristobalite » et de « tridymite » sont encore applicables à des cristallites qui « présentent différents degrés de distorsion du réseau ». Strictement parlant, cela n'a aucun sens. Peut-on considérer tout au moins que ces appellations (et la distinction qu'elles impliquent) peuvent être utilisées en première approximation ? Nous estimons que non. En effet, d'après les tenants mêmes de la théorie des cristallites, les dimensions de ces derniers seraient d'environ 10-15 Å, la structure étant d'ailleurs considérablement déformée sur les bords ; or ces dimensions sont du même ordre de grandeur que les dimensions des mailles élémentaires des différentes variétés de SiO_2 (de 5 à 17 Å environ, suivant l'espèce cristalline et le paramètre considéré).

Un cristallite ne peut donc contenir une seule maille qui ne soit déjà partiellement déformée, et dès lors la distinction cristallographique entre tridymite et cristobalite perd son sens.

Il est probable que les effets mentionnés plus haut (effets, qui, rappelons-le, sont extrêmement faibles) peuvent s'expliquer simplement si l'on admet que le réseau vitreux n'est pas complètement désordonné, mais contient des régions où le désordre est notablement atténué. (C'est d'ailleurs l'image à laquelle conduisent toutes les données modernes). Il existe une probabilité non négligeable pour que certaines de ces régions possèdent des structures voisines de celles de la tridymite ou de la cristobalite et donnent ainsi naissance aux effets observés.

2) Radiogrammes X (22).

Il s'agit — pour être plus précis — de l'interprétation des courbes de distribution radiale, c'est-à-dire des courbes donnant la distribution des atomes autour d'un atome pris comme point de départ.

Pour l'interprétation des courbes de distribution radiale données par les verres complexes, *Lukesh* (26) a proposé une « méthode différentielle » consistant à soustraire la courbe de distribution d'un composé éventuel de la courbe de distribution totale. C'est cette méthode qui a été appliquée par *Porai-Koshits* à des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

C'est avec les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ que les résultats sont les meilleurs : il suffit d'additionner les courbes de distribution radiale de SiO_2 et B_2O_3 vitreux, en tenant compte de la proportion relative de ces deux constituants, pour obtenir une courbe qui correspond bien à la courbe globale donnée par le verre. Ceci indique que, dans un tel verre, le bore et le silicium ne sont pas répartis au hasard dans le réseau (comme le supposait primitivement *Za-*

chariasen), mais que les anhydrides SiO_2 et B_2O_3 forment de petits îlots distincts. Ceci est d'ailleurs conforme à la tendance marquée de ces verres à former deux phases. Le cas des verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est plus complexe. Si, de la courbe de distribution radiale donnée par le verre, on soustrait la courbe de la silice vitreuse, on obtient des « courbes différentielles » présentant une série de maxima distincts ; selon l'auteur, ces maxima correspondent à des distances O-Na, Si-Na, Na-Na, etc..., ce qui prouverait que les ions Na^+ ne sont pas répartis au hasard dans le réseau, mais au contraire occupent des emplacements relativement bien définis. L'auteur a également tenté de reconstituer la courbe de distribution totale donnée par le verre en additionnant les courbes de distribution de $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$. La comparaison de la courbe calculée et de la courbe observée montre des différences, que l'auteur considère comme « évidemment » causées par la présence de régions intermédiaires, chimiquement désordonnées.

Il est bien évident que, en fin de compte, ces résultats ne nous apportent pas non plus de preuve de l'existence de composés définis dans le verre. Sans doute, les résultats obtenus avec les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ indiquent l'absence d'une interpénétration totale des deux oxydes, mais il s'agit là d'un cas fort particulier, puisque les verres de ce type montrent une tendance marquée à la formation de deux phases. Quant aux verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, les différences observées par *Porai-Koshits* entre les courbes calculées ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) et les courbes observées pourraient provenir tout simplement du fait que ces substances n'existent pas dans le verre sous forme de composés définis.

3) Spectres infrarouges.

Les travaux de *Florinskaya* (24) se rapportent à la silice vitreuse, et aux verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Nous en retiendrons ici ce qui se rapporte à la présence de cristallites et de composés définis. Dans le cas de la silice vitreuse, les spectres des différents échantillons sont très semblables, mais non identiques dans les fins détails. On observe de très faibles maxima, dont l'importance varie suivant les échantillons, et dont la position coïncide avec les bandes de la cristobalite ou du quartz. L'auteur en conclut à la présence de cristallites de cristobalite ou de quartz dans la silice vitreuse.

Indiquons de suite ici une critique des résultats expérimentaux eux-mêmes : les « fins détails » observés dans les spectres représentent des variations de la transmission parfois inférieures à 1/2 %, de sorte qu'on ne peut les considérer comme vraiment significatifs.

D'autre part, ces fins détails n'ont pas été retrouvés par d'autres spectroscopistes, alors que la comparaison des spectres de quartz montre que la

résolution obtenue par Florinskaya n'était certainement pas supérieure (et, dans certains cas, était inférieure) à celle obtenue par d'autres chercheurs.

Le cas des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ paraît fort compliqué. L'auteur conclut : « Nous considérons la structure des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ comme hautement complexe et hétérogène. Selon notre opinion, leur formation comprend diverses modifications de la silice, et d'un grand nombre de silicates dont certains pourraient être inconnus... La superposition des spectres des différentes structures, avec en outre des unités structurales comportant différents degrés d'ordre, peut en général conduire à la formation de bandes diffuses dans lesquelles il est impossible de détecter une structure fine, quel que soit le soin apporté aux mesures. Cependant, la nature diffuse des bandes n'est pas un signe caractéristique de la nature complètement désordonnée de la structure. Parfois ... il est possible d'observer des détails qui jettent des lumières sur les détails de structure. Néanmoins, tous ces silicates ne peuvent être détectés que par l'observation systématique du verre maintenu pendant une longue période à haute température....

Nous ne chercherons pas à faire une critique détaillée de ces conclusions : il est bien clair que ici, on ne recherche pas si les résultats expérimentaux s'accordent avec la théorie des cristallites formés de composés chimiques définis ; c'est la théorie prise comme postulat, qui cherche à expliquer coûte que coûte les résultats expérimentaux, même lorsque ceux-ci s'expliqueraient beaucoup plus simplement par l'existence d'un réseau partiellement désordonné.

Les résultats sur les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sont également très complexes, et sont traités de la même manière que pour les verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$. Certains de ces résultats sont d'ailleurs en contradiction avec ceux de Porai-Koshits (obtenus par rayons X) et ceux de Gross (obtenus par spectrographie Raman).

Nous pouvons finalement conclure que les résultats de Florinskaya, par ailleurs criticables du simple point de vue expérimental, n'apportent aucune preuve, ni sur l'existence des cristallites, ni sur la présence de composés chimiques définis dans le verre.

Les résultats de Gross (25) auxquels il vient d'être fait allusion plus haut, indiqueraient plutôt l'absence de composés chimiques définis dans des verres $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Gross a observé que les spectres Raman de SiO_2 vitreux et Na_2SiO_3 vitreux étaient nettement différents. Si des verres de composition intermédiaire étaient formés de SiO_2 et Na_2SiO_3 , leur spectre Raman devrait résulter de la superposition des spectres de leurs constituants. Or, ce n'est pas

le cas ; au contraire, les spectres observés forment une série continue allant d'un extrême à l'autre, avec un changement progressif des fréquences indiquant un changement également progressif dans la structure du réseau vitreux.

Quelles conclusions pouvons-nous tirer de ce rapide examen des travaux de l'école russe ? Deux points sont à considérer séparément :

1) De nombreuses données expérimentales soutiennent l'hypothèse qu'il existe dans les verres de petits régions dont la structure est plus ou moins ordonnée. L'appellation de cristallites, donnée à ces régions, n'est pas particulièrement heureuse, mais reste acceptable si l'on se rappelle que l'on n'y trouve pas l'ordre parfait présent dans de véritables micro-cristaux.

Considérée sous cet aspect seulement, la théorie des cristallites s'intègre bien dans la ligne générale des conceptions modernes sur la structure du verre.

2) Par contre, l'hypothèse selon laquelle ces cristallites seraient formés de composés chimiques définis n'a reçu aucune confirmation définitive et, dans certains cas, est en contradiction avec l'expérience.

La structure micellaire du verre.

La structure micellaire du verre constitue en quelque sorte un moyen terme entre l'hypothèse cristallitique et l'hypothèse du réseau continu. Le terme de micelle convient d'ailleurs assez bien pour décrire la structure des verres : il permet de désigner les régions où règne un certain ordre, tout en restant suffisamment vague et général quant à la description de ces régions. Les micelles jouent un rôle plus ou moins analogue aux cristallites de l'école russe, sauf que leur composition chimique ne correspond pas nécessairement à des composés définis.

Les théories sur la structure du verre ont donc évolué d'une façon très nette. Partant de deux concepts opposés (la théorie des cristallites sous sa forme primitive, et la théorie du réseau désordonné), elles se sont rencontrées sur un point commun fort important : l'existence de petites régions plus ou moins ordonnées, séparées par des régions désordonnées. Que l'on appelle les régions plus ordonnées « cristallites » ou « micelles » n'aurait pas grande importance s'il n'y avait, attachée à la notion de cristallite, la présence de composés chimiques définis : c'est actuellement la seule distinction importante entre les deux concepts. La théorie du réseau désordonné n'est d'ailleurs pas complètement abandonnée : elle constitue une première approximation qui s'est révélée suffisante pour de nombreuses applications.

Deux représentations concrètes de la structure de la silice vitreuse.

Etant donné sa grande importance industrielle, et la simplicité relative de sa structure, la silice vitreuse a été particulièrement bien étudiée à tous les points de vue, et il a été possible d'en proposer des représentations concrètes.

Nous décrivons ici les deux modèles récemment publiés, l'un par Oberlies et Dietzel (12), l'autre par Tilton (28).

Rappelons tout d'abord que, dans les diverses variétés cristallines de SiO_2 , l'enchaînement des tétraèdres SiO_4 forme des cycles hexagonaux gauches (non plans) dont la géométrie est parfaitement déterminée et dépend d'ailleurs de la variété cristalline considérée. Selon la théorie du réseau désordonné de Warren-Zachariasen, le désordre existant porte, non seulement sur la régularité géométrique des cycles, mais encore sur le nombre de tétraèdres SiO_4 qui les constituent, ce nombre pouvant varier de 4 à 8. Reprenant l'étude et l'interprétation des radiogrammes X de la silice vitreuse, Oberlies et Dietzel ont montré que le meilleur accord avec l'expérience était obtenu si l'on admettait une forte prédominance de cycles hexagonaux. Leur modèle comporte donc essentiellement des anneaux hexagonaux, quelque peu déformés d'ailleurs, de tétraèdres SiO_4 ; on y trouve accidentellement des anneaux à 5 et à 7 tétraèdres et des anneaux incomplets (non fermés); cette rupture correspond généralement à la présence de groupements OH, dont l'existence est par ailleurs démontrée par spectrométrie infrarouge (28, 29). Ce modèle est au fond très classique, et dérive directement de l'ancienne théorie du réseau désordonné par des modifications de structure susceptibles d'y introduire un ordre plus élevé. Le modèle proposé par Tilton (27) est beaucoup plus révolutionnaire. L'auteur imagine que les tétraèdres SiO_4 s'associent en anneaux pentagonaux plans; ces anneaux s'associent dans l'espace pour former des dodécaèdres (fig. 5); enfin, les dodécaèdres eux-

mêmes s'unissent en éléments plus gros que l'auteur appelle « vitrons »: c'est la réunion de ces vitrons qui donne la structure de la silice vitreuse.

Cette description sommaire pourrait laisser croire que ce type de réseau possède la symétrie et la périodicité d'un réseau cristallin. En réalité, il n'en est rien. On sait qu'il est possible de remplir exactement un espace plan avec des hexagones réguliers, ces hexagones s'emboîtant exactement les uns dans les autres; mais ceci n'est plus possible avec des pentagones réguliers: il faut pour cela les déformer, leur imposer une certaine tension. De même, il est impossible de remplir exactement un espace tridimensionnel avec les dodécaèdres à symétrie pentagonale décrits plus haut: cela n'est possible qu'en leur imposant des tensions et des déformations, ce qui exclut déjà la régularité d'une structure cristalline. De plus, l'édification d'éléments de structure de plus en plus volumineux par addition d'un nombre croissant d'anneaux pentagonaux entraîne une augmentation très rapide des tensions: de tels éléments ne peuvent donc s'accroître indéfiniment, comme c'est le cas pour des germes cristallins.

Ce modèle permet de rendre compte correctement de la densité de la silice vitreuse, de la distribution radiale des atomes telle qu'on peut la déduire de la diffraction des rayons X et des neutrons, et de diverses propriétés mécaniques et thermiques.

Bien que les deux modèles que nous venons de décrire soient nettement différents, ils peuvent tous deux se justifier sur la base des courbes de répartition radiale tirées des radiogrammes X.

Ceci illustre une difficulté fondamentale de l'étude de l'état vitreux: il existe fréquemment plusieurs interprétations possibles des résultats expérimentaux.

Etude des verres complexes.

Les verres formés à partir d'un seul oxyde pur constituent évidemment les cas les plus favorables à des études de structure. On y trouve généralement des structures relativement bien ordonnées, assez voisines de l'état cristallisé. En d'autres termes, la théorie des cristallites (forme moderne) y paraît vérifiée.

On est déjà moins bien renseigné sur la constitution des verres binaires simples (un formateur + un modificateur de réseau). Quant aux verres complexes contenant simultanément plusieurs types de jeux formateurs, modificateurs et intermédiaires, leur étude est évidemment fort malaisée et pour ainsi dire inexistante.

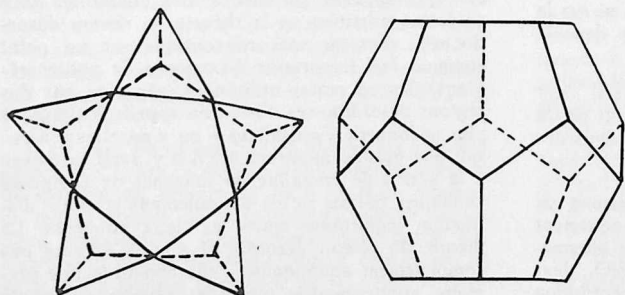


Fig. 5. — Arrangement des tétraèdres SiO_4 dans le modèle de Tilton.

Nous terminerons cette étude de la structure des verres par l'examen de quelques travaux récents qui tendraient à démontrer que la structure des verres ne peut pas être rapportée à un type unique.

Microscopie électronique.

Certaines compositions, dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ par exemple, donnent naissance à deux phases vitreuses : on obtient ainsi des verres généralement non transparents, dont l'aspect dépend évidemment des dimensions des particules de la phase dispersée. Le microscope électronique permet d'étudier commodément ces verres, et les recherches de Vogel dans ce domaine (17) ont démontré l'existence de deux phases dans certains verres qui par ailleurs sont parfaitement transparents et ne montrent pas trace d'effet Tyndall ; les micelles correspondant à la seconde phase ont des dimensions de quelques centaines d'Å (dans des verres opales, ces dimensions atteignent fréquemment quelques milliers d'Å). C'est le cas, par exemple, des verres simples $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$: tous ces verres sont parfaitement transparents, mais le microscope électronique y montre l'existence de deux phases pour des concentrations moléculaires en Na_2O comprises entre 6 et 24 % ; le maximum de séparation s'observe pour 16 % de Na_2O , composition qui correspond à l'anomalie bien connue des verres $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

Des observations du même genre ont été faites sur des verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. On notera cependant que l'étude d'un verre technique du type Pyrex ne montre qu'une seule phase ; la présence d'une seconde phase n'est pas complètement exclue, mais alors, elle devrait être formée de particules dont les dimensions sont inférieures à 20-30 Å (limite de résolution de l'appareil utilisé).

Il est également possible d'étudier l'influence d'un traitement thermique sur la structure. Dans un verre 16 % Na_2O - 84 % B_2O_3 , les micelles constituant la seconde phase sont très petites et réparties au hasard si le verre a été trempé. Si le verre est refroidi normalement, les micelles sont plus grandes et montrent une certaine tendance à former des agglomérats. Enfin, à la suite d'un recuit de 2 h. 30 à 500° C, la taille des micelles n'a plus augmenté, mais ces micelles sont complètement réunies par groupes (sans qu'il y ait à proprement parler une fusion, qui donnerait des micelles plus grandes) ; le verre est d'ailleurs resté parfaitement transparent.

Spectrométrie infrarouge.

Le nombre de travaux sur les spectres I.R. de verres devient de plus en plus grand, et nous nous bornerons ici à exposer quelques résultats récents.

D'une manière générale, les spectres infrarouges de verres montrent, par rapport aux substances cristallines, un élargissement des bandes qui résulte du caractère plus ou moins désordonné de l'état vitreux ; on peut d'autre part admettre que, en première approximation du moins, les bandes seront d'autant plus larges que le désordre de structure sera plus accusé.

La fig. 6 permet de comparer les spectres de SiO_2 cristallisé (quartz) et vitreux. On notera la similitude des spectres et le faible élargissement des bandes correspondant à l'état vitreux, indiquant une structure relativement bien ordonnée (se reporter aux modèles de SiO_2 vitreux décrits plus haut). Les bandes sont déjà plus larges dans un verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ et dans un verre technique du type Pyrex (fig. 7). On notera surtout dans ce dernier la bande centrée vers 1400 cm^{-1} , typique des triangles BO_3 , et dont la largeur n'est pas considérable : elle reste nettement séparée de la bande 1050 cm^{-1} , due aux tétraèdres SiO_4 . Ceci indique que, dans ce verre contenant deux formateurs de réseau, ces deux formateurs ne sont pas répartis au hasard dans la structure (comme le suppose la théorie du réseau désordonné de Warren et Zachariassen), mais au contraire forment des îlots distincts (très petits d'ailleurs, puisque le microscope électronique n'y révèle qu'une seule phase), ne contenant qu'un seul type de formateur de réseau : ceci est conforme aux données modernes sur les verres contenant simultanément SiO_2 et B_2O_3 , données qui montrent que ces verres ont une tendance marquée à former deux phases. Si l'on considère maintenant des verres à haute teneur en titane, deux problèmes se posent :

a) le titane y est-il présent comme formateur ou comme modificateur de réseau ?

b) si le titane est présent comme formateur, est-il présent en îlots distincts (comme B_2O_3), ou bien est-il réparti statistiquement dans le réseau ?

Le spectre I.R. doit permettre en principe de résoudre le premier problème : nous avons en effet montré (30) que pour des composés cristallins, les bandes I.R. dues aux liaisons Ti-O se situent dans un domaine spectral différent suivant que ces liaisons appartiennent à des tétraèdres TiO_4 ou à des octaèdres TiO_6 : les bandes d'absorption se situent dans le domaine 650-750 cm^{-1} dans le premier cas, et en-dessous de 600 cm^{-1} dans le second.

Les spectres de verres contenant des quantités croissantes de TiO_2 sont repris dans la fig. 8. On y observe :

1) Dans la région 600-750 cm^{-1} , une absorption dont l'intensité croît avec la teneur en TiO_2 . Comme cette région spectrale correspond au domaine d'absorption des tétraèdres TiO_4 , et que les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ n'y possèdent pas de bandes

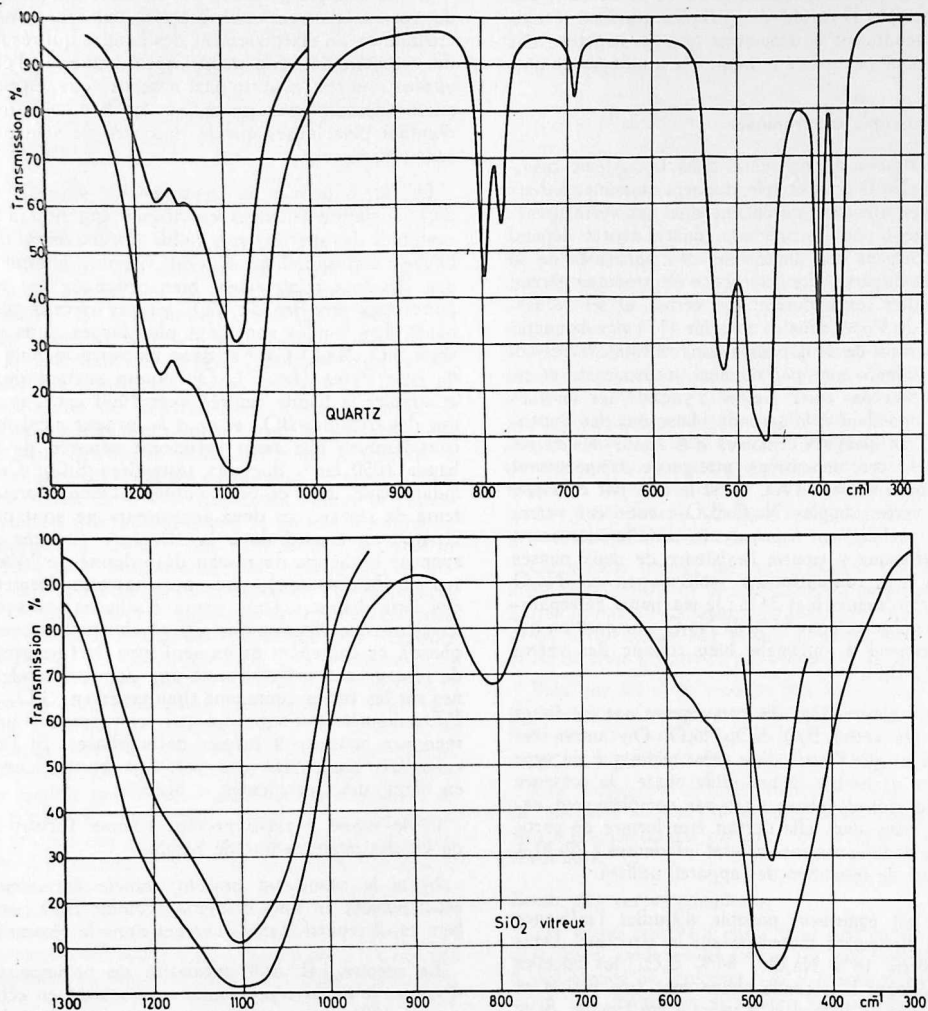


Fig. 6. — Spectres infra-rouges du quartz et de la silice vitreuse.

d'absorption, il paraît légitime de conclure que, dans les verres étudiés, une partie au moins du titane se trouve sous forme de tétraèdres TiO_4 et fonctionne donc comme formateur de réseau.

2) Dans la région $400-500\text{ cm}^{-1}$, une absorption également croissante avec la teneur en TiO_2 (comparer l'intensité relative des bandes dans cette région et vers 1000 cm^{-1}). Ici, les verres exempts de titane possèdent également des bandes d'absorption, dues aux vibrations de déformation des groupes SiO_4 , et l'interprétation des résultats n'est pas immédiate. On remarquera cependant que,

dans les verres exempts de titane, l'absorption vers $400-500\text{ cm}^{-1}$ est beaucoup moins intense que l'absorption vers 1000 cm^{-1} , tandis que pour les verres étudiés ici, l'absorption vers $400-500\text{ cm}^{-1}$ croît avec la teneur en titane, et devient finalement aussi intense que l'absorption vers 1000 cm^{-1} . Elle est donc due à deux effets superposés : l'absorption des tétraèdres SiO_4 , et une absorption due à des liaisons $Ti-O$, sous forme cette fois d'octaèdres TiO_6 .

3) La largeur considérable des bandes semble indiquer que, contrairement à ce qui se passe pour

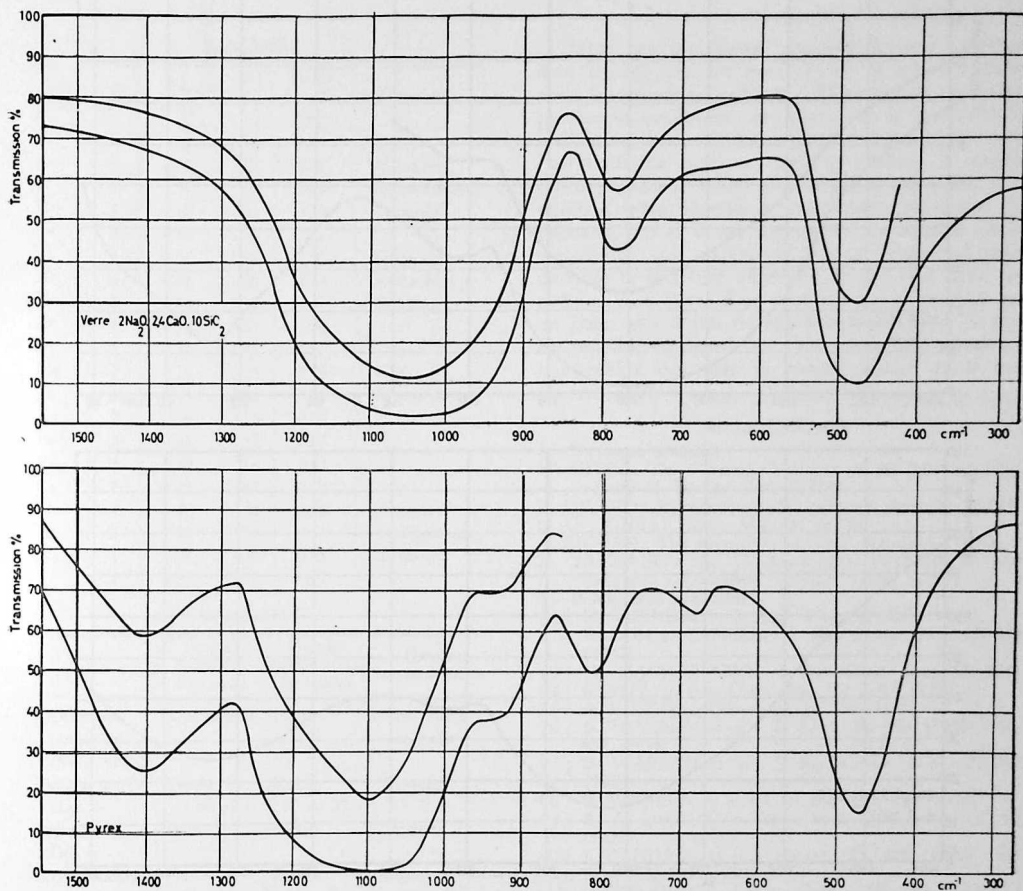


Fig. 7. — Spectres infra-rouges d'un verre de composition courante et d'un borosilicate du type Pyrex

les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, les tétraèdres SiO_4 et TiO_4 sont répartis statistiquement dans le réseau. La structure d'un tel verre est donc proche du réseau désordonné de Warren-Zachariasen.

L'étude du spectre infrarouge des verres considérés a donc permis, dans le cas particulier envisagé ici, de résoudre les problèmes posés : le titane est présent à la fois sous forme de tétraèdres TiO_4 et d'octaèdres TiO_6 , ce qui d'ailleurs est conforme à sa fonction d'oxyde intermédiaire ; d'autre part, les tétraèdres TiO_4 sont dispersés au hasard dans le réseau.

Si nous avons choisi cet exemple, c'est pour montrer combien les généralisations hâtives sont dangereuses dans ce domaine. L'étude de verres simples indique, dans de nombreux cas, une structure relativement bien ordonnée ; ceci se confirme pour

les verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, où les deux formateurs de réseau SiO_2 et B_2O_3 forment des îlots distincts. Mais les choses paraissent fort différentes pour les verres $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, dont la structure paraît se rapprocher de celle du réseau désordonné de Zachariasen.

Il ne paraît donc pas possible de réunir toutes les structures vitreuses sous un type unique.

CONCLUSIONS.

Les conclusions que nous pouvons tirer de cet exposé élémentaire sont à la fois optimistes et pessimistes. Elles sont optimistes si l'on mesure le chemin parcouru depuis l'époque, relativement récente, où l'état vitreux était assimilé à l'état amorphe. Nous savons maintenant que l'état vitreux

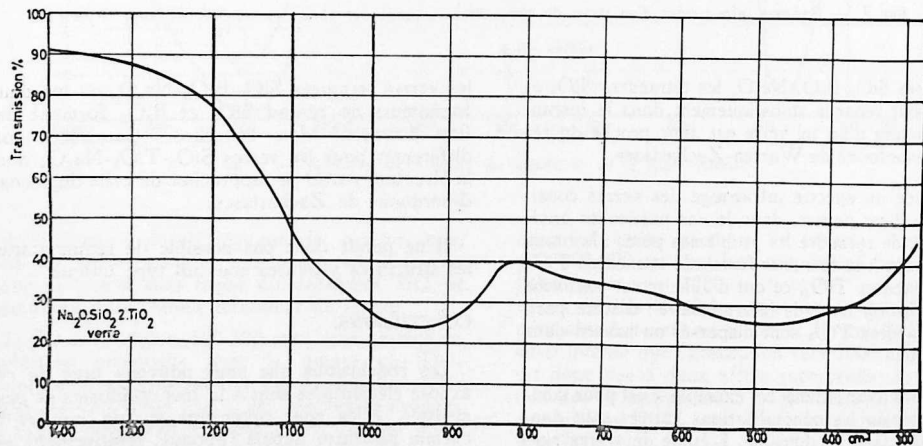
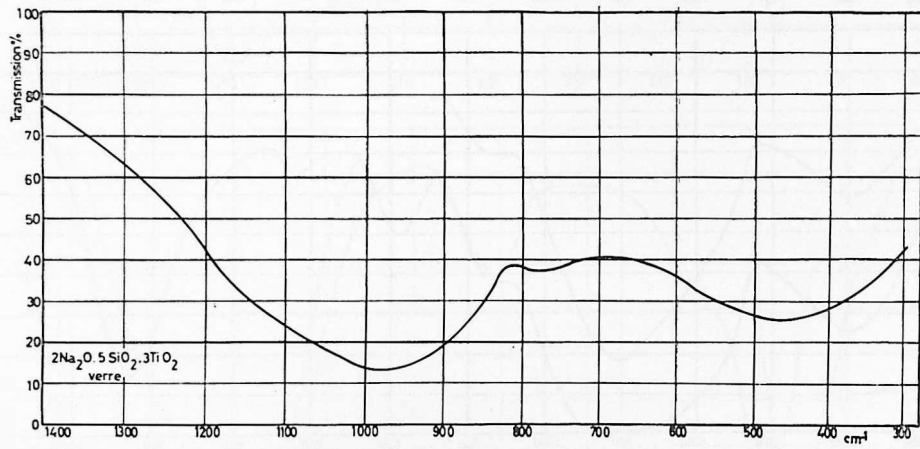
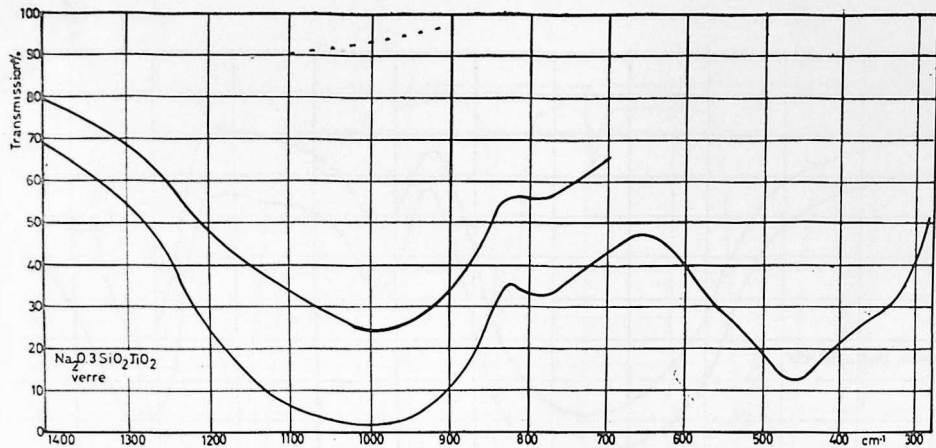


Fig. 8. — Spectres infra-rouges de verres à teneurs croissantes en titane.

TABLEAU I

Ion positif	Z	Rayon ionique	a	Force d'attraction	Propriétés
P	5	0.32	1.54	4.3	Véritables formateurs de réseau
As	5	0.44	1.76	3.2	
Si	4	0.39	1.60	3.14	
B	3	0.17	1.36	3.22	
Ge	4	0.42	1.74	2.65	
Ti	4	0.64	1.96	2.08	
Al	3	0.54	1.86	1.74	
Fe	3	0.63	1.95	1.57	
Zr	4	0.95	2.27	1.55	Cas intermédiaires
Be	2	0.31	1.63	1.51	
Mg	2	0.73	2.05	0.95	
Ni	2	0.73	2.05	0.95	
Zn	2	0.78	2.10	0.91	
Fe	2	0.83	2.15	0.87	
Pb	2	1.42	2.74	0.53	
Ca	2	1.10	2.42	0.69	
Sr	2	1.32	2.64	0.58	
Ba	2	1.49	2.81	0.51	
Na	1	0.98	2.30	0.38	Toujours modificateurs de réseau
K	1	1.39	2.71	0.27	

TABLEAU II

	Oxydes formateurs de réseau	Oxydes modificateurs de réseau	Oxydes intermédiaires
Capacité de former un réseau vitreux	Très grande	Nulle	Très faible ou nulle
Valence de l'ion +	Elevée (3 ou plus)	Faible (1 ou 2)	Moyenne (2 à 4)
Rayon de l'ion +	Petit	Grand	Moyen
Coordination	Faible (3—4)	Elevée (6 et plus)	Moyenne (4 ou 6)
Type de liaison	Mixte (covalente-ionique)	Essentiellement ionique	Mixte
Caractère chimique	Acide	Basique	Fréquemment amphotère
Exemples	SiO ₂ , GeO ₂ , P ₂ O ₅ , B ₂ O ₃	Na ₂ O, K ₂ O, CaO, BaO	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, MgO, BeO

possède une structure partiellement ordonnée dans laquelle il est possible de prévoir, grossièrement du moins, le rôle joué par les différents éléments.

Mais par contre, il nous est impossible de nous faire une image un peu précise de cette structure. Quel est le degré d'ordre présent dans une structure déterminée ? Les ions modificateurs de réseau participent-ils à cet ordre, ou sont-ils répartis statistiquement ? Pourquoi de très faibles changements de la composition d'un verre entraînent-ils parfois des variations considérables de la vitesse de dévitrification ?

Parmi ces problèmes, certains doivent pouvoir être résolus par les nombreuses techniques dont nous disposons actuellement. D'autres au contraire paraissent insolubles : en effet, l'on se heurte probablement à une impossibilité de principe lorsque l'on tente de préciser dans les détails le degré d'ordre présent dans une structure vitreuse. Ce degré d'ordre dépend du traitement thermique de l'échantillon, et il est impossible d'atteindre l'état d'équilibre (qui correspond à l'état cristallin) sans détruire la structure vitreuse : ce que l'on tente de définir, c'est l'état d'un système qui a été figé en un point mal défini de son évolution. Tout ce qui est possible en pareil cas, c'est d'enserrer au mieux une réalité qui, par sa nature même, nous est inaccessible. Institut de Chimie - Université de Liège

BIBLIOGRAPHIE

A) Ouvrages généraux.

W. EITEL : The Physical Chemistry of the Silicates. University of Chicago Press (1954).

P. GILARD : Physicochimie des silicates. Bruxelles (1947).

G. O. JONES : Glass. Methuen (1956).

G. MOREY : The Properties of Glass. Reinhold (1954).

H. SALMANG : Die Glasfabrikation. Physikalische und chemische Grundlagen. Springer Verlag (1957).

B) Publications originales.

(1) D. TURNBULL : J. Appl. Phys. 20, 817 (1949).

(2) BACON et FANELLI : J. Am. Chem. Soc., 65, 639 (1943).

(3) W. ZACHARIASEN : J. Am. Chem. Soc., 54, 3841

(4) R. ROY : J. Am. Chem. Soc., 72, 3307 (1950).

(5) A. DIETZEL : Naturwiss. 29, 539 (1941).

(6) B. WARREN et al. : Z. Krist. 86, 349 (1933) ; 89, 481 (1934).

(7) B. WARREN et al. : J. Am. Ceram. Soc., 17, 249 (1934).

(8) B. WARREN et al. : Phys. Rev. 45, 657 (1934).

(9) A. A. LEBEDEV : Trans. State Opt. Inst. 2, n° 10 (1921).

(10) J. RANDALL et al. : Nature 125, 458 (1930) ; Zt. Krist. 75, 196 (1930).

(11) HARTLEIF : Z. Anorg. Chem., 238, 353 (1938).

(12) F. OBERLIES et A. DIETZEL : Glastechn. Ber. 30, 37 (1957).

(13) RUDERMANN : Phys. Rev. 78, 317 (1950).

(14) MILLIGAN et al. : Phys. Rev. 83, 226 (1951).

(15) WEBER : Nucleonics 7, 31 (1950).

(16) PREBUS et MICHENER : Ind. Eng. Chem. 46, 147 (1954).

(17) VOGEL : Glastechn. Ber. 31, 15 (1958) ; Silikattechnik 9, 51, 323, 353, 495, 595 (1958).

(18) GLAZE et al. : Bur. Stand. J. Res. 9, 799 (1932).

(19) HUGGINS : J. Opt. Soc. Am. 30, 420 (1940).

(20) HUGGINS : J. Amer. Ceram. Soc. 38, 172 (1955).

(21) K. EVSTROPYEV : Symposium sur la structure du verre. Leningrad 1953. Traduction anglaise, New-York 1958, p. 9.

(22) E. A. PORAI-KOSHITS : Ibid. p. 25.

(23) N. TUDOROVSKAYA : Ibid., p. 146.

(24) V. FLORINSKAYA et R. PECHENKINA : Ibid. p. 55.

(25) E. F. GROSS et V. KOLESOVA : Ibid. p. 45.

(26) LUKESH : Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 26, 277 (1942).

(27) L. W. TILTON : J. Res. Nat. Bur. Stand. 59, 139 (1957).

(28) M. FOEX : Bull. Soc. Chim. France 1954 767.

(29) H. SCHOLZE : Glastechn. Ber. 32, 81 (1959) ; 32, 142 (1959).

(30) P. TARTE : Silicates Industriels 1960 171 et résultats non publiés.

First, the author calls back some essential aspects of the physical chemistry of glasses; then he proceeds to a review of the theories on the structure of the vitreous state and the experimental techniques from which a development of these problems may be expected. Recent results seem to indicate that the structure of glasses cannot be referred to a single theory: on one side is the crystallite theory fairly well checked for very simple glasses; on the other side, the theory of the disordered lattice yields a better model of complex glasses.

Nachdem der Verfasser auf einige wichtige Seiten der physikalischen Chemie des gläserigen Zustandes aufmerksam macht, prüft er die Theorien über die Struktur dieses Zustandes und der experimentellen Vorgänge, die diese Probleme fördern könnten. Neuliche Ergebnisse scheinen einen Hinweis darauf zu sein, dass die Struktur des Glases sich nicht auf eine einzige Theorie bezieht: wenn auch die Theorie der Kristalliten im Falle der sehr einfachen Gläser ziemlich gut passt, bietet die des ungeordneten Gitters ein besseres Modell für die Komplexgläser.