



HAL
open science

Influence de P₂O₅ sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins

Pauline Glatz

► **To cite this version:**

Pauline Glatz. Influence de P₂O₅ sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT: 2018SORUS302. tel-02865425v2

HAL Id: tel-02865425

<https://theses.hal.science/tel-02865425v2>

Submitted on 11 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Sorbonne Université

École doctorale n°397 : Physique et Chimie des Matériaux

*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie
Unité de Catalyse et de Chimie du Solide*

Influence de P_2O_5 sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins

Thèse de doctorat présentée par
Pauline GLATZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Soutenance prévue le 12 novembre 2018 devant un jury composé de :

Mme. Sophie Schuller	Rapportrice
M. Franck Fayon	Rapporteur
M. Mathieu Roskosz	Examineur
M. Lothar Wondraczek	Examineur
Mme. Monique Comte	Directrice de thèse
M. Laurent Cormier	Directeur de thèse
M. Lionel Montagne	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction générale	11
1 État de l'art	13
1.1 Du verre à la vitrocéramique	13
1.1.1 Obtention d'un verre	13
1.1.2 Obtention d'une vitrocéramique	15
1.1.3 Théorie classique de la nucléation	17
1.1.4 Démixtion dans les verres	24
1.2 Les grandes familles de vitrocéramiques	27
1.3 Verres et vitrocéramiques d'aluminosilicates	30
1.3.1 Structure des verres d'aluminosilicates	30
1.3.2 Relation structure-nucléation	34
1.3.3 Système LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	36
1.3.4 Système NAS ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	39
1.3.5 Les agents nucléants	40
1.4 P_2O_5 dans les liquides silicatés, verres et vitrocéramiques	43
1.4.1 Entités structurales	43
1.4.2 Ajout de phosphore dans les liquides et verres de silicates et d'aluminosilicates	44
1.4.3 P_2O_5 et nucléation dans le système $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	47
2 Méthodes expérimentales	53
2.1 Élaboration des verres parents et des vitrocéramiques	53
2.1.1 Élaboration des verres	53
2.1.2 Traitements thermiques	54
2.1.3 Vérification des compositions	54
2.2 Caractérisations des verres et vitrocéramiques	55
2.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage	55
2.2.2 Diffraction des Rayons X sur poudre	56
2.2.3 Microscopie Électronique à Balayage	56
2.2.4 Microscopie Électronique en Transmission	56
2.2.5 Spectroscopie RAMAN	57
2.3 Résonance Magnétique Nucléaire des solides	57
2.3.1 Principe	57
2.3.2 L'expérience RMN à une dimension	58
2.3.3 Les différentes interactions	59
2.3.4 RMN MAS	61
2.3.5 Expériences HMQC	63
2.3.6 Expériences DQ-DRENAR	65
2.4 Diffusion des Neutrons aux Petits Angles	66
2.4.1 Principe	66

2.4.2	Dispositif expérimental et mesures	69
3	Insertion du P_2O_5 dans les verres d'aluminosilicates de lithium	73
3.1	Objectifs et choix des compositions	73
3.2	Premières caractérisations des verres sans et avec P_2O_5	74
3.3	Caractérisation structurale des verres par RMN	76
3.3.1	Environnement local du silicium : étude par RMN MAS du ^{29}Si	76
3.3.2	Environnement local de l'aluminium : étude par RMN MAS de ^{27}Al	80
3.3.3	Environnement local du lithium : étude par RMN MAS du 7Li	82
3.3.4	Environnement local du phosphore : étude par RMN MAS du ^{31}P	84
3.3.5	Environnement du phosphore pour LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1	86
3.4	Discussion : influence d'ajout de P_2O_5 dans le réseau vitreux	95
3.5	Conclusions du chapitre	99
4	P_2O_5 et cristallisation des verres d'aluminosilicates de lithium : effet de Al_2O_3	101
4.1	Mise en évidence de deux rôles distincts pour P_2O_5 dans la cristallisation	101
4.2	Phases cristallines et microstructures des verres traités thermiquement	112
4.2.1	Étude des verres LAS0.2-P1 traités thermiquement	112
4.2.2	Étude des verres LAS0.7-P1 traités thermiquement	120
4.3	Discussion : rôles de P_2O_5 en fonction du ratio R	124
4.3.1	Rôle inhibiteur du P_2O_5 dans le verre LAS0.7-P1	124
4.3.2	Rôle d'agent nucléant du P_2O_5 dans le verre LAS0.2-P1	126
4.4	Conclusions du chapitre	130
5	Effet de P_2O_5 sur les verres d'aluminosilicates de lithium à l'échelle mésos-	133
	copique	
5.1	Étude d'un verre avec séparation de phases macroscopique	133
5.1.1	Analyse thermique du verre LAS0.2-P3	133
5.1.2	Étude par microscopie de la séparation de phases et de la dévitrification	134
5.2	Étude d'un verre sans séparation de phases macroscopique	139
5.2.1	Verre parent et échelle mésoscopique	139
5.2.2	Investigation à moyenne distance lors de traitements thermiques	140
5.2.3	Investigation à l'échelle mésoscopique lors de traitements thermiques	142
5.3	Discussion	153
5.4	Conclusion partielle : nucléation et P_2O_5 dans les LAS	155
6	Influence de P_2O_5 sur la cristallisation des verres d'aluminosilicates de sodium	157
6.1	Objectifs et choix des compositions	157
6.2	Influence du taux de P_2O_5 sur la cristallisation	158
6.2.1	Effet de seuil pour P_2O_5 comme agent nucléant	158
6.2.2	P_2O_5 et cristallisation en volume	162
6.3	Environnement local du phosphore et rôle nucléant de P_2O_5	163
6.3.1	Séquence de cristallisation du verre NAS0.7-P3-C	163
6.3.2	Environnement local du phosphore dans le verre NAS0.7-P3-C	164
6.3.3	Évolution de l'environnement du phosphore avec les traitements thermiques	166
6.3.4	Étude d'échantillons traités thermiquement avec un recuit préalable	169
6.4	Discussion	176
	Conclusion générale	179

Annexes	183
A Annexes du chapitre 3	183
B Annexes du chapitre 4	186
C Annexes du chapitre 5	189
D Annexes du chapitre 6	193
Bibliographie	201

Remerciements

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans les contributions, l'aide et le soutien d'un grand nombre de personnes que je souhaite remercier ici chaleureusement.

Tout d'abord, merci aux rapporteurs Mme. Sophie Schuller et M. Franck Fayon d'avoir accepté de lire mon manuscrit, d'évaluer mon travail et pour leur intérêt pour ce projet.

Merci à MM. Mathieu Roskosz et Lothar Wondraczek d'avoir accepté d'être examinateurs dans ce jury.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Laurent Cormier et Lionel Montagne : leurs apports complémentaires et leur implication tout au long de ces 3 années ainsi que pour les relectures attentives de ce manuscrit. Un grand merci également à ma directrice, Monique Comte, qui m'a communiqué sa passion pour la science des vitrocéramiques et pour son grand investissement dans ce travail de thèse. Je leur sais gré de la confiance qu'ils m'ont accordé tous les 3 et des nombreuses discussions autour du projet.

Je remercie également l'ANRT pour le financement de cette thèse, Daniel Ricoult et Jean-Jacques Theron du CETC de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans de très bonnes conditions.

Une thèse à 3 endroits c'est une bonne dose d'organisation mais aussi une belle aventure tant scientifique qu'humaine avec de belles rencontres.

Merci à Bertrand Doumert et Bertrand Revel pour la formation pratique en RMN et leur support et merci en particulier à Bertrand Doumert pour sa patience et son aide précieuse notamment sur les techniques de corrélation.

Merci à Galan Moore pour les expériences RAMAN. Je souhaite remercier Fabrice Cousin pour les expériences DNPA et pour son aide pour l'exploitation des données. Merci à Nicolas Menguy pour les expériences MET et son aide ainsi qu'à Jean-Michel Guigner et Marie Godet pour les échantillons passés. Merci à Ludovic Delbes et Benoit Baptiste pour le support en DRX. Merci à Tanel Lorand pour son intérêt et son implication dans le sujet et toutes les expériences effectuées lors de son stage.

Je remercie également Marc Payen et Damien Lenord pour les fontes, Lionel Beunet, Serge Horion, Emmanuel Florance Bodard pour les traitements et le suivi des caractérisations, Bunny Deth, Stéphane Berre et Pierre Voisin pour les analyses thermiques. Un grand merci à Philippe Pradeau pour la DRX et les affinements Rietveld et à Peggy Georges pour son aide pour les analyses chimiques (merci pour la fin de thèse vous avez assuré!). Merci à Sandrine Brecy pour les analyses chimiques, merci à l'équipe polissage : Tony Montigny, Gilles Cadot et Jean-Louis Rouxel (je vous ai bien embêté avec mes "petits trucs tout pourris"). Merci à Anne Crochet pour les images de MEB (de compèt' malgré mes échantillons pas toujours terribles).

Merci à mes collègues de Corning US en particulier Randy Youngman pour les discussions RMN et son intérêt pour ce travail, Indy Dutta pour les discussions "nucléation" et Ling Cai pour les discussions DNPA.

Merci à tous mes collègues du CETC, j'ai apprécié les discussions scientifiques ou non (les pauses café au sous-sol) et merci à toute l'équipe Matériaux.

Merci à mes "co-bureaux" des premiers instants ; Anne et Yassine vous étiez au top ! Merci à Tony, mon deuxième "co-bureau", merci pour ta bonne humeur dans les derniers jours ! Merci à Nicolas et toute la team pour les escape game ! Merci à Albert, mon chauffeur préféré pour toutes les discussions. Tiphaine et Mathieu, merci pour les bons moments à Corning US ("Woooooonderfuuuulll")!!

Je remercie également mes collègues de l'UCCS pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours. Merci à Laurent Delevoye, Julien Trébosc pour les discussions et aide en RMN. Merci aux doctorants de l'UCCS pour les sorties Lilloises, en particulier Anne-Lise et Raynald pour les nombreux moments partagés.

Merci également à tous les personnels administratifs qui ont rendu mes divers déplacements plus faciles.

Merci à tous les doctorants et post-doctorants de l'IMPMC pour ces 3 années et en particulier un grand merci à mes "co-bureaux" du 410. Cette aventure n'aurait pas été la même sans vous : Natan (merci pour tous les tips LaTeX !), Aisha, Dom(itille), Emma(nueeelle) et Laëtitia merci pour tous ces bons moments dans le bureau (craquage du vendredi), au labo et hors labo !! Le bureau avec la plus belle déco du monde (un tableau pour quoi faire ? une fresque évidemment !) c'est le 410 ! Merci également à Maxime, Maud, Marie et Florian du 23-24, best couloir ever

Merci aux copains de Doc'Up, quel plaisir d'avoir fait partie de cette aventure. Merci aussi à tous les copains du foot pour la bonne ambiance du vendredi soir pendant ces 3 années, indispensable défouloir, et surtout pendant ce difficile été, les séances de jongles tombaient à pic merci !!

Un grand merci aux copines Cons, Anna S. et Flo pour votre soutien. Merci aussi aux amies de longues dates d'être toujours là quand il faut ; Jaja, Méli, Anaïs (bienvenue à ta petite puce !), Marion, Anna B. (et pour les hébergements à Lille !) et Cloclo et aux copains de la Côte de répondre toujours présents ainsi qu'à tous les copains de CP pour ces 6 belles années parisiennes !!

Je souhaite également remercier mes professeurs de Chimie Paris ainsi que mes maîtres de stage durant mon cursus qui m'ont communiqué leur soif de science et l'envie de poursuivre dans la recherche.

Enfin je remercie toute ma famille, j'ai une grande chance d'être aussi bien entourée. En particulier merci à mes grand-parents d'être toujours enjoués quand je raconte ce que je fais, merci à mon frère et ma belle-sœur ainsi qu'à ma sœur pour leur soutien sans faille notamment dans la dernière ligne droite. Enfin, le plus grand des mercis à mes parents qui ont toujours cru en moi, et qui ont été là dans les bons moments comme les moins bons... Encore merci à eux pour la traque aux fautes d'orthographe de ce manuscrit !

Un grand merci à tous.

Introduction générale

La société Corning est une des sociétés leader dans le domaine des matériaux à haute valeur technologique. Elle est l'inventeur des vitrocéramiques, qu'elle développe et commercialise depuis les années 1950. Ces matériaux trouvent des applications comme plaque de cuisson, vitre pare-feu, couronne dentaire, miroir de télescope... On peut citer en exemple la gamme de tables de cuisson en vitrocéramiques fabriquées par la société Eurokera (co-entreprise Corning/Saint-Gobain). L'avantage principal des vitrocéramiques est la possibilité de combiner des propriétés difficiles à obtenir avec seulement un verre ou une céramique. Par exemple, une faible dilatation est associée à une transparence et une résistance en température dans le cas des plaques de cuisson ou bien de bonnes propriétés mécaniques sont combinées à une translucidité dans le cas des implants dentaires. A cela s'ajoute la possibilité de mettre en forme des matériaux par des méthodes verrières souples et rapides.

Les vitrocéramiques sont obtenues par cristallisation contrôlée de verres parents. Bien que la cristallisation des verres soit un phénomène connu depuis longtemps, les vitrocéramiques ont pu se développer grâce au contrôle de la nucléation, première étape de la cristallisation. Le contrôle de la nucléation dans l'industrie s'est fait pendant longtemps de façon empirique et les mécanismes qui gouvernent l'obtention de ces matériaux étaient mal compris. Depuis quelques années, les progrès effectués sur les techniques de caractérisation (diffraction et absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission, Résonance Magnétique Nucléaire) permettent de mieux aborder leur compréhension. Les études de ces dernières années révèlent des mécanismes complexes spécifiques à chaque système. Cette recherche vise à aider au développement de nouveaux matériaux performants et ce travail de thèse CIFRE s'inscrit dans cette optique.

Pour les propriétés de transparence par exemple, une cristallisation en volume de cristaux de faible taille et répartis de façon homogène dans le matériau est requise, en plus des contraintes optiques comme des indices de réfraction proches entre les cristaux et le verre résiduel. Le contrôle de la nucléation se fait alors par ajout d'agents dits nucléants dans le matériau qui servent de sites préférentiels pour la nucléation de la phase cristalline d'intérêt (possédant les propriétés voulues). Dans les verres d'aluminosilicates, qui sont la base d'un grand nombre de vitrocéramiques, les agents nucléants majoritairement utilisés sont TiO_2 et ZrO_2 , seuls ou combinés. Ils possèdent cependant des inconvénients tels que la teinte jaune provoquée par TiO_2 et la faible solubilité de ZrO_2 conduisant à des problèmes de fusion ou de dévitrification. Une alternative à ceux-ci est P_2O_5 qui n'a pas ces inconvénients. Il est également utilisé dans l'industrie mais possède une efficacité dans certains systèmes seulement, dépendant de la composition, en particulier de la teneur en alumine, ainsi que de la nature et la teneur en éléments modificateurs, sans que les raisons soient connues. Corning possède à ce titre des brevets où des compositions ont été nucléées avec P_2O_5 (WO2016/057748, WO2015/175595 A1).

Notre projet de thèse a pour objet de mieux comprendre quel est le rôle du P_2O_5 dans la nucléation et l'influence de la composition sur celui-ci. Pour ce faire, nous avons caractérisé avec des outils expérimentaux (Résonance Magnétique Nucléaire, Diffusion des Neutrons aux Petits Angles, microscopie électronique) l'environnement des entités phosphates dans nos verres, dans

le but d'approfondir nos connaissances sur l'insertion de P_2O_5 au sein du réseau vitreux et son influence sur les premiers stades de la nucléation. Il s'agit ainsi d'appréhender quels sont les premiers réarrangements qui apparaissent avec les traitements thermiques.

- Quel est l'environnement du P_2O_5 dans le verre en fonction de la composition ? Quelle est son influence sur la structure des verres ?
- Quels sont les mécanismes de nucléation avec P_2O_5 dans des verres contenant différentes teneurs en alumine ?
- Quelles différences apportent l'utilisation de différents éléments modificateurs alcalins sur le rôle nucléant de P_2O_5 ?

Pour répondre à ces problématiques, nous nous sommes focalisés sur deux systèmes d'aluminosilicates : $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) et $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (NAS), systèmes d'intérêt industriel dans lesquels le P_2O_5 a pu montrer son efficacité comme agent nucléant. La stratégie adoptée est la suivante : nous avons étudié comment s'insère le P_2O_5 dans la structure vitreuse en fonction de la composition (différents taux de P_2O_5 et différents taux d' Al_2O_3) puis nous avons étudié son influence sur la cristallisation.

Nous présentons un mémoire composé de 6 chapitres. Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique sur les vitrocéramiques. Dans une première partie, nous abordons les phénomènes de cristallisation et de démixtion ainsi que la théorie classique de la nucléation et l'échec de cette dernière à prédire les résultats expérimentaux de manière quantitative. Dans la seconde partie, une revue des différentes familles de vitrocéramiques commerciales et leurs applications est présentée. Dans la troisième partie, la structure des verres d'aluminosilicates et des phases cristallines des systèmes LAS et NAS étudiées dans ce manuscrit sont décrites. Les agents nucléants utilisés dans ces systèmes sont également présentés. Puis, dans la dernière partie, nous présentons les études relatives au phosphore : son influence sur la viscosité des liquides silicatés et aluminosilicatés, sur la structure de ceux-ci ainsi que sur la nucléation dans le système $Li_2O-2SiO_2$.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour ce travail de thèse.

Le troisième chapitre propose de répondre à la première problématique concernant l'influence du P_2O_5 sur la structure des verres d'aluminosilicates. Différentes compositions dans le système LAS avec différents ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ sont étudiées avec et sans P_2O_5 . La technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été principalement utilisée pour obtenir des informations structurales sur le réseau aluminosilicaté et l'environnement du phosphore dans ces verres.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons la deuxième problématique en étudiant les mécanismes de nucléation en fonction de la teneur en alumine. Nous étudions deux compositions LAS avec des taux d'alumine différents, correspondant à des comportements de cristallisation très distincts. L'étude de la cristallisation dans ces deux compositions a été faite par différentes techniques analytiques (Diffraction des rayons X, RMN, RAMAN, microscopie électronique). L'évolution de l'environnement local du phosphore est étudiée en fonction de différents traitements thermiques.

Dans le cinquième chapitre, nous nous concentrons sur une composition LAS afin de relier les modifications de l'environnement local du phosphore avec des modifications à plus longues distances, notamment par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.

Dans le dernier chapitre, nous abordons la troisième problématique en nous concentrant sur le système NAS, avec une étude de différentes compositions avec plusieurs taux de P_2O_5 et différents ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Na_2O}$.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Du verre à la vitrocéramique

Nous présentons ici l'élaboration de vitrocéramiques réalisée uniquement à partir de traitements thermiques spécifiques sur des verres d'oxydes. Cette élaboration s'effectue en deux étapes que nous allons décrire successivement ; l'élaboration d'un verre par trempe d'un liquide et l'élaboration de la vitrocéramique par traitements de cristallisation de ce verre (voir figure 1.1).

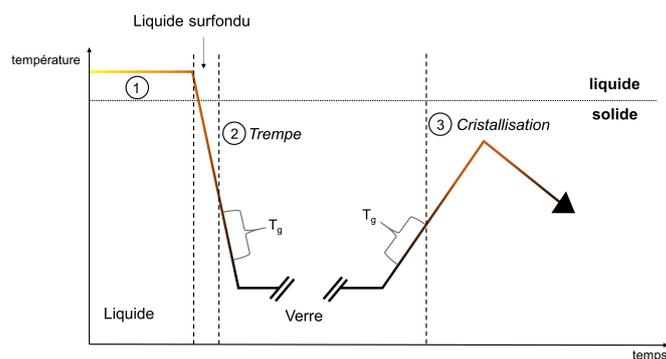


FIGURE 1.1 – Élaboration d'une vitrocéramique : prise en compte de toute l'histoire thermique du matériau, de l'élaboration du verre aux traitements de cristallisation

1.1.1 Obtention d'un verre

Les verres d'oxydes sont obtenus dans cette étude par fusion à haute température de composés précurseurs oxydés bien que ce ne soit pas la seule méthode d'élaboration [1]. L'élaboration d'un verre met donc en jeu une transition entre un état liquide et un état solide vitreux.

Les composés précurseurs sont mélangés, fondus, et homogénéisés à haute température (n°1 figure 1.1). Le mélange liquide est ensuite refroidi rapidement par trempe (n°2 figure 1.1) pour conduire au verre. Lors du refroidissement, le système reste liquide dans un intervalle de température T_1 - T_g (T_1 correspond à la température de liquidus, et T_g à la température de transition vitreuse), il est dans un état surfondu qui est métastable (dont l'enthalpie est plus élevée que celle du cristal). Puis, il se « fige » pour former un verre après avoir passé une zone dite de transition vitreuse ; il s'agit d'une zone dans laquelle la viscosité augmente fortement, souvent représentée par une température unique T_g . T_g dépend de la vitesse de trempe : plus la vitesse de refroidissement sera élevée, plus T_g sera élevée. La trempe permet de figer la structure désordonnée du liquide, les réorganisations structurales qui conduiraient à l'état cristallin sont bloquées.

La figure 1.2 montre les variations de volume spécifique V (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température pour les différents états, T_g désigne la température de transition vitreuse et T_l la température de liquidus. Dans le cas du passage à l'état vitreux, aucune discontinuité de ces grandeurs extensives n'est observable à T_l alors que c'est le cas pour le passage à l'état cristallin.

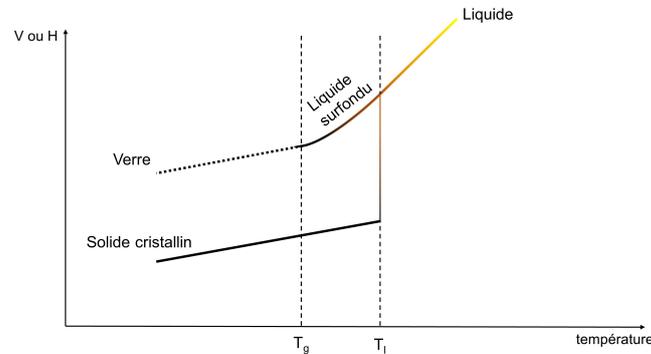


FIGURE 1.2 – Évolution des grandeurs extensives (volume spécifique V , enthalpie, H) en fonction de la température lors du passage à l'état vitreux comparé au passage à l'état stable cristallin. Trait plein : état d'équilibre thermodynamique (stable : liquide et solide cristallin ; et métastable : liquide surfondu), trait pointillé : hors équilibre

La vitrification et la cristallisation étant des phénomènes cinétiques, il apparait donc que la vitesse de refroidissement est déterminante pour l'obtention du verre comme le soulignent les diagrammes TTT (temps-température-taux de transformation) (voir figure 1.3). Ces diagrammes indiquent quelle(s) phase(s) se forme(nt), quand et à quelle température.

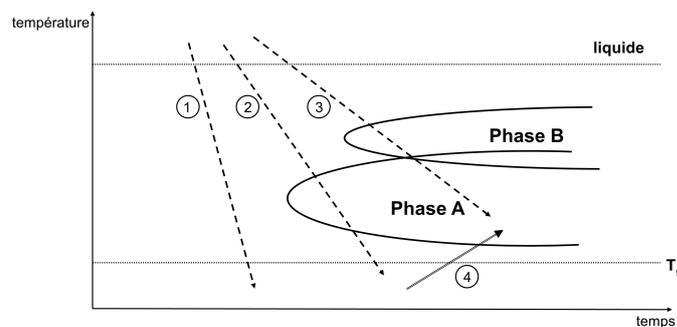


FIGURE 1.3 – Schéma simplifié d'un diagramme température-temps-taux de transformation (TTT)

Nous pouvons voir sur ce diagramme les domaines de température et de temps pour lesquels les phases A et B cristallisent. Les flèches 1, 2 et 3 correspondent à différentes vitesses de trempe. Une cristallisation non contrôlée peut survenir au refroidissement sous la température du liquidus que l'on appelle dévitrification. Elle correspond aux trempes 2 et 3 où dans le premier cas la phase A cristallise et dans le second cas la phase B cristallise en premier puis se transforme en phase A. La trempe rapide 1 permet d'éviter les domaines cristallins et d'obtenir le verre, ce qui est souhaité pour élaborer une vitrocéramique par cristallisation contrôlée du verre.

Après avoir vu son mode d'élaboration, on peut citer ici une définition du verre selon Zarzycki [1] : « le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

Le verre obtenu est dans un état solide particulier à la frontière entre le solide et le liquide ; il possède des propriétés du solide comme l'élasticité et la fragilité mais reste un matériau isotrope dont la structure est proche de celle du liquide à T_g .

La transition vitreuse n'est en effet accompagnée d'aucun changement de structure connu, et, comme dans le liquide et le liquide surfondu, l'ordre reste local en dessous de la transition vitreuse, aucun ordre à longue distance n'apparaît.

Le verre ne présente en effet pas de périodicité à la différence d'un solide cristallin comme l'indiquent des techniques telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique (voir figure 1.4) [2].

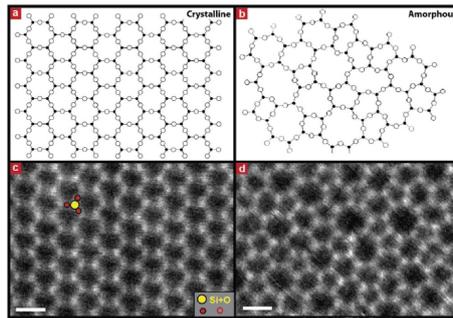


FIGURE 1.4 – Haut : Schéma du réseau ordonné des anneaux de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ dans la silice cristalline (gauche) et du réseau désordonné dans la silice vitreuse selon Zachariasen [3] qui autorise des angles variables Si-O-Si entre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, et donc des anneaux de tétraèdres reliés de taille variable. Bas : Structures 2D de la silice cristalline (gauche) et de la silice vitreuse (droite) déposée sur du graphène observées par microscopie électronique. La figure est tirée de Huang et al. [2]. Barre d'échelle : 5 Å. On notera la remarquable similitude entre le schéma de Zachariasen et l'image de microscopie séparés de plus de 80 années.

1.1.2 Obtention d'une vitrocéramique

La seconde étape pour l'élaboration d'une vitrocéramique met en jeu une transition entre un solide vitreux et un solide cristallin. Lorsque le verre est soumis à des traitements thermiques ($n^{\circ}3$ figure 1.1), il tend à prendre un état cristallin plus favorable énergétiquement : état caractérisé par un arrangement périodique d'unités structurales. Un matériau composite, une vitrocéramique, par contrôle de la cristallisation du verre dit parent est obtenu. Les vitrocéramiques peuvent cumuler les propriétés du verre et des cristaux et en avoir de nouvelles.

Cette transition est donc effectuée par traitement thermique au-dessus de la transition vitreuse (T_g) sur le verre, ce qui correspond à la flèche 4 sur la figure 1.3 : la phase A cristallise.

Le phénomène de cristallisation peut être séparé en deux parties : la nucléation ; correspondant à l'apparition des premiers germes (nucléi) c'est-à-dire aux premières entités ordonnées et la croissance ; correspondant à la croissance de germes ayant atteint une taille critique, qui conduit aux cristaux.

La figure 1.5 représente les courbes de vitesse de ces deux phénomènes en fonction du temps : la nucléation apparaît à plus basse température que la croissance, sa vitesse I correspond au nombre de nucléi par unité de volume et de temps. La croissance à plus haute température correspond à la taille des cristaux par unité de temps. I_{\max} correspond à la vitesse de nucléation maximale, le nombre de nucléi est maximal et U_{\max} correspond à la vitesse de croissance maximale, pour laquelle la taille des cristaux sera la plus grande.

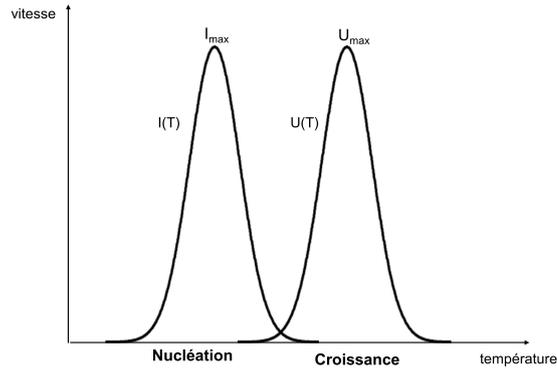


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des vitesses de nucléation (I) et de croissance cristalline (U) en fonction de la température

Nous définissons ici de façon qualitative les différents termes utilisés dans cette étude (voir figure 1.6) :

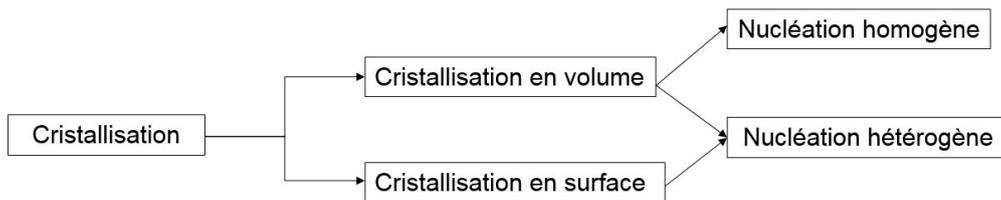


FIGURE 1.6 – Les différents types de cristallisation rencontrés dans les verres.

La cristallisation correspond à la croissance d'une phase cristalline à partir d'un liquide, d'un liquide surfondu ou d'un verre. La cristallisation de surface correspond à la croissance de cristaux à l'interface verre-air. Pour une cristallisation en volume, les cristaux croissent à partir de sites dits de nucléation dans le matériau. La nucléation homogène est un phénomène stochastique où un germe (nucléus) du matériau apparaît sans nécessité de catalyseur. La nucléation est hétérogène à l'inverse, lorsque le site de nucléation est un catalyseur : ce peut être un défaut de surface, une impureté, une bulle, un agent nucléant. La cristallisation en surface apparaît seulement suite à une nucléation hétérogène.

Procédés de cristallisation

Comme expliqué précédemment, la cristallisation s'effectue en deux étapes : la nucléation puis la croissance cristalline. Pour la fabrication des vitrocéramiques, les températures doivent être suffisamment éloignées des températures de ramollissement afin que le matériau ne se déforme pas lors du procédé. Nous allons présenter ici seulement les méthodes d'élaboration classique des vitrocéramiques bien qu'il en existe d'autres (frittage, photogravure etc.) [4] : les procédés en deux étapes ou en une étape (voir figure 1.7).

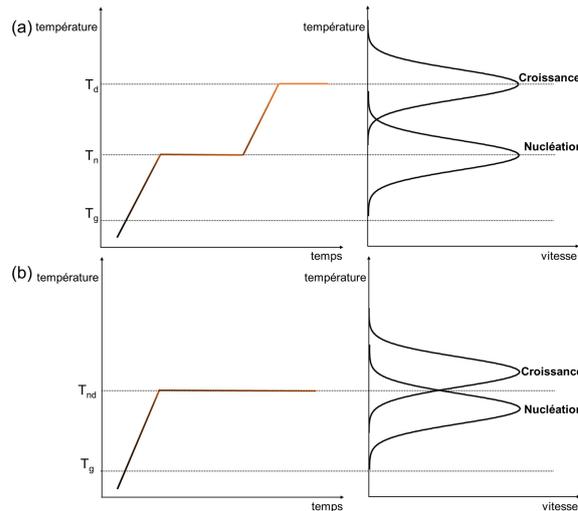


FIGURE 1.7 – Procédé classique d'élaboration de vitrocéramiques (gauche) et courbe schématiques des vitesses de nucléation et de croissance (droite). (a) Procédé en deux étapes et (b) Procédé en une étape.

Procédé en deux étapes : Un maximum de nucléi sont créés lors d'un palier de nucléation à une température T_n , et ceux-ci croissent lors d'un palier dit de croissance à une température $T_d > T_n$, on parle de méthode de développement (voir figure 1.7a). Ce procédé n'est pertinent que si les phénomènes sont bien découplés. Il faut que les vitesses de nucléation soient plus importantes à T_n qu'à T_d ($I(T_n) \gg I(T_d)$) et que les vitesses de croissance soient plus importantes à T_d qu'à T_n ($U(T_d) \gg U(T_n)$), c'est-à-dire qu'un grand nombre de nucléi se forment à T_n mais ne croissent pas et qu'à T_d ceux-ci croissent sans que d'autres nucléi ne se forment. L'étape de nucléation peut aussi être effectuée lors d'une rampe en température au lieu d'un palier. Lorsqu'une microstructure avec un maximum de nanocristaux répartis uniformément est souhaitée, pour avoir une transparence dans le visible par exemple, l'étape de croissance est limitée voire supprimée.

Procédé en une étape : Lorsque les courbes de nucléation et de croissance se recouvrent (voir figure 1.7b droite), le procédé de cristallisation en une étape est utilisé, un seul palier est effectué à une température T_{nd} , qui correspond à une vitesse optimale de nucléation/croissance.

Pour des verres silicatés, le palier de nucléation se situe généralement 100°C au-dessus de la T_g et celui de croissance de 100°C à 200°C au-dessus de cette même température [5].

Cependant dans l'industrie, les traitements thermiques sont très variés et optimisés pour une composition donnée et une taille d'échantillons à traiter, possédant une cinétique de cristallisation particulière. Les traitements thermiques peuvent durer en fonction des cas quelques heures à plusieurs jours. La géométrie du four dans lequel sont faits les traitements thermiques doit aussi être prise en compte.

Toutefois, les mécanismes de cristallisation de ces vitrocéramiques demeurent encore mal compris.

Les vitrocéramiques ont été l'objet de nombreux travaux afin de comprendre les concepts sous-jacents à leur formation, que nous allons maintenant dresser.

1.1.3 Théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation (ou C.N.T. pour *Classical Nucleation Theory*) permet d'expliquer les différents types de nucléation/croissance qui existent en utilisant une approche physique facilement compréhensible. Elle a émergé à la suite des travaux historiques de Gibbs qui s'intéressa à l'équilibre de la vapeur au contact d'une interface liquide/vapeur au XIX^e siècle [6].

Cette théorie permet de modéliser la nucléation, de calculer une taille critique des nucléi et d'estimer le nombre de nucléi qui apparaissent par unité de temps pour un système donné. Nous verrons que celle-ci est aujourd'hui complétée par des approches plus globales (mais plus complexes) mais elle reste cependant incontournable. Cette théorie sera décrite ici de façon succincte, pour plus de détails le lecteur peut se reporter à [6–8].

Elle repose sur des hypothèses qui la délimitent ; connues sous le nom d'approximation capillaire. Les hypothèses sont les suivantes :

- le germe étudié est de forme sphérique de rayon r , possédant ainsi une interface minimisant l'énergie de surface.
- ce germe est décrit par les mêmes variables macroscopiques que la phase cristalline stable qui va se former (propriétés thermodynamiques, même structure, même composition et même densité)

La formulation théorique pour les deux types de nucléation évoqués précédemment va être présentée : nucléation homogène et hétérogène. Le deuxième se distingue par la présence d'un catalyseur sur lequel apparait le germe.

Nucléation homogène

La nucléation homogène est un évènement spontané et aléatoire, il y a la même probabilité de formation d'un germe cristallin dans tout élément de surface ou de volume du système. L'apparition provient lors de fluctuations de densité, de composition ou d'entropie qui sont activées thermiquement.

La force motrice de la cristallisation est la différence d'enthalpie libre par unité de volume entre l'état initial (liquide surfondu) G_1 et l'état final cristallin G_c . La formation d'un germe (nucléus) cristallin est donc favorisée et stabilisée car $G_{\text{cristal}} - G_{\text{liquide}} < 0$. Cependant, une barrière énergétique devra être franchie qui correspond à la formation d'une interface entre les deux phases (germe/liquide). La différence d'enthalpie libre pour la nucléation est définie par :

$$\Delta G = -V \Delta G_V + S \gamma \quad (1.1)$$

avec $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, volume du germe cristallin sphérique, $\Delta G_V = G_{\text{liquide}} - G_{\text{cristal}}$, différence d'enthalpie libre par unité de volume pour une transformation cristal-liquide, $S = 4 \pi r^2$, surface du germe cristallin et γ tension de surface germe/liquide

soit

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \quad (1.2)$$

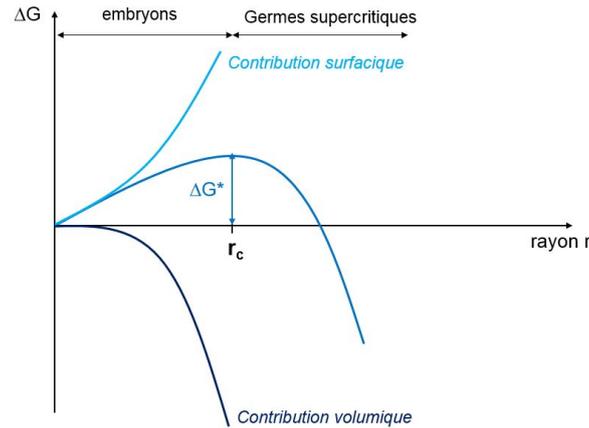
On voit bien que la stabilité d'un germe résulte de la compétition entre un terme volumique favorable à la nucléation (premier terme) et un terme surfacique défavorable à l'apparition d'un germe (second terme). La mesure de tension de surface directe n'étant pas possible, γ reste une grande inconnue dans cette théorie [7].

Le rayon critique r_c , taille minimale que doit atteindre un germe pour être stable (voir figure 1.8), peut être déterminé à partir de l'équation précédente :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -\frac{12}{3} \pi r_c^2 \Delta G_V + 8 \pi r_c \gamma = 0$$

soit

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (1.3)$$

FIGURE 1.8 – Enthalpie libre (ΔG) en fonction du rayon

Lorsque $r < r_c$, le terme surfacique domine, le germe appelé embryon n'est pas stable et peut se dissoudre après son apparition. Lorsque $r > r_c$, le germe est qualifié de supercritique, c'est le terme volumique qui domine. Le germe est alors capable de croître car l'augmentation de son rayon entraîne une diminution de l'enthalpie libre.

Cette taille critique de germe correspond à une enthalpie libre critique définie par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (1.4)$$

Nous avons présenté ici la barrière thermodynamique à franchir pour l'apparition d'un germe (ΔG^*), mais la formation d'un germe dépend aussi du nombre d'atomes qui peuvent se déposer sur ce dernier en fonction du temps. Une deuxième barrière, cinétique cette fois, doit donc être surmontée. Cette dernière traduit l'effort énergétique nécessaire pour transporter une unité du liquide au germe, elle est notée ΔG_D . Cette enthalpie libre d'activation est reliée au coefficient de diffusion par :

$$D = \frac{kT d_\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (1.5)$$

avec k constante de Boltzman, d_λ une distance de saut relative au franchissement de l'interface (deux fois le rayon ionique) et h constante de Planck.

Une approximation consiste à relier la diffusion d'un liquide à sa viscosité. Pour des températures élevées, le coefficient peut être déterminé en appliquant le relation de Stokes-Einstein $D = \frac{kT}{3\pi d_\lambda \eta}$, avec η la viscosité.

Nous pouvons maintenant définir une vitesse de nucléation $I_{st}(T)$, correspondant au nombre de germes critiques apparaissant dans le système par unité de temps et de volume pour une température donnée en régime dit stationnaire :

$$I_{st}(T) \propto \exp\left(-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_D)}{kT}\right) \quad (1.6)$$

soit

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi d_\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.7)$$

La nucléation se heurte donc à deux obstacles : une barrière thermodynamique liée à l'énergie d'interface entre le germe et le liquide (terme exponentiel dans l'expression de $I_{st}(T)$) et une

barrière cinétique représentant l'énergie de diffusion nécessaire aux déplacements des atomes à l'interface pour faire croître les germes (terme pré-exponentiel dans l'expression de $I_{st}(T)$).

Pour une température proche de T_g , la viscosité est importante et la barrière cinétique s'oppose à la formation des germes. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue ce qui provoque une augmentation de la vitesse de nucléation jusqu'à un maximum (voir figure 1.5). Pour une température plus élevée, la barrière thermodynamique provoque une diminution de la vitesse de nucléation (la variation d'enthalpie libre diminue quand la température augmente). Puis, pour une température proche de T_1 (dite zone métastable de surfusion), l'énergie interfaciale est trop importante, il n'y a pas de germes stables.

Nous pouvons évoquer rapidement que lors du processus de nucléation, l'état stationnaire n'est pas atteint instantanément, il existe un temps dit d'induction τ qui représente le délai entre l'instant où les conditions de nucléation sont créées et le temps où les germes sont observés. La vitesse est alors dépendante du temps jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint. La vitesse de nucléation $I(t)$ évoluant vers l'état stationnaire s'écrit d'après Kashchiev [9] :

$$I(t) = I_{st} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1.8)$$

Comme $N_V(t)$, nombre de germes supercritiques ($r > r_c$) par unité de volume du système à un temps t s'écrit :

$$N_V(t) = \int_0^t I(t) dt$$

L'intégration de l'équation 1.8 et l'approximation pour des temps suffisamment longs ($t \gg \tau$) donne :

$$N_V(t) = I_{st} \left(t - \frac{\pi^2}{6} \tau \right) \quad (1.9)$$

Expérimentalement, le paramètre τ peut être déterminé par intersection de l'asymptote de la courbe $N_V(t)$ avec l'axe des abscisses (voir figure 1.9) :

$$t_{ind} - t_0 = \pi^2 \frac{\tau}{6} \quad (1.10)$$

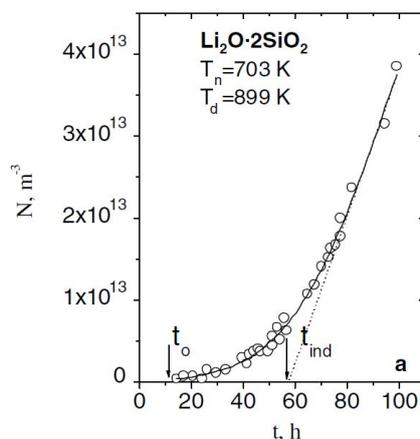


FIGURE 1.9 – Courbe classique montrant l'évolution du nombre de nucléi en fonction du temps de nucléation pour le système $Li_2O \cdot 2SiO_2$ et détermination du temps d'induction t_{ind} selon la méthode dite de développement (avec température de nucléation, $T_n = 703$ K et température de développement des nucléi, $T_d = 899$ K. t_0 est le temps de début nucléation), figure tirée de Fokin et al. [7].

Nucléation hétérogène

Nous avons évoqué précédemment la nucléation homogène où les nuclei avaient une probabilité identique de se former dans le système. Cependant, dans la majeure partie des cas des zones privilégiées, zones où les barrières thermodynamiques sont moins importantes pour l'apparition d'un germe, existent. On parle de nucléation hétérogène. Ces zones dues à des catalyseurs peuvent être de différentes natures : défauts de surfaces, bulles, impuretés, agents nucléants... La théorie classique de la nucléation est également applicable pour la nucléation hétérogène en prenant en compte le fait que les germes ne seront plus sphériques mais associés à des calottes sphériques (voir figure 1.10). Il faut alors prendre en compte tous les termes d'énergie de surface (interface germe/liquide, interface catalyseur/germe et interface catalyseur/liquide).

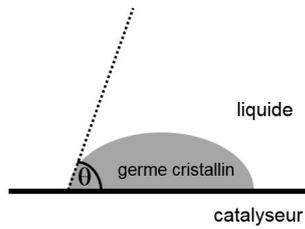


FIGURE 1.10 – Formation d'un germe cristallin sur un site propice à la nucléation (catalyseur)

L'équation établie en 1.1 s'écrit dans le cas de la nucléation hétérogène :

$$\Delta G_{het} = -V\Delta G_V + S_{gl}\gamma_{gl} + S_{gc}\gamma_{gc} + S_{cl}\gamma_{cl} \quad (1.11)$$

avec V , volume du germe type calotte sphérique

S_{gl} , S_{gc} , S_{cl} respectivement surface des interfaces germe/liquide, germe/catalyseur et catalyseur/liquide

γ_{gl} , γ_{gc} , γ_{cl} respectivement tension de surface germe/liquide, germe/catalyseur et catalyseur/liquide

En se basant sur l'équation de Young-Dupré permettant de prédire l'angle de contact θ en fonction des trois tensions de surface on peut obtenir :

$$\Delta G^*_{het} = f(\theta)\Delta G^*_{hom} \quad (1.12)$$

où ΔG^*_{hom} correspond à l'enthalpie libre critique de formation de germe dans le cas de la nucléation homogène

avec

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.13)$$

Le coefficient f est compris entre 0 et 1, l'enthalpie libre ΔG^*_{het} est donc plus faible que dans le cas de la nucléation homogène ; l'ajout d'un catalyseur diminue la barrière énergétique. La barrière est d'autant plus réduite que l'angle de contact θ est petit, c'est-à-dire si le mouillage entre le germe et le catalyseur est meilleur.

Cette nucléation hétérogène peut avoir lieu en surface ou bien en volume. Dans certains cas elle est à éviter (comme la cristallisation qui peut avoir lieu à l'interface verre/parois du creuset lors du refroidissement de la fonte dans un creuset) mais peut aussi être voulue, et, dans le cas des vitrocéramiques, les catalyseurs sont généralement les agents nucléants. Les agents nucléants précipitent dans le volume et l'interface peut servir à la cristallisation dite secondaire

d'une phase (la première cristallisation correspond à celle de l'agent nucléant). Cette seconde phase est généralement la phase d'intérêt. Les agents nucléants rencontrés dans les vitrocéramiques sont détaillés au paragraphe 1.3.5.

Croissance cristalline

La croissance correspond au deuxième processus de la cristallisation qui apparaît après la nucléation lorsque le germe a atteint une taille critique r_c . La description de la croissance cristalline est difficile car il existe une multitude de morphologies et de structures cristallines.

Cependant, on peut écrire la formule générale de la vitesse de croissance pour une température donnée notée $U(T)$ selon la théorie classique dont le concept est sensiblement le même que pour la nucléation : elle se compose d'un processus d'attachement et de détachement des atomes à la surface du cristal et d'une force thermodynamique motrice (différence d'enthalpie libre entre état initial et final).

La vitesse de croissance est donc la différence entre la vitesse d'attachement proportionnelle à $\exp(-\frac{\Delta G_D}{kT})$ (favorisé) et la vitesse de détachement proportionnelle à $\exp(-\frac{(\Delta G_D + \Delta G_V)}{kT})$ (non favorisé car l'état cristallin étant plus stable, l'atome présent en surface va résister à une fusion, proportionnellement à son degré d'attachement au cristal) :

$$U(T) = f^* d_\lambda \nu \exp(-\frac{\Delta G_D}{kT}) (1 - \exp(-\frac{\Delta G_V}{kT})) \quad (1.14)$$

avec f^* , fraction de sites disponibles pour l'attachement sur la surface du cristal, d_λ , distance de saut (distance interatomique) et ν fréquence de vibration atomique (fréquence d'attachement)

L'enthalpie libre d'activation de la migration d'un atome au germe ΔG_D n'est pas forcément identique à celle de la nucléation, le phénomène de croissance induisant des diffusions à plus longue distance à l'interface du germe contrairement à la nucléation qui fait intervenir une diffusion à plus courte distance.

Différents facteurs contrôlent la croissance cristalline : le premier est la capacité du système à libérer l'énergie dégagée lors de la formation du cristal (chaleur latente de cristallisation). Si celle-ci est lente, la température va augmenter à l'interface cristal-liquide ce qui va limiter la croissance. Le second facteur est la capacité des espèces atomiques à diffuser dans le liquide jusqu'au cristal. Enfin, la nature de l'interface entre le cristal et le liquide, qui peut être diffuse ou rugueuse, a une influence. Deux types de mécanismes de croissance apparaissent alors : un mécanisme dit normal où les atomes s'attachent sur n'importe quel site du cristal et la croissance dite latérale où les atomes ne s'attachent que sur des sites préférentiels (ex : marche).

Écart théorie-expérience

La figure 1.11 montre que la C.N.T. reproduit bien les variations des vitesses de nucléation pour différents systèmes et offre une base physique pour comprendre les phénomènes de cristallisation. Cependant, elle ne permet pas une prédiction quantitative des phénomènes, les vitesses sont en effet sous-estimées par 20 ordres de grandeur !

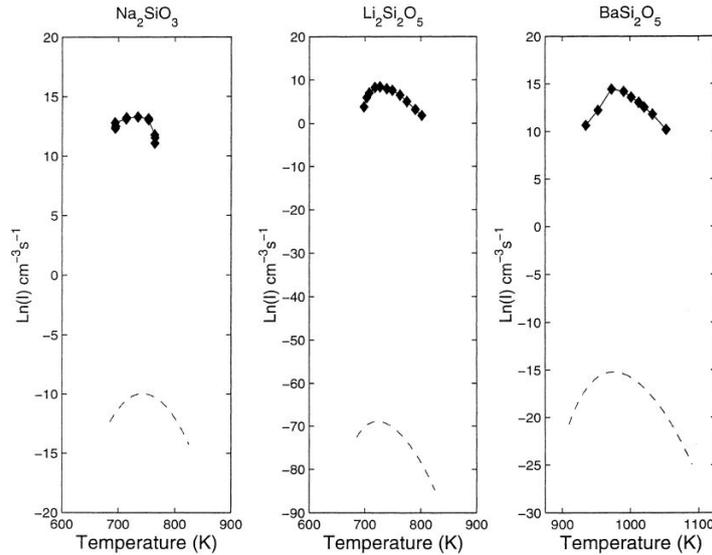


FIGURE 1.11 – Comparaison entre vitesses de nucléation déterminées expérimentalement (symboles) et prédites par la théorie classique de la nucléation (ligne pointillée) dans trois systèmes présentant une nucléation homogène. Figure tirée de [10]

Ces sous-estimations peuvent être expliquées par les approximations faites à la base de cette théorie dont :

- la structure et les propriétés du germe sont considérées comme les mêmes que la phase cristalline (le germe a la même composition que la phase cristalline notamment), or des phases métastables peuvent apparaître aux premiers stades, qui peuvent modifier la tension de surface ou bien induire par nucléation hétérogène la phase stable
- la tension de surface de l'interface finie est caractérisée par une tension de surface macroscopique, or celle-ci dépend de la température mais aussi de la taille du germe et l'épaisseur de l'interface n'est pas prise en compte
- le coefficient qui est utilisé pour modéliser le transport atomique est relié à la viscosité par la relation de Stokes-Einstein, or à l'approche de T_g dans les verres silicatés il existe un découplage entre la mobilité des cations alcalins et alcalino-terreux et la relaxation du réseau silicaté (associée à la viscosité)
- dans la détermination de l'enthalpie libre de formation du germe, l'augmentation de l'énergie élastique est négligée or de possibles effets dus à la différence de densité entre le liquide le cristal peuvent exister

Bien qu'imparfaite, cette théorie pose les bases de la nucléation dans les verres et est utilisée dans la plupart des études de nucléation de la littérature. De nouvelles approches pour améliorer la C.N.T. ont vu le jour notamment pour prendre en compte les différences de composition entre le cristal et le liquide. Le modèle à deux étapes décorrèle les fluctuations de densité et de structure : une région plus dense se forme tout d'abord dans laquelle un nucléus se forme préférentiellement (réorganisation structurale dans une phase plus dense et désordonnée) qui va ensuite croître. L'approche généralisée de Gibbs, elle, décorrèle le changement de taille et la composition du germe : une fois le germe ayant atteint le rayon critique, celui-ci change de composition pour atteindre la composition de la phase cristallisée stable.

Expérimentalement, les travaux de Dargaud et al. [11–13] montrent que les hétérogénéités chimiques du verre de départ ont une incidence importante sur les phénomènes de cristallisation. Un lien étroit semble exister entre nucléation et démixtion, nous allons décrire ce dernier phénomène dans la partie suivante.

1.1.4 Démixtion dans les verres

Dans les verres, la présence d'au moins deux phases vitreuses de compositions différentes est provoqué par un phénomène de démixtion encore appelé séparation de phases ou immiscibilité liquide-liquide. La démixtion dans les verres a longtemps été un phénomène à éviter pour la fabrication du verre en raison de la non homogénéité du matériau à l'état liquide qui induit une difficulté de mise en forme, mais aussi de l'altération des propriétés physico-chimiques du verre qui en résulte. Cependant, élaborer des matériaux possédant des phases distinctes peut être un avantage pour certains verres et vitrocéramiques et les applications sont nombreuses. On peut citer par exemple le verre Vycor[®], un verre borosilicaté pour lequel une attaque acide préférentielle sur une phase du matériau démixé est effectuée. La phase restante majoritairement composée de silice est consolidée par frittage [14] et permet d'obtenir un verre de silice transparent en s'affranchissant des hautes températures nécessaires à la fabrication d'un verre de SiO₂ pure.

Dans le cas des vitrocéramiques, les phénomènes de séparation de phases n'aboutissent pas forcément à la cristallisation mais peuvent la faciliter [15]. Dans le binaire SiO₂–Al₂O₃ par exemple, un verre avec 15% molaire d'Al₂O₃ montre une séparation de deux phases amorphes, l'une riche en silice et l'autre riche en alumine. La phase cristalline mullite apparaît ensuite lors d'un traitement thermique dans les nodules riches en alumine [15].

Description des phénomènes

Dans un diagramme de phase binaire, la démixtion se traduit par l'existence de deux liquides de compositions différentes, délimitée par une courbe de coexistence appelée binode (voir figure 1.12a). Cette courbe délimite le dôme d'immiscibilité en fonction de la température et plus la température augmente plus le dôme d'immiscibilité se réduit et disparaît à la température critique de séparation de phases notée T_{Cb} . Sur la figure 1.12a, un mélange M de phase A et B se séparera à T_1 en deux phases de compositions X_{A1} et X_{B1} .

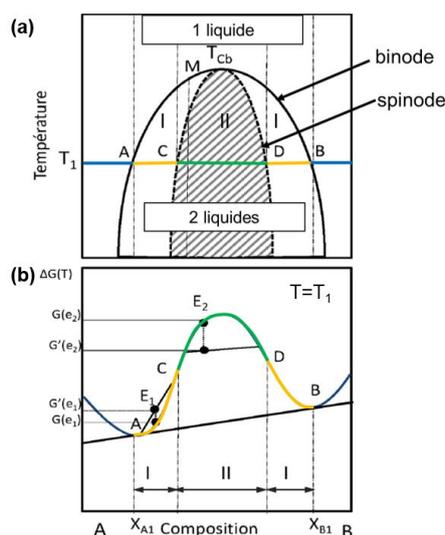


FIGURE 1.12 – (a) Représentation du domaine de stabilité pour un système binaire. (b) Evolution de l'enthalpie libre en fonction de la composition lors d'une faible variation de composition autour de la composition E_1 dans la zone de nucléation-croissance (I, stable) et de la composition E_2 dans la zone de décomposition spinodale (II, instable) pour une température T_1 inférieure à la température critique T_{Cb} . D'après [16]

Dans la zone d'immiscibilité, la démixtion peut s'opérer selon deux mécanismes (dans deux régions dépendantes de la composition chimique) : un mécanisme de nucléation-croissance ou un mécanisme de décomposition spinodale.

Pour la nucléation-croissance, le mécanisme peut être décrit suivant la théorie classique de la nucléation décrite précédemment. La diffusion des éléments a lieu dans le sens du gradient de composition pour former un germe d'une phase dans une autre phase majoritaire, ce qui n'est pas favorable énergétiquement. Ce mécanisme s'effectue dans la zone I (voir figure 1.12a), zone qui correspond à la partie concave de l'enthalpie libre (voir figure 1.12b) où $G'' = \frac{\delta^2 G}{\delta c^2} > 0$ (G et c sont respectivement l'enthalpie libre et la concentration d'un des deux liquides). L'enthalpie libre totale est donnée par la droite reliant les fluctuations de compositions. On voit qu'une légère modification de composition de E_1 va entraîner une augmentation de l'enthalpie libre du système. Ainsi, il est nécessaire de franchir une barrière enthalpique pour obtenir une séparation de phases.

Dans le cas de la décomposition spinodale, ce mécanisme a lieu dans la zone II (voir figure 1.12a) pour une composition comprise dans la surface délimitée par la spinode. Elle correspond à la partie convexe de l'enthalpie libre (voir figure 1.12b) on a $G'' = \frac{\delta^2 G}{\delta c^2} < 0$. Dans cette zone, la moindre fluctuation de concentration engendre une diminution de l'enthalpie libre du système. De nouvelles régions de compositions différentes peuvent alors croître, il n'y a pas de barrière énergétique, le processus est spontané. Dans ce phénomène, la diffusion se fait dans le sens inverse du gradient de concentration.

Morphologie des verres démixés

Les deux mécanismes de démixtion engendrent des morphologies très différentes pour les verres, on parle de séparation verre-verre ou amorphe-amorphe (voir figure 1.13) :

- Nucléation-croissance : on observe des phases sphériques et déconnectées les unes des autres dans une matrice résiduelle. Les phases sont séparées de la matrice par une interface nette. La distribution des particules est aléatoire dans la matrice et leur composition n'évolue pas au cours du temps à température constante (voir figure 1.13a).
- Décomposition spinodale : on observe des phases à forte connectivité ayant des compositions proches, les phases sont séparées par des interfaces diffuses, qui évoluent au cours du temps à température constante (voir figure 1.13b).

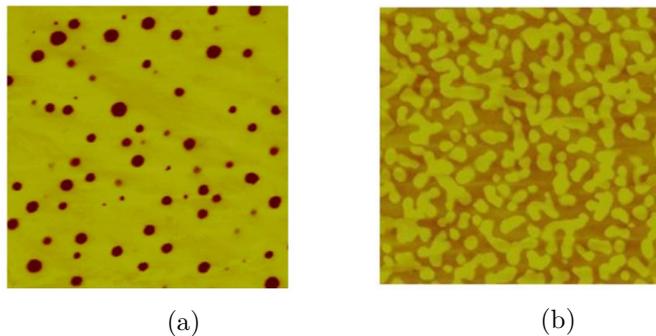


FIGURE 1.13 – Clichés de microscopie à force atomique ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) après attaque acide de verres ayant subi une démixtion par des mécanismes différents (a) Morphologie résultant d'un mécanisme de nucléation-croissance d'un verre Corning 7070 (borate d'alcalins) après recuit à 700°C pendant 24 heures. (b) Morphologie résultant d'un mécanisme de décomposition spinodale d'un verre $12,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,87,5\text{SiO}_2$ après recuit à 650°C pendant 17 heures. Figures tirées de [17]

Influence des éléments sur la démixtion

Dans un système binaire silice-oxyde alcalin ($\text{SiO}_2\text{--M}_2\text{O}$), il a été montré dès les années 1930 par Kracek [18] que la tendance à la démixtion augmente avec la force de champ électrostatique du cation $\frac{z}{r^2}$ (z étant la valence et r le rayon ionique du cation) (voir figure 1.14a). Le tableau 1.1 répertorie les cations selon leur force de champ électrostatique.

Élément	Valence z	Coordinnence (CN) la plus fréquente	Rayon ionique (CN=6) r en Å	Force de champ
				électrostatique $\frac{z}{r^2}$ en Å ⁻²
K	1	8	1,33	0,56
Na	1	6	0,98	1,04
Li	1	6	0,78	1,65
Al	3	4	0,57	9,2
Si	4	4	0,39	26
P	5	4	0,34	44

TABLEAU 1.1 – Classification des cations selon leur force de champ électrostatique d'après Dietzel [19].

L'ajout d'alumine dans ces systèmes binaires $\text{SiO}_2\text{--M}_2\text{O}$ réduit les domaines d'immiscibilité [20, 21] (voir figure 1.14b). Une interprétation en terme de structure pour ces deux phénomènes sera décrit au paragraphe 1.3.1. A l'inverse, de faibles ajouts de P_2O_5 dans un système binaire augmente le domaine d'immiscibilité [20] (voir figure 1.14b et voir paragraphe 1.4.1).

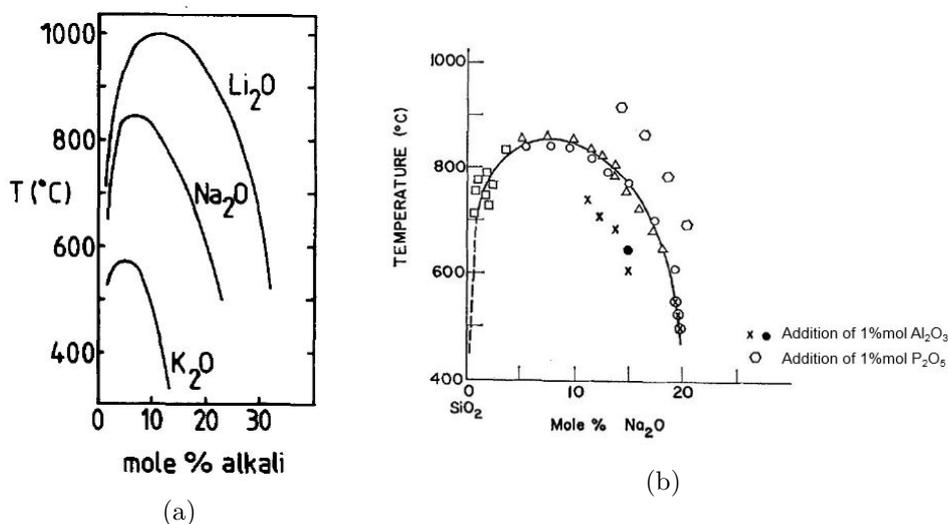


FIGURE 1.14 – (a) Dômes d'immiscibilité pour des systèmes de silicates d'alcalins, on voit clairement que les températures des binodes augmentent avec la force du cation pour un même taux d'alcalins $\frac{z}{r^2}(\text{Li}^+) = 1,65 \text{ \AA}^{-2} > \frac{z}{r^2}(\text{Na}^+) = 1,04 \text{ \AA}^{-2} > \frac{z}{r^2}(\text{K}^+) = 0,56 \text{ \AA}^{-2}$. Figure tirée de Tomozawa et al. [22] (b) Influence d'ajout d' Al_2O_3 et de P_2O_5 sur le dôme d'immiscibilité pour le binaire $\text{Na}_2\text{O}\text{--SiO}_2$, d'après Tomozawa et Obara [20].

On a vu que le processus de démixtion peut s'initier par deux mécanismes différents, dépendant de la composition. On peut aussi distinguer la démixtion qui a lieu au-dessus du liquidus et qui est observable par microscopie après un refroidissement rapide car suffisamment importante, et la démixtion ayant lieu en dessous du liquidus, qui historiquement ne s'observait par microscopie qu'après recuit du verre. Longtemps limitées à la microscopie optique et donc à une

échelle macroscopique et microscopique, des séparations de phases sont aujourd'hui observées à l'échelle nanométrique avec les techniques actuelles (comme la microscopie électronique en transmission) ou bien aussi à l'échelle atomique (par absorption des rayons X) : on parle alors d'hétérogénéités.

1.2 Les grandes familles de vitrocéramiques

Un grand nombre de systèmes vitreux permettent la fabrication de vitrocéramiques pour des applications variées. En effet, des propriétés très diverses peuvent être obtenues en fonction des compositions, des phases qui précipitent et de leurs microstructures : la transparence, une dilatation thermique nulle, une tenacité élevée, une tenue à très haute température... Comme évoqué dans l'introduction, pour les propriétés de transparence, il est critique de contrôler de façon fine la nucléation, afin d'avoir un grand nombre de germes. Cela permet l'obtention d'un grand nombre de cristaux de faible taille répartis de façon homogène dans le matériau. De plus, pour les propriétés de transparence, les indices de réfraction entre les cristaux et le verre résiduel doivent être proches.

En plus de ses propriétés, pour qu'une vitrocéramique soit intéressante d'un point de vue commercial, il faut que l'élaboration soit possible dans des conditions économiques acceptables [5] : le verre doit être facile à produire, avec une température de liquidus peut élevée, il doit cristalliser de manière efficace sans phases indésirables et dévitrification et ce dans un temps aussi court que possible.

Dans cette section, nous nous concentrons sur les principales vitrocéramiques commerciales, un résumé se trouve en tableau 1.2 bien que la liste soit non exhaustive.

Nous les présentons ici en deux catégories :

Vitrocéramiques à faible dilatation thermique : Les vitrocéramiques sont généralement connues du grand public pour leur applications comme plaque de cuisson (voir figure 1.15a).



FIGURE 1.15 – (a) Plaque de cuisson d'Eurokera® composée de nanocristaux de solution solide de β -quartz, figure tirée de Beall et Pinckney [23]. (b) Miroir de télescope Zerodur® commercialisé par Schott

Système	Phase cristalline principale	Caractéristiques	Application	Exemples de produit
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -quartz ss	transparence résistance aux chocs thermiques	Plaque de cuisson	Kerablack® (Eurokera) Ceran® (Schott)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -quartz ss	transparence	Vitre pare-feu	Keralite® (Eurokera) Robax (Schott) FireLite (NEG)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -quartz ss	semi-transparence forte homogénéité	Miroir de télescope	Zerodur® (Schott)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -quartz ss	transparence résistance aux chocs thermiques	Ustensile de cuisson	Visions® (World Kitchen)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β -spodumène ss	résistance thermique dureté, colorations	Plaque de cuisson	Kerawhite® (Eurokera)
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Mica ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)	Usinable	Usinage mécanique	Macor® (Corning)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Usinable	Usinage chimique après photogravure	Fotoceram® (Corning) Foturan® (Schott)
$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Leucite (KAlSi_2O_6)	résistance mécanique	Implant dentaire	IPS Empress® (Ivoclar Vivadent AG)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	résistance mécanique translucidité	Implant dentaire	IPS Empress®2 (Ivoclar Vivadent AG)
$\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	Apatite	résistance mécanique bio-activité	Chirurgie orthopédique	Cerabone® (Nippon Electric Glass)
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Néphéline ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$)	résistance mécanique	Ustensile de cuisson	Centura® (Corning)

TABLEAU 1.2 – Quelques exemples de vitrocéramiques commerciales

Ces vitrocéramiques possèdent des coefficients de dilatation thermique presque nuls dus à la présence de cristaux de solution solide de type β -quartz. Les coefficients thermiques entre 25 et 700 °C pour Ceran® de Schott et Kerablack® d'Eurokera sont compris entre $-0,3$ et $+0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La transparence est obtenue par la petite taille des cristaux et la faible biréfringence des cristaux solution solide de β -quartz.

Ces vitrocéramiques trouvent également des applications comme miroir de télescope avec le matériau commercial Zerodur® (voir figure 1.15b) de Schott dont le coefficient de dilatation thermique entre 25 et 700 °C est $0 \pm 0,02 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et comme ustensiles de cuisson avec les vitrocéramiques Visions® de World Kitchen (coefficient de dilatation de $+1,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Le β -quartz est une phase métastable qui se transforme à haute température en β -spodumène. Des vitrocéramiques contenant cette phase sont également commercialisées ; elles conservent une faible dilatation thermique mais perdent la transparence. On peut citer les plaques de cuisson Kerawhite® d'Eurokera dont les coefficients de dilatation thermique sont compris entre $-0,3$ et $+1,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Vitrocéramiques usinables : Des vitrocéramiques usinables ont été développées. On peut citer la vitrocéramique Macor® de Corning qui contient une phase cristalline de mica dont la microstructure dite « en château de cartes » permet une bonne résistance à la propagation des fissures. Ces matériaux trouvent des applications comme pièces techniques dans l'industrie du vide, des semi-conducteurs, de l'aérospatiale... (voir figure 1.16a) [5]. D'autres vitrocéramiques sont usinables après photogravure comme Fotoceram® de Corning et Foturan® de Schott. Dans ces vitrocéramiques, le but est de faire cristalliser seulement dans les zones à usiner (un masque est placé sur le reste du matériau) une phase Li_2SiO_3 qui sera attaquée préférentiellement par attaque chimique. Le matériau restant est ensuite traité thermiquement pour faire cristalliser la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Ces matériaux trouvent des applications pour la fabrication de composants pour la micromécanique, microfluidique... D'autres applications des vitrocéramiques usinables sont les applications dentaires et médicales. Les vitrocéramiques peuvent être bio-compatibles comme la vitrocéramique IPS Empress®2 d'Ivoclar Vivadent AG qui est utilisée comme implant dentaire. Elle ne suscite pas de réponse biologique du corps humain, la phase cristalline $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est utilisée pour ces bonnes propriétés mécaniques et la translucidité qui peut être obtenue tout comme la phase leucite KAlSi_2O_6 phase principale du matériau commercial IPS Empress® d'Ivoclar Vivadent AG (voir figure 1.16b). Les vitrocéramiques peuvent également être bio-actives, c'est-à-dire qu'elles vont provoquer une réponse positive du corps humain. C'est le cas de la vitrocéramique Cerabone® de Nippon Electric Glass utilisée en chirurgie orthopédique. La présence d'une phase apatite biologiquement active permet la croissance d'os autour de l'implant.

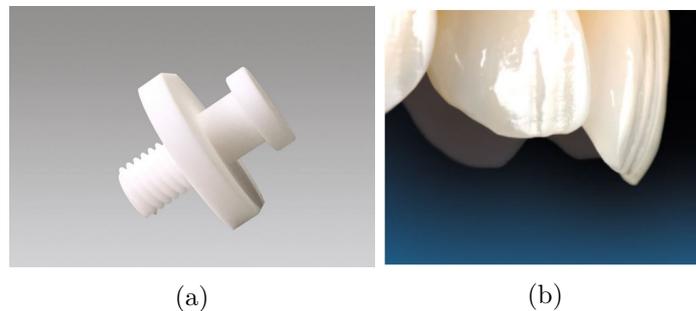


FIGURE 1.16 – (a) Pièce usinée en MACOR® (b) Prothèse dentaire IPS Empress® d'Ivoclar Vivadent AG

D'autres vitrocéramiques comme le matériau Centura® a été commercialisé par Corning pour une application de vaisselles de table opaque. Ce matériau, basé sur une composition néphéline $\text{K}_x\text{Na}_{8-x}\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{38}$, permet un échange des Na^+ par K^+ dans la phase néphéline jusqu'à ce que la

limite de solubilité du potassium soit atteinte et qu'une couche de kalsilite (KAlSiO_4) se forme en surface, permettant d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques [8].

1.3 Verres et vitrocéramiques d'aluminosilicates

1.3.1 Structure des verres d'aluminosilicates

Nous avons vu précédemment que le verre possédait une structure ordonnée uniquement à courte distance (<1 nm). Cet ordre à courte distance est lié aux éléments qui constituent le verre, et qui s'organisent sous forme de polyèdres bien définis. La silice est un oxyde formateur selon Zachariasen [3], en effet elle peut former un réseau vitreux à elle seule. Ce réseau vitreux est formé d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ (coordination 4) liés par les sommets et qui forment des anneaux (voir figure 1.4). Sans ordre à longue distance, les angles des liaisons -Si-O-Si- et les distances Si-O peuvent varier. La silice vitreuse est composée d'une distribution de 3 à 12 tétraèdres par anneau. Elle est caractérisée par un réseau totalement polymérisé, c'est-à-dire que le tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ possède 4 liaisons Si-O reliées aux autres tétraèdres. Ces tétraèdres sont reliés par les sommets par des oxygènes dits pontants (BO, *Bridging Oxygen*).

Rôle des modificateurs

L'ajout de cations dits modificateurs comme les alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ ...) ou les alcalino-terreux : Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) a pour effet une dépolymérisation du réseau, localement des liaisons Si-O-Si sont coupées pour former des liaisons Si-O⁻. Ces derniers oxygènes sont dits non-pontants (aussi appelés NBO pour *Non Bridging Oxygen*). L'ajout d'une mole d'oxyde modificateur à la silice donne deux moles de NBO (voir figure 1.17); les cations modificateurs compensent localement la charge négative de l'oxygène non-pontant.

Plus une concentration importante est ajoutée, plus la dépolymérisation va être importante et va modifier les propriétés macroscopiques du verre (diminution de la viscosité, diminution de la T_g , augmentation de la densité, augmentation de la conductivité électrique...).

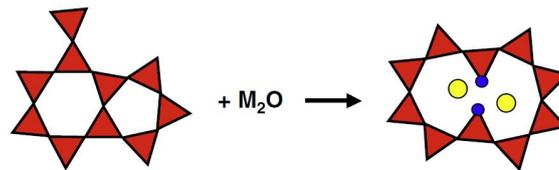


FIGURE 1.17 – Schéma en 2D simplifié de l'effet d'un ajout d'oxyde modificateur M_2O avec M =alcalins (cercle jaune) dans la silice vitreuse (triangle rouge) qui conduit à la formation de NBO portant une charge formelle -1 (cercle bleu), figure tirée de Stebbins et al. [24]

Le réseau est alors constitué d'unités structurales plus ou moins connectées dénotées Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants, c'est-à-dire le nombre de tétraèdres auxquels le tétraèdre central est connecté (donc Q^4 pour les unités de la silice vitreuse). L'ajout de cations modificateurs fait donc apparaître des espèces Q^3 , Q^2 , Q^1 voire Q^0 .

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du ^{29}Si est une des techniques communément utilisée pour caractériser les différentes unités Q^n [25]. Un déplacement chimique caractéristique est observé pour chaque unité (voir figure 1.18), l'environnement autour du tétraèdre étant différent. Plus le tétraèdre Q est dépolymérisé plus le déplacement chimique isotrope est déplacé vers les hautes fréquences (déplacement chimique moins négatif).

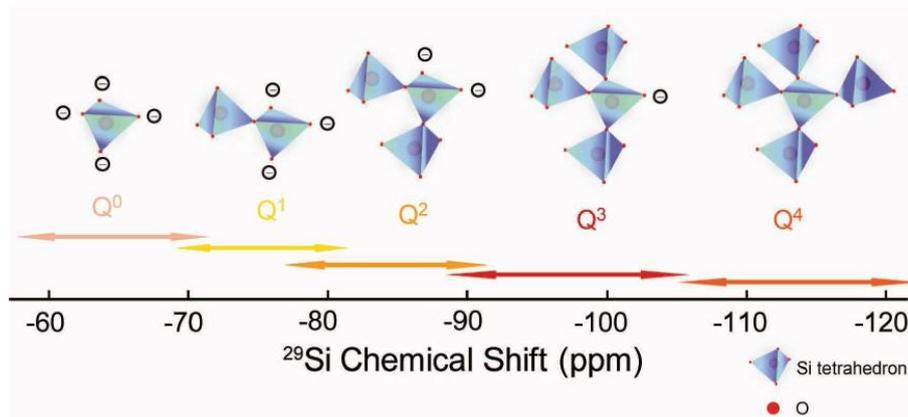


FIGURE 1.18 – Représentation des différentes espèces Q^n des silicates et leurs déplacements chimiques isotropes associés (influence de la seconde sphère de coordination). Figure tirée de Martel [26].

Avec l'ajout de modificateurs, la distribution des espèces Q^n n'est pas binaire (Q^n/Q^{n-1}) mais suit une distribution régit par la réaction de dissociation :



avec $K = \frac{[Q^{n+1}][Q^{n-1}]}{[Q^n]^2}$
et $0 < n < 4$

Le type de cations modificateurs a une influence sur la distribution des espèces Q^n dans le verre, en effet l'équilibre se déplace vers la droite avec l'augmentation de la force de champ du modificateur (voir figure 1.19).

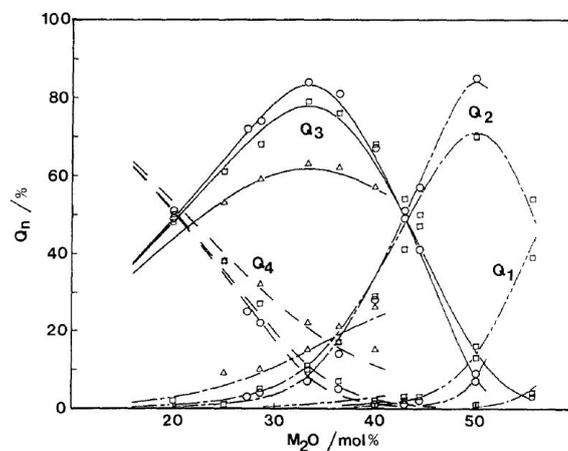


FIGURE 1.19 – Distribution des espèces Q^n pour des verres de silicate d'alcalins $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($M=\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) en fonction du taux d'alcalins, obtenues par RMN MAS (*Magic Angle Spinning*) du ^{29}Si . $M=\text{Li}$: triangle, $M=\text{K}$: cercle, $M=\text{Na}$: carré. On voit notamment que la proportion d'espèces Q^3 diminue avec la force du champ du cation au profit des espèces Q^4 et Q^2 . Figure tirée de Maekawa et al. [27]

Il a été montré que pour $n=3$, $K_3=0,022$ pour un verre de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ et $K_3=0,008$ pour un verre de disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [25]. Cela montre une plus grande tendance à l'agrégation du Li^+ dans les zones riches en NBO comparé à Na^+ car il possède une plus grande capacité à s'entourer de NBO par sa force de champ. Cela conduit à une plus grande tendance à la démixtion (voir figure 1.14a), avec des conséquences importantes pour la formation des vitrocéramiques.

Rôle de l'aluminium

Al_2O_3 est dit oxyde intermédiaire, il peut en effet jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition. Cependant, seul, Al_2O_3 ne vitrifie pas contrairement à la silice SiO_2 . Lorsqu'il est ajouté à la silice pure, Al^{3+} adopte une coordinence 6, il est inapte à la formation d'un réseau vitreux et joue le rôle de modificateur [14].

Dans un binaire $\text{SiO}_2\text{--M}_2\text{O}$, Al_2O_3 s'insère en coordinence 4, il joue un rôle de formateur et les tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ s'associent aux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ par formation de liaisons Si-O-Al, énergétiquement plus favorables que Si-O-Si ou bien Al-O-Al (les secondes sont moins favorables selon le principe d'évitement de Lowenstein [28]). Les cations précédemment modificateurs vont devoir compenser la charge négative du tétraèdre $[\text{AlO}_4]^-$ et seront alors appelés cations compensateurs de charges (voir figure 1.20).

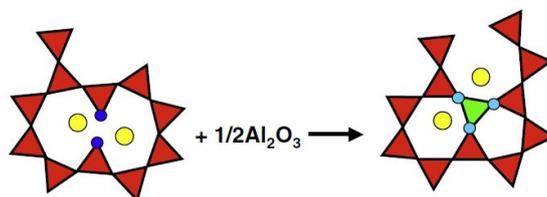


FIGURE 1.20 – Influence de l'ajout d'alumine (triangle vert) sur un réseau binaire $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ d'oxyde modificateur (cercle jaune), formation de BO chargés (cercle bleu clair). Les charges négatives deviennent plus dispersées, figure tirée de Stebbins et al. [24]

L'ajout d' Al_2O_3 provoque une meilleure répartition des charges négatives, les cations compensateurs ne sont plus disponibles pour former des NBO, la tendance à l'agrégation des cations modificateurs avec les NBO diminue. L'ajout d'alumine limite donc la démixtion comme évoqué précédemment au paragraphe 1.1.4; l'alumine joue un rôle de stabilisateur du réseau silicaté.

On constate que l'ajout d'alumine entraîne une augmentation de la polymérisation du réseau et donc de la viscosité du liquide. De plus, les alcalins seront plus mobiles dans le réseau aluminosilicaté car les cations compensateurs sont moins liés au tétraèdre $[\text{AlO}_4]^-$ (qui présente une charge formelle répartie sur 4 liaisons soit $-0,25$ par oxygène) que les cations modificateurs aux NBO (une charge formelle locale sur l'oxygène).

L'ajout d'aluminium, qui a une force de champ plus faible ($\frac{z}{r^2} = 9,2 \text{ \AA}^{-2}$ pour Al^{3+} contre 36 \AA^{-2} pour Si^{4+}) et la formation de liaisons Si-O-Al plus faibles, entraîne des modifications dans l'environnement proche du silicium. Ces modifications sont observables par un déplacement chimique qui est propre à chaque environnement autour du silicium en RMN (voir figure 1.21). Les différentes entités sont alors notées $\text{Q}^n(\text{mAl})$ avec n le nombre d'oxygènes pontants c'est-à-dire de liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al et m le nombre d'atomes d'aluminium connectés au silicium, c'est-à-dire de liaisons Si-O-Al (m variant de 0 à n). L'analyse des verres de composition ternaire est plus complexe que celle des silicates binaires en raison du plus grand nombre d'espèces présentes dont les déplacements chimiques se chevauchent (5 espèces existant pour un silicium Q^4 , 4 espèces existant pour un silicium Q^3 etc.)

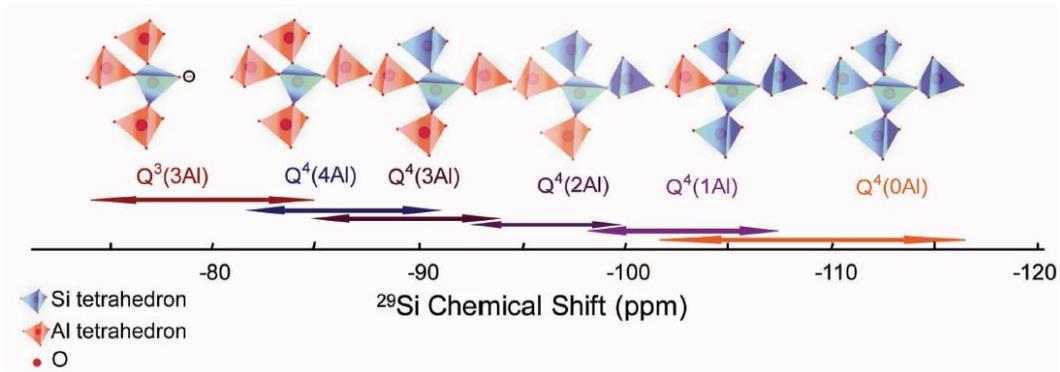


FIGURE 1.21 – Représentation de certaines unités $Q^n(mAl)$ et leurs déplacements chimiques associés, les tétraèdres de silicium sont en bleu et ceux d'aluminium en rouge. Un atome de silicium est entouré de n atomes (Si ou Al) dont m atomes d'aluminium. Figure tirée de Martel [26]

Nous avons évoqué l'aluminium en site tétraédrique mais il peut également se trouver en coordinence 5 (site bipyramidal à base triangulaire ou bien site pyramidal à base carré) ou bien en coordinence 6 (site octaédrique). La RMN de ^{27}Al permet de distinguer ces 3 environnements ayant des déplacements chimiques isotropes caractéristiques (voir figure 1.22).

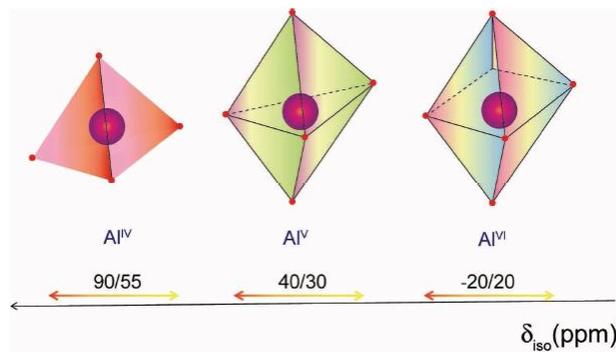


FIGURE 1.22 – Représentation des trois types de sites pour l'aluminium dans les aluminosilicates et leurs gammes de déplacements chimiques associées, figure tirée de Martel [26]

La proportion respective des sites dépend de la composition des verres d'aluminosilicates, la proportion d' $^{[5]}Al$ et d' $^{[6]}Al$ augmente avec le taux d'aluminium (taux d'alcalins disponibles plus faible pour compenser les charges).

Généralement les aluminosilicates d'alcalins sont divisés en trois régions en fonction du rapport $R = \frac{Al_2O_3}{M_2O}$ où M = cation alcalins (il est à noter que les alcalino-terreux sont possibles également) :

- $R < 1$, le verre est dit peralcalin
- $R = 1$, le verre est dit méta-alumineux
- $R > 1$, le verre est dit peralumineux

Dans notre étude, nous nous concentrons majoritairement sur des compositions dans la zone peralcaline ($R < 1$), c'est-à-dire dans laquelle il existe un excès d'ions modificateurs par rapport aux ions aluminium. L'aluminium est alors attendu sous forme tétraédrique étant donné qu'il y a suffisamment de charges positives des modificateurs pour compenser la charge négative du tétraèdre $[AlO_4]^-$. Cependant, une contribution de $^{[5]}Al$ a été observée dans la zone

peralcaline [29] pour des verres $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ et atteint un maximum pour des valeurs de SiO_2 entre 30% et 50% mol (maximum de 7% d' $^{[5]}\text{Al}$ pour $R=1$). De plus, la force du champ de l'ion modificateur a une incidence sur la proportion d' $^{[5]}\text{Al}$; sa proportion augmente lorsque le champ électrostatique augmente [30, 31].

Réseau aluminosilicaté

Concernant l'arrangement des cations dans le réseau vitreux, le premier modèle de Zachariasen [3] proposait que, dans un verre binaire $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$, les ions modificateurs se répartissent de façon homogène dans le verre (à proximité des oxygènes non-pontants). Ce modèle est appelé « réseau aléatoire continu » (*Continuous Random Network*). Plus tard, par différentes techniques notamment par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [32], il a été montré que les modificateurs étaient plutôt répartis de façon inhomogène dans le réseau. Greaves [32] propose un nouveau modèle, le modèle du « réseau aléatoire modifié » (*Modified Random Network*) dans lequel le verre est constitué de domaines riches en éléments formateurs et des zones riches en ions modificateurs et oxygènes non-pontants (appelés canaux de percolation).

Si ce modèle était énoncé pour des systèmes silicatés binaires, celui-ci tend à s'universaliser pour des systèmes plus complexes. En effet, récemment, une étude de Lelosq et al. [33] combinant mesures RAMAN, RMN, de viscosité des liquides et dynamique moléculaire sur des compositions quaternaires d'aluminosilicates de sodium et potassium, étend le concept des canaux de percolation aux verres d'aluminosilicates. Une autre étude récente de Sukenaga et al. [34] confirme la partition entre formateurs et canaux de percolation pour une composition quaternaire d'aluminosilicate de calcium et sodium par RMN de l'oxygène 17. Une expérience de corrélation $^{17}\text{O}\text{-}\{^{27}\text{Al}\}$ montre que l'aluminium n'est pas connecté aux oxygènes non-pontants présents dans les canaux et est donc bien concentré dans le réseau. Un schéma du réseau d'un verre aluminosilicaté est présenté en figure 1.23.

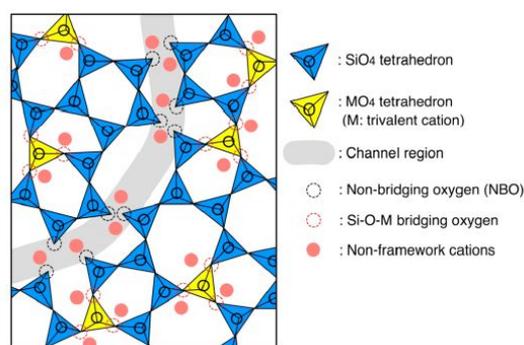


FIGURE 1.23 – Schéma de la structure d'un verre selon le modèle du réseau aléatoire étendu aux aluminosilicates. Deux zones sont présentes : le réseau et les canaux. Le réseau est composé d'espèces Si et Al (tétraèdres respectivement en bleu et jaune) formant les anneaux. Les ions non formateurs de réseau sont répartis à la fois dans les canaux pour compenser les charges négatives portées par les oxygènes non-pontants et dans le réseau pour compenser les charges portées par les oxygènes pontants. Figure tirée de Sukenaga et al. [34]

1.3.2 Relation structure-nucléation

Pour des compositions se trouvant hors de la zone d'immiscibilité, une nucléation homogène est observée pour un nombre réduit de composition où généralement la phase cristalline a la même stœchiométrie que celle du verre initial ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ etc).

Une relation entre la structure à différentes échelles du verre de départ et l'aptitude à la nucléation homogène peut-elle être mise en évidence ?

Zanotto et al. [35] présentent dans une revue les travaux des 30 dernières années sur ce sujet, nous allons ici présenter les principaux résultats pour trois niveaux d'observation qu'ils définissent :

- **Ordre local** : concerne les distances cation-oxygène, les nombres de coordination des cations modificateurs et la distribution Q^n des formateurs de réseau

En reprenant l'étude de Debeuner [36], il a été montré par EXAFS que pour des systèmes silicatés (binaires ou tertiaires) [37], les environnements des cations modificateurs (coordination et distance cation-oxygène) dans les systèmes nucléant de façon homogène, étaient similaires à ceux des cristaux de compositions chimiques équivalentes. A l'inverse, des différences d'environnements entre verre et cristal existent dans le cas d'une nucléation hétérogène ($PbO \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Il a été montré par RMN MAS du ^{29}Si que pour des compositions de type métasilicate [38] une corrélation existe entre la distribution des espèces Q^n dans le verre et l'espèce dominante dans les cristaux (Q^2 pour les métasilicates).

Cependant, la distribution des espèces Q^n dans d'autres compositions comme les aluminosilicates est complexe. Les liaisons Al-O-Al, bien que défavorisées, existent en faible proportion dans les verres et en plus grande quantité dans un verre d'aluminosilicate de calcium que dans un verre d'aluminosilicate de sodium. Pourtant bien que dépourvu de liaisons Al-O-Al, l'albite ($NaAlSi_3O_8$) cristallise après une nucléation homogène alors que l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) cristallise par un mécanisme de nucléation hétérogène [35]. La distribution des formateurs de réseau ne semble donc pas un paramètre pertinent pour la prédiction de la nucléation homogène (on peut citer également le verre SiO_2 qui contient seulement des espèces Q^4 mais qui ne cristallise pas de façon homogène).

- **Échelle intermédiaire** : concerne les distributions des distances entre modificateurs et entre modificateurs et formateurs dans le réseau.

La RMN permet d'obtenir des informations sur les distributions de distances entre les couples modificateur-formateur et modificateur-modificateur en déterminant les seconds moments dipolaires des atomes (champ local moyen que voit le noyau dû aux moments magnétiques des autres noyaux l'entourant) qui sont inversement proportionnels à la distance entre espèces. Les voisins les plus proches contribuent donc le plus fortement au second moment. Différentes études montrent une bonne corrélation entre valeurs de seconds moments dans les verres de départ et les cristaux pour les compositions possédant une nucléation homogène, c'est-à-dire un arrangement préférentiel des modificateurs dans les verres parents nucléant de façon homogène.

- **Moyenne distance** : concerne la distribution des anneaux de tétraèdres du réseau

Du et al. [39] ont montré par simulation par dynamique moléculaire du premier pic d'expériences de diffraction des neutrons que la distribution des tailles des anneaux étaient similaires (entre 3 et 25 anneaux, avec un maximum à 6 anneaux) dans des verres de disilicate de lithium ($Li_2O \cdot 2SiO_2$) et sodium ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) alors que le premier montre une nucléation homogène et le second une nucléation hétérogène (les cristaux de disilicate de lithium et de sodium possèdent tous les deux une distribution de 100% d'anneaux à 6 tétraèdres).

La littérature de ces dernières années met en évidence l'existence de similarités entre structure du verre parent et cristal de même composition à courte distance et à un ordre intermédiaire (notamment pour l'environnement autour du cation), cependant la corrélation est plus complexe à moyenne distance. Les corrélations ont été faites pour des compositions dont les mécanismes de nucléation sont connus mais nombre de systèmes ne sont pas encore élucidés notamment les aluminosilicates. De plus, les vitrocéramiques d'intérêt technologique sont majoritairement

basées sur des compositions non stœchiométriques (la composition des phases cristallines ne correspond pas à la composition globale du matériau), ce qui rajoute un degré de complexité dans l'établissement d'une relation structure-aptitude à la nucléation.

Dans notre cas, nous travaillons sur des compositions non stœchiométriques d'aluminosilicates entre la composition globale et les phases cristallines et étudions l'influence du P_2O_5 sur la structure du verre de départ et sur la nucléation. Avant de discuter de l'influence de P_2O_5 dans les verres d'aluminosilicates et son rôle dans la cristallisation, nous présentons dans les parties suivantes les systèmes LAS (aluminosilicates de lithium) et NAS (aluminosilicates de sodium) ; leurs domaines de vitrification, les phases d'intérêt ainsi que les agents nucléants utilisés pour ces systèmes.

1.3.3 Système LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$)

Vitrification

Dans le système $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS), d'après Richet et al. [40], le domaine de vitrification se situe pour des compositions riches en silice (voir figure 1.24). Il peut se définir comme un triangle dont les 3 sommets sont la silice SiO_2 , le β -eucryptite ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $LiAlSiO_4$) et une composition à mi-chemin entre les compositions du disilicate de lithium ($Li_2O \cdot 2SiO_2$, $Li_2Si_2O_5$) et du métasilicate de lithium ($Li_2O \cdot SiO_2$, Li_2SiO_3).

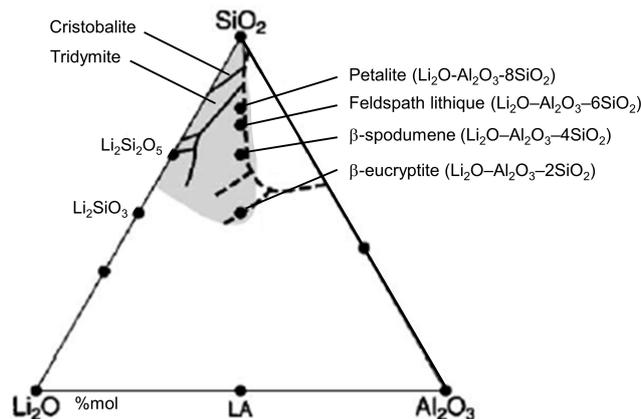


FIGURE 1.24 – Diagramme de phase du système $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) en % mol. La zone grise représente le domaine de vitrification d'après Richet et al. [40]

Phases cristallines et applications

Comme évoqué précédemment, les vitrocéramiques du système LAS sont commercialisées notamment pour leurs bonnes propriétés thermiques : une dilatation faible voire nulle conduisant à une bonne résistance aux chocs thermiques mais aussi pour leur transparence [5, 23]. Cela explique la grande variété d'applications de ces vitrocéramiques (voir partie 1.2). En effet, la ligne de compositions du SiO_2 au β -eucryptite ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $LiAlSiO_4$) contient des cristaux à coefficients de dilatation négatif ou nul. La phase la plus utilisée dans les vitrocéramiques de ce système est une solution solide β -quartz. La phase β -quartz est métastable, elle n'est pas prévue par le diagramme de phase (voir figure 1.24).

Le β -quartz est le polymorphe haute température (il est stable entre $573^\circ C$ et $870^\circ C$ à 1 bar) de l' α -quartz (qui est le polymorphe stable à température ambiante). Le β -quartz possède une maille hexagonale, avec des chaînes de tétraèdres $[SiO_4]$ en hélice selon l'axe c formant des canaux ouverts selon cet axe [8]. Sa structure est représentée en figure 1.25a.

La forme β -quartz peut être stabilisée à température ambiante grâce à l'insertion de cations aluminium qui remplacent de façon aléatoire les ions silicium, et d'ions lithium se retrouvant dans les canaux de la structure pour la compensation de charge des atomes d'aluminium. Les ions lithium sont préférentiellement situés dans les sites octaédriques [41]. Cela permet d'éviter un effondrement des canaux et de garder la forme β -quartz. On parle de solution solide de β -quartz (en anglais *stuffed β -quartz*), $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$. Dans le système $\text{LiAlSiO}_4\text{--SiO}_2$, la structure du β -quartz persiste à température ambiante jusqu'à $x \leq 0,67$. La phase β -eucryptite, LiAlSiO_4 , possède la même structure que le β -quartz mais avec des paramètres de maille deux fois plus grands et la moitié des atomes de silicium sont remplacés de façon ordonnée par des atomes d'aluminium. Sa structure est représentée en figure 1.25b.

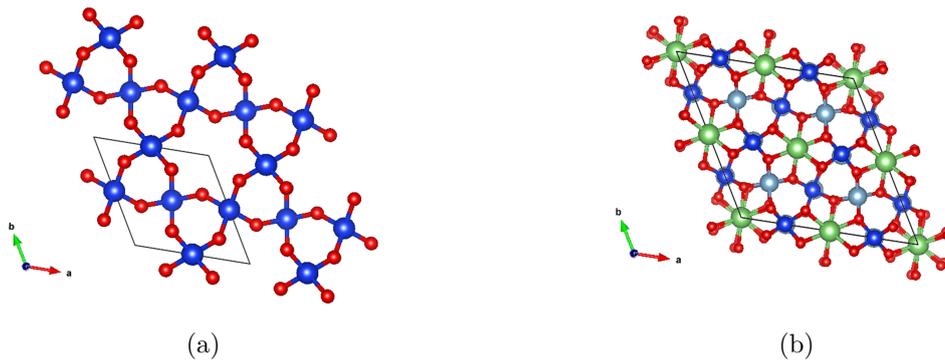


FIGURE 1.25 – (a) Structure du β -quartz et (b) structure du β -eucryptite. Les atomes de silicium sont en bleu foncé, les atomes d'aluminium en bleu ciel, les atomes de lithium en vert et les atomes d'oxygène en rouge. Ces deux minéraux sont les pôles de la solution solide qui cristallise dans les vitrocéramiques dites de β -quartz.

Des ajouts de MgO , ZnO pour substituer le Li_2O et d' AlPO_4 pour SiO_2 sont effectués dans l'industrie pour réduire à la fois le coût des matières premières et les températures de liquidus [42]. En fonction de leur composition, les cristaux de solution solide de β -quartz peuvent présenter des coefficients de dilatation variables. Dans une certaine gamme de composition, ce coefficient de dilatation est négatif ce qui permet d'obtenir des matériaux présentant une dilatation nulle. En effet, la dilatation positive du verre résiduel compense la dilatation négative des cristaux [43]). De plus, l'utilisation des agents nucléants TiO_2 et ZrO_2 dans ces matériaux permet d'obtenir une microstructure très fine avec une taille de cristaux inférieure à 100 nm et un grand degré de cristallisation qui peut dépasser 70% [5]. La microstructure classique de ce type de vitrocéramique est présentée en figure 1.26.

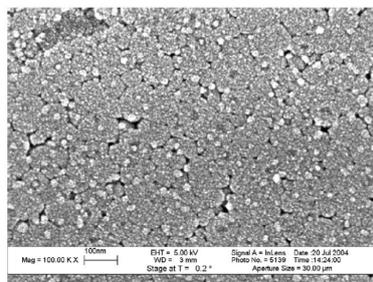


FIGURE 1.26 – Image MEB de la microstructure typique d'une vitrocéramique de solution solide de β -quartz : la microstructure de la vitrocéramique Kerablack®. Les cristaux de β -quartz sont en gris et ont une taille d'environ 60 nm et des cristaux de ZrTiO_4 de quelques nanomètres sont en blancs. Figure tirée de Ovono Ovono et al. [44]

Le β -spodumène ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) possède une structure différente du β -quartz, avec une maille tétragonale. Les solutions solides de β -spodumène (dites solutions solides dérivées de la kéatite, un polymorphe de la silice) sont également utilisées pour leurs propriétés de faible dilatation thermique. Ces phases peuvent être obtenues par transformation du quartz en spodumène par traitement thermique entre 900 °C et 1000 °C [42]. La transformation est irréversible et résulte en un accroissement des cristaux (typiquement de 5 à 10 fois), les propriétés optiques en sont affectées : la diffusion de la lumière augmente et les vitrocéramiques perdent leur transparence. Un ajout de TiO_2 , qui cristallise sous forme de rutile ayant un indice de réfraction élevé, permet l'obtention de matériaux complètement opaques [8].

Une autre phase de ce diagramme est le disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Elle a été la phase cristalline de référence dans les études expérimentales de nucléation [45–47] car elle a l'avantage de cristalliser après une nucléation homogène. Le disilicate de lithium possède une structure orthorhombique composée de feuillets $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ dans le plan (010) (voir figure 1.27).

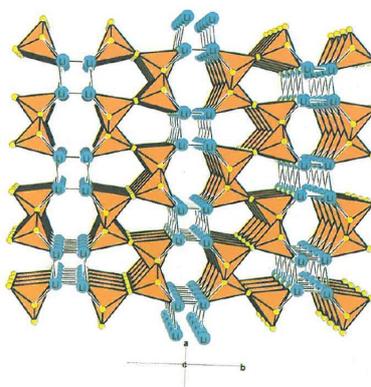


FIGURE 1.27 – Structure du disilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), figure tirée de Höland et Beall [8]. Les atomes de silicium se trouvent dans les tétraèdres orange, les atomes d'oxygène sont aux sommets en jaune et les atomes de lithium sont en bleu.

Les vitrocéramiques de disilicate de lithium sont utilisées dans la restauration dentaire, pour leurs bonnes propriétés mécaniques avec des ténacités trois fois plus importantes que celles des vitrocéramiques de type quartz- β et pour leurs résistances à la flexion très élevée, de 400 à 610 MPa [5]. De plus, les faibles différences d'indice de réfraction (1,55 pour $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et 1,4 pour le verre) permettent d'offrir des propriétés esthétiques désirées [48]. La microstructure classique d'une vitrocéramique de disilicate de lithium est présentée en figure 1.28.

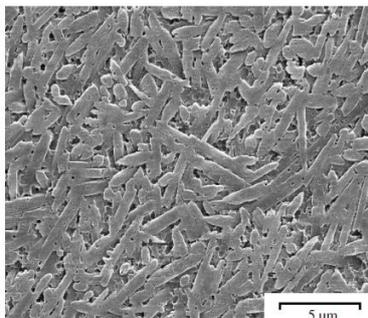


FIGURE 1.28 – Image MEB d'une microstructure classique d'une vitrocéramique composée de cristaux de disilicate de lithium enchevêtrés, figure tirée de Höland et al. [49].

1.3.4 Système NAS ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)

Vitrification

D'après Richet et al. [40], comme pour le système LAS, le domaine de vitrification dans le système NAS se situe pour des compositions riches en silice (voir figure 1.29). Il se définit comme un triangle dont les 3 sommets sont la silice SiO_2 , la néphéline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, NaAlSiO_4) et le métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, Na_2SiO_3).

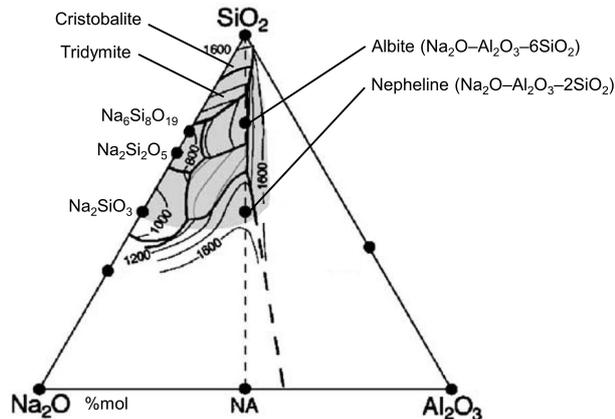


FIGURE 1.29 – Diagramme de phase du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NAS) en % mol. La zone grise représente le domaine de vitrification d'après Richet et al. [40]

Phases cristallines et applications

Dans le système des aluminosilicates de sodium, les vitrocéramiques basées sur la phase néphéline ($\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ ont trouvé des applications car ces matériaux peuvent être renforcés par échange ionique par remplacement des ions sodium par les ions potassium.

La phase néphéline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, NaAlSiO_4) possède une structure hexagonale et cette phase est dite dérivée de la tridymite haute température (β -tridymite, polymorphe de la silice). Le β -tridymite est constitué d'anneaux hexagonaux de tétraèdres organisés selon l'axe c . La structure du β -tridymite est représentée en figure 1.30a.

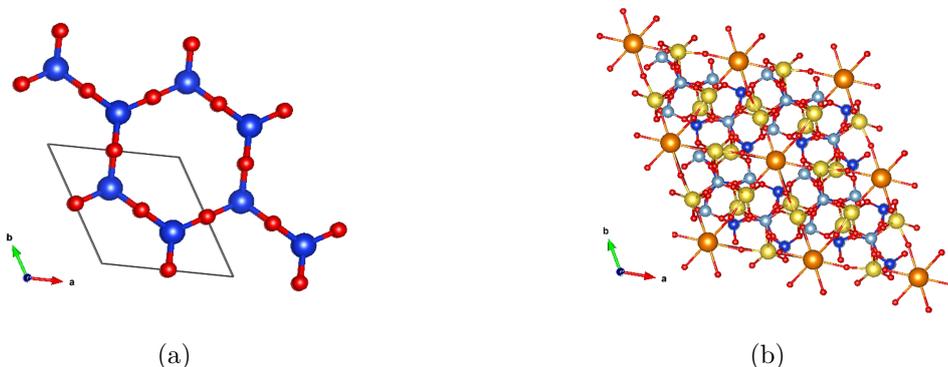


FIGURE 1.30 – (a) Structure du β -tridymite et (b) structure de la néphéline naturelle $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{AlSiO}_4$ dans laquelle les sites de forme ovale et les sites hexagonaux contiennent respectivement Na (jaune) et K (orange). Les atomes de silicium sont en bleu foncé, les atomes d'aluminium en bleu clair et les atomes d'oxygène en rouge.

Dans la néphéline dite naturelle $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{AlSiO}_4$, la moitié des atomes de Si ont été rempla-

cés par des Al et les ions compensateurs occupent les sites interstitiels. Les ions K^+ se trouvent dans les anneaux hexagonaux non distordus ayant une coordinence 9 avec l'oxygène, alors que les Na^+ se trouvent dans des sites distordus, les anneaux dits de forme ovale, ayant une coordinence 8 avec l'oxygène (voir figure 1.30b). Le ratio ovale/hexagonal est alors de 3 : 1.

Dans la néphéline sodique $NaAlSiO_4$, le sodium doit s'accommoder au site alcalin hexagonal, il n'y a pas de site ovale. L'ion sodium étant plus petit que l'ion potassium, cela induit un effondrement des canaux hexagonaux ou bien un décentrage des sodiums dans les canaux. Des oscillations du sodium sont donc possibles qui expliquent la forte absorption des micro-ondes par ces matériaux [8]. Comme dans le cas des LAS, des solutions solides $NaAlSiO_4-SiO_2$ sont possibles [50] ainsi que des solutions solides $(Na,K)AlSiO_4$ et $(Na,K)AlSiO_4-SiO_2$.

La phase stœchiométrique $NaAlSiO_4$ possède 3 polymorphes, la néphéline précédemment présentée et au-dessus de $1250^\circ C$, la néphéline se transforme en carnégiéite, qui est une phase dite dérivée de la cristobalite haute température (β -cristobalite, polymorphe de la silice) [51]. Cette phase carnégiéite haute température possède une structure cubique, et est stable jusqu'à la température de fusion ($1526^\circ C$). En refroidissant rapidement ce composé, une transition de phase a lieu vers $667^\circ C$ et un polymorphe de plus faible symétrie avec une structure orthorombique est obtenu, la carnégiéite basse température [51]. Des solutions solides $NaAlSiO_4-NaAlO_4$, $Na_{2-y}Al_{2-y}Si_yO_4$, sont possibles et possèdent différentes structures (tétraogonales, orthorombiques, cubiques) en fonction du taux y [52].

1.3.5 Les agents nucléants

Comme évoqué au paragraphe 1.1.3, les agents nucléants servent de sites hétérogènes pour la cristallisation secondaire de la matrice vitreuse. C'est cette cristallisation secondaire qui confère les propriétés à la vitrocéramique. Ces composés sont appelés agents nucléants (ou de nucléation) du fait qu'ils promeuvent la cristallisation du matériau.

Divers agents nucléants existent dans les verres silicatés et aluminosilicatés, on peut citer de manière non exhaustive [5] :

- les éléments métalliques dispersés à l'état colloïdal, premiers agents à avoir été utilisés : Ag, Cu, Pt... L'argent introduit sous forme de sels d'argent a été utilisé dès les années 1960 pour obtenir la phase métasilicate de lithium Li_2SiO_3 dans la vitrocéramique Fotoceram®. Peu solubles, les sels d'argent se réduisent en Ag^0 dans le volume et l'interface sert à la cristallisation du Li_2SiO_3 [8].
- le fluor, qui permet la cristallisation de phase en contenant telles que l'apatite et le mica.
- les oxydes tels que TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 : ils peuvent précipiter sous forme ZrO_2 ou $ZrTiO_4$ et promouvoir la cristallisation des phases de type β -quartz [11, 53, 54]. Ils peuvent aussi initier des démixtions à l'issue desquelles précipite préférentiellement par exemple $ZrTiO_4$ [55]. Nous reviendrons en détails sur TiO_2 et ZrO_2 ci-après et sur P_2O_5 au paragraphe 1.4.3.

Les quantités d'agents ajoutées dépendent du système et sont généralement de l'ordre de 1 à 8% mol (molaire) pour les oxydes et pour les colloïdes métalliques les proportions sont plus faibles, inférieures à 1% mol.

Comme évoqué dans l'introduction, les agents de nucléation ont été longtemps utilisés de façon empirique et les mécanismes de cristallisation associés étaient mal compris. La croissance épitaxiale est évoquée pour la cristallisation secondaire (un exemple est présenté dans la suite en figure 1.33). Les règles d'épitaxie sont les suivantes : il faut qu'un des plans réticulaires du cristal désiré (ayant des petits indices de Miller) soit très similaire à celui de la phase nucléante et ce en terme d'arrangement cristallin et de distance inter-atomique. En d'autres termes, il

faut qu'un des plans réticulaires de la phase nucléante puisse correspondre à un plan du cristal souhaité. Expérimentalement, une différence de 8% est tolérée pour les vitrocéramiques [56].

Cependant cette croissance épitaxiale est difficilement observable expérimentalement dans les premiers stades, de plus qu'en est-il de la nucléation des agents nucléants eux-mêmes dans le matériau ?

Diverses études se sont penchées sur l'influence de ces agents sur la cristallisation de la matrice mais aussi sur l'environnement de l'agent dans le verre et l'évolution structurale de l'agent au cours des traitements thermiques avant qu'il induise toute cristallisation secondaire. Grâce aux progrès effectués ces dernières années dans les méthodes de caractérisation des verres à l'échelle atomique (microscopie électronique, absorption des rayons X...), leur rôle est mieux appréhendé.

Nous allons ici détailler les rôles de TiO_2 et ZrO_2 et leurs combinaisons dans quelques systèmes d'aluminosilicates :

TiO₂ : Duke et al. [57] ont étudié la cristallisation de la phase néphéline dans une composition comportant 7,4% en poids de TiO_2 dans le système NAS. Le mécanisme identifié est le suivant : une démixtion apparaît après les premiers traitements. La première phase identifiée est une phase carnégiéite ($\text{Na}_{2-y}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$) cristallisant dans les domaines vitreux riches en aluminium. Dans les seconds domaines riches en silice, de petites gouttes d'une phase titanate très peu cristallisée apparaît, puis la cristallisation d'une phase néphéline. Une étude récente par microscopie [58] dans le système LAS avec 5% mol de TiO_2 montre qu'avant l'apparition de pics de Bragg en diffraction des rayons X (DRX), une séparation de phases avec des gouttes enrichies en titane apparaît (voir figure 1.31). Ces gouttes s'enrichissent ensuite en Ti, Al et Zn et permettent la cristallisation de TiO_2 puis les phases de type β -quartz apparaissent.

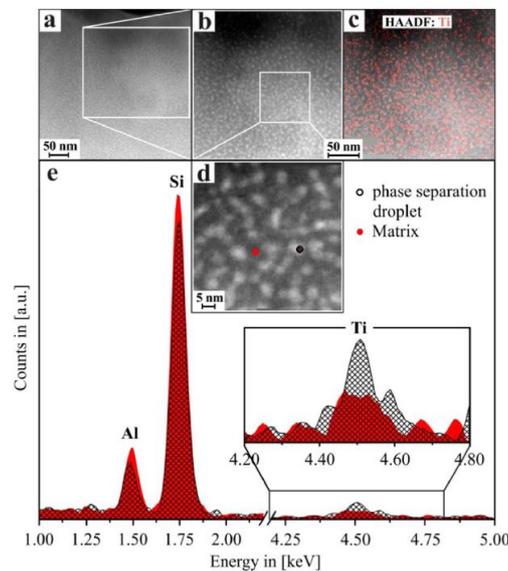


FIGURE 1.31 – Images STEM du verre LAS de l'étude de Kleebusch et al. [58] après traitement à 740°C pendant 15 min (il est à noter que l'échantillon est amorphe en diffraction des rayons X). Un contraste chimique est observé : une démixtion a lieu (a,b,d). La cartographie STEM-EDX (c) montre un enrichissement des gouttes en titane. En (e) les spectres EDX des régions gouttes (en gris) et matrice (en rouge) montrent également l'enrichissement en Ti des gouttes. Figure tirée de [58]

ZrO₂ : Dans les vitrocéramiques MAS ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), il a été montré par microscopie haute résolution que le ZrO_2 précipite en premier sous forme de zirconne tétragonale [59] puis cristallise ensuite la phase β -quartz grâce à la modification de la distribution chimique autour

des cristaux ZrO_2 [60]. Des phases spinelle ($MgAl_2O_4$) et indialite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) apparaissent pour de longs traitements thermiques lorsque Mg et Al sont expulsés de la solution solide β -quartz. Les paramètres de maille de la zirconite tétragonale ne diffèrent que de 5% de ceux du β -quartz. Cette zirconite pourrait donc servir de surface d'épitaxie pour cette dernière phase mais cela n'a pas été mis en évidence. Dargaud et al. [59] [12] ont montré par absorption des rayons X que la facilité de ZrO_2 à nucléer dans ces matrices s'explique par la présence de liaisons entre les polyèdres $Zr-O_x$ [59] et par la présence de zones enrichies en zirconium dans le verre parent [12]. En effet, bien qu'il n'y ait pas de démixtion visible à l'échelle macroscopique ou microscopique, une démixtion à l'échelle nanométrique est observée [13]. On voit donc que ces hétérogénéités jouent un rôle essentiel dans la nucléation.

Combinaison de TiO_2 et ZrO_2 : Les oxydes TiO_2 et ZrO_2 sont également ajoutés ensemble, où ils forment des cristaux de srilankite $ZrTiO_4$ pour faire cristalliser les phases β -quartz des systèmes LAS [23]. Les travaux de Höche et al. [53] [55] ont permis de mieux appréhender ce rôle combiné de TiO_2 et ZrO_2 . La figure 1.32 montre l'évolution de la microstructure du matériau au cours des traitements thermiques dans un verre contenant 2,11% mol de TiO_2 et 0,9% mol de ZrO_2 . Une démixtion a tout d'abord lieu, des nanocristaux de $ZrTiO_4$ cristallisent ensuite dans ces gouttes. Ces nanocristaux de $ZrTiO_4$ vont repousser l'aluminium à leur périphérie. Cette couche d'alumine bloque alors la croissance des cristaux de $ZrTiO_4$ et favorise l'apparition de cristaux de solution solide de β -quartz. Un mécanisme similaire a été mis en évidence récemment par Kleebusch et al. [54] pour le ZrO_2 seul dans les LAS.

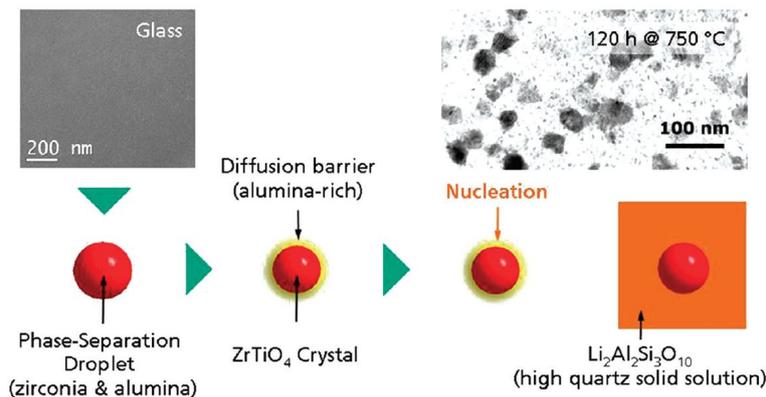


FIGURE 1.32 – Schéma représentant l'évolution de la microstructure du verre de l'étude [53] dans le système LAS qui montre le rôle combiné de TiO_2 et ZrO_2 . Figure tirée de [53]

Höche et al. suggèrent un processus de nucléation diffusive, car cette cristallisation apparaît grâce à la réduction du gradient de composition en périphérie des nanocristaux. Récemment, Kleebusch et al. [61] ont finalement mis en évidence la croissance épitaxiale des solutions solides de β -quartz sur les cristaux $Zr_{1-x}Ti_{1+x}O_4$ par microscopie (voir figure 1.33). Il est à noter que les cristaux d'aluminosilicates sont très sensibles au faisceau électronique, et s'amorphisent. Dans cette étude, les clichés de diffraction des cristaux de β -quartz ont été obtenus pour un temps très court d'exposition (<10 sec).

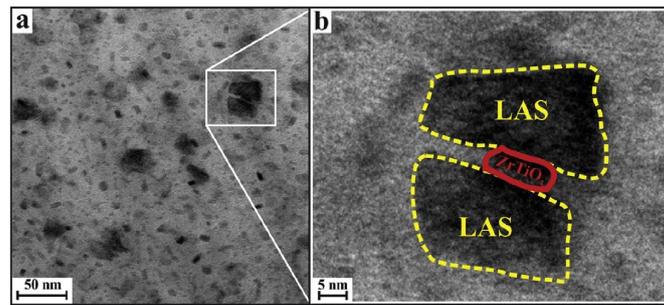


FIGURE 1.33 – Image MET du verre de l'étude de Kleebusch et al. [61] traité 24 heures à 740°C. Un cristal $Zr_{1-x}Ti_{1+x}O_4$ est compris entre deux cristaux d'aluminosilicates (LAS). Figure tirée de [61]

Ces études mettent en exergue les rôles complexes des agents nucléants dans les systèmes d'aluminosilicates.

1.4 P_2O_5 dans les liquides silicatés, verres et vitrocéramiques

L'oxyde P_2O_5 est un oxyde formateur de réseau au même titre que SiO_2 . Les verres de phosphates sont utilisés dans des applications diverses comme les verres de scellement pour leurs coefficients de dilation thermique élevés (de l'ordre de $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ [62], des matrices de confinement de déchets nucléaires pour leurs faibles températures de transition vitreuse généralement inférieures à 400 °C (278°C pour un verre d'aluminophosphate de potassium $50K_2O-2,5Al_2O_3-47,5P_2O_5$ [63]), comme biomatériaux pour le comblement osseux pour leur bio-activité [64] mais également comme optique de lasers de puissance pour leur bonnes propriétés thermo-optiques [65].

Le P_2O_5 est également présent naturellement en faibles quantités (de l'ordre du % massique) dans les magmas silicatés et a été étudié en géochimie, car la présence de ce dernier influence largement les propriétés physico-chimiques des magmas [66]. L'oxyde de phosphore a aussi été étudié pour son rôle d'agent nucléant dans des verres de disilicate de lithium pour des vitrocéramiques essentiellement utilisées dans la restauration dentaire [67–70].

Avant de discuter l'influence d'ajout de P_2O_5 dans les verres et liquides silicatés et aluminosilicatés, sur leurs propriétés et leurs structures, nous détaillons tout d'abord la structure et la nomenclature des entités phosphates.

1.4.1 Entités structurales

De structure électronique $(Ne)3s^23p^3$, le phosphore possède une charge formelle +5, et adopte une conformation tétraédrique résultant de l'hybridation sp^3 de ces orbitales. Le cinquième électron en orbitale 3d forme avec les électrons des orbitales 2p de l'oxygène des orbitales moléculaires liantes π [62]. Comme pour les tétraèdres $[SiO_4]$, les tétraèdres $[PO_4]$ peuvent être connectés via des liaisons avec des oxygènes pontants et il existe quatre types d'environnement local du phosphore [71] illustrés en figure 1.34. La terminologie Q^n (aussi dénotée P^n [25]) employée pour les silicates où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre est aussi applicable pour les phosphates, à la différence que la réticulation est limitée à des espèces Q^3 en raison de la présence de la double liaison.

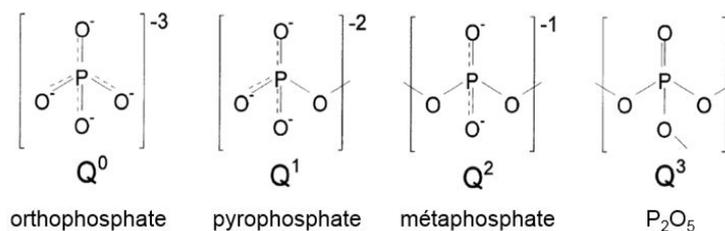


FIGURE 1.34 – Représentation et nomenclature des 4 configurations possibles du tétraèdre $[\text{PO}_4]$ d'après Brow [62]

L'étude des espèces Q^n est aisée par RMN du ^{31}P car les déplacements chimiques isotropes sont reliés directement à la densité d'électrons π autour du P [25, 72]. Une augmentation de la polymérisation des phosphates est caractérisée par un déplacement chimique plus négatif (voir figure 1.35). De plus, les largeurs des résonances du phosphore avec différentes polymérisations sont bien résolues et aisément attribuables [72]. Enfin, de par l'abondance naturelle de 100% du phosphore 31, la RMN s'avère une technique sensible pour étudier la spéciation du phosphore dans des matrices où il est en faible concentration.

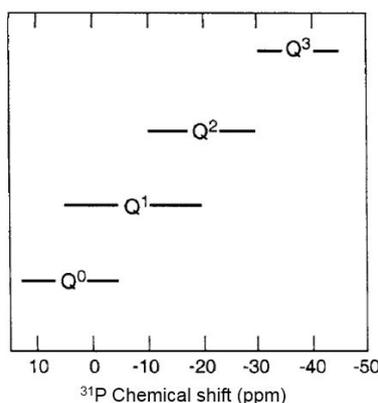


FIGURE 1.35 – Déplacements caractéristiques des espèces Q^n du phosphore où n représente le nombre d'oxygènes pontants d'après Mysen et Richet [66]

Pour de faibles taux de phosphore ($<8\%$ mol) dans des verres silicatés d'alcalins, ce qui nous intéresse dans cette thèse, le phosphore se trouve majoritairement dépolymérisé sous forme d'orthophosphate Q^0 (PO_4^{3-}) ou de pyrophosphate Q^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) [72, 73]. En effet, le cation P^{5+} possède une force de champ plus forte ($\frac{z}{r^2} = 44 \text{ \AA}^{-2}$) que le cation Si^{4+} ($\frac{z}{r^2} = 26 \text{ \AA}^{-2}$). Cela lui confère un pouvoir acide, accepteur d'anions O^{2-} en terme d'acidobasicité selon Duffy et Ingram [74], et résulte en une faible intégration des phosphates dans les verres silicatés ; ceux-ci s'entourent préférentiellement des cations modificateurs.

1.4.2 Ajout de phosphore dans les liquides et verres de silicates et d'aluminosilicates

P_2O_5 et viscosité

La solubilité du phosphore dans les liquides silicatés dépend de leurs compositions ; elle est plus faible lorsque le taux de silice augmente, une solution de P^{5+} dans des liquides silicatés riches en silice est en effet énergétiquement non favorable. La solubilité du phosphore augmente avec le taux d'aluminium dans des liquides aluminosilicatés peralumineux [66].

Le phosphore dissous dans les liquides aluminosilicatés modifie grandement les propriétés en particulier leur viscosité, et la variation dépend de la composition : Toplis et Dingwell [75] ont travaillé sur des compositions $xNa_2O-(1-x)Al_2O_3-2SiO_2$ avec différents taux de P_2O_5 (0 à 7% mol P_2O_5). Ils montrent que le ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Na_2O}$ joue un rôle central dans le contrôle de la viscosité du liquide (voir figure 1.36). En effet, pour des liquides peralcalins ($R=0,4$) la viscosité augmente avec le taux de P_2O_5 , pour des liquides meta-alumineux ($R=1$), la viscosité diminue avec le taux de phosphore. Pour des ratios intermédiaires ($R=0,8$), la viscosité augmente à faible taux ($\leq 2\%$ mol P_2O_5) puis diminue à plus fort taux (3 à 7% mol P_2O_5).

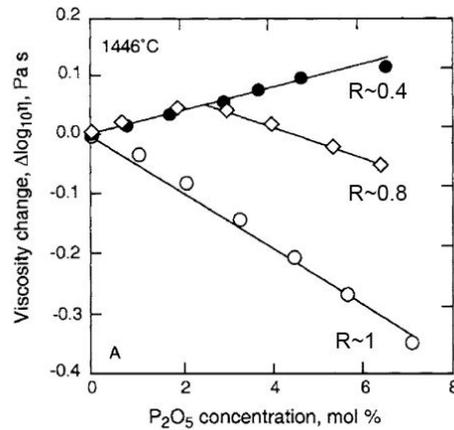


FIGURE 1.36 – Evolution de la viscosité à 1446 °C de liquides aluminosilicatés en fonction du taux de phosphore pour différents ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Na_2O}$. Figure adaptée de Mysen et Richet [66]

Pour expliquer ces différences de comportement en fonction de la composition, la structure des verres a été étudiée par Toplis et Schaller [76]. Ils mettent en évidence dans les verres par RMN MAS du ^{31}P la présence d'espèces dépolymérisées PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$ compensées par les ions Na^+ dans les compositions peralcalines ($R < 1$) comme évoqué précédemment. L'ajout de P_2O_5 provoque alors la polymérisation du réseau aluminosilicaté par captation des Na^+ du réseau et explique l'augmentation de la viscosité.

Ils mettent aussi en évidence la présence d'autres espèces phosphatées appelées complexes aluminophosphates POAl (voir figure 1.37) et le taux de ces dernières espèces augmente quand le ratio R augmente.

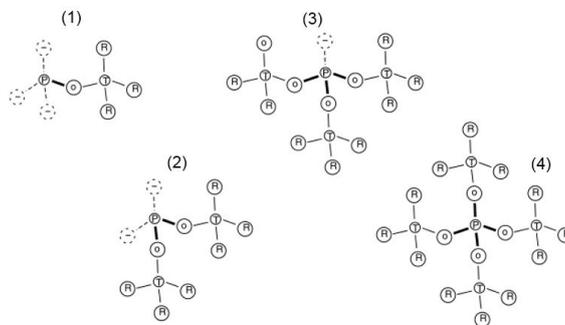


FIGURE 1.37 – Représentation schématique des complexes POAl avec $T=Al$, ligne épaisse : liaison P-O-Al, ligne pointillée : liaison avec un oxygène non-pontant, O en pointillé : oxygène non-pontant, R : réseau aluminosilicaté. Figure tirée de Mysen et Cody [77]

Les liaisons P-O-Al dans les verres sont en effet favorisées par les charges P^{5+} et Al^{3+} qui permettent la compensation locale de charge autour de l'oxygène pontant [72]. Par analogie avec les silicates, ces espèces peuvent s'écrire $Q^n(mAl)$. Dans leur étude, Toplis et Schaller notent leurs espèces $Na_2(NaAl)PO_4$ où une liaison POAl est formée, $Na(NaAl)_2PO_4$ pour 2 liaisons et $(NaAl)_3PO_4$ pour 3. (NaAl) représente une des quatre liaisons du tétraèdre $[AlO_4]^-$ dont la charge est compensée par le sodium ($0.25NaAl^{4+}$).

Pour les compositions méta-alumineuses ($R=1$), Mysen et al. [78] expliquaient la diminution de la viscosité par une diminution de la polymérisation du réseau du au fait que les Na^+ compensateurs deviendraient modificateurs (ils ne sont plus nécessaires pour la compensation de charge de l'aluminium à cause de la formation des complexes POAl avec 4 liaisons P-O-Al).

Pour des ratios R intermédiaires, les espèces $Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$ et majoritairement des complexes POAl avec une, deux ou 3 liaisons P-O-Al sont présents.

Les différentes espèces en présence expliqueraient les variations observées des viscosités des liquides. Ces études montrent la complexité du phosphore (spéciation, interactions) dans les compositions d'aluminosilicates en fonction de la composition. Dans ce manuscrit, nous utiliserons la notation $Q^n(mAl)$ pour décrire les espèces phosphatées dans nos verres d'aluminosilicates.

P_2O_5 et réseau aluminosilicaté

Nous avons vu précédemment que le phosphore s'insérait dans le réseau vitreux en formant des liaisons P-O-Al, mais qu'en est-il des liaisons avec le silicium ? Cody et al. [79] ont travaillé sur des compositions de verres riche en silice $Na_2O.9SiO_2$ avec 2% mol de P_2O_5 . Ils évoquent la présence de complexes POSi (T=Si sur la figure 1.37). En effet, une contribution à 9 ppm est observable entre les contributions à 14 ppm et 2 ppm respectivement attribuées à PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$ compensées entièrement par les Na^+ . Cette contribution a été attribuée à une espèce possédant une liaison POSi, cette espèce n'étant pas présente lorsque de l'alumine est ajoutée. De plus, par des calculs ab-initio, ce déplacement est confirmé bien qu'en fonction de la méthode de calcul utilisée (qui dépend des bords des clusters utilisés pour le calcul : H^- ou OH^- et si les Na mobiles sont pris en compte ou non) le déplacement de cette espèce varie de 0,1 à 14,7 ppm. Lorsque de l'alumine est ajouté de 2 à 8% mol, les contributions sont déplacées vers des déplacements négatifs (jusqu'à -37 ppm) et la modélisation théorique des bandes de rotations, bandes qui renseignent sur la symétrie des espèces, leur permet de distinguer les différentes espèces POT (T=Al,Si) présentes (figure 1.37). Sur les spectres de RMN MAS du ^{29}Si une contribution à -120 ppm est attribuée à la présence d'une liaison P-O-Si ; environ 8% mol de silice sont liés au phosphore.

La présence d'une liaison POSi a été mise en évidence dans un verre bio-actif de silicate de calcium ($46,1SiO_2-51,3CaO-2,6P_2O_5$ % mol) par Fayon et al. [80] par une technique RMN de corrélation $^{31}P-^{29}Si$ REDOR (*Rotational Echo Double Resonance*) couplée à la simulation numérique. L'expérience REDOR consiste en la mesure des constantes de couplage dipolaire entre atomes et donne une information sur la proximité spatiale de ces derniers. Ils observent une contribution à -4,9 ppm qui n'a pas pu être attribuée à une liaison P-O-P par technique de corrélation $^{31}P-^{31}P$. En REDOR, une valeur moyenne de distance interatomique P-Si de 3,0 Å est obtenue, typique d'une liaison P-O-Si.

P_2O_5 et cristallisation

De nombreuses études se sont penchées sur l'influence du P_2O_5 sur la cristallisation des liquides et verres silicatés. On peut citer une étude de Toplis et al. [81] qui a montré que la présence de phosphore dans un magma basaltique permettait la stabilisation de la cristallisation de la magnétite par stabilisation du Fe^{3+} par un complexe POFe.

Une étude récente de Thieme et al. [82] se penche sur l'influence du phosphore dans des verres du système BaO–SrO–ZnO–SiO₂ sur la cristallisation d'une phase Ba_{0,6}Sr_{0,4}Zn₂Si₂O₇. L'ajout de P₂O₅ permet la stabilisation du verre stœchiométrique 0,5BaO–0,5SrO–2ZnO–2SiO₂ ; il évite sa cristallisation à la coulée. Cependant, la cristallisation en volume de la phase Ba_{0,6}Sr_{0,4}Zn₂Si₂O₇ lors de traitements thermiques n'est pas obtenue et diverses phases en surface cristallisent. Le P₂O₅ ne joue donc pas un rôle d'agent nucléant dans ce système, comme c'est également le cas dans le système SiO₂–Al₂O₃–MgO–CaO–Na₂O de Morimoto et Kuriyama [83] où la cristallisation en volume n'est pas obtenue par ajout de P₂O₅. Le phosphore semble avoir un rôle de stabilisateur du verre de par son insertion dans le réseau vitreux.

A l'inverse, il a été montré que le P₂O₅ possède un rôle nucléant dans le cas du disilicate de lithium [8,49,84]. De nombreuses études se concentrent sur la cristallisation de ce système avec du P₂O₅ dans le cas de verres stœchiométriques ou non où une cristallisation en volume est obtenue. L'évolution de la microstructure et les propriétés mécaniques sont notamment étudiées [68–70, 85].

La prochaine partie sera dédiée à la bibliographie significative qui s'est concentrée sur les premiers stades de la cristallisation et l'étude du rôle de P₂O₅ dans la nucléation de la phase de disilicate de lithium.

1.4.3 P₂O₅ et nucléation dans le système Li₂O · 2 SiO₂

Premières études

Nous avons vu précédemment que dans les verres de disilicate de lithium (Li₂O · 2 SiO₂), aucune addition d'agent n'est nécessaire pour obtenir une nucléation en volume de la phase de disilicate de lithium (LS₂) [35].

Lors d'ajout de P₂O₅ (composition 65,7SiO₂–33,3Li₂O–1P₂O₅ % mol), il a été montré par James [86] que les vitesses de nucléation était 1000 fois plus importantes que dans une même composition sans P₂O₅. Le P₂O₅ semble donc influencer la nucléation. Ce verre avec P₂O₅ montrait une séparation amorphe-amorphe non observable dans le verre sans P₂O₅. Cependant, un verre de composition s'éloignant du dôme d'immiscibilité et contenant du P₂O₅ (de composition 62,9SiO₂–36Li₂O–1,1P₂O₅% mol) et présentant des vitesses de nucléation identiques ne montrait pas de séparation de phases. Il en conclut que l'effet de séparation de phases observable par microscopie n'est pas responsable de ces variations de vitesse de nucléation.

Au vu de ces résultats, il conclut que l'ajout de P₂O₅ ne permettrait pas d'abaisser la barrière cinétique ΔG_D , en favorisant une séparation de phases et donc une phase riche en lithium où le transport des briques élémentaires jusqu'au site de nucléation pour la formation du nucleus serait facilité [8] mais il suggère que l'ajout de P₂O₅ abaisserait la barrière thermodynamique ΔG^* . Deux possibilités sont alors envisagées pour le rôle du P₂O₅ : une diminution de l'énergie interfaciale (γ) entre le nucléus et la matrice vitreuse ou bien précipitation d'une phase phosphatée servant de sites pour une nucléation hétérogène.

Headley et Loehman [87] ont mis en évidence la deuxième possibilité par microscopie électronique, pour une composition 67,1SiO₂–23,7Li₂O–2,8Al₂O₃–2,8K₂O–2,8B₂O₃–1,0P₂O₅. Ils observent une croissance épitaxiale de LS₂ sur une phase cristallisée d'orthophosphate de lithium, Li₃PO₄ sur des vitrocéramiques spéciales de scellement après des traitements thermiques à 1000 °C afin de faire cristalliser préalablement le Li₃PO₄ (voir figure 1.38).

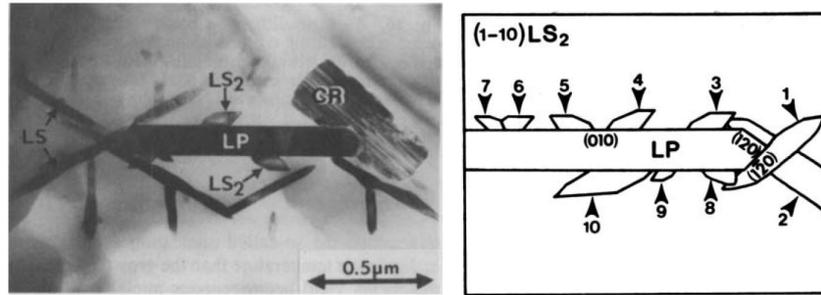


FIGURE 1.38 – Croissance épitaxiale de cristaux de disilicate de lithium (LS_2) sur un cristal d'orthophosphate de lithium Li_3PO_4 (LP) lors d'une rampe de chauffage après un traitement préalable à 1000°C , figure tirée de Headley and Loehman [87].

Pour des traitements thermiques classiques sur les verres, aucune évidence de la présence de Li_3PO_4 à plus basse température dans des compositions avec 1 et 2% mol de P_2O_5 et un ratio $\frac{\text{Si}_2\text{O}}{\text{Li}_2\text{O}}$ comparable aux compositions disilicate de lithium n'a été faite par Iqbal et al. [88] par DRX et microscopie électronique en transmission. Dans une composition à 5% mol de P_2O_5 , le verre est dévitrifié et la diffraction des rayons X révèlent la présence du Li_3PO_4 mais ces cristaux d'une faible taille ($<0.5\ \mu\text{m}$) n'ont pas pu être confirmés par microscopie à cause de l'instabilité de ceux-ci sous le faisceau électronique.

L'étude de Höland et al. [67] sur la cristallisation du disilicate de lithium dans un verre multi-composants ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) avec différents taux de phosphore réalisée par DSC, DRX haute température et par microscopie électronique à balayage haute résolution (HR-SEM) montre que le Li_3PO_4 n'est pas observable par diffraction avant 840°C alors que des phases de métasilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, LS) et de disilicate de lithium LS_2 sont détectables à 540°C .

L'HR-SEM permet d'obtenir des clichés à 560°C 2 heures et sans nécessité de dépôt métallique avec seulement une attaque HF : des cristaux de LS_2 agglomérés ainsi que des trous d'environ 100 nm de diamètre sont observés (voir figure 1.39).

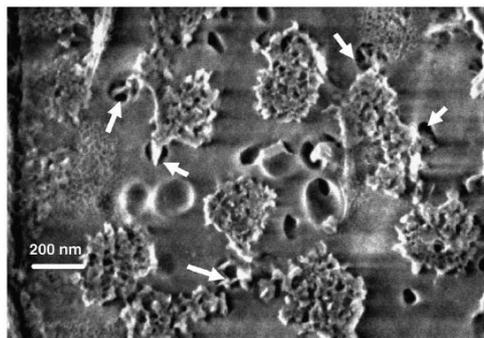


FIGURE 1.39 – Image HR-SEM d'une surface fracturée (attaque acide à l'HF 40% pendant 10 secondes) d'une vitrocéramique traitée à 560°C pendant 2 h. On observe des agglomérats de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en contact avec des trous attribués aux Li_3PO_4 et mis en évidence par les flèches (figure tirée de Höland et al. [67]).

Les auteurs attribuent ces derniers à des nano-phases de Li_3PO_4 ayant une structure désordonnée et donc un caractère d'amorphe en DRX. Ce Li_3PO_4 distribué de façon uniforme permettrait la nucléation du LS mais aussi du fait de sa proximité avec le LS_2 , la nucléation de ce dernier. Ils convergent vers l'hypothèse de la croissance épitaxiale de ces deux phases sur Li_3PO_4 comme Headley et Loehman [87].

Apport de la RMN

Les espèces phosphates étant majoritairement amorphes dans les premiers stades, la DRX ne permet d'observer le Li_3PO_4 que lors de traitement à haute température, et la fraction d'agent nucléant étant faible (généralement 1% mol), les phases phosphates cristallisées sont en trop petite quantité pour être détectées par DRX. Une autre technique de caractérisation, la RMN MAS, a été employée pour étudier le rôle du phosphore dans la nucléation de ces matériaux. Par RMN, Dupree et al. [73] montrent que dans les verres de disilicate de lithium contenant 1 à 5% mol de P_2O_5 , le phosphore se trouve uniquement sous forme isolée d'orthophosphate de lithium (résonance à 10 ppm), qui justifierait une cristallisation aisée du Li_3PO_4 lors des traitements thermiques. La résolution des spectres de RMN MAS du ^{31}P est cependant mauvaise et d'autres espèces peuvent être présentes comme des pyrophosphates comme le suggère l'étude de Holland et al. [89] sur des verres de disilicate de lithium $Li_2O \cdot 2SiO_2$ avec 1 à 5% mol de P_2O_5 . Les verres de l'étude de Holland et al. [89] ont été traités thermiquement et observés par RMN MAS du ^{31}P et du ^{29}Si et ils concluent que le Li_3PO_4 cristallisé n'est pas observé comme précurseur de la cristallisation du LS_2 . Aucune phase métastable silicatée cristallisée n'a pu être résolue sur le spectre de RMN MAS du ^{29}Si du verre traité par rapport à la composante vitreuse mais une largeur à mi-hauteur plus élevée suggère du désordre dans la première phase apparue, pouvant être due à une phase LS_2 métastable. De plus, la présence d'une séparation de phases basée sur le changement de déplacements chimiques des espèces Q^4 avec la température et des mesures de relaxation des spectres avec les délais entre les pulses est évoquée.

Ananthanarayanan et al. [90] confirment dans une étude combinée RMN MAS du ^{31}P et du ^{29}Si et DRX que le Li_3PO_4 cristallisé n'est pas précurseur du métasilicate de lithium, première phase qui apparaît après traitement dans une composition de verre de scellement $68,6SiO_2-20,4Li_2O-4,0Al_2O_3-3,0K_2O-2,6B_2O_3-0,5P_2O_5-0,9TiO_2$ (% mol). Ils observent sur les spectres de RMN MAS du ^{31}P (voir figure 1.40) la cristallisation progressive du Li_3PO_4 avec l'augmentation des températures de cristallisation (diminution de la largeur à mi-hauteur), ce qui semble indiquer que la phase phosphatée se développe en même temps que les phases silicatées.

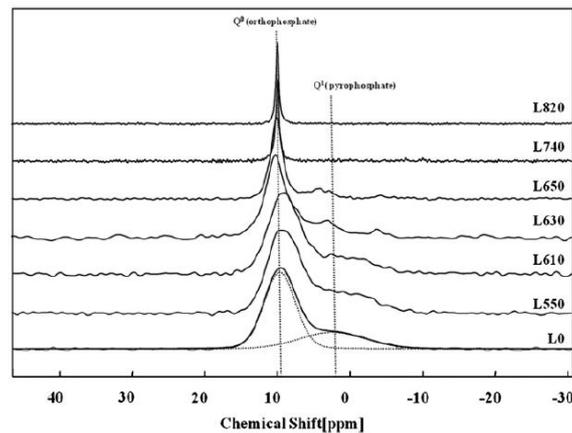


FIGURE 1.40 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre de composition $68,6SiO_2-20,4Li_2O-4,0Al_2O_3-3,0K_2O-2,6B_2O_3-0,5P_2O_5-0,9TiO_2$ (% mol) traité à différentes températures : 550°C 1 h, puis suivi d'un second traitement de 2 h à 610, 630, 650, 740 ou 820°C (figure tirée de Ananthanarayanan et al. [90]).

Les spectres de RMN MAS du ^{29}Si de l'étude de Ananthanarayanan et al. [90] montrent cependant un déplacement des espèces indiquant un réarrangement du réseau silicaté comme prélude de la cristallisation : la proportion d'espèces Q^4 avec un traitement à 550 °C augmente et les espèces Q^4 sont à des déplacements plus proches de celui du métasilicate (moins négatifs que dans le verre) ; en DRX aucun pic de Bragg n'est observé. Le changement de la polymérisation du

réseau est donc attribué à la formation d'inhomogénéités à l'échelle atomique : il s'agit de régions enrichies en alcalins par rapport au verre et donc moins polymérisées. La cristallisation apparaît plus facilement dans ces régions dépolymérisées et c'est pourquoi le LS cristallise en premier dans ces régions. La possibilité d'une séparation de phases non pas à l'échelle micrométrique observée par James qui serait observable en microscopie électronique à balayage mais plutôt d'hétérogénéités à l'échelle atomique est alors évoquée.

Pour Bischoff et al. [91], la nucléation de LS_2 dans un système non stœchiométrique $66,9SiO_2-28Li_2O-1,9Al_2O_3-1,9K_2O-1,3P_2O_5$ (% mol), composition utilisée en restauration dentaire, est déclenchée par un gradient de composition. Ils ont mené une étude RMN couplée à la DRX et basée sur l'étude des spectres de RMN MAS du ^{31}P et du ^{29}Si et une technique de corrélation REDOR $^{29}Si-^7Li$. Ils mettent en évidence une clusterisation des ions lithium dans le verre avant la cristallisation des phases silicatées (voir figure 1.41), ce qui confirme les conclusions de Ananthanarayanan et al. [90]. Le mécanisme proposé est le suivant : les espèces Q^3 verre donnent une première espèce LS et une espèce Q^4 à $650^\circ C$. A $850^\circ C$, le LS réagit avec Q^4 pour former du LS_2 .

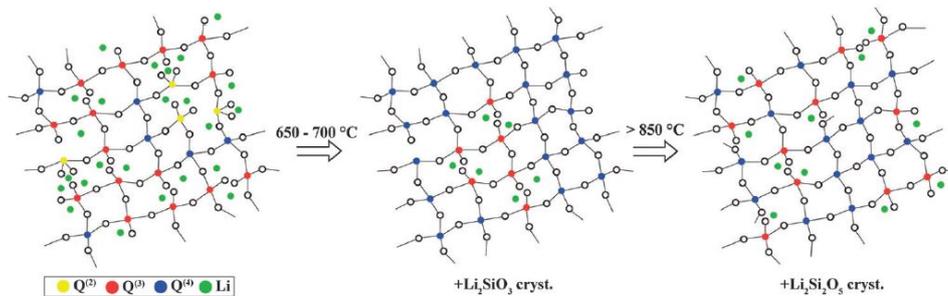


FIGURE 1.41 – Schéma illustrant les changements structuraux apparaissant dans un verre LS_2 lors des traitements à $650^\circ C$ puis à $850^\circ C$. Figure tirée de Bischoff et al. [91]).

Concernant le rôle du phosphore, la RMN du ^{31}P montre qu'une espèce Li_3PO_4 encore désordonnée apparaît en même temps que le LS puis lors de l'apparition du LS_2 , le Li_3PO_4 cristallisé apparaît. Ils concluent à une nucléation hétérogène à l'interface du phosphate de lithium amorphe et de la matrice vitreuse. Ce mécanisme constituerait la première hypothèse selon James [86], le phosphore favoriserait la nucléation par une diminution de l'énergie interfaciale.

Une étude récente de Huang et al. [92] sur un verre $63,27SiO_2-24,77Li_2O-2,48Al_2O_3-1,18K_2O-1,63P_2O_5-2,49MgO-0,9ZrO_2-2,47CaO-0,8Na_2O-0,1MnO$ (% mol) affine le mécanisme proposé par Bischoff et al. [91] en ajoutant dans les déconvolutions des spectres de RMN MAS du ^{29}Si la présence d'espèces Q^2 semi-cristallines à la même température que la formation du LS, espèce moins ordonnée, ainsi qu'une espèce Q_{cryst}^3 précurseur de la formation du LS_2 . Ils évoquent également le rôle du phosphore comme espèce désordonnée favorisant la nucléation des phases silicatées et proposent des simulations des spectres de RMN MAS du ^{31}P (voir figure 1.42). Ils évoquent une espèce dans le verre de départ dénotée M qui se distingue des espèces orthophosphate ou pyrophosphate entourés de lithium qu'ils attribuent à une espèce lié à du Mg^{2+} ou Al^{3+} . Cette spéculation provient de l'apparition d'une phase $MgAl_2Si_4O_{12}$ cristallisée observée en DRX à haute température.

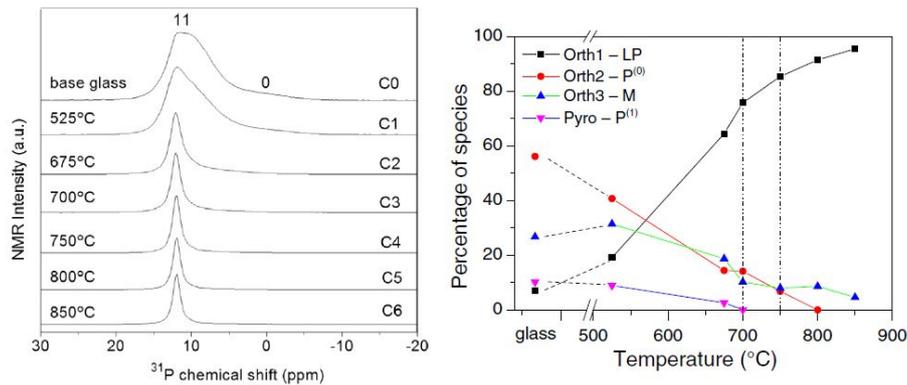


FIGURE 1.42 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P d'un verre $63,27\text{SiO}_2-24,77\text{Li}_2\text{O}-2,48\text{Al}_2\text{O}_3-1,18\text{K}_2\text{O}-1,63\text{P}_2\text{O}_5-2,49\text{MgO}-0,9\text{ZrO}_2-2,47\text{CaO}-0,80\text{Na}_2\text{O}-0,1\text{MnO}$ (% mol) traité à différentes températures (gauche) et évolution des espèces phosphatées en fonction de la température obtenues par déconvolution des spectres (droite). La cristallisation du Li_2SiO_3 apparaît en DRX à 525 °C (figure tirée de Huang et al. [92]).

Une étude de RMN de Ren et Eckert [93] utilise des corrélations $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ par l'espace avec la séquence DQ-DRENAR (*Double-Quantum, Dipolar Recoupling Effects Nuclear Alignment Reduction*), permettant de sonder les distances entre les phosphores. Elle a été effectuée sur la même composition et les échantillons traités thermiquement de l'étude de Bischoff et al. [91] évoquée précédemment. Elle montre que le P sous forme orthophosphate dans le verre se trouve dispersé. En effet, des valeurs faibles de constantes de couplage dipolaire sont observées, ce qui signifie des P non proches spatialement. Il n'y aurait donc pas de ségrégation des phosphores dans le verre de départ qui donnerait des hétérogénéités mais celles-ci pourraient apparaître avec la température. Avec les traitements thermiques, des valeurs plus élevées de constantes de couplage dipolaire sont obtenues, ce qui est caractéristique d'une cristallisation du Li_3PO_4 . Cependant, les valeurs de constantes de couplage dipolaire restent inférieures à la référence Li_3PO_4 cristallisée ; concordant avec un caractère nano-cristallin, c'est-à-dire un rapport surface/volume élevé de la phase ou bien à une présence importante de défauts dans la phase cristallisée [93].

Des clusters de phosphore dans un verre parent ont été mis en évidence dans l'étude sur le verre bio-actif $46,1\text{SiO}_2-51,3\text{CaO}-2,6\text{P}_2\text{O}_5$ de Fayon et al. [80] Ils mettent en évidence expérimentalement la présence de clusters de 5 à 6 unités PO_4^{3-} qui avait été démontrée précédemment seulement par dynamique moléculaire [94]. Pour ce faire, la technique RMN de spin-counting a été utilisée. Elle repose sur l'observation des cohérences multi-quanta caractéristiques d'un ensemble de spins corrélés et donc d'atomes de phosphore proches spatialement. Cette technique nécessite des temps de relaxation transversaux suffisamment longs pour manipuler les spins et n'est pas applicable à tous les systèmes.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1 Élaboration des verres parents et des vitrocéramiques

Les verres ont été élaborés, par la technique de fusion-trempe avec deux protocoles différents. Les petits volumes ont été élaborés à l'IMPMC et les gros volumes au CETC (Corning European Technology Center).

2.1.1 Élaboration des verres

Préparation de petits volumes

De 20 à 60 grammes de verre ont été élaborés pour des compositions LAS et NAS. Les matières premières utilisées sont les suivantes : SiO_2 (Alfa Aesar, 99,5%), Al_2O_3 (Merck, 99,9%), Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99%), Na_2CO_3 (Sigma Aldrich 99,9%) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, 98%). Les poudres précurseurs ont été séchées et placées en dessiccateur. Elles sont pesées suivant la composition voulue et mélangées avec de l'éthanol afin d'obtenir une pâte pour avoir un mélange homogène des précurseurs. L'éthanol est ensuite évaporé à l'étuve et le mélange est placé dans un creuset de platine dans un four électrique à 800°C pour permettre la décarbonatation pendant une nuit. La température est ensuite montée à 1550°C (1600°C pour les NAS) pour une durée de 2 heures (6 heures pour les NAS). La trempe est assurée en mettant le fond du creuset dans de l'eau pour les LAS et par refroidissement à l'air du creuset pour les NAS. Afin d'assurer une composition homogène, le verre est broyé avec de l'éthanol et une seconde fusion est effectuée. Les morceaux de verre obtenus à la suite des trempes sont suffisamment gros (quelques mm^3) pour être exploitables. Aucun traitement de recuit n'est effectué car il n'est pas nécessaire pour notre étude.

Préparation de gros volumes

La préparation de 1000 grammes de verre est effectuée pour certaines compositions NAS. Les matières premières utilisées sont les suivantes : SiO_2 (Glassil 10 Sifracco, 99,6%), Al_2O_3 (Pechiney, 99%), Na_2CO_3 (Solvay 99,9%) et $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (VWR Chemicals, 97,5%). Pour ce faire, les poudres sont pesées et mélangées dans un mélangeur durant une nuit. L'enfournement des matières premières en four électrique s'effectue à 1400°C dans un creuset en platine puis une montée en 5 heures à 1650°C a lieu et un palier à 1650°C pour une durée de 16 heures. Ces verres sont coulés sur une plaque préchauffée. Pour la coulée, la température est abaissée à 1600°C afin d'atteindre une bonne viscosité de coulée et les plaques sont étalées au rouleau pour avoir une épaisseur d'environ 4 mm (voir figure 2.1). Une recuisson est effectuée pour tous les verres afin de pouvoir usiner les échantillons pour les analyses et des petites plaques non recuites sont mises à l'écart.

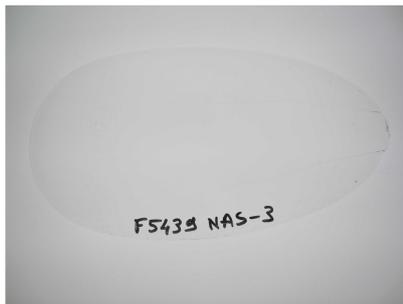


FIGURE 2.1 – Exemple de plaque de verre d'environ 4 mm d'épaisseur de cette étude.

2.1.2 Traitements thermiques

Pour les compositions élaborées à l'IMPMC, les traitements thermiques ont été effectués dans un four Thermolyne dont la calibration du thermocouple de mesure a été effectuée à l'aide d'un thermocouple additionnel. Les échantillons sont insérés dans le four puis stabilisés à une température de 300°C avant de débuter la rampe de traitement et le palier à la température souhaitée. Les trempes sont réalisées en sortant rapidement le creuset contenant les échantillons et en plongeant le fond du creuset dans l'eau. Les traitements sont effectués sur des fragments massifs (de quelques mm³) pour minimiser les effets de surface.

Pour les compositions élaborées au CETC, les traitements thermiques ont été effectués dans un four CMT où la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de mesure et de deux thermocouples de contrôle. Ceux-ci sont fixés à la plaque où sont posés les échantillons. Les rampes de montée en température sont effectuées à partir de la température ambiante jusqu'au palier à la température souhaitée. Pour la redescente en température, un palier de recuisson a été effectué afin que les échantillons n'explosent pas et puissent être usinés. Ainsi, après le palier à la température souhaitée, une descente rapide (40°C/min) à une température proche de T_g est effectuée puis un palier à cette température pendant 30 min suivi d'une descente à la température ambiante (1°C/min). Les traitements sont effectués sur des échantillons massifs (de quelques cm³).

2.1.3 Vérification des compositions

Les compositions ont été analysées quantitativement par microsonde électronique (EMPA) pour les oxydes SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ et Na₂O. L'équipement utilisé est un appareil CAMECA (SX-Five ou SX-100) du service Camparis (Sorbonne Université, Paris, France). Les échantillons à analyser sont placés en résine (PMMA) puis polis au micron (avec des disques abrasifs de SiC puis à l'aide de suspensions diamantées) et métallisés (carbone) pour éviter les effets de charges. Les standards utilisés pour la calibration sont : l'orthose (KAlSi₃O₈) pour Si et Al, l'albite (NaAlSi₃O₈) pour Na et l'apatite (Ca₅(PO₄)₃(OH,Cl,F)) pour P. Pour chaque échantillon, les valeurs pour chaque oxyde résultent de la moyenne d'une vingtaine de mesures réalisées. Le diamètre de sonde est de 5 µm pour les LAS et afin de bien pouvoir doser le sodium dans les NAS, un diamètre de sonde de 20 µm est utilisé (pour éviter la migration du sodium).

La teneur en oxyde Li₂O, ne pouvant pas être estimée par microsonde, est analysée par spectroscopie d'émission atomique de flamme (F-AES) à l'aide d'un équipement Agilent AA280FS au CETC.

La préparation des échantillons est la suivante :

- minéralisation à chaud en système ouvert du verre sous forme de poudre
- première évaporation à sec avec un mélange de 2 acides (HF/HClO₄)

- seconde évaporation à sec avec seulement HClO_4
- reprise du résidu en milieu HCl
- dilution du résidu pour analyse TDS (*Total Dissolved Solid*) à 100 mg/L
- détection optique par émission avec une calibration mono élémentaire Li

Pour les échantillons du système LAS, les taux de SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 présentés dans cette étude sont normalisés par rapport aux valeurs de Li_2O obtenues en F-AES. Par exemple, le % massique en SiO_2 est calculé comme suit :

$$\%m\text{SiO}_2 = \frac{\%m\text{SiO}_2_{\text{microsonde}} * (100 - \%m\text{Li}_2\text{O}_{\text{F-AES}})}{\%m\text{SiO}_2_{\text{microsonde}} + \%m\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{microsonde}} + \%m\text{P}_2\text{O}_5_{\text{microsonde}}}$$

2.2 Caractérisations des verres et vitrocéramiques

2.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage

Les mesures DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ont été effectuées au CETC avec un appareil 404C Pegasus de NETZCH. Toutes les mesures de cette étude sont faites sur des échantillons de verre massif dont la masse est d'environ 50 mg. Un creuset vide en platine est utilisé comme référence. Les analyses ont été réalisées sous air avec un cycle thermique composé d'une montée rapide à 300°C puis d'une rampe de 10°C par minute de 300°C jusqu'à la température de dissolution des cristaux.

Cette technique nous a permis de déterminer les températures caractéristiques des échantillons (voir figure 2.2) et de comparer les séquences de cristallisation des verres parents ;

- T_g : transition vitreuse pour la rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- T_x : température de début de cristallisation (aussi appelée onset de cristallisation)
- T_c : température au maximum du pic de cristallisation

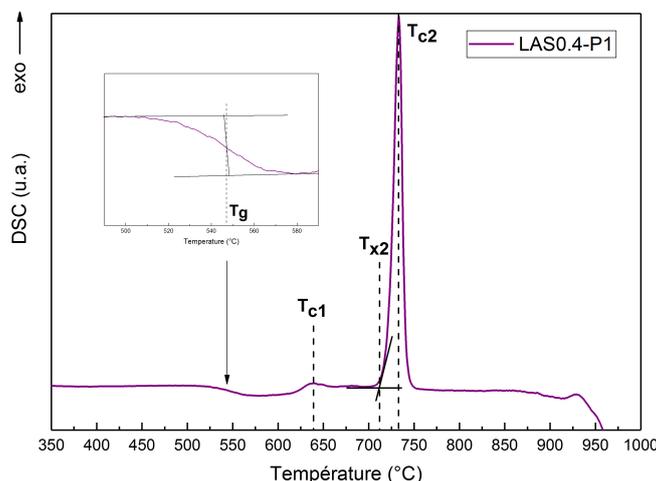


FIGURE 2.2 – Courbe DSC caractéristique d'un verre de la série LAS où sont représentées les températures de transition vitreuse T_g , les températures au maximum des pics de cristallisation T_{c1} et T_{c2} et température de début de cristallisation pour le deuxième pic T_{x2}

La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur ; c'est un phénomène exothermique. Dans cette étude, les courbes DSC seront orientées dans la convention où les phénomènes exothermiques comme la cristallisation sont orientés vers le haut tandis que les phénomènes endothermiques (transition vitreuse et dissolution) sont orientés vers le bas.

La température T_g est déterminée par la méthode des tangentes (voir figure 2.2). La température T_x est définie comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic de cristallisation. Ces températures sont déterminées à l'aide du logiciel NETZSCH Proteus[®].

2.2.2 Diffraction des Rayons X sur poudre

Le caractère amorphe des verres parents et l'apparition des phases cristallines sont étudiés par Diffraction des Rayons X (DRX) pour des échantillons traités ex-situ. Les mesures ont été effectuées à température ambiante pour une part à l'IMPMC avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ filtré par une fenêtre de nickel, en configuration Bragg-Brentano (θ - θ). Les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA sur une gamme de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de $0,016^\circ$ sur des échantillons en poudre.

D'autres mesures ont été effectuées au CETC, sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro avec un rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha_1$, en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ). Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 40 mA sur une gamme de $5^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ avec un pas de $0,018^\circ$ sur des échantillons en poudre ou massif.

L'identification des phases cristallines a été effectuée par comparaison avec les fiches des bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiches JCPDS, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Pour certains échantillons, des affinements de structure avec la méthode de Rietveld [95] ont été effectués à l'aide du programme FullProf Suite [96]. Il est possible de déterminer les %massique des phases en présence ainsi que la proportion de phase vitreuse. Pour ce faire, la phase amorphe est considérée comme une phase cristalline et est affinée comme les autres constituants.

2.2.3 Microscopie Électronique à Balayage

Des observations de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons ont été effectuées au CETC sur un SEM-FEG ZEISS LEO 1550 à une tension d'accélération de 5 kV. Cette technique nous a permis d'observer les microstructures des verres traités thermiquement et les éventuelles démixtions. Pour l'observation, des fragments de matériaux sont enrobés dans une résine époxy, les coupes transversales sont polies et attaquées avec de l'HF. Pour la métallisation, une couche d'iridium de 2 nm d'épaisseur est déposée. D'autres observations ont été effectuées sur un MEB Gemini SEM500 à une tension d'accélération de 5 kV au CETC.

2.2.4 Microscopie Électronique en Transmission

L'acquisition de clichés de Microscopie Électronique en Transmission (MET) a été faite à l'IMPMC avec un microscope Jeol 2100F. Ce microscope est doté d'un canon à électrons de type FEG (*Field Emission Gun*) à une tension d'accélération de 200 kV. Les images MET en champ clair sont réalisées à l'aide d'une caméra 4k UTC4000 (résolution 4096x4096 pixels). Les clichés de diffraction électronique sont obtenus avec la caméra 4k en plaçant un masque sur le faisceau transmis et en ajoutant un diaphragme de sélection d'aire. Les images STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field*) ainsi que les cartographies chimiques STEM-XEDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*) sont obtenues avec un détecteur annulaire Jeol situé au-dessus de l'écran fluorescent.

Pour la préparation des échantillons, les verres parents et les verres traités thermiquement sont broyés très finement dans de l'éthanol jusqu'à l'obtention de particules en suspension. Une goutte est alors prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une fine pellicule de

carbone. Après évaporation de l'éthanol, la grille chargée de fines particules du matériau est observée par MET.

2.2.5 Spectroscopie RAMAN

Les spectres RAMAN des verres parents et des verres traités thermiquement ont été obtenus au centre de recherche de Corning aux États-Unis à l'aide d'un spectromètre Horiba LabRAM HR Evolution avec un module ultra-basse fréquence équipé d'un laser ($\lambda=532$ nm) d'une puissance de 100 mW. L'objectif du microscope est de x10 dans cette étude. Le faisceau incident focalisé sur l'échantillon est ensuite filtré par le système confocal et analysé par le spectrographe composé d'un réseau holographique comportant 1800 traits/mm. Chaque échantillon est analysé avec un temps d'exposition de 30 secondes par bande spectrale avec 10 accumulations. Une gamme de 5 à 2000 cm^{-1} est couverte. Aucune correction en température ou normalisation n'ont été effectuées pour les spectres obtenus. Dans cette étude, les spectres acquis ont permis l'observation des signatures caractéristiques des phases cristallines.

2.3 Résonance Magnétique Nucléaire des solides

Ce travail de thèse s'étant beaucoup appuyé sur la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides, nous détaillons ses principes dans ce paragraphe.

La spectroscopie RMN a été utilisée dans cette étude pour caractériser la structure de nos verres et des verres traités thermiquement. Cette technique permet de sonder l'environnement local des atomes d'un échantillon grâce à l'existence d'interactions entre les moments magnétiques des noyaux et les champs magnétiques ressentis localement dans l'échantillon.

Dans cette étude, cette technique nous a permis de détecter localement les premiers changements structuraux lors de la nucléation, étant donné que les environnements ordonnés et désordonnés peuvent être observés simultanément.

2.3.1 Principe

Le phénomène de résonance repose sur l'existence, pour les noyaux de spin I non nuls, les seuls observables en RMN, d'un moment magnétique nucléaire μ :

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad (2.1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, propre à chaque noyau et h la constante de Planck.

Dans le tableau 2.1, sont présentées les caractéristiques des différents noyaux étudiés dans cette étude ainsi que la référence utilisée pour chacun d'eux.

Noyau	Spin I	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique ($10^7 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	Réceptivité molaire (relative à ^1H)	Référence
^7Li	3/2	92,41	10,397704	$2,94 \times 10^{-1}$	LiCl aqueux 1M
^{27}Al	5/2	100	6,9762780	$2,07 \times 10^{-1}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueux 1M
^{29}Si	1/2	4,685	-5,31903	$7,86 \times 10^{-3}$	$(\text{H}_3\text{C})_4\text{Si}$ (TMS)
^{31}P	1/2	100	10,8394	$6,65 \times 10^{-2}$	H_3PO_4 aqueux 85%

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des noyaux étudiés par RMN au cours de cette étude, réceptivité molaire (relative à ^1H) = $\frac{\gamma^3 I(I+1)}{(\gamma^3 I(I+1))_{^1\text{H}}}$, indicateur partiel de la faisabilité d'une expérience RMN pour un noyau. D'après les tables RMN Bruker.

En l'absence de champ magnétique externe, le moment magnétique du noyau ne s'oriente pas selon une direction privilégiée et tous ses niveaux d'énergie sont dits dégénérés.

Quand un échantillon est placé dans un champ magnétique B_0 , chaque noyau ayant un spin non nul est alors soumis à l'interaction Zeeman, résultant du couplage entre le champ B_0 et le moment magnétique nucléaire μ associé au spin I . L'interaction produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergies de spin en $(2I+1)$ niveaux, espacés par une fréquence de résonance dite fréquence de Larmor définie par :

$$\nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.2)$$

Quand les spins sont dans un champ magnétique, tous les états n'ont donc plus la même énergie, l'état de plus basse énergie possède un excès de population et crée une aimantation macroscopique M_0 alignée sur B_0 .

2.3.2 L'expérience RMN à une dimension

L'échantillon est placé dans le champ magnétique B_0 , champ externe orienté selon z . L'expérience consiste en l'observation des transitions entre les différents niveaux d'énergie du système de spins (pour un noyau $I=1/2$, l'approche quantique donne une transition entre les niveaux $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ qui est appelée transition 1 quantum (1Q)).

Pour ce faire, une excitation est produite par une onde électromagnétique radiofréquence (RF) sous forme d'une impulsion courte (pendant un temps τ de quelques μsec) qui va faire basculer l'aimantation M_0 d'un angle $\theta = \omega_{RF}\tau$ dit de nutation.

A la fin de cette impulsion, l'aimantation va évoluer librement : précesser à la fréquence de Larmor dans le plan xy ; le mouvement est amorti par la relaxation transversale (qui est caractérisée par un temps T_2 généralement de quelques ms) et retourner à l'équilibre suivant z (c'est la relaxation longitudinale). La précession donne le signal RMN : le signal est appelé signal de précession libre (*Free Induction Decay*, FID). C'est un signal sinusoïdal qui décroît exponentiellement. Un schéma de l'expérience de base de RMN est présenté en figure 2.3. Le signal est détecté dans le plan transverse xy par la bobine ayant servi à émettre le champ radiofréquence d'excitation. L'enregistrement n'est possible qu'après un délai instrumental (dit « temps mort », *dead time* noté DT sur la figure 2.3).

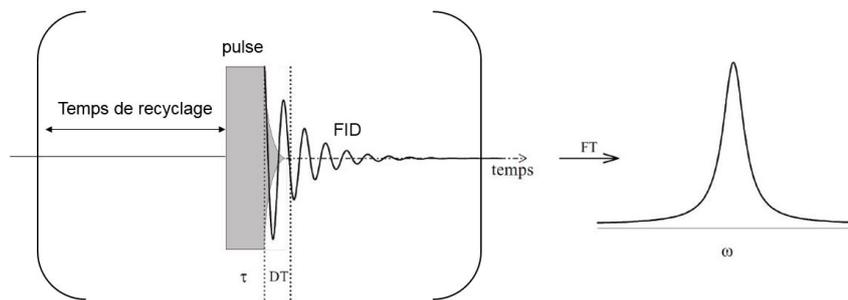


FIGURE 2.3 – Schéma d'une expérience RMN à une dimension d'après [26]

Afin d'accumuler du signal, l'expérience est généralement répétée. Un temps dit de recyclage entre chaque expérience permet à l'aimantation longitudinale (M_z) de retourner à l'équilibre ($M_z=M_0$). Le temps de relaxation longitudinale est caractérisé par un temps T_1 et le temps de recyclage est généralement pris comme 1 à $5 \times T_1$ (dans notre étude, quelques secondes à quelques centaines de secondes dépendant du noyau, du matériau et de son taux de cristallinité).

Le spectre est obtenu par transformée de Fourier (FT) de la réponse impulsionnelle. A chaque signal de précession libre correspond un pic dans le domaine fréquentiel. Le signal final est constitué d'une somme de signaux qui appartiennent aux différents spins de l'échantillon.

En plus de l'interaction Zeeman, il existe d'autres interactions qui sont observées en RMN qui sont des perturbations de l'interaction Zeeman (modification des fréquences de résonance) et qui nous renseignent sur l'environnement local des noyaux dans les échantillons étudiés.

2.3.3 Les différentes interactions

Interaction de déplacement chimique

La première interaction est l'interaction de déplacement chimique : elle renseigne sur l'environnement électronique et chimique d'un noyau, sur la coordinence et la nature des premiers voisins. Un champ local apparaît par la réponse du nuage électronique au champ magnétique B_0 qui fait écran au champ observé par les noyaux. Ce dernier devient : $B = B_0(1 - \sigma)$, avec σ constante d'écran.

Il en résulte qu'en fonction du cortège électronique entourant le noyau, l'écran vient modifier la fréquence de Larmor de celui-ci ($\nu = -\frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma)$) ; il y a autant de fréquences différentes que d'environnements différents.

Comme évoqué dans le tableau 2.1, les spectres sont présentés par rapport à une référence (de fréquence ν_{ref}). Pour s'affranchir de la dépendance en B_0 et pouvoir comparer les spectres, ils sont représentés en fonction de leurs déplacements chimiques (voir figure 2.4). Le déplacement chimique noté δ est un paramètre sans dimension exprimé en parties par million (ppm) qui est défini par :

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} \quad (2.3)$$

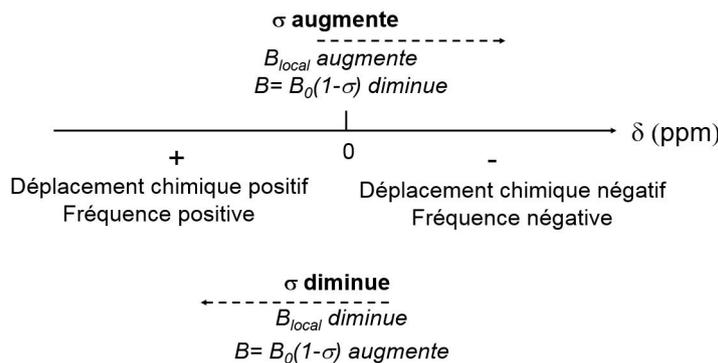


FIGURE 2.4 – Convention d'écriture des déplacements chimiques et effet de l'écrantage

Cette interaction est la somme d'un terme isotrope (donnant un déplacement caractéristique d'un environnement δ_{iso}) et d'un terme anisotrope ; ce dernier dépend de l'orientation du champ, on parle d'anisotropie de déplacement chimique (*Chemical Shift Anisotropy*, CSA). Pour la RMN du solide, les échantillons sont étudiés sous forme de poudre ; le spectre est fortement élargi car il correspond à la somme des contributions associées aux différentes orientations et donne une forme de raie caractéristique.

Interaction dipolaire

L'interaction dipolaire (ou de couplage direct) est liée à l'interaction magnétique entre spins nucléaires voisins et ce à travers l'espace. On parle de couplage homo-nucléaire lorsque les spins sont de même nature et de couplage hétéro-nucléaire lorsqu'ils sont de nature différente. L'interaction est caractérisée par la constante dipolaire D :

$$D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{h}{4\pi^2} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} \quad (2.4)$$

où μ_0 correspond à la perméabilité magnétique du vide ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$) et r à la distance internucléaire. Dans le cas homonucléaire $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$.

L'interaction dipolaire est d'autant plus forte que les valeurs des γ seront élevées et que les noyaux seront proches. On voit que la mesure du couplage dipolaire est un bon moyen d'évaluer les distances atomiques.

Cette interaction est la principale source d'élargissement des raies dans la matière condensée pour les noyaux de spin $1/2$.

Interaction scalaire

L'interaction scalaire (ou de couplage indirect) est une interaction qui fait intervenir un couplage entre spins voisins par l'intermédiaire des électrons de liaisons. Il s'agit donc d'une interaction à travers les liaisons contrairement au couplage dipolaire où celui-ci a lieu à travers l'espace et est caractéristique de l'existence d'une liaison chimique. Cette interaction est en général beaucoup plus faible que les autres interactions.

Interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire n'affecte que les noyaux possédant un spin $I > 1/2$. Ces noyaux possèdent un moment quadripolaire électrique Q (en raison d'une distribution de charges non sphérique à l'intérieur du noyau) qui interagit avec le gradient de champ électrique local (*Electric Field Gradient*, EFG). Le moment quadripolaire est une constante intrinsèque du noyau considéré ($Q = 146,7 \times 10^{-31} \text{ m}^2$ pour ^{27}Al ($I=5/2$) [97]).

Cette interaction donne des informations sur la géométrie du site dans lequel est situé le noyau observé et peut être caractérisée par les paramètres C_Q , la constante de couplage quadripolaire qui traduit l'élargissement du signal et η_Q , un paramètre d'asymétrie qui traduit la forme du signal.

Contrairement aux autres interactions citées ci-avant (écranage magnétique, dipolaire et scalaire), faibles par rapport à l'interaction Zeeman (voir tableau 2.2), qui peuvent être considérées comme des perturbations du premier ordre, la perturbation quadripolaire, qui est plus importante, nécessite d'être prise en compte au deuxième ordre. L'interaction quadripolaire va induire un déplacement des $(2I+1)$ niveaux d'énergie Zeeman, qui va donner lieu à plusieurs résonances de fréquences différentes du signal RMN : la transition dite centrale (*Central Transition*, CT), entre les niveaux d'énergie $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, et les transitions satellites (*Satellite Transitions*, ST). L'interaction quadripolaire au premier ordre affecte seulement les transitions satellites, la transition centrale n'est pas affectée ; cet effet est indépendant de B_0 . A l'inverse, une perturbation quadripolaire de second ordre affecte CT et ST et son effet diminue lorsque le champ externe B_0 augmente.

Les quatre interactions internes (concernant le noyau dans son environnement chimique au sein d'une structure donnée) citées s'ajoutent donc à l'interaction Zeeman lors d'une expérience RMN, le tableau 2.2 résume les ordres de grandeurs des interactions présentées.

Zeeman	Quadripolaire	Écrantage magnétique	Dipolaire	Scalaire
10^8	10^6	$10^3 - 10^4$	$10^3 - 10^4$	<100

TABLEAU 2.2 – Ordre de grandeur des interactions en RMN en Hz

2.3.4 RMN MAS

Principe

Une propriété intrinsèque des interactions citées précédemment est qu'elles sont anisotropes ; elles dépendent de l'orientation des spins avec le champ externe B_0 . En RMN du liquide, les interactions anisotropes sont moyennées par le mouvement Brownien. En RMN statique du solide, chaque cristallite possède une orientation différente vis-à-vis de B_0 qui provoque un élargissement du spectre (le spectre est la superposition de toutes les contributions). Le spectre final apparaît mal résolu et complexe pour être analysé directement (impossibilité pour chaque environnement d'engendrer une résonance différenciée).

La simplification des spectres permettant d'obtenir une raie fine pour un déplacement chimique isotrope caractéristique d'un environnement (δ_{iso}) comme en liquide, est permise par la technique de la rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS). Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un angle dit magique $\theta_M=54,74^\circ$ (défini par $3\cos^2(\theta_M)-1=0$) afin que la moyenne des contributions anisotropes du premier ordre s'annule sur une période de rotation de l'échantillon.

Expérimentalement, la poudre d'échantillon est placée dans un rotor en zircone lui-même placé dans un stator qui est orienté à l'angle magique. Le rotor va être mis en sustentation puis en rotation par des jets d'air comprimé. Aujourd'hui, des vitesses jusqu'à une centaine de kHz peuvent être atteintes.

En RMN MAS, l'étude d'un noyau possédant un spin $1/2$ dans un matériau cristallin (ordonné) donnera donc un spectre résolu sous réserve que la vitesse de rotation soit supérieure aux fréquences des interactions. Un spectre avec des raies fines est alors obtenu, raies caractérisées par un ou des déplacements isotropes bien définis (voir figure 2.5).

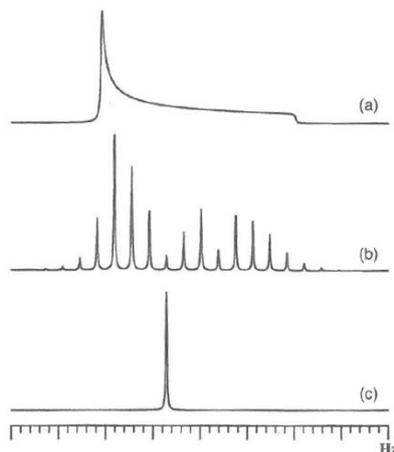


FIGURE 2.5 – Schéma de spectres de RMN de poudre d'un matériau cristallin pour un noyau $I=1/2$ (a) Spectre statique élargi par l'anisotropie de déplacement chimique (b) Spectre enregistré à l'angle magique avec une faible vitesse de rotation, qui ne permet pas de moyenner totalement l'anisotropie de déplacement chimique (la vitesse est plus faible que la largeur de la contribution statique) : apparition de bandes de rotations régulièrement espacées de la vitesse de rotation. (c) Spectre enregistré à l'angle magique avec une grande vitesse de rotation : une seule raie, la contribution isotrope, est apparente. Figure tirée de Kroeker [98]

Cependant, pour les noyaux quadripolaires, l'interaction quadripolaire au second ordre n'est que partiellement moyennée par la rotation à l'angle magique. Aux déplacements chimiques isotropes s'ajouteront, comme paramètres RMN pour caractériser les spectres, la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η_Q (voir figure 2.6a et 2.6b).

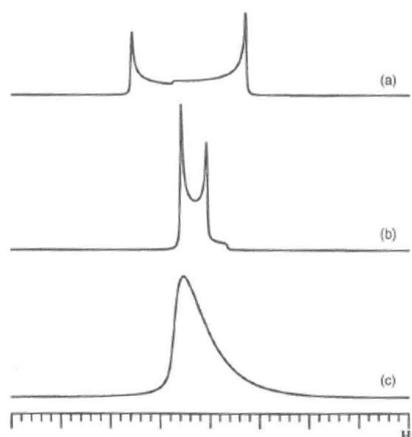


FIGURE 2.6 – Schéma de la transition centrale (CT) de spectres de poudre d'un matériau cristallin (a et b) et d'un verre (c) pour un noyau $I>1/2$: (a) Spectre statique élargi par l'interaction quadripolaire (b) Spectre enregistré à l'angle magique permettant de moyenner partiellement l'interaction quadripolaire (c) Spectre de RMN MAS de poudre d'un verre qui résulte d'une distribution de déplacements chimiques isotropes et de constantes de couplage C_Q donnant un signal large. Figure tirée de Kroeker [98]

Pour améliorer la résolution, il est possible de se placer à plus haut champ, l'interaction quadripolaire au second ordre étant inversement proportionnelle au champ B_0 . Cependant, les champs actuels, bien qu'importants, sont limités (23,5 Tesla). Pour supprimer l'interaction, une autre démarche consiste à utiliser des expériences de corrélation, comme le MQ-MAS (*Multiple*

Quantum MAS) [99]. Cette expérience consiste en la corrélation d'un spectre isotrope pour lequel l'élargissement quadripolaire a été supprimé avec un spectre classique MAS pour lequel l'interaction n'a pas été supprimée.

Lorsque les matériaux solides étudiés sont des verres, les spectres s'élargissent : le désordre autour de tous les noyaux sondés engendre une distribution des fréquences de résonance, reflet de la distribution des paramètres géométriques locaux (angles et longueurs de liaisons) (voir figure 2.6c).

Acquisition des spectres de RMN MAS

Toutes les analyses RMN de cette étude ont été effectuées à la plateforme RMN de l'Université de Lille. Les spectres de RMN MAS ont été acquis pour les noyaux ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al , ^7Li et la séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres MAS est en figure 2.3. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Pour les noyaux ^{31}P , ^{29}Si et ^7Li : les acquisitions ont été faites sur un spectromètre Bruker Avance I, avec un champ magnétique de 9,4 T. La fréquence de Larmor est de 161,92 MHz pour ^{31}P , de 79,20 MHz pour ^{29}Si et de 38,86 MHz pour ^7Li . Des rotors de 4 mm de diamètre sont utilisés pour les analyses ^{31}P et ^7Li et les spectres sont collectés à une fréquence de rotation de 12,5 kHz. Pour les analyses ^{29}Si , de par sa faible abondance naturelle, plus de matière est nécessaire pour avoir une sensibilité suffisante (c'est-à-dire un bon rapport signal/bruit) en un temps raisonnable : un rotor de 7 mm de diamètre a été utilisé et donc une fréquence de rotation moindre, de 5 kHz. Les temps de recyclage type vont de 120 à 180 secondes pour le ^{31}P pour être dans des conditions quantitatives après une impulsion à $\pi/2$ ou $\pi/4$, de 150 secondes ou 900 secondes pour le ^{29}Si après une impulsion à $\pi/5$ et de 5 à 40 secondes pour le ^7Li après une impulsion à $\pi/8$ (CT sélective).
- Pour le noyau ^{27}Al , les acquisitions ont été faites sur un spectromètre Bruker Avance III, avec un champ magnétique de 18,8 T. La fréquence de Larmor est de 208,50 MHz. Pour les analyses, un rotor de 3,2 mm de diamètre et des fréquences de rotation de 20 kHz sont utilisés. Les temps de recyclage type vont de 0,5 à 2 secondes pour être dans des conditions quantitatives après une impulsion à $\pi/10$ (impulsion dite CT sélective).

Les paramètres RMN des différentes contributions (δ_{iso} , largeurs à mi-hauteur et ratios gaussienne/lorentzienne) des spectres présentés dans cette étude ont été obtenus par simulation des spectres à l'aide du logiciel *Dmfit* [100]. Pour la présentation de série d'échantillons, les spectres sont normalisés par rapport à la résonance la plus intense.

2.3.5 Expériences HMQC

La RMN MAS nous renseigne sur l'environnement local des noyaux dans les verres parents et dans les verres traités thermiquement. Or, il apparait également important de se concentrer sur la façon dont les différentes entités s'arrangent notamment dans le réseau vitreux ; c'est-à-dire étudier la connectivité entre les différents éléments. Nous avons vu que certaines interactions observables en RMN mettaient en jeu des interactions inter-noyaux (dipolaires ou scalaires). Des expériences à deux dimensions peuvent être mises en place : le but de ces expériences est d'exploiter ces interactions en corrélant la précession d'une transition (d'un spin ou d'un ensemble de spins nucléaires couplés) à celle qui est observée. La technique MAS rend impossible la mesure des couplages car les interactions sont moyennées mais il est possible de les réintroduire par ces expériences à deux dimensions.

Les expériences D-HMQC (*Dipolar Hetero-nuclear Multiple-Quantum Coherences*) [101] et HMQC (*Hetero-nuclear Multiple-Quantum Coherences*) [102] ont été utilisées, où les corrélations

s'effectuent par la proximité spatiale (via l'interaction dipolaire, D-HMQC) ou par les liaisons chimiques (via les couplages scalaires, HMQC).

D-HMQC

L'expérience D-HMQC permet de réintroduire le couplage dipolaire qui avait été moyenné par la rotation à l'angle magique ; un transfert de cohérences d'un noyau vers un autre via le couplage dipolaire a lieu. Elle permet donc de sonder la proximité spatiale entre deux noyaux de l'échantillon. Une représentation schématique de la séquence impulsionnelle utilisée dans cette étude se trouve en figure 2.7, la séquence de recouplage utilisée est la séquence $SR4_1^2$ [103].

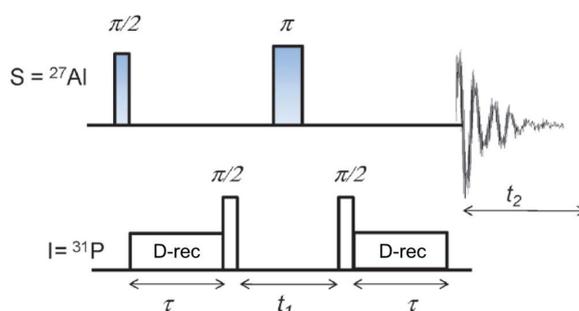


FIGURE 2.7 – Schéma de la séquence impulsionnelle utilisée pour l'expérience D-HMQC. S est le noyau observé, les impulsions sur ce noyau sont sélectives de la transition centrale (CT). D-rec correspond à la séquence de recouplage, $SR4_1^2$ dans notre cas, et τ est le temps de transfert de l'aimantation. Figure adaptée de Tricot et al. [101]

Cette séquence permet de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire entre un noyau de spin 1/2 (^{31}P dans cette étude) et un noyau quadripolaire (^{27}Al dans cette étude). L'acquisition du signal de l'aluminium se fait pendant le temps t_2 et le temps t_1 est incrémenté afin de balayer tous les environnements chimiques des atomes de phosphore présents dans l'échantillon. Cette technique n'est pas quantitative, en effet l'efficacité du transfert d'aimantation entre les deux noyaux dépend des couplages présents (l'efficacité est maximale pour une certaine gamme de couplages).

Les expériences D-HMQC $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ ont été réalisées après optimisation du temps de transfert d'aimantation τ . Plus le temps de transfert est long plus on acquiert de l'information à longue distance autour du noyau considéré (de l'ordre de plusieurs Å). Dans cette étude on a choisi $\tau=1,1$ ms, optimisé pour être suffisamment sélectif mais pour avoir également assez de signal (voir figure 2.8). Si le temps est trop court on n'a pas assez de signal, si il est pris trop longs on sonde trop loin pour être sélectifs des liaisons POAl. A cause notamment des faibles taux de phosphore présents dans nos échantillons, l'expérience est peu sensible. Une accumulation importante du signal pour chaque temps t_1 est requise et aboutit à des expériences de plus de 2 jours. On obtient des cartographies 2D qui corrént le signal du phosphore avec celui de l'aluminium.

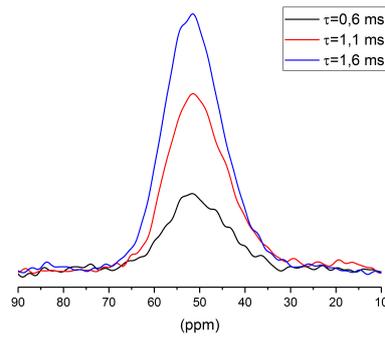


FIGURE 2.8 – Spectres $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC du verre LAS0.7-P1 de cette étude, avec différents temps de recouplage : 0,6 ms, 1,1 ms et 1,6 ms. $B_0=18,8\text{ T}$, $\nu_{rot}=20\text{ kHz}$, nombre d’accumulations : 13312

HMQC

Pour ces expériences, la séquence impulsionnelle est la même que pour les expériences D-HMQC à la différence près qu’il n’y a pas la séquence de recouplage dipolaire D-rec. Comme les expériences de D-HMQC, ces expériences ne sont pas quantitatives.

Les temps de recouplage ont été optimisés et pris égaux à $\tau=5\text{ ms}$. Du fait de la faible sensibilité de cette expérience (interaction scalaire beaucoup plus faible) et de la faible teneur en phosphore dans nos échantillons, seules les expériences 1D ont été enregistrées dans cette étude.

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III à un champ de 18,8 T. Une sonde triple résonance et un rotor d’un diamètre de 3,2 mm sont utilisés à une vitesse de 20 kHz.

2.3.6 Expériences DQ-DRENAR

Dans cette étude, nous avons également souhaité avoir des informations sur la proximité spatiale de noyaux de même nature (^{31}P ici, technique homo-nucléaire) et remonter aux constantes de couplage dipolaire. Pour ce faire, c’est la séquence DQ-DRENAR (*Double-Quantum, Dipolar Recoupling Effects Nuclear Alignment Reduction*) [104] qui a été utilisée. Le schéma de la séquence impulsionnelle est présentée en figure 2.9.

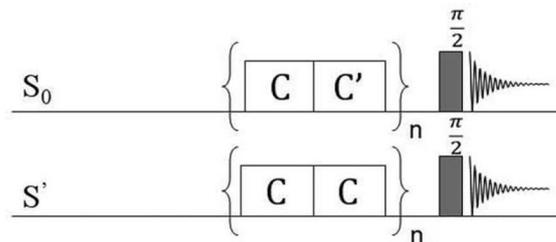


FIGURE 2.9 – Schéma de la séquence impulsionnelle utilisée pour l’expérience DQ-DRENAR. Figure tirée de Ren et al. [104]

L’expérience se fait en deux temps : une première acquisition d’un spectre où le couplage dipolaire homo-nucléaire est présent (S') grâce à l’introduction de deux blocs d’impulsions (C sur la figure pour séquence POST-C7 [105], un bloc est constitué de 7 impulsions), le signal est donc

atténué par l'interaction. Une seconde acquisition d'un spectre où le couplage dipolaire est absent (S_0) par la présence d'un bloc C et d'un bloc C'. Dans le bloc C', les impulsions sont déphasées de 90° par rapport aux impulsions du bloc C, ce qui permet d'annuler le recouplage dipolaire. Ces blocs sont incrémentés (n sur la figure 2.9) de façon à ce que le temps de réintroduction de l'interaction dipolaire soit de plus en plus long.

L'amplitude S_0-S' dépend de l'intensité de la constante de couplage entre les noyaux, ainsi que du temps pendant lequel le couplage est introduit. Ce temps est contrôlé pendant l'expérience par le terme $N.T_r$ où N correspond au nombre de cycles de rotation du rotor et T_r à la période de rotation. Il est alors possible de tracer $\frac{S_0-S'}{S_0}$ en fonction de $N.T_r$ pour avoir des informations sur la force du couplage dipolaire et de remonter aux constantes de couplage en modélisant la courbe pour $\frac{S_0-S'}{S_0} < 0,3$. En effet, pour $\frac{S_0-S'}{S_0} < 0,3$ on a [104] :

$$\frac{S_0 - S'}{S_0} = \frac{0,86\pi^2}{15} \left(\sqrt{\sum_k b_{jk}^2 N T_r} \right)^2 \quad (2.5)$$

avec b_{jk} constante de couplage entre les spins j et k et $b_{jk}^{ef} = \sqrt{\sum_k b_{jk}^2}$ constante de couplage effective.

Dans cette étude, les expériences DQ-DRENAR ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance I à un champ magnétique de 9,4 T avec un rotor 4 mm et une vitesse 12,5 kHz, une présaturation est ajoutée pour démarrer avec le même état. Un bloc d'impulsions (C ou C') dure deux périodes de rotor, la puissance du champ radiofréquence est optimisée de sorte à avoir une fréquence $\omega_{rf} = 7 * \omega_{rot}$.

2.4 Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

La Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) est une technique donnant des informations structurales depuis le nanomètre jusqu'à une centaine de nanomètres (elle permet de déterminer la taille des objets, leur forme, leur état de dispersion...). Le matériau est sondé à une échelle dite mésoscopique. Cette technique est complémentaire de l'étude plus locale effectuée par RMN et complémentaire de la microscopie. Dans notre étude, elle nous a permis de sonder les hétérogénéités présentes dans les verres LAS et aux premiers stades de la nucléation. Le principal intérêt de cette méthode comparée aux techniques employant les rayons X (diffraction des rayons X, diffusions des rayons X aux petites angles) est le contraste neutronique que l'on peut avoir : les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes et non avec les nuages électroniques comme c'est le cas des rayons X. L'amplitude de l'interaction nucléaire varie donc d'un élément à l'autre (et pour chaque élément, d'un isotope à l'autre) indépendamment du numéro atomique Z (or les numéros atomiques sont proches pour Al, P et Si) mais selon leurs longueurs de diffusion (voir tableau 2.3 ci-après). Elle permet donc dans cette étude discriminer les entités orthophosphates de lithium aux premiers stades de par la longueur de diffusion négative du Li et la valeur différente pour le P par rapport au Si et Al du réseau aluminosilicaté.

Le principe de la technique, les modèles analytiques qui ont été utilisés pour modéliser les courbes à l'aide du logiciel SasView ainsi que le dispositif expérimental et la mesure sont décrits ci-après.

2.4.1 Principe

La diffusion repose sur l'envoi d'un faisceau monochromatique de neutrons de longueur d'onde λ sur l'échantillon. L'intensité diffusée est mesurée en fonction de l'angle de diffusion,

angle entre la direction incidente et le plan perpendiculaire à cette direction (voir figure 2.11). On supposera la diffusion élastique. L'intensité est collectée dans une direction donnée en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (2.6)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé. La norme du vecteur de diffusion \vec{q} est définie par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (2.7)$$

avec 2θ angle de diffusion.

L'intensité diffusée $I(q)$ est reliée à la section efficace différentielle de diffusion $d\sigma/d\Omega$, qui correspond à la probabilité de diffusion par unité d'angle solide $\Omega = \frac{S}{D^2}$ avec S surface du détecteur et D distance entre atome diffusant et détecteur. Cette section dépend du vecteur de diffusion q , des amplitudes de diffusions atomiques (longueur de diffusion b_i qui correspond à l'amplitude de l'onde sphérique générée par l'interaction avec l'onde plane incidente) et des positions (r_i) des n atomes du système :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \sum_i^n \sum_j^n b_i b_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (2.8)$$

où i et j sont des atomes du système. Elle correspond à la probabilité de trouver un atome avec une longueur de diffusion b_i et un autre atome avec une longueur de diffusion b_j séparés par un vecteur $\vec{r}_i - \vec{r}_j$. Elle est homogène à une surface.

Expérimentalement, l'intensité mesurée est la section efficace de diffusion par unité de volume :

$$I(q)(cm^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (2.9)$$

avec V volume de l'échantillon

Il est possible de s'affranchir de la diffusion incohérente (fluctuations des longueurs de diffusion dues aux spins nucléaires) qui est indépendante du vecteur q . On se concentre dans la suite uniquement sur la section efficace différentielle de diffusion cohérente. En DNPA, étant donné les échelles sondées ($>5 \text{ \AA}$), les diffuseurs élémentaires ne sont plus les atomes mais les molécules (ou dans notre cas des zones de compositions différentes). La longueur de diffusion cohérente d'un diffuseur élémentaire est alors la somme des longueurs de diffusion de ses atomes constitutifs. Dans le cas des solides (cristaux ou amorphes) où il n'y a pas de densité de fluctuations dans le diffuseur élémentaire, le paramètre pertinent pour estimer la probabilité d'un élément de diffuser les neutrons devient la densité de longueur de diffusion cohérente par unité de volume ρ définit par :

$$\rho = \frac{\sum_i^n b_i}{\nu} \quad (2.10)$$

avec b_i longueurs de diffusion cohérente des atomes constitutifs du diffuseur élémentaire et ν volume du diffuseur élémentaire

En tableau 2.3 sont reportées les valeurs de longueurs de diffusion cohérente des éléments de notre étude.

élément	longueur de diffusion cohérente en fm
Li	-1,90
P	5,13
Si	4,1491
Al	3,449
O	5,803

TABLEAU 2.3 – Valeurs des longueurs de diffusion cohérente pour les neutrons à $q=0$, d'après [106]*Cas particulier*

Dans un système binaire de n objets rigides et centrosymétriques contenant chacun N diffuseurs élémentaires répartis dans un milieu homogène, la section différentielle de diffusion peut s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = nN^2(\rho_{obj} - \rho_{milieu})^2 \nu_{obj}^2 P(q)S(q) \quad (2.11)$$

avec ρ_{obj} et ρ_{milieu} respectivement les densités de longueur de diffusion cohérente des objets et du milieu, ν_{obj} volume d'un diffuseur élémentaire de l'objet. $P(q)$ est le facteur de forme de l'objet qui contient les informations sur les interférences entre les diffuseurs élémentaires de l'objet (corrélations intra-objet) et $S(q)$ le facteur de structure qui contient les informations sur les interférences entre les centres de gravité des objets (corrélations inter-objet).

Comme $\nu_{obj} \cdot N = V_{obj}$, et la fraction volumique en objets $\Phi_{obj} = n \cdot V_{obj} / V$, et $(\rho_{obj} - \rho_{milieu}) = \Delta\rho$ est le terme de contraste, l'intensité $I(q)$ s'écrit :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \Phi_{obj} V_{obj} P(q)S(q) \quad (2.12)$$

Le facteur de forme de l'objet existe sous différentes expressions selon l'objet considéré (sphère dure, sphère creuse...). Le facteur de structure $S(q)$ permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu où ils se trouvent. En régime dilué, c'est-à-dire un système sans interactions entre les objets, $S(q)$ est alors égal à 1. Cela permet de mesurer directement le facteur de forme. Lorsque q tend vers 0, $P(q)$ tend vers 1, l'intensité mesurée permet de remonter aux volumes des objets et donc à leur taille si la fraction volumique est connue.

Expression du facteur de forme

Pour un système isotrope et lorsque les objets sont libres de tourner autour de leur centre de masse, le facteur de forme est une moyenne de toutes les orientations possible du vecteur r et peut s'écrire :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (2.13)$$

Analyse indépendante d'un modèle : régime de Guinier

Le régime de Guinier se réfère aux faibles q , lorsque l'échelle sondée (i.e q^{-1}) est plus grande que la taille des objets. L'équation 2.13 est facilement développée [107] :

$$P_{Guinier}(q) = 1 - \frac{q^2}{3} R_g^2 \quad (2.14)$$

avec R_g rayon de giration de l'objet, défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i r_i^2 = \langle r_i^2 \rangle \quad (2.15)$$

avec $\sum_i \vec{r}_i = 0$

Le rayon de giration correspond au rayon de la sphère creuse qui aurait le même moment d'inertie que l'objet. Ce résultat est valide pour $qR_g < 1$. Si les objets sont sphériques, un rayon de sphère R peut être obtenu par la relation : $R_g = \frac{3}{5}R^2$

Analyse dépendante d'un modèle

Au régime de valeurs de q intermédiaires, la décroissance de l'intensité diffusée $I(q)$ en $\sim q^{-\alpha}$ renseigne sur la forme de l'objet. Pour des objets massifs, on a $\alpha=4$. Lorsque les objets sont des sphères dures de rayon R, le facteur de forme peut s'écrire :

$$P_{sphère}(q) = \left[\frac{3\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (2.16)$$

En figure 2.10 se trouve la représentation d'un facteur de forme typique de sphères dures avec une descente en q^{-4} et des oscillations caractéristiques (minima qui dépendent du rayon de la sphère). Lorsque plusieurs tailles de particules sont présentes, le facteur de forme est la moyenne sur les distributions de taille et cela provoque un amortissement des oscillations (voir figure 2.10).

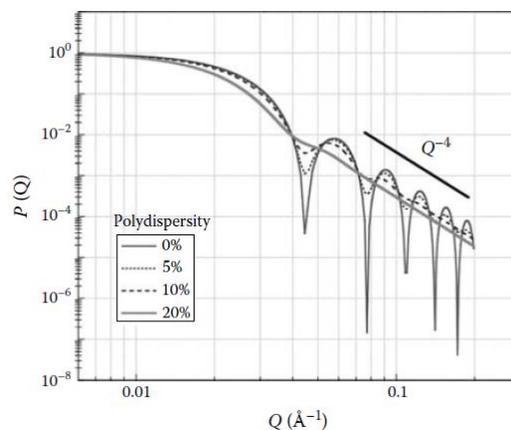


FIGURE 2.10 – Facteur de forme $P(q)$ de sphères dures de rayon $R=10$ nm et distribution de taille de rayon (polydispersité), figure tirée de [108]

L'ensemble du formalisme et de la technique DNPA sont présentés en détail dans différents ouvrages [107–109].

2.4.2 Dispositif expérimental et mesures

Les expériences ont été réalisées sur les spectromètres PACE et PAXY au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay. La figure 2.11 présente le dispositif expérimental.

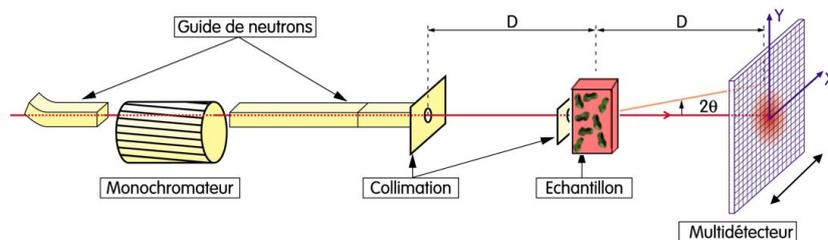


FIGURE 2.11 – Schéma du dispositif expérimental pour une mesure DNPA sur le spectromètre PAXY. Figure tirée de Cousin [109]

Le spectromètre est constitué d'un guide de neutrons qui achemine les neutrons jusqu'à l'instrument, d'un sélecteur mécanique qui fixe la longueur d'onde voulue par l'expérimentateur (monochromateur), d'un système de collimation et d'un détecteur. Les neutrons envoyés sont dits froids car ils sont produits par une source froide (leur vitesse est abaissée par interactions inélastiques dans un milieu thermalisé, leurs énergies sont alors de l'ordre de quelques meV [110]). Leurs longueurs d'onde sont comprises entre 3 \AA et 20 \AA .

Les détecteurs sont équipés soit d'un croisement de fils horizontaux et verticaux (c'est le cas du détecteur XY pour le spectromètre PAXY en figure 2.11) soit d'anneaux (détecteur centré dans le cas du spectromètre PACE). Ces détecteurs se trouvent dans une atmosphère de BF_3 ou de ^3He , gaz qui vont capter les neutrons et réémettre un rayonnement gamma. Ce rayonnement va créer une différence de potentiel entre les fils et être détecté.

Nous avons effectué les mesures de nos échantillons dans une gamme de q de : $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur PACE et PAXY.

Pour couvrir ces gammes de q , différentes configurations ont été utilisées, c'est-à-dire différents couples distance échantillon-détecteur(D)/longueur d'onde (λ). Pour les mesures sur les deux spectromètres, 4 configurations ont été utilisées (voir tableau 2.4).

	PACE	PAXY
TPQ (très petits q)	4,7 m/17 \AA	6,7 m/15 \AA
PQ (petits q)	3 m/13 \AA	5 m/8,5 \AA
MQ (moyen q)	3 m/4,5 \AA	3,5 m/5 \AA
GQ (grand q)	1 m/4,5 \AA	1 m/5 \AA

TABLEAU 2.4 – Configurations utilisées dans cette étude : couples (D/λ) pour les différentes gammes de q lors des mesures de DNPA pour les deux spectromètres

Pour les mesures, les échantillons ont été polis jusqu'au micron sur les deux faces et réduits à une épaisseur de 1 mm afin d'éviter les diffusions multiples. Les échantillons sont placés dans un porte échantillon entre deux fenêtres de verre de silice (voir figure 2.12).



FIGURE 2.12 – Échantillon étudié, placé dans un porte échantillon lors d'une expérience DNPA, entre deux fenêtres de verre de silice

Une fois la mesure effectuée, certaines contributions doivent être soustraites de l'intensité brute ($I_{éch}$) afin d'obtenir la mesure finale donnée par la formule 2.17 ci-après :

$$I(\text{cm}^{-1}) = \frac{[(I_{éch} - I_{bdf})/Tr_{éch}] - [(I_{CV} - I_{bdf})/Tr_{CV}] \frac{e_{H_2O}}{e_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}}{[(I_{H_2O} - I_{bdf})/Tr_{H_2O}] - [(I_{CV} - I_{bdf})/Tr_{CV}] \frac{e_{H_2O}}{e_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}} \quad (2.17)$$

- la contribution due au bruit de fond (I_{bdf}) grâce à une mesure sans l'échantillon mais avec un matériau absorbant les neutrons : le cadmium.
- la contribution de la diffusion de la cellule utilisée sans échantillon est également soustraite (ici fenêtres de verre de silice) : I_{CV} , CV pour cellule vide.
- les intensités brutes doivent être normalisées par les valeurs des transmissions Tr (Tr échantillon et Tr cellule vide afin de soustraire le même nombre de neutrons) qui correspondent à l'atténuation du faisceau direct passant dans l'échantillon ainsi que par la valeur de l'épaisseur de l'échantillon ($e_{éch}$).
- l'efficacité du détecteur doit ensuite être corrigée (afin de lisser les hétérogénéités du détecteur) en mesurant le spectre de diffusion d'un échantillon diffusant de manière incohérente (la diffusion cohérente donne un signal plat dans la gamme de q considérée). L'échantillon de référence est de l'eau d'1 mm d'épaisseur donnant le signal I_{H_2O} .
- la dernière étape est d'obtenir une intensité en cm^{-1} et non en « unité d'eau » étant donné que la mesure brute a été normalisée avec les valeurs obtenues pour l'eau. Pour ce faire, il faut multiplier l'ensemble par un facteur de normalisation, facteur qui est mesuré indépendamment et qui correspond à la section différentielle de diffusion de l' H_2O d'1 mm d'épaisseur $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}$. Il est égal à $1,16 \text{ cm}^{-1}$ à 5 \AA sur PAXY et égal à $1,01 \text{ cm}^{-1}$ sur PACE à 5 \AA .

Chapitre 3

Insertion du P_2O_5 dans les verres d'aluminosilicates de lithium

Approche structurale par RMN

3.1 Objectifs et choix des compositions

Dans le chapitre 1 (paragraphe 1.4.3), nous avons vu que le P_2O_5 joue un rôle important dans la cristallisation des phases métasilicate de lithium ($LiSi_2O_3$) et disilicate de lithium ($Li_2Si_2O_5$) dans des systèmes proches de la composition stœchiométrique $Li_2O \cdot 2SiO_2$.

Un brevet de Corning (WO2016/057748 [111]) a mis en évidence la possibilité d'obtenir un matériau transparent et de faire cristalliser en volume les phases disilicate de lithium et pétalite ($LiAlSi_4O_{10}$) et ce avec du P_2O_5 . Dans ces compositions, les taux de silice sont plus élevés que les compositions stœchiométriques évoquées précédemment.

Lorsqu'un fort taux d'alumine est ajouté, le P_2O_5 ne joue plus de rôle d'agent nucléant. L'étude d'Arvind et al. [112] montre en effet que dans leurs compositions LAS étudiées, à faible ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ une cristallisation en volume est obtenue alors qu'à R élevé, une cristallisation de surface est observée.

Avant d'étudier l'influence du P_2O_5 sur la cristallisation, l'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre l'influence d'ajout de P_2O_5 sur le réseau vitreux et quel est l'environnement local du phosphore en fonction de la composition.

Pour ce faire, les verres étudiés ont été choisis avec un taux de SiO_2 de 74% mol, un ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ variable, sans et avec ajout de P_2O_5 . 4 compositions se trouvent dans la zone peralcaline, une sur le joint de compensation (composition méta-alumineuse) et une dans la zone peralumineuse en restant dans la zone de vitrification. Les verres sont dénotés LASR-Pn avec R ratio nominal alumine sur Li_2O et n le pourcentage molaire nominal de P_2O_5 . Dans le diagramme ternaire en figure 3.1, les compositions reportées sont les compositions nominales des verres sans P_2O_5 (série LASR-P0). Pour les compositions LASR-P1, un ajout de 1 %mol de P_2O_5 est effectué. Un faible taux est ajouté car il est suffisant pour avoir un effet nucléant. Les compositions $R=0$ et $R=0,2$ se situent dans le domaine de stabilité de la tridymite. La composition à $R=0,2$ correspond à une composition comprise dans le brevet cité précédemment et permet la formation d'une vitrocéramique transparente contenant les phases disilicate de lithium et pétalite comme phases principales. Les compositions $R=0,4$; $0,7$; 1 et $1,3$ se situent dans la zone de stabilité du β -spodumène.

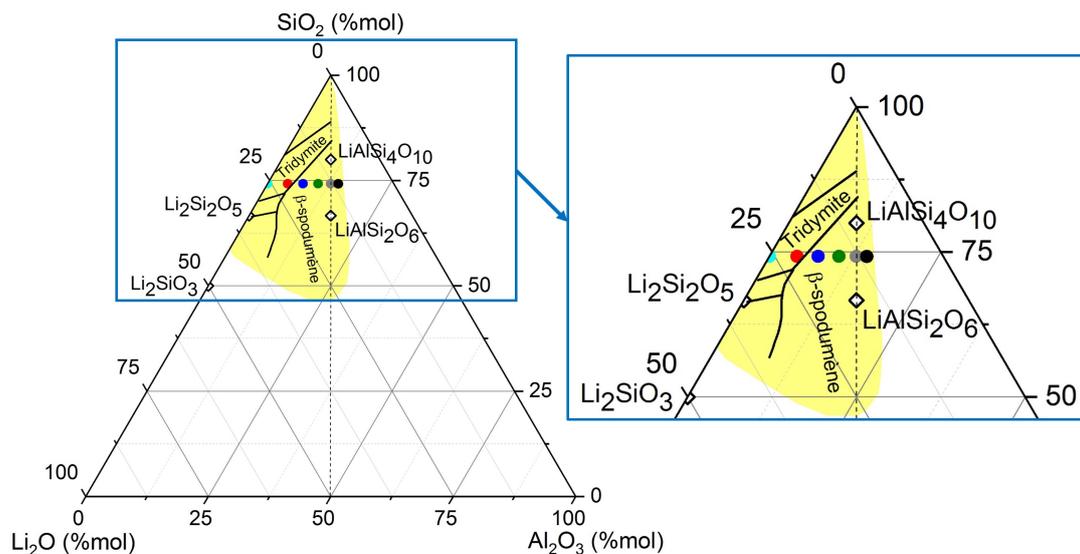


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase du système $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ en % mol avec les compositions nominales des verres étudiés LASR-P0. La zone en jaune représente le domaine de vitrification pour le système LAS selon Richet et al. [40]

3.2 Premières caractérisations des verres sans et avec P_2O_5

Pour cette série, des quantités de 20 grammes de verres de chaque composition ont été synthétisées. Les compositions analysées se trouvent en annexe A.1. Tous les verres sont transparents à l'exception du LAS0-P1 qui est bleuté opalescent (voir figure 3.2). Cet aspect bleuté est caractéristique de la présence de nano-domaines dans le verre, ce qui est confirmé par la suite par microscopie (figure 3.3b). Les faibles longueurs d'onde du spectre visible sont diffusées par ce matériau.

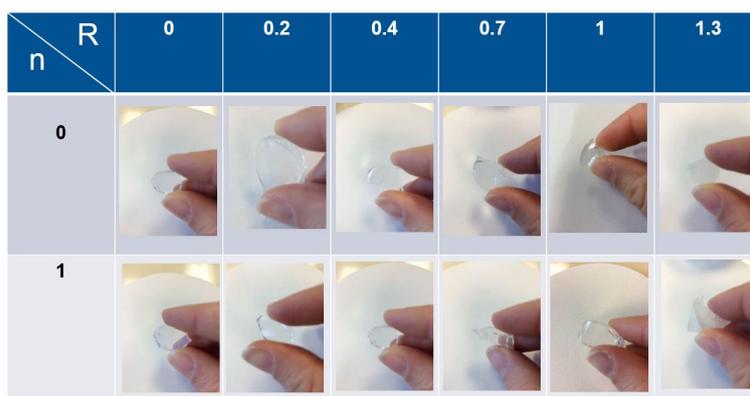


FIGURE 3.2 – Observation macroscopique des verres LASR-Pn, avec $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ et n pourcentage molaire de P_2O_5

Pour le verre LAS0-P0, d'après la composition et le domaine d'immiscibilité du binaire Li_2O-SiO_2 (chapitre 1, figure 1.14a) une démixtion de type nucléation-croissance est prévisible. Le verre est transparent mais une analyse en microscopie électronique à balayage met en évidence

une séparation de phases à l'échelle nanométrique avec la présence de nodules d'environ 30 nm de diamètre (voir figure 3.3a).

Pour le verre LAS0-P1 bleuté, l'ajout de P_2O_5 exacerbe la séparation de phases et des nodules de 40 nm de diamètre environ sont observés par microscopie (voir figure 3.3b), ce qui explique que la séparation est observable à l'œil nu.

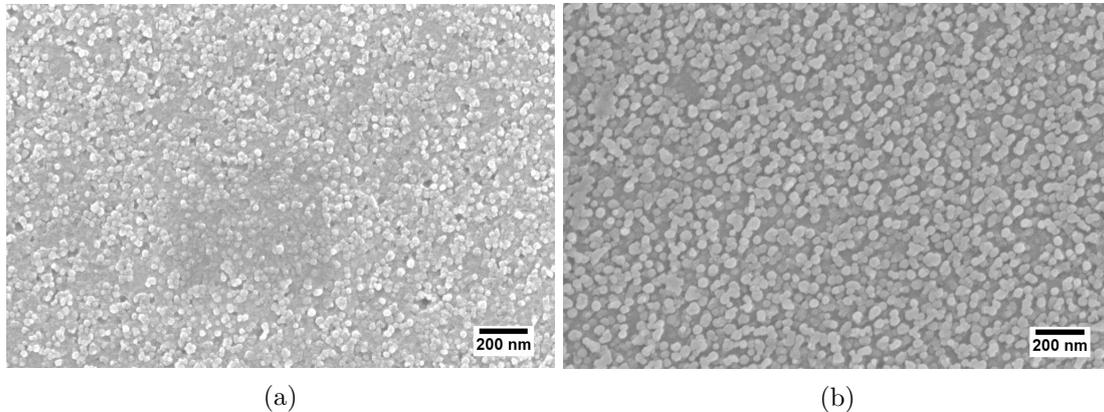


FIGURE 3.3 – Images MEB des verres démixés LAS0-P0 (a) et LAS0-P1 (b). Les verres ont subi une attaque HF pour révéler les nodules.

Comme on l'a vu précédemment dans le chapitre 1 (figure 1.14b), l'aluminium réduit le domaine d'immiscibilité à l'inverse du phosphore qui l'augmente. On peut donc s'attendre à ne plus avoir de séparation de phases observable par MEB dès que l'on ajoute suffisamment d' Al_2O_3 . Une autre composition qui est transparente mais qui pourrait être critique car comprenant un faible taux d'aluminium et du P_2O_5 est la composition LAS0.2-P1. La microscopie MEB ne montre pas de démixtion et nous verrons dans le chapitre 5 que la microscopie TEM n'en montre pas non plus.

Le caractère amorphe des verres est confirmé par diffraction des rayons X, les diffractogrammes sont présentés en figure 3.4. Aucun pic de Bragg n'est observé pour tous les verres de la série.

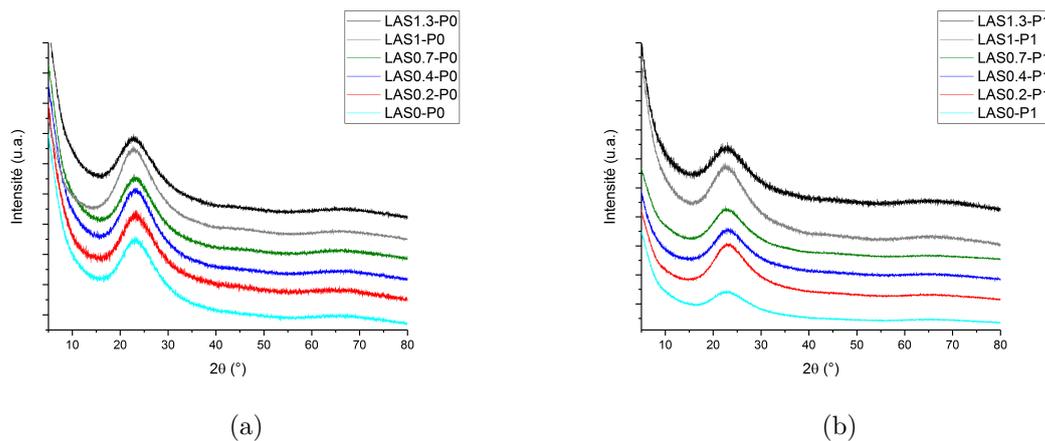


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes des rayons X des verres LASR-Pn, (a) $n=0$ et (b) $n=1$.

Les analyses thermiques DSC ont été effectuées sur les verres afin d'observer l'effet du P_2O_5 sur la cristallisation. Celles-ci seront présentées dans le chapitre 4, partie 4.1. Afin de ne pas être redondants, nous expliquons seulement ici que deux comportements à la cristallisation se sont dessinés pour $R < 0,7$ et $R \geq 0,7$ et qui ont motivé l'étude plus poussée de l'environnement du phosphore pour deux compositions $R=0,2$ et $R=0,7$ (au paragraphe 3.3.5).

3.3 Caractérisation structurale des verres par RMN

Afin de mieux comprendre le rôle du P_2O_5 dans la nucléation des verres d'aluminosilicates de lithium, nous avons cherché à comprendre comment le phosphore s'insère dans le réseau et quel est son influence sur ce réseau en fonction du ratio R. Pour ce faire, une étude RMN multi-noyaux (^{29}Si , ^{27}Al , 7Li et ^{31}P) a été effectuée.

3.3.1 Environnement local du silicium : étude par RMN MAS du ^{29}Si

Comme évoqué dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.1), le déplacement chimique du silicium est sensible au nombre d'atomes d'oxygène pontants et non-pontants présents dans la première sphère de coordination du silicium mais également aux seconds voisins du silicium. La présence d'oxygènes non-pontants provoque un décalage du signal vers les déplacements chimiques plus élevés (ils sont moins négatifs) et la présence d'entités AlO_4 (possédant une charge formelle -0,25 sur l'oxygène) va également provoquer un léger décalage du signal vers des déplacements moins négatifs.

Le signal RMN ^{29}Si résulte donc de la superposition des différentes unités $Q^n(mAl)$ et donnent des spectres non résolus, ce qui rend leur interprétation complexe. De plus, les temps de relaxation peuvent être élevés dans les silicates (ils ont typiquement des $T_1 > 30$ minutes sans ajout d'éléments paramagnétiques [113]). Le temps d'acquisition d'un spectre est long, ce qui limite le nombre de verres analysables et rend la quantification moins précise. Nous proposons seulement ici une description qualitative des spectres obtenus en suivant l'évolution avec R et n.

Évolution avec le ratio R

Les spectres de RMN MAS du ^{29}Si de la série LASR-P0 sont présentés en figure 3.5. Les gammes de déplacement chimiques sont caractéristiques d'un silicium en coordinence 4. Des différences certaines en fonction du ratio R sont observées.

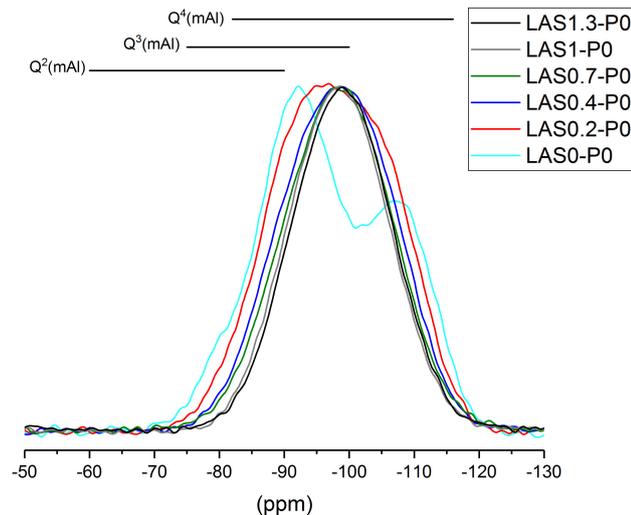


FIGURE 3.5 – Spectres de RMN MAS du ^{29}Si des verres LASR-P0 ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=5$ kHz, temps de recyclage $D1=150$ secondes). Les gammes de déplacements caractéristiques des espèces $Q^n(mAl)$ sont présentées au-dessus.

Pour le verre sans alumine LAS0-P0, si la distribution des espèces était binaire nous obten-

drions des pourcentages d'espèces $Q^3(0Al)$ de 69% et d'espèces $Q^4(0Al)$ égal à 31% (calculé à partir de la composition nominale $74,22SiO_2-25,78Li_2O$ avec $Q^4(0Al)/Q^3(0Al) = (1-3x)/2x$ pour une composition binaire $(1-x)SiO_2-xLi_2O$)¹.

Cependant, on voit que pour le spectre de ce verre LAS0-P0, qui est mieux résolu que les autres, 2 composantes se dégagent, attribuées aux espèces $Q^4(0Al)$ à $Q^3(0Al)$ mais aussi un épaulement attribué à une espèce $Q^2(0Al)$ (voir figure 3.6). La distribution n'est pas binaire, ce qui est observé par Maekawa et al. [27] et évoqué dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.1).

Une simulation du spectre a été effectuée et les paramètres des différentes contributions sont donnés en tableau 3.1.

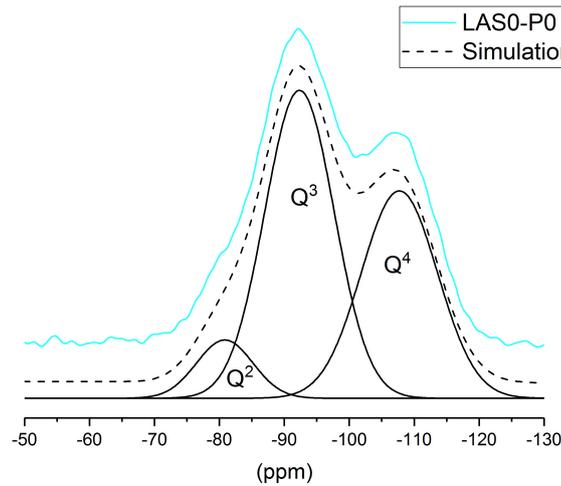


FIGURE 3.6 – Spectre de RMN MAS du ^{29}Si du verre LAS0-P0 et sa simulation en traits pointillés. Les paramètres pour les différentes contributions sont répertoriés dans le tableau 3.1.

Verre	$Q^2(0Al)$			$Q^3(0Al)$			$Q^4(0Al)$			$[NBO]/[Si]_{RMN}$
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
LAS0-P0	-80,5	10,2	9	-92,0	12,6	55	-107,3	13,8	36	0,73

TABLEAU 3.1 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces $Q^n(0Al)$ résultant de la simulation du spectre du verre LAS0-P0. Le paramètre FWHM (Full Width at Half Maximum) indique la largeur à mi-hauteur de la raie. Les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,3$ ppm et à $\pm 3\%$ sur les proportions des espèces. Les raies ont été simulées avec des gaussiennes. $[NBO]/[Si]_{RMN}$: nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) par tétraèdre de silice obtenu par RMN ($\% d'espèces Q^2(0Al)*2 + \% d'espèces Q^3(0Al)*1$)/100.

Les valeurs de largeurs à mi-hauteur sont prises égales à celles de la composition $75SiO_2-25Li_2O$ de Maekawa et al. [27], composition très proche de la notre. Les proportions des différentes espèces concordent dans la gamme d'erreur considérée, ils obtiennent par simulation des spectres 9% de $Q^2(0Al)$, 53% de $Q^3(0Al)$ et 38% de $Q^4(0Al)$. Pour le verre LAS0-P0 nous obtenons en effet 9% de $Q^2(0Al)$, 55% de $Q^3(0Al)$ et 36% de $Q^4(0Al)$. Les déplacements chimiques concordent également avec les leurs, ils obtiennent des déplacements chimiques isotropes

1. $Q^4(0Al)/Q^3(0Al) = (\text{nombre de tétraèdres } SiO_4 \text{ total} - \text{nombre de } Q^3)/\text{nombre de } Q^3$ soit $((1-x)-2x)/2x$

de -81,0, -92,3 et -107,1 respectivement pour les espèces $Q^2(0Al)$, $Q^3(0Al)$ et $Q^4(0Al)$. Pour le verre LAS0-P0, nous obtenons des déplacements chimiques isotropes de -80,5, -92,0 et -107,3 respectivement pour les espèces $Q^2(0Al)$, $Q^3(0Al)$ et $Q^4(0Al)$ (tableau 3.1). Les différences de déplacements chimiques peuvent s'expliquer par les différences de compositions (nous avons 0,3% mol d' Al_2O_3 dans notre verre).

La contribution $Q^2(0Al)$ indique la présence dans le verre de zones fortement dépolymérisées. Celles-ci sont en effet confirmées par microscopie où une séparation de phases dans ce verre est observée (figure 3.3a).

Dans ce verre nous obtenons un nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) par tétraèdre de silice $[NBO]/[Si]_{RMN}$ égal à 0,73 ($0,09*2 + 0,55*1$). La valeur théorique $[NBO]/[Si]_{compo}$ calculée à partir de la composition analysée du verre est égal à 0,67². Le ratio expérimental est plus élevé que celui attendu. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas optimisé les temps de recyclage pour être sûr d'être dans des conditions quantitatives, les espèces $Q^4(0Al)$ dans les zones fortement polymérisées relaxant plus lentement, le spectre n'est pas quantitatif.

Pour le verre LAS0.2-P0 (voir figure 3.5), l'ajout d'alumine donne un spectre beaucoup moins résolu et non symétrique avec une intensité maximale à -95,6 ppm. La faible résolution est due à l'apparition des espèces $Q^n(mAl)$ comme mentionné précédemment qui se chevauchent. Les espèces présentes seraient majoritairement $Q^3(mAl)$ et $Q^4(mAl)$. L'ajout d'alumine provoque en effet une polymérisation du réseau, qui comporte moins d'oxygènes non-pontants et donc moins d'espèces $Q^2(mAl)$.

Pour les verres $R > 0,2$, les spectres montrent une raie symétrique (voir figure 3.5). Les positions des centres de gravité (notées δ_{CG}) pour chaque échantillon peuvent être déterminées et sont présentées dans le tableau 3.2. Le centre de gravité représente la position moyenne des déplacements chimiques et permet de donner une tendance de l'évolution en fonction de la composition pour des spectres non résolus [26].

Verre	δ_{CG} (ppm)	FWHM (ppm)
LAS0.4-P0	-98,2	20,7
LAS0.7-P0	-98,3	19,6
LAS1-P0	-98,3	18,1
LAS1.3-P0	-98,9	17,8

TABLEAU 3.2 – Positions du barycentre et largeurs à mi-hauteur des raies de résonance du silicium pour les verres $R \geq 0,4$. Les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,3$ ppm.

La largeur à mi-hauteur diminue avec le ratio R, passant de 20,7 ppm pour $R=0,4$ à 17,8 ppm pour $R=1,3$. Cela s'explique par une distribution moins large des espèces $Q^n(mAl)$. Le centre de gravité se déplace également légèrement vers les déplacements plus négatifs pour le verre peralumineux ce qui s'explique par une plus grande proportion d'espèces $Q^4(mAl)$, ce qui est en accord avec une polymérisation du réseau due à l'alumine.

Évolution avec l'ajout de P_2O_5

Les spectres de RMN MAS du ^{29}Si de la série LASR-P1 sont présentés en figure 3.7. Pour cette série, la même évolution des environnements avec le ratio R est observé.

2. $[NBO]/[Si]_{compo} = 2 * ([Li_2O] - [Al_2O_3]) / [SiO_2]$

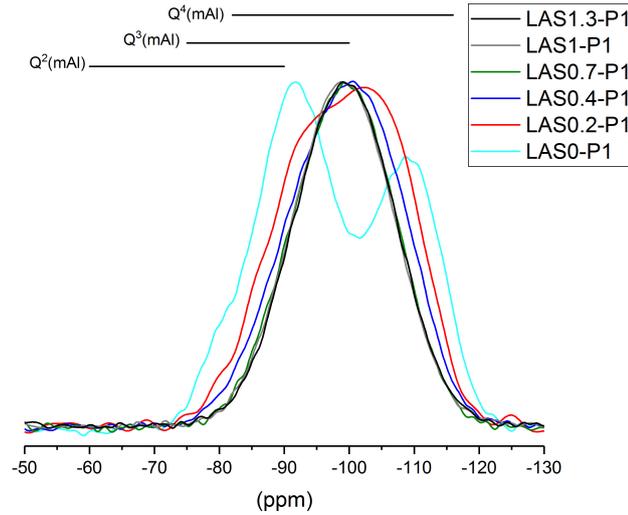


FIGURE 3.7 – Spectres de RMN MAS du ^{29}Si des verres LASR-P1 ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=150\text{ secondes}$). Les gammes de déplacements caractéristiques des espèces $Q^n(\text{mAl})$ sont présentées en haut.

Pour le verre LAS0-P1, une simulation du spectre a été effectuée. Les paramètres des différentes contributions après simulation du spectre sont donnés en tableau 3.3. Les valeurs des contributions présentées précédemment pour LAS0-P0 sont ajoutés dans le tableau 3.3 pour comparaison.

Verre	$Q^2(0\text{Al})$			$Q^3(0\text{Al})$			$Q^4(0\text{Al})$			$[\text{NBO}]/[\text{Si}]_{\text{RMN}}$
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
LAS0-P1	-80,5	10,0	9	-92,0	12,8	53	-108,9	13,2	38	0,71
<i>LAS0-P0</i>	<i>-80,5</i>	<i>10,2</i>	<i>9</i>	<i>-92,0</i>	<i>12,6</i>	<i>55</i>	<i>-107,3</i>	<i>13,8</i>	<i>36</i>	<i>0,73</i>

TABLEAU 3.3 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces $Q^n(\text{mAl})$ résultant de la simulation du spectre du verre LAS0-P1. Les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,3\text{ ppm}$ et à $\pm 3\%$ sur les proportions des espèces. Les raies ont été simulées avec des gaussiennes. Les valeurs présentées précédemment pour le verre LAS0-P0 sont reportées en italique pour comparaison. $[\text{NBO}]/[\text{Si}]_{\text{RMN}}$: nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) par tétraèdre de silice obtenu par RMN ($\% \text{ d'espèces } Q^2(0\text{Al}) * 2 + \% \text{ d'espèces } Q^3(0\text{Al}) * 1$)/100.

Nous retrouvons les 3 composantes présentes dans le verre sans P_2O_5 : $Q^2(0\text{Al})$, $Q^3(0\text{Al})$ et $Q^4(0\text{Al})$. La différence majeure entre les verres est le déplacement plus négatif de la contribution des espèces $Q^4(0\text{Al})$ pour LAS0-P1 comparé à LAS0-P0, passant de $-107,3\text{ ppm}$ à $-108,9\text{ ppm}$. Cela est en accord avec une séparation de phases plus importante observée en microscopie (figure 3.3b). Le déplacement chimique de ces espèces se rapproche de celui des espèces $Q^4(0\text{Al})$ d'un verre de SiO_2 pure (vers environ -110 ppm [114]). De plus, le rapport $[\text{NBO}]/[\text{Si}]_{\text{RMN}}=0,71$ est plus faible que pour le verre sans P_2O_5 ($0,73$), ce qui signifie qu'une polymérisation du réseau a lieu. Le champ électrostatique fort du P^{5+} ($\frac{z}{r^2}=44\text{ \AA}^{-2}$) lui confère un pouvoir acide accepteur d'anions O^{2-} [74]. Celui-ci va donc préférentiellement s'entourer d'ions lithium [73] [72] ce qui sera confirmé en RMN du ^{31}P (spectre présenté ci-après au paragraphe 3.3.4). Le lithium est moins disponible pour la formation de NBO dans le réseau silicaté, le réseau silicaté est alors

plus polymérisé (plus d'espèces $Q^4(0Al)$) [115].

Pour le verre LAS0.2-P1, on observe un décalage de l'intensité maximale vers les déplacements plus négatifs (-102,1 ppm contre -95,6 ppm pour le verre LAS0.2-P0) caractéristique de l'augmentation du taux d'espèces $Q^4(mAl)$ au profit des espèces $Q^3(mAl)$. Comme pour le verre sans alumine LAS0-P1, une polymérisation du réseau a lieu également dans ce verre lors de l'ajout de P_2O_5 . Même si nous verrons dans la suite que des liaisons P-O-Al existent, le P_2O_5 s'entoure préférentiellement d'ions lithium. Cela diminue la concentration effective de lithium dans la matrice silicatée, et abaisse par conséquent la quantité d'espèces $Q^3(mAl)$.

Pour les verres $R > 0,2$, les spectres donnent une raie symétrique, et les positions des centres de gravité (δ_{CG}) pour chaque échantillon sont présentées dans le tableau 3.4. Les valeurs déterminées précédemment pour les verres sans P_2O_5 sont ajoutées pour comparaison.

Verre	δ_{CG} (ppm)	FWHM (ppm)
LAS0.4-P1	-100,6	20,8
<i>LAS0.4-P0</i>	<i>-98,2</i>	<i>20,7</i>
LAS0.7-P1	-98,2	18,8
<i>LAS0.7-P0</i>	<i>-98,3</i>	<i>19,6</i>
LAS1-P1	-98,1	18,4
<i>LAS1-P0</i>	<i>-98,3</i>	<i>18,1</i>
LAS1.3-P1	-98,3	18,3
<i>LAS1.3-P0</i>	<i>-98,9</i>	<i>17,8</i>

TABLEAU 3.4 – Positions du barycentre et largeurs à mi-hauteur des raies de résonance du silicium pour les verres LASR-P1 avec $R \geq 0,4$. Les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,3$ ppm. Les valeurs présentées précédemment pour les verres LASR-P0 sont reportés en italique pour comparaison.

Pour le verre LAS0.4-P1, on voit que l'ajout de P_2O_5 entraîne également un déplacement du centre de gravité vers des déplacements chimiques plus négatifs, qui s'explique par l'influence du P_2O_5 sur la polymérisation du réseau. Pour les verres $R > 0,4$, l'ajout de P_2O_5 a un effet moindre sur l'environnement local du silicium, les déplacements chimiques sont proches ainsi que les largeurs à mi-hauteur pour les verres avec et sans P_2O_5 . Le silicium est déjà très entouré d'aluminium ($Q^4(4Al)$) et peu de NBO sont présents, l'ajout de P_2O_5 influe peu sur l'environnement ou du moins à cause de la faible résolution des spectres, nous observons peu de différence.

Nous avons vu par l'étude des spectres de RMN MAS du ^{29}Si que le silicium est en coordination 4 dans les verres et présente divers environnements $Q^n(mAl)$. Les spectres sont non résolus pour $R \geq 0,2$. L'ajout de P_2O_5 modifie de façon importante l'environnement du silicium pour les verres $R \leq 0,4$ en provoquant une polymérisation du réseau. Pour les verres avec des ratios $R > 0,4$ l'environnement du silicium est peu modifié par la présence de P_2O_5 .

3.3.2 Environnement local de l'aluminium : étude par RMN MAS de ^{27}Al

Les transitions centrales $\langle -1/2 ; +1/2 \rangle$ des spectres de RMN MAS du ^{27}Al des verres LASR-Pn sont présentées ci-après en figure 3.8 (série LASR-P0) et en figure 3.9 (série LASR-P1). Les spectres sont larges et asymétriques, ils sont caractéristiques de l'existence d'une distribution des déplacements chimiques isotropes et des constantes de couplage quadripolaire (les constantes de couplage quadripolaire C_Q sont de l'ordre de 5 à 10 MHz dans les verres d'aluminosilicates [116]). Dans cette partie, nous nous limitons à une comparaison de l'allure des spectres en fonction de R et de n.

Évolution avec le ratio R

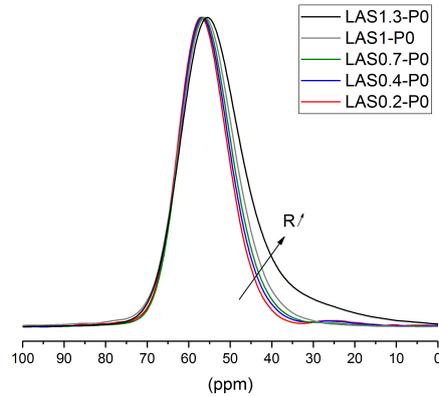


FIGURE 3.8 – Spectres de RMN MAS du ^{27}Al des verres LASR-P0 ($B_0=18,8\text{ T}$, $\nu_{rot}=20\text{ kHz}$, temps de recyclage D1=2 secondes).

Pour la série LASR-P0, les spectres sont présentés en figure 3.8. On voit que la transition centrale est constituée d'un massif principal centré sur 57 ppm environ, attribué à la présence d' AlO_4 dans le réseau [117]. Pour les verres peralcalins $R < 1$, l' Al^{3+} adopte en effet une coordination 4 grâce à l'excès de Li^+ assurant la compensation de charges des $^{[4]}\text{Al}$ [117]. On note toutefois la présence d'un faible signal vers 25 ppm pour les verres $R=0,2$ et $0,4$, qui peut être attribué à la présence d'une faible proportion d' $^{[5]}\text{Al}$ comme cela a été montré dans des verres peralcalino-terreux [29]. Il est à noter que cette faible résonance n'est pas visible pour le verre peralcalin LAS0.7-P0.

Lorsque le ratio R augmente pour le verre méta-alumineux LAS1-P0 et peralumineux LAS1.3-P0, les spectres s'élargissent et le massif se déplace vers les déplacements chimiques plus faibles, caractéristique de l'apparition progressive d' $^{[5]}\text{Al}$ voire d' $^{[6]}\text{Al}$ lorsque le joint de compensation est franchi. Au-delà du joint, le taux de Li^+ ne permet en effet pas de compenser la charge de l' AlO_4 .

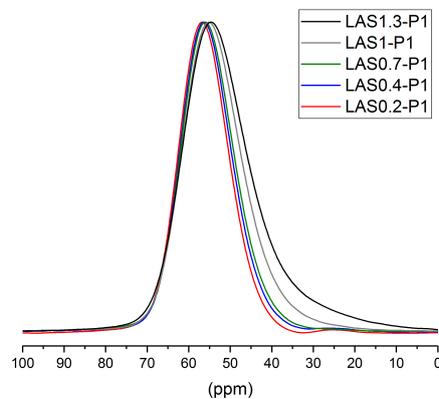
Évolution avec l'ajout de P_2O_5 

FIGURE 3.9 – Spectres de RMN MAS du ^{27}Al des verres LASR-P1 ($B_0=18,8\text{ T}$, $\nu_{rot}=20\text{ kHz}$, temps de recyclage D1=2 secondes).

Pour la série LASR-P1 en figure 3.9, l'évolution avec R est la même que pour la série sans P_2O_5 . Pour les verres peralcalins $R < 1$, le massif principal est également autour de 57 ppm avec pour $R=0,2$ et $0,4$ une faible contribution à 25 ppm. Les spectres s'élargissent aussi pour les ratios R croissants. On voit que l'environnement local de l'aluminium est peu affecté par l'ajout de P_2O_5 . A l'inverse, pour les verres $R \geq 1$, l'environnement local de l'aluminium est modifié par la présence du P_2O_5 . On observe un élargissement plus important du signal comparé au verre sans P_2O_5 . Cet élargissement est caractéristique d'une distorsion plus importante du gradient de champ électrique autour des noyaux aluminium en présence du P_2O_5 . Cet élargissement en présence de P_2O_5 a également été observé par Cody et al. [79] dans des verres $Na_2O.9SiO_2$ avec 2% mol de P_2O_5 et des ajouts d' Al_2O_3 . Il s'explique par la présence de complexes POAl [66] [79], qui seront confirmés par RMN du ^{31}P dans la suite. La seconde sphère de coordination de l'aluminium comprend alors du silicium mais également du phosphore.

Nous avons vu par l'étude des spectres de RMN MAS du ^{27}Al que l'aluminium dans les verres est majoritairement en coordinence 4 pour les verres peralcalins ($R < 1$). Dans ces verres peralcalins, l'ajout de P_2O_5 ne modifie pas l'environnement de l'aluminium. Pour $R > 1$, de l'aluminium en coordinence 5 et 6 est semble présent (spectres décalés vers les déplacements chimiques négatifs) et l'environnement de l'aluminium est modifié avec l'ajout de P_2O_5 .

3.3.3 Environnement local du lithium : étude par RMN MAS du 7Li

L'étude du noyau lithium est limité par la faible gamme de déplacements chimiques des différents environnements du lithium dans les verres et les cristaux [118] qui ne permettent pas de distinguer les différents sites du lithium et sa coordinence contrairement à l' ^{27}Al .

Les deux isotopes du lithium sont des noyaux quadripolaires (pour 7Li $I=3/2$ et pour 6Li $I=1$) mais possèdent de plus faibles moments quadripolaires que celui de l' ^{27}Al : $Q = -40,1 \times 10^{-31} m^2$ et $Q = 0,808 \times 10^{-31} m^2$ respectivement pour 7Li et 6Li (^{27}Al : $Q = 146,7 \times 10^{-31} m^2$) d'après [97].

L'élargissement quadripolaire est plus faible dans le cas du 6Li et les centres de gravité des spectres MAS sont alors proches des déplacements chimiques isotropes. De plus, l'interaction dipolaire homonucléaire est plus faible pour 6Li que pour 7Li et conduit à une meilleure résolution. Cependant, de par l'abondance naturelle plus élevée du 7Li (92,58%) et des temps de relaxation plus faibles, nous avons privilégié la RMN MAS du 7Li .

Les transitions centrales ($<-1/2;1/2>$) des spectres de RMN MAS du 7Li des séries LASR-P0 et LASR-P1 sont présentées en figure 3.10.

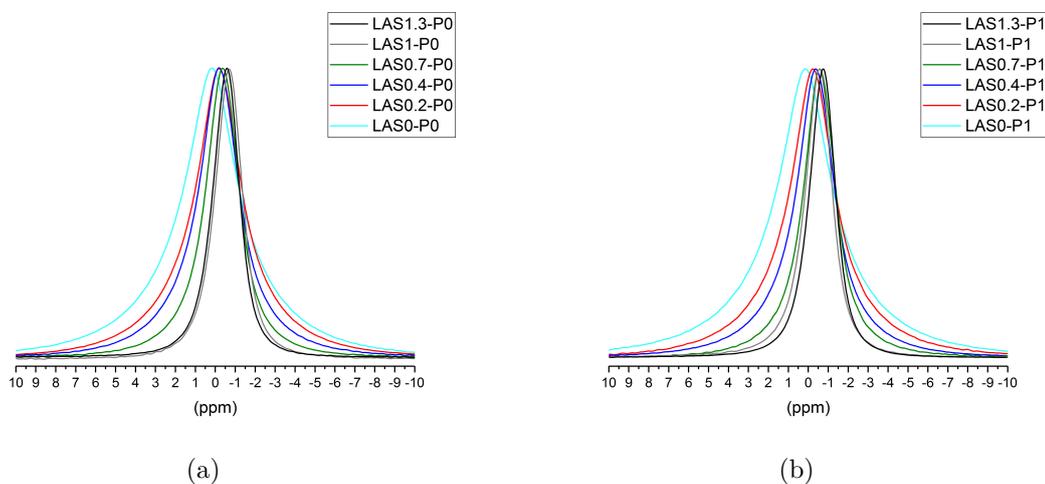


FIGURE 3.10 – Spectres de RMN MAS du 7Li des verres LASR-Pn (a) $n=0$ et (b) $n=1$ ($B_0=9,4 T$, $\nu_{rot}=12,5 kHz$, temps de recyclage $D1=5$ secondes).

L'évolution des déplacements chimiques et des largeurs à mi-hauteur des transitions centrales des séries LASR-P0 et LASR-P1 sont présentés en figure 3.11.

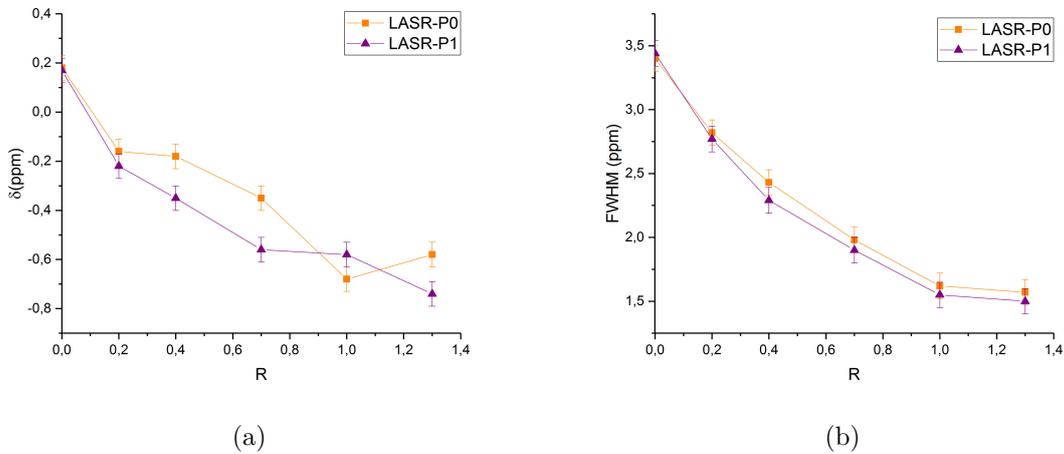


FIGURE 3.11 – (a) Évolution du déplacement chimique et (b) évolution de la largeur à mi-hauteur de la transition centrale des spectres de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ des verres LASR-Pn. Les rapports gaussienne/lorentzienne des contributions utilisées pour simuler les spectres et obtenir les valeurs présentées augmentent de 0 à 0,4 avec R croissant. Les valeurs de déplacements chimiques sont estimées à $\pm 0,05$ ppm et leurs largeurs à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm. Carrés orange : série LASR-P0, triangles violets : série LASR-P1. Les traits pleins sont seulement ajoutés pour aider à la lecture.

Évolution avec le ratio R

Pour la série LASR-P0, les signaux sont décalés vers des déplacements chimiques plus faibles lorsque le ratio R augmente (voir figure 3.11a).

Dans les silicates d'alcalins (Li,Na), il a été montré que les déplacements chimiques isotropes sont décalés vers des valeurs plus positives lorsque la proportion d'oxygènes non-pontants augmente c'est-à-dire lorsque le taux d'alcalins augmente [119]. Les liaisons cations alcalins-NBO sont en effet plus fortes, plus courtes et plus covalentes que les liaisons cations alcalins-BO (distance alcalins-NBO < distance alcalins-BO). La relation covalence-déplacement chimique a été mise également en évidence dans des verres de phosphates de lithium où, lorsque le taux de lithium augmente, la covalence augmente et les déplacements chimiques du ${}^6\text{Li}$ sont plus élevés [120].

Dans le cas des aluminosilicates de sodium, il a été montré que les distances Na-O et donc les déplacements chimiques isotropes variaient avec le rôle compensateur ou modificateur du sodium : lorsque Na est modificateur, les liaisons Na-O sont plus courtes que lorsque Na est compensateur des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ (plus forte covalence de Na avec les oxygènes non-pontants qu'avec les oxygènes pontants des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$) [121]. L'ajout d'aluminium dans une composition de silicate de sodium donne donc des déplacements chimiques du ${}^{23}\text{Na}$ plus faibles.

Dans notre cas, bien que les centres de gravité ne correspondent pas aux déplacements chimiques isotropes, on peut expliquer le décalage observé vers des déplacements plus faibles avec R par le passage de l'ion lithium d'un rôle de modificateur (où il existe une forte covalence avec les NBO) à un rôle de compensateur de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$.

On voit également que l'augmentation du ratio R provoque une diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie centrale (voir figure 3.11b). Cette différence de largeur à mi-hauteur pourrait s'expliquer par une diminution de l'interaction dipolaire Li-Li étant donné la plus faible quantité de lithium quand R augmente [122].

Évolution avec l'ajout de P_2O_5

En figure 3.11 sont également présentées les variations de largeurs à mi-hauteur et de déplacements chimiques pour les raies de résonance des verres LASR-P1.

En ce qui concerne les déplacements chimiques (figure 3.11a), pour le ratio $R=0$, l'ajout de P_2O_5 ne modifie pas le déplacement chimique. Nous avons vu précédemment que ces verres sont démixés, l'environnement du lithium est donc sensiblement le même dans les deux verres (avec et sans P_2O_5).

Pour les ratios $0 < R < 1$, une légère diminution des déplacements par rapport aux compositions sans P_2O_5 est observée. Le phosphore influe donc sur l'environnement local du lithium. Comme évoqué précédemment, les liaisons cation-BO sont plus longues que les liaisons cation-NBO. On a vu précédemment que l'ajout de P_2O_5 provoquait une polymérisation du réseau, il y a donc moins d'oxygènes non-pontants (NBO) dans le réseau. Ainsi, les liaisons Li-O présentes dans le réseau deviennent plus longues et donnent des déplacements chimiques plus faibles pour le 7Li .

De plus, lors de l'ajout de phosphore celui-ci s'entoure principalement de lithium [73] [72], ce qui provoque des liaisons Li-O moins fortes de par la plus forte électronégativité de P par rapport à Si (P-O plus forte que Si-O et donc liaison antagoniste (P)O-Li plus faible). Ces liaisons Li-O plus longues donnent également des déplacements chimiques décalés vers des déplacements plus négatifs. Ne pouvant pas séparer les différents sites du lithium (dans le réseau et dans l'environnement du phosphore), les deux explications semblent justifier la diminution du déplacement chimique du 7Li en présence de P_2O_5 .

Pour le verre méta-alumineux $R=1$, on observe une anomalie dans la tendance aux déplacements chimiques plus faibles lors de l'ajout de P_2O_5 . Les distances Li-O semblent plus courtes en présence de P_2O_5 ce qui va dans le sens d'une dépolymérisation (on verra par la suite qu'on a une diminution de la température de transition vitreuse T_g avec l'ajout de P_2O_5).

Pour $R=1,3$, le déplacement chimique du 7Li est plus faible avec P_2O_5 que sans P_2O_5 . Le lithium est compensateur de l'aluminium, et nous verrons que le phosphore se trouve dans un environnement entouré d'aluminium : de par la charge positive $5+$ qu'il apporte, le phosphore affaiblit les liaisons Li-O(Al) (Li a moins besoin de compenser la charge négative de l'aluminium qui est compensée par le phosphore). Ainsi les liaisons Li-O sont plus longues, ce qui induit des déplacements chimiques plus faibles pour le 7Li .

Concernant les largeurs à mi-hauteur (figure 3.11b), la tendance est également la même que pour les compositions sans P_2O_5 , celles-ci diminuent avec le ratio R et les valeurs sont proches dans la gamme d'erreur considérée.

Nous avons vu par l'étude des spectres de RMN MAS du 7Li , que les liaisons Li-O étaient plus longues lorsque R augmente, le lithium passant d'un rôle de modificateur à compensateur de charges. L'ajout de P_2O_5 provoque des modifications de l'environnement local du lithium pour tous les ratios R les liaisons Li-O sont plus longues, sauf pour $R=1$ où celles-ci sont plus courtes.

3.3.4 Environnement local du phosphore : étude par RMN MAS du ^{31}P

Les spectres de RMN MAS du ^{31}P pour la série LASR-P1 se trouve en figure 3.12. Comme évoqué dans le chapitre 1, l'abondance naturelle de 100% du ^{31}P , son rapport gyromagnétique élevé et la bonne résolution des spectres qui peut être obtenue pour ce noyau ($I=1/2$), font de la RMN une technique très adaptée pour notre étude. La seule limitation est les faibles taux de P_2O_5 ajoutés qui nécessitent des accumulations importantes pour avoir une bonne sensibilité notamment pour les techniques de corrélations.

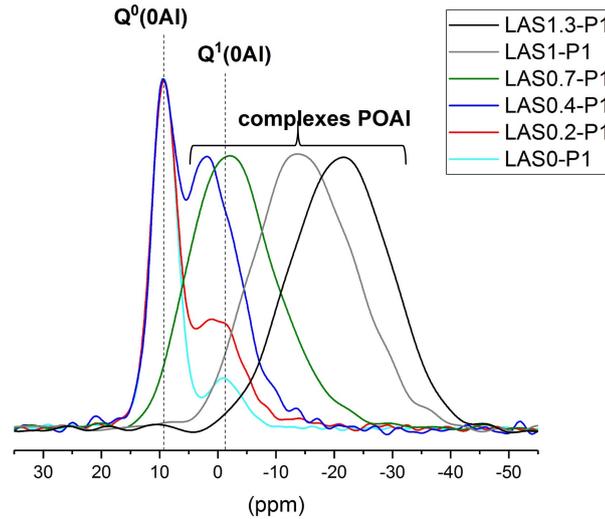


FIGURE 3.12 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres LASR-P1 ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage D1=120 secondes).

Pour le verre sans alumine LAS0-P1, le spectre de RMN MAS du ^{31}P est composé de résonances à 9,3 ppm et à -1,3 ppm (figure 3.12).

Lorsque le ratio R augmente, on voit tout d'abord un massif vers 3 ppm apparaître (pour $R=0,2$ et $R=0,4$) puis les résonances sont décalées vers les déplacements négatifs et une seule résonance large est observée, à $\delta_{CG}=-2,1\text{ ppm}$ pour $R=0,7$, à $\delta_{CG}=-13,8\text{ ppm}$ pour $R=1$ et à $\delta_{CG}=-21,6\text{ ppm}$ pour $R=1,3$.

Les contributions à 9,3 ppm et -1,3 ppm peuvent être attribuées d'après la littérature aux espèces orthophosphates Q^0 (PO_4^{3-}) et pyrophosphates Q^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) [73] [89]. Dans l'étude de Holland et al. [89] sur des verres de disilicate de lithium $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ avec 1 à 5% mol de P_2O_5 , ils observent une contribution à $9,7 \pm 0,3\text{ ppm}$ proche du déplacement du Li_3PO_4 cristallisé (10,1 ppm dans [104]) et une contribution à 0 ppm qu'ils attribuent aux espèces pyrophosphates. Le phosphore se trouve donc majoritairement dans des sites dépolymérisés pour les faibles R, et s'entoure de Li^+ associés aux NBO portés par les tétraèdres PO_4 . Cela explique le décalage des spectres du ^{29}Si lors d'ajout de P_2O_5 présenté précédemment. Comme évoqué dans chapitre 1 (paragraphe 1.4.1), l'acidité élevée du phosphore résulte en une faible intégration des phosphates dans le réseau silicaté et provoque une polymérisation du réseau.

En présence d'aluminium, les attributions sont nettement plus complexes en raison des différentes espèces présentes que l'on peut noter $\text{Q}^n(\text{mAl})$ par analogie avec les espèces silicatées. Dans l'étude des aluminophosphates, la notation $\text{Q}_{\text{m,AlO}_x}^n$ existe où n correspond cette fois au nombre de liaisons P-O-P et où x est la coordinence de l'aluminium [123]. Nous gardons dans cette étude la notation $\text{Q}^n(\text{mAl})$ pour la suite, avec n nombre d'oxygènes pontants, afin de rester cohérent avec les espèces silicatées $\text{Q}^n(\text{mAl})$. Ces différentes espèces se chevauchent et donnent des spectres non résolus, comme pour les spectres MAS du ^{29}Si des aluminosilicates.

Dans les aluminophosphates, les liaisons P-O-Al sont favorisées de par les charges +5 et +3 portées respectivement par le phosphore et l'aluminium qui apportent la charge locale appropriée pour les oxygènes pontants.

Nous voyons ici que dans des aluminosilicates avec une faible quantité de P_2O_5 , lorsque la teneur en alumine augmente, c'est-à-dire R augmente, les spectres de RMN MAS du ^{31}P sont fortement modifiés et les raies s'élargissent (voir figure 3.12).

Dans l'étude de Toplis et Schaller [76], la même évolution était observée dans des verres

d'aluminosilicates de sodium. Pour leur verre sans aluminium, deux résonances sont observées à 13 ppm et 2 ppm, attribuées aux espèces $Q^0(0Al)$ et $Q^1(0Al)$. Dans nos verres, ces contributions se trouvent à 9,3 ppm et -1,3 ppm comme évoqué précédemment.

Toplis et Schaller observent ensuite une résonance à 5 ppm quand le ratio R augmente et les spectres deviennent larges et se décalent vers les déplacements plus négatifs. Ils attribuent ce décalage à la présence de "complexes" POAl avec un phosphore entouré de m Al, m augmentant avec le ratio R. Cette notion de complexes POAl est utilisée pour distinguer ces liaisons P-O-Al des liaisons Si-O-Al du réseau vitreux. Ces complexes se forment car la force de champ de l'ion Al^{3+} est plus importante que celle de l'ion Li^+ (voir tableau 1.1 du chapitre 1).

La contribution à 5 ppm est attribuée à un orthophosphate lié à un aluminium $Q^1(1Al)$. Leur conclusion sur le fait que ce soit un tétraèdre isolé orthophosphate qui soit lié à un aluminium et non une espèce pyrophosphate (avec une liaison P-O-P) vient du fait qu'aucun pic de corrélation par la technique ^{31}P 2D spin exchange (corrélation homonucléaire ^{31}P - ^{31}P) n'a été observé.

Par analogie, le massif qui apparaît vers 3 ppm pour le verre R=0,4 (voir figure 3.12) pourrait être attribué à l'espèce $Q^1(1Al)$.

Lorsque le ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ augmente dans les verres de Toplis et Schaller [76] une autre espèce apparaît à -5 ppm attribuée à l'espèce $Q^2(2Al)$. Dans le cas de nos verres R=0,7 et R=1 en raison de la largeur importante des spectres il est difficile de distinguer cette contribution.

Pour leurs verres peralumineux $R \geq 1$ [76], les déplacements chimiques vont jusqu'à -20 ppm correspondant à la gamme de déplacements chimiques de la berlinite $AlPO_4$ (-24,5 ppm d'après Turner et al. [124]). Cette espèce correspondrait donc à un phosphore totalement entouré d'aluminium en coordinence tétraédrique. Pour notre verre peralumineux (R=1,3), la contribution à $\delta_{CG} = -21,6$ ppm se trouve également dans cette gamme. De plus, comparé aux verres R=0,7 et R=1, le spectre du verre à R=1,3 possède des bandes de rotations moins intenses (voir annexe A.2). Cela va dans le sens d'un environnement plus symétrique comme c'est le cas lorsque le phosphore est totalement entouré d'aluminium.

Afin de confirmer la présence de ces complexes POAl et de mieux déterminer la spéciation du phosphore, des expériences de corrélation hétéronucléaire, $^{27}Al\{^{31}P\}$ D-HMQC (*Dipolar Heteronuclear Multiple-Quantum Coherences*) ont été effectuées pour deux compositions : R=0,2 et R=0,7. Le choix de ces deux compositions a été motivé par la différence de comportement à la cristallisation observée par DSC (les courbes DSC seront présentées dans le chapitre 4, partie 4.1).

3.3.5 Environnement du phosphore pour LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1

Interactions phosphore-aluminium

Les expériences de D-HMQC où le couplage dipolaire entre noyaux est réintégré et HMQC où le couplage scalaire via les liaisons est observé ont été effectuées. Les séquences utilisées sont détaillées dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.5). Le taux de P_2O_5 étant faible, les expériences ont été effectuées à un champ de 18,8 T afin d'avoir une meilleure sensibilité.

D-HMQC

Les expériences D-HMQC permettent de réintroduire le couplage dipolaire qui est moyenné par la rotation à l'angle magique en réalisant un transfert de cohérence d'un noyau vers un autre via le couplage dipolaire. Cette technique permet de sonder la proximité spatiale entre deux noyaux.

Le temps de recouplage a été optimisé à $\tau=1,1$ ms afin d'être suffisamment sélectif pour sonder la présence d'aluminium dans la seconde sphère de coordination du phosphore (chapitre 2, paragraphe 2.3.5). Des distances de l'ordre de 5 Å sont sondées. Avec les distances sondées, on peut faire l'hypothèse que ce sont les liaisons P-O-Al qui sont observées. Leur présence doit cependant être confirmée par expériences HMQC, séquence où l'interaction via les liaisons est observée. Ces expériences sont présentées dans la suite.

Les spectres 2D $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC des verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 sont présentés en figure 3.13.

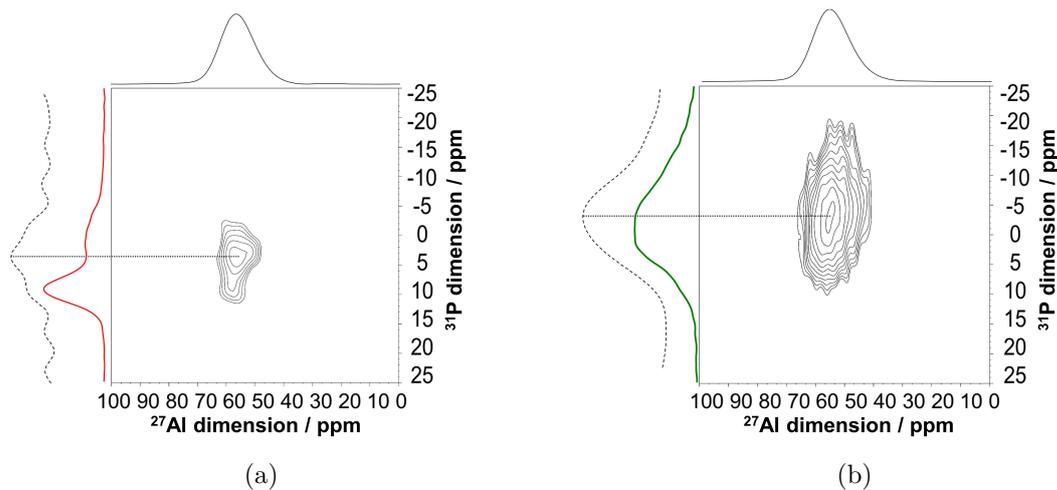


FIGURE 3.13 – Spectres 2D D-HMQC des verres LASR-P1 (a) R=0,2 et (b) R=0,7, temps de recouplage $\tau = 1,1$ ms ($B_0=18,8$ T, $\nu_{rot}=20$ kHz). Les traits pleins correspondent aux spectres 1D MAS du ^{27}Al en haut, du ^{31}P à gauche enregistrés à 18,8 T et les traits en pointillés aux projections ^{31}P des 2D. Les spectres 2D ont été enregistrés avec 988×23 points pour LAS0.2-P1 et 3988×19 points pour LAS0.7-P1. Pour chaque t1, 16384 accumulations pour LAS0.2-P1 (18432 pour LAS0.7-P1) sont effectuées avec un temps de recyclage de 0,5 secondes. Cela conduit à des durées d'expériences respectivement de 52h20min et 48h38min pour LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1.

Les deux spectres en figure 3.13 indiquent des signaux de corrélation entre les espèces phosphates et aluminates confirmant la présence de complexes POAl dans ces verres et ce, même pour un ratio R faible, donc pour une faible présence d'alumine. Ceci montre qu'il y a une réelle affinité entre les phosphates et les aluminates ce qui justifie la dénomination de "complexes" POAl. Si l'on considère la dimension du ^{31}P , l'intensité maximale de la corrélation est centrée à 3,5 ppm pour LAS0.2-P1 (figure 3.13a) et est décalée et plus large à -3,5 ppm pour LAS0.7-P1 (figure 3.13b). Pour les espèces à 9,3 ppm et -1,3 ppm, la faible intensité de la corrélation confirme l'attribution des deux résonances aux espèces $\text{Q}^0(\text{OAl})$ et $\text{Q}^1(\text{OAl})$ dont les charges sont seulement compensées par Li^+ . Pour le verre LAS0.7-P1, les interactions phosphore-aluminium semblent couvrir tous les environnements du phosphore du spectre MAS.

La simulation des projections dans la dimension du phosphore permet de donner un déplacement chimique pour les espèces POAl et de les utiliser pour simuler les spectres 1D du ^{31}P . Les projections et leurs simulations se trouvent en figure 3.14.

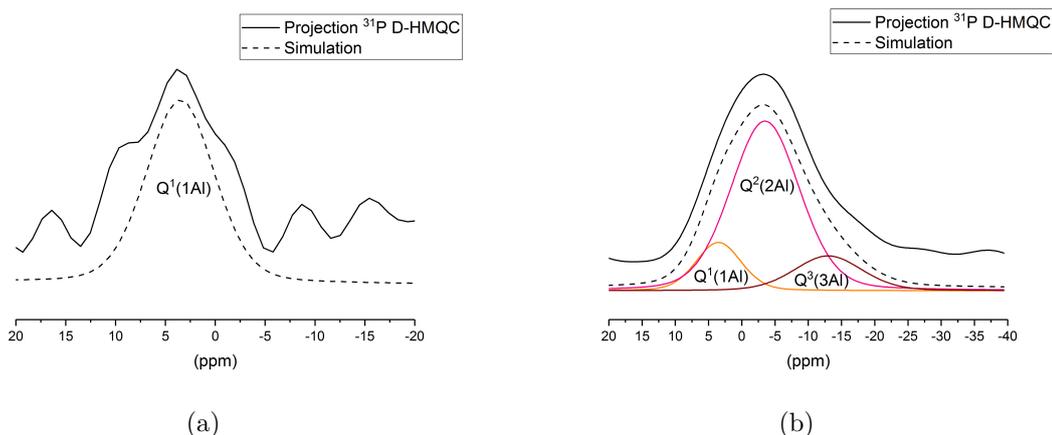


FIGURE 3.14 – Projections dans la dimension du ^{31}P de l'expérience D-HMQC pour les deux compositions (a) LAS0.2-P1 et (b) LAS0.7-P1 et leurs simulations en traits pointillés. Pour le verre LAS0.7-P1, la simulation de la projection est obtenue avec 3 contributions. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour les contributions sont fixés à 0,80.

Pour le verre LAS0.2-P1, une contribution à 3,5 ppm est obtenue avec une largeur à mi-hauteur de 8 ppm par simulation de la projection dans la dimension du ^{31}P (voir figure 3.14a). Le choix d'une contribution de cette largeur et à ce déplacement malgré une projection bruitée et large est justifié à partir d'une expérience D-HMQC sur le verre LAS0.4-P1. En effet, la simulation y est plus précise car le rapport signal sur bruit est meilleur (voir annexe A.3).

Pour le verre LAS0.7P-1, la projection dans la dimension du ^{31}P est également large (voir figure 3.14b). Une simulation avec plusieurs contributions est effectuée : une contribution à 3,5 ppm avec une largeur à mi-hauteur de 8 ppm justifiée par la simulation de la projection du LAS0.2P1 et deux contributions à -3,5 ppm (d'une largeur à mi-hauteur de 12,0 ppm) et -13 ppm (d'une largeur à mi-hauteur de 12,0 ppm).

Cette technique n'étant pas quantitative, seuls les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteurs seront pris en compte pour les simulations des spectres 1D MAS du ^{31}P des verres LAS0.2-P1 et LAS0.7 (qui seront présentées dans la suite de ce chapitre). En référence aux travaux de Toplis et Schaller [76], ces trois contributions sont attribuées aux espèces $Q^1(1Al)$, $Q^2(2Al)$ et $Q^3(3Al)$.

HMQC

Les expériences de D-HMQC sondent la proximité spatiale des noyaux ^{31}P et ^{27}Al et indiquent la présence probable de liaisons POAl. Néanmoins, pour s'assurer de la présence réelle de ces liaisons, l'expérience HMQC sonde le couplage des noyaux via les liaisons. Elle est donc plus précise mais a l'inconvénient d'être nettement moins sensible que la D-HMQC (rappelons qu'une expérience 2D D-HMQC nécessite déjà environ 50 h en raison de la faible concentration de P_2O_5). C'est pourquoi nous nous sommes limités à l'enregistrement de spectres HMQC à 1 dimension. Ceci ne pose pas de problème majeur dans la mesure où la dimension ^{27}Al est peu résolue, on peut supposer qu'elle ne comporte qu'un seul site ^{27}Al .

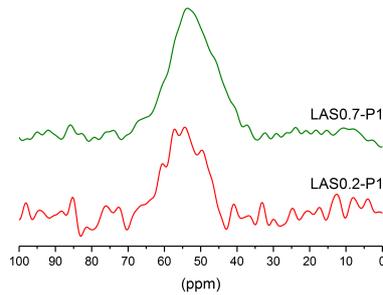


FIGURE 3.15 – Spectres $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ HMQC des verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 (temps de recouplage $\tau=5$ ms, nombre d’accumulations : 422288 pour LAS0.2-P1 et 104448 pour LAS0.7-P1). La durée des expériences est de respectivement 58h39min et 14h30min pour LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1.

Grâce à un grand nombre d’accumulations effectué pour le verre LAS0.2-P1 afin d’améliorer le rapport signal/bruit, un signal est bel et bien observé. Pour le verre LAS0.7-P1, un temps 4 fois moins long d’expérience donne un spectre avec un meilleur rapport signal/bruit. Ces expériences confirment bien la présence de liaisons POAl dans les verres étudiés et la différence importante du rapport signal/bruit indique que ces liaisons sont en beaucoup plus faible quantité dans le cas du verre LAS0.2-P1 par rapport au verre LAS0.7-P1.

Avec ces techniques de corrélation ^{31}P - ^{27}Al , nous avons mis en évidence la présence de complexes POAl dans nos verres LAS et ce, même pour de faibles ratios R. Les contributions obtenues par simulation des projections dans la dimension phosphore des expériences D-HMQC nous permettront dans la suite de quantifier ces espèces POAl dans les verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1.

Interactions phosphore-phosphore

Précédemment, nous avons attribué le signal à -1,3 ppm à des entités pyrophosphates de lithium, $\text{Q}^1(0\text{Al})$ au vu de la littérature (paragraphe 3.3.4). Cependant, comme nous l’avons vu dans le chapitre 1 (paragraphe 1.4.2), des espèces possédant des liaisons P-O-Si ont été mises en évidence par Cody et al. [79] dans des verres de silicate de sodium riches en silice $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.9\text{SiO}_2$ avec 2% mol de P_2O_5 et dans un verre de silicate de calcium ($46,1\text{SiO}_2 - 51,3\text{CaO} - 2,6\text{P}_2\text{O}_5$ % mol) par Fayon et al. [80] dans cette gamme de déplacements chimiques. Nous avons donc cherché à savoir si ce signal à -1,3 ppm correspondait bien à des espèces P-O-P ou non.

Dans la littérature, la présence des espèces $\text{Q}^1(0\text{Al})$ dans les silicates de sodium et aluminosilicates de sodium sont repérés à environ 2 ppm et comportent une importante anisotropie de déplacement chimique [76] [73]. Leurs paramètres RMN sont relativement proches de ceux du $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisé (possédant deux signaux à 2,2 ppm et 3,0, ppm pour les 2 sites du phosphore non équivalents dans la maille d’après Hayashi et al. [125]).

Dans notre cas, il s’agit de silicate de lithium et la phase cristalline pyrophosphate de lithium $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ comporte également 2 sites phosphore non équivalents dans la maille cristalline (JCPDS 01-087-0409 [126]).

Cependant à notre connaissance, la seule référence de paramètres RMN du ^{31}P pour cette phase par Prabhakar et al. [127] reporte 3 résonances à 9,9 ppm -3,4 ppm et -5,9 ppm. Une phase cristalline $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ synthétisée et fournie par l’équipe de I. Khattech [128] a été enregistrée en RMN MAS du ^{31}P et montre également la présence de 3 résonances (voir figure 3.16). Les deux

résonances -3,8 ppm et -6,0 ppm sont attribuées aux deux sites non équivalents du phosphore dans $Li_4P_2O_7$ et la résonance à 9,6 ppm est attribuée à Li_3PO_4 , sous-produit de synthèse. Ces deux phases sont en effet confirmées par DRX.

On observe donc une différence entre les déplacements chimiques de la phase cristalline pyrophosphate et la contribution observée à -1,3 ppm dans nos verres. Si l'attribution du site $Q^0(0Al)$ dans les verres laisse peu de doute, celle du site à -1,3 ppm aux $Q^1(0Al)$ est moins sûre en raison du décalage de déplacement chimique avec celui du cristal $Li_4P_2O_7$. Afin de confirmer la présence de liaisons P-O-P, nous avons effectué une expérience de corrélation homo-nucléaire ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR. La séquence est présentée au chapitre 2, paragraphe 2.3.6. Elle permet de réintroduire le couplage dipolaire entre atomes de phosphore.

Le verre LAS0-P1 étant séparé en phases, et dans le verre LAS0.2-P1 la contribution $Q^1(1Al)$ à 3,5 ppm gênant la bonne séparation des signaux à 9,3 et -1,3 ppm pour l'expérience DQ-DRENAR, un autre verre a été synthétisé avec un ratio $R=0,1$. Les mêmes conditions de synthèse que celles des verres des séries décrites précédemment ont été utilisées. La composition analysée se trouve en annexe A.1. Le spectre de RMN du ^{31}P de ce verre LAS0.1-P1 est présenté en figure 3.16. Comme attendu, il y a présence d'une contribution à 3,5 ppm mais d'intensité plus faible que dans le verre LAS0.2-P1 et présence des résonances à 9,3 ppm et -1,3 ppm.

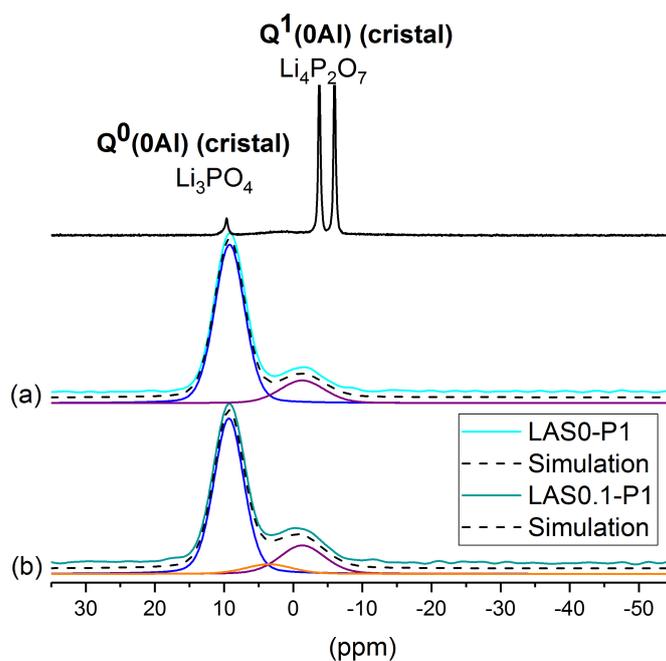


FIGURE 3.16 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres et leurs simulations : (a) LAS0-P1 et (b) LAS0.1-P1. Au-dessus : signaux caractéristiques des phases cristallines $Li_4P_2O_7$ et Li_3PO_4 ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz). Les paramètres des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 3.5.

Les simulations des spectres MAS du ^{31}P des verres LAS0-P1 et LAS0.1-P1 sont présentées en figure 3.16. La simulation du verre LAS0-P1 permet d'obtenir les paramètres de simulation pour les contributions à 9,3 ppm ($Q^0(0Al)$) et à -1,3 ppm (notée site P, dont l'attribution aux espèces $Q^1(0Al)$ va être confirmée par la suite). Les paramètres de la contribution $Q^1(1Al)$ sont obtenus à partir des valeurs issue de l'expérience D-HMQC du verre LAS0.2-P1 présentée précédemment. Les paramètres associés aux différentes contributions sont reportés dans le tableau 3.5.

Verre	Q ⁰ (0Al)			Q ¹ (1Al)			site P		
	δ_{iso}	FWHM	I	δ_{iso}	FWHM	I	δ_{iso}	FWHM	I
	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)
LAS0-P1	9,2	5,1	82	-	-	-	-1,3	7,6	18
LAS0.1-P1	9,3	5,1	73	3,5	8,0	7	-1,3	7,6	20

TABLEAU 3.5 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs de raie et intensités relatives des contributions résultant de la simulation pour les verres LAS0-P1 et LAS0.1-P1. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80. Les bandes de rotations très faibles ne sont pas prises en compte dans les simulations. Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm.

On voit que la contribution à -1,3 ppm correspond à 20% des espèces phosphatées dans le verre LAS0.1-P1 (voir tableau 3.5). Par rapport au verre LAS0-P1, la contribution à 3,5 ppm (Q¹(1Al), 7%) apparaît au profit de la contribution à 9,3 ppm (on passe de 82% à 73%). Cependant, il est plus facile de distinguer les deux sites à 9,3 ppm et -1,3 ppm dans ce verre que dans le cas du verre LAS0.2-P1. L'expérience DQ-DRENAR a donc été effectuée sur ce verre LAS0.1-P1.

Le signal DQ-DRENAR est obtenu à partir de deux acquisitions, S_0 , exempt de couplage et une seconde S' où l'interaction dipolaire est réinsérée. Le signal DQ-DRENAR est défini par $\frac{S_0 - S'}{S_0}$: plus les sites phosphore sont proches, plus le déphasage est élevé et conduit à une valeur de $\frac{S_0 - S'}{S_0}$ élevée. Les courbes obtenues en traçant $\frac{S_0 - S'}{S_0} = f(N T_r)$, avec N nombre de cycles de rotor et T_r période de rotor, sont présentées en figure 3.17 pour les deux sites à 9,3 ppm et -1,3 ppm.

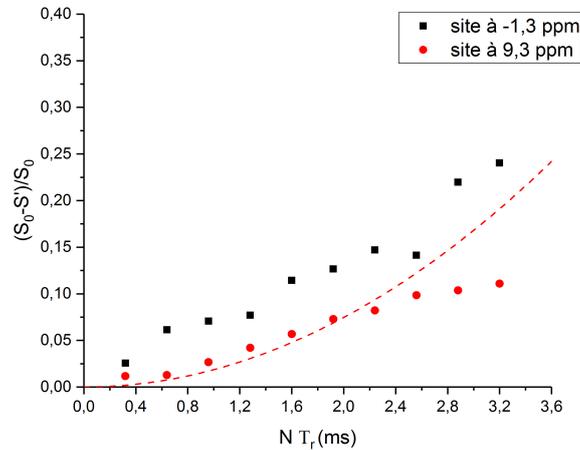


FIGURE 3.17 – Courbes DQ-DRENAR pour le verre LAS0.1-P1. N représente le nombre de cycles de l'expérience et T_r la période de rotation ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz). En cercles rouges, signal correspondant à la contribution à 9,3 ppm et carrés noirs, signal correspondant à la contribution à -1,3 ppm. Pour chaque spectre S' et S_0 , 128 accumulations ont été effectuées. En traits pointillés rouges, simulation de la courbure initiale pour la contribution à 9,3 ppm pour $\frac{S_0 - S'}{S_0} < 0,15$.

La site à 9,3 ppm montre un déphasage plus faible que le site à -1.3 ppm (figure 3.17). Comme évoqué dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.6), aux faibles déphasages, le signal peut être simulé par une parabole d'équation : $\frac{S_0 - S'}{S_0} = \frac{0,86\pi^2}{15} \sum_k b_{jk}^2 (N T_r)^2$ ce qui permet d'obtenir la somme des

constantes de couplage dipolaire élevées au carré, $\sum_k b_{jk}^2$. Elle rend compte des interactions des paires ^{31}P - ^{31}P dans le système. La valeur obtenue de $\sum_k b_{jk}^2$ pour la contribution à 9,3 ppm est reportée dans le tableau 3.6. Cette valeur est comparée à celle obtenue par Ren et Eckert [93] pour des $Q^0(0Al)$ dans un verre de disilicate de lithium (noté MKA, tiré de l'étude de Bischoff et al. [91]) et des références cristallines β - Li_3PO_4 [104] (forme basse température) et γ - Li_3PO_4 (forme haute température) de cette étude (voir annexe A.4).

Échantillon	δ_{iso} (ppm)	$\sum_k b_{jk}^2 \times 10^5 \text{ Hz}^2 \pm 10\%$
$Q^0(0Al)$ verre LAS0.1-P1	9,3	0,33
$Q^0(0Al)$ dans verre MKA (Ren et Eckert [93])	9,3	0,65
β - Li_3PO_4 (Ren et Eckert [104])	10,1	4,8 ^[a]
γ - Li_3PO_4 (cette étude)	9,7	3,7 ^[a]

TABLEAU 3.6 – Déplacements chimiques isotropes et mesures expérimentales des $\sum_k b_{jk}^2$ ($\pm 10\%$) obtenues à partir des expériences ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR. [a] La valeur a été corrigée de la sous-estimation de 10% engendrée par l'approximation systématique due à la simulation par une parabole pour les cristaux. Pour les verres, aucune correction n'est apportée, cette sous-estimation étant contre-balançée par la sur-estimation des valeurs de $\sum_k b_{jk}^2$ due à la distribution de distances. Dans l'étude de Ren et Eckert [104], la valeur de $\sum_k b_{jk}^2$ pour le Li_3PO_4 est en accord avec la valeur théorique $\sum_k b_{jk}^2$ obtenue d'après la structure cristalline pour des interactions phosphore-phosphore dans un rayon 3 fois égal à la plus petite distance P-P.

La valeur de $\sum_k b_{jk}^2$ du $Q^0(0Al)$ dans le verre MKA est bien plus faible que celle des phases Li_3PO_4 cristallisées, différence que Ren et Eckert [104] expliquent par le fait que le phosphore est fortement dispersé dans le verre. En effet, les constantes de couplage dipolaire sont plus faibles en raison de la faible quantité de P_2O_5 dans le verre et si les groupements $Q^0(0Al)$ sont bien dispersés, cela induit très peu de proximité et donc un déphasage faible.

A titre de comparaison, le composé $H_3Mo_{12}O_{40}P \cdot 13 H_2O$ étudié par Ren et Eckert [104] dont la plus petite distance entre spins ^{31}P voisins est 9,66 Å donne une valeur $\sum_k b_{jk}^2 = 0,032 \times 10^5 \text{ Hz}^2$. La méthode est donc sensible dans une gamme de distance du nanomètre [104]. Pour le composé cristallisé $Na_4P_2O_7$, pour lequel des liaisons P-O-P existent, une valeur de $\sum_k b_{jk}^2 = 8,6 \times 10^5 \text{ Hz}^2$ est obtenue [104]. Ils n'ont pas étudié le composé cristallisé $Li_4P_2O_7$.

Pour le site à 9,3 ppm du verre LAS0.1-P1, la valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le verre MKA (voir tableau 3.6). Elle est caractéristique d'atomes de phosphore bien dispersés. La valeur plus faible dans notre verre par rapport à celle du verre MKA peut notamment s'expliquer par le fait qu'une plus faible quantité de P_2O_5 est présente : 0,73% mol de P_2O_5 dans le verre LAS0.1-P1 contre 1,3% mol P_2O_5 dans le verre MKA de Bischoff et al. [91].

Il est difficile de simuler le signal du site à -1,3 ppm. Le déphasage est cependant plus important ce qui signifie une plus forte interaction dipolaire. La résonance à -1,7 ppm observée par RMN MAS du ^{31}P du verre MKA n'a pas été étudiée par ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR par Ren et Eckert [93] et la comparaison avec nos courbes ne peut pas être effectuée.

De par le déphasage plus important du site à -1,3 ppm par rapport au site à 9,3 ppm (figure 3.17), le site à -1,3 ppm peut être attribué aux espèces pyrophosphates de lithium $Q^1(0Al)$. Nous verrons dans le chapitre 4 que la présence de faibles résonances caractéristiques de la phase cristalline $Li_4P_2O_7$ lors de traitements thermiques sur l'échantillon LAS0.2-P1 est en accord avec l'attribution pour le site à -1,3 ppm à des espèces $Q^1(0Al)$ dans les verres.

La technique de corrélation ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR nous a donc permis d'attribuer le site à

-1,3 ppm aux espèces pyrophosphates de lithium $Q^1(0Al)$ dans nos verres.

Attributions des spectres de RMN du ^{31}P du LAS0.2P1 et du LAS0.7P1

Sur la base des expériences de corrélation que nous avons effectuées et les données de la littérature, les spectres de RMN du ^{31}P des verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 ont été simulés avec les différents sites identifiés. Le résultat est présenté en figure 3.18. Les différents paramètres de simulations sont détaillés dans le tableau 3.7.

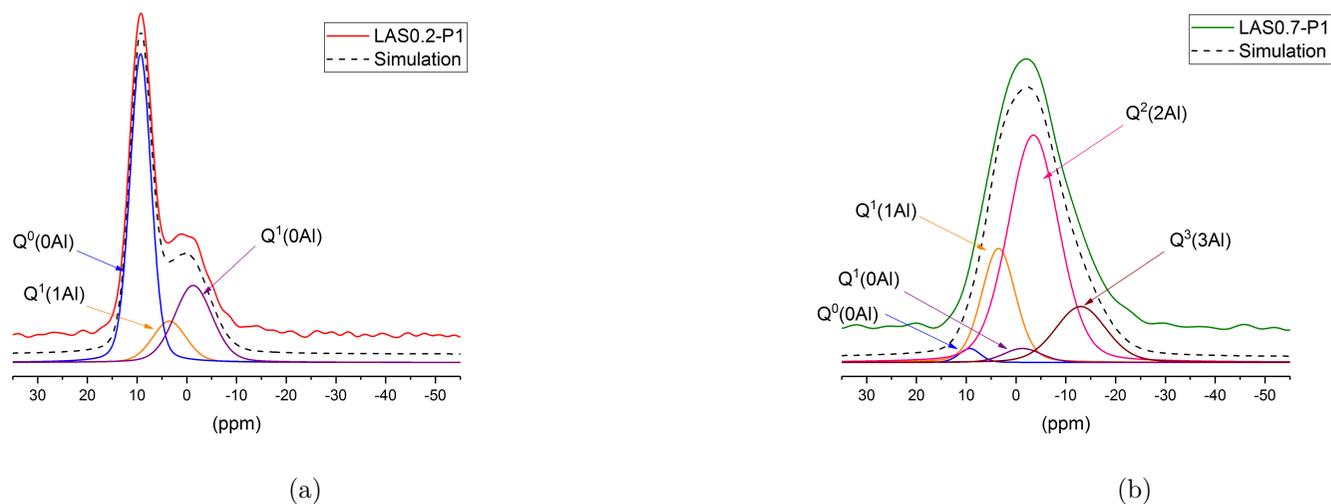


FIGURE 3.18 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=120$ secondes) et leurs simulations : (a) LAS0.2-P1 et (b) LAS0.7-P1. Les paramètres des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 3.7.

Verre	$Q^0(0Al)$			$Q^1(1Al)$			$Q^1(0Al)$			$Q^2(2Al)$			$Q^3(3Al)$		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)												
LAS0.2-P1	9,3	5,0	59	3,5	8,0	13	-1,3	9,0	28	-	-	-	-	-	-
LAS0.7-P1	9,3	5,0	1	3,5	8,0	19	-1,3	9,0	3	-3,5	12,0	61	-13	12,0	16

TABLEAU 3.7 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces résultant de la simulation pour les verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1. Les déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur sont fixés à partir des contributions issues des D-HMQC et pour les espèces $Q^0(0Al)$ et $Q^1(0Al)$ à partir de la simulation du spectre sans alumine (LAS0-P1). Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 et les bandes de rotation ont été prises en compte dans les simulations.

Nous voyons que la contribution majoritaire pour le verre LAS0.2-P1 est la contribution dues aux espèces $Q^0(0Al)$ (voir tableau 3.7) qui représente 59% des espèces phosphatées (soit $0,59 \times 0,82 \times 2 = 0,97\%$ mol de phosphore). Cette contribution ne représente que 1% des espèces phosphatées pour LAS0.7-P1 (soit $0,01 \times 1,0 \times 2 = 0,02\%$ mol de phosphore). Pour le verre LAS0.7-P1, la contribution majoritaire est celles des espèces $Q^2(2Al)$. Dans le verre LAS0.2-P1, les complexes POAl ne représentent que 13% des espèces phosphatées (uniquement sous forme $Q^1(1Al)$) alors qu'ils représentent 96% des espèces dans le verre LAS0.7-P1 (sous forme $Q^1(1Al)$, $Q^2(2Al)$ et $Q^3(3Al)$). Si on fait le calcul en imaginant que le P_2O_5 s'insérerait dans le réseau dans la composition LAS0.7-P1 en s'entourant uniquement de lithium (voir tableau 3.8) : il y aurait d'assez de lithium pour compenser la charge des tétraèdres du réseau aluminosilicaté $[AlO_4]^-$ et pour la charge des tétraèdres isolés PO_4^{3-} . Il resterait 1,9% mol de Li_2O pouvant jouer le rôle de modificateur de réseau. On voit donc qu'une préférence à se lier à l'aluminium existe pour le phosphore alors que suffisamment de Li_2O est disponible pour compenser la charge des entités PO_4 . La présence de complexes POAl est favorisée dans ces verres.

	%mol
SiO ₂ analysé	73,8
Al ₂ O ₃ analysé	10,2
Li ₂ O analysé	15,0
P ₂ O ₅ analysé	1,0
Li ₂ O après déduction du Li ₂ O en compensateur de Al ₂ O ₃	4,9 (15-10,2)
Li ₂ O pour compensation de charge espèce phosphatée $Q^0(0Al)$	3,0 (3*1,0)
Li ₂ O restant	1,9 (4,9-3,0)

TABLEAU 3.8 – Tableau répertoriant la composition analysée en % mol du verre LAS0.7-P1 et calcul du % mol de Li_2O restant comme modificateur du réseau aluminosilicaté si on imagine que tout le P_2O_5 s'insère en s'entourant de lithium c.-à-d. que l'on ait que des espèces phosphatées $Q^0(0Al)$ et non des complexes POAl comme observés par RMN.

On peut constater que grâce aux méthodes de corrélation, les spectres de RMN du ^{31}P qui semblaient relativement simples (LAS0.2-P1) ou peu résolus (LAS0.7-P1) ont pu révéler une variété de sites qui permettent de mieux se représenter les espèces qui constituent le réseau dans nos verres. On peut rapprocher ce résultat de celui obtenu en RMN du ^{29}Si par Hiet et al. [129] où la méthode multi-quantas a permis d'attribuer les différentes espèces $Q^n(mAl)$ dans des verres aluminosilicates de calcium ou du résultat Wegner et al. [63] qui ont utilisé différentes techniques de corrélation $^{27}Al-^{31}P$ et $^{31}P-^{31}P$ afin de révéler les différents sites présents mais non résolus en RMN 1D du ^{31}P dans des verres d'aluminophosphates de potassium.

Rappelons qu'ici on s'intéresse aux entités phosphates qui ne représentent qu'une petite fraction du réseau vitreux que nous avons pu néanmoins analyser en détail.

3.4 Discussion : influence d'ajout de P_2O_5 dans le réseau vitreux

Nous avons étudié la spéciation du phosphore dans ces verres d'aluminosilicates de lithium et les modifications du réseau vitreux lors de son ajout par étude RMN multi-noyaux. Nous discutons ici des mécanismes de son insertion dans le réseau.

Si l'influence du P_2O_5 a été bien étudiée dans des verres de silicate de lithium dans la littérature [73] [115] où des espèces phosphatées dépolymérisées apparaissent et provoquent une polymérisation du réseau silicaté, son influence sur la structure des aluminosilicates de lithium avec différents ratios R n'avait pas été étudiée à notre connaissance. Diverses études s'étaient

penchées sur l'influence du P_2O_5 pour divers ratios R dans des compositions d'aluminosilicates de sodium [79] [76] mais aussi d'aluminosilicates de potassium [130]. Le tableau 3.9 fait la synthèse des espèces phosphatées observées en fonction de R et l'influence de l'ajout de P_2O_5 sur le réseau aluminosilicaté.

R	type de composition	Espèces phosphatées	Réseau aluminosilicaté
0	peralcaline	espèces dépolymérisées $Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$	polymérisation du réseau plus d'espèces $Q^4(0Al)$ (séparation de phases plus importante)
0,2 et 0,4	peralcaline	espèces dépolymérisées $Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$ $Q^1(1Al)$	polymérisation du réseau (T_g augmente) plus d'espèces $Q^4(mAl)$ pas de modification de l'environnement de l'aluminium
0,7	peralcaline	complexes POAl majoritaires $Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$, $Q^1(1Al)$ $Q^2(2Al)$, $Q^3(3Al)$	polymérisation du réseau (T_g augmente) peu de modification de l'environnement de l'aluminium
1	méta-alumineuse	uniquement complexes POAl $Q^2(2Al)$, $Q^3(3Al)$, $Q^4(4Al)$	dépolymérisation du réseau (T_g diminue) modification de l'environnement de l'aluminium
1,3	peralumineuse	uniquement complexes POAl $Q^3(3Al)$, $Q^4(4Al)$	polymérisation du réseau (T_g augmente) modification de l'environnement de l'aluminium

TABLEAU 3.9 – Tableau synthétisant les espèces phosphatées présentes en fonction du ratio R et l'influence de l'ajout de P_2O_5 sur le réseau aluminosilicaté par rapport aux compositions LASR-P0 sans P_2O_5 . Les espèces en gras sont les espèces majoritaires.

En figure 3.19, est présentée l'évolution des températures de transitions vitreuses pour les verres avec et sans P_2O_5 en fonction du ratio R.

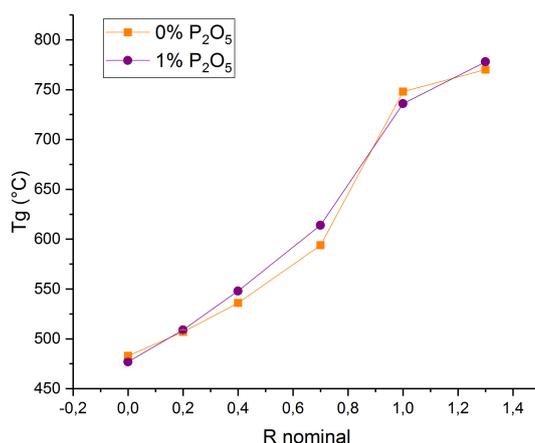
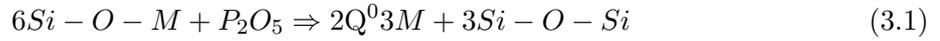


FIGURE 3.19 – Évolution des températures de transition vitreuse T_g en fonction du ratio R pour les verres des séries LASR-Pn. Les T_g ont été déterminées par DSC et sont estimées à $\pm 2^\circ C$. Les courbes DSC sont présentées au chapitre 4, partie 4.1. Carrés orange : série LASR-P0 et cercles violets : série LASR-P1. Les barres d'erreurs pour les températures T_g sont plus petites que les symboles. Les traits pleins sont seulement ajoutés pour aider à la lecture.

Composition peralcaline R=0

Pour R=0, nous avons montré que le P₂O₅ s'insère sous forme dépolymérisée Q⁰(0Al) (4 NBO par atome de phosphore) et Q¹(0Al) (3 NBO par atome de phosphore) par RMN du ³¹P. Il est majoritairement sous la première forme (82%). On observe par RMN du ²⁹Si une proportion plus importante d'espèces silicium Q⁴(0Al) lors de son ajout, le réseau silicaté se polymérise. Pour ce ratio, les verres avec et sans P₂O₅ sont démixés et la séparation de phases est exacerbée pour le verre avec P₂O₅. Cela explique le déplacement chimique du ²⁹Si se rapprochant de la silice pure. Cependant concernant la T_g, celle-ci est plus faible dans le cas du verre avec P₂O₅ que sans (voir figure 3.19) alors que le contraire est attendu. Ceci peut être dû à la présence de la séparation de phases dans les deux verres : la séparation est plus importante dans le verre présentant du P₂O₅ que dans celui sans (voir figure 3.3). Dans le verre avec le P₂O₅, les nodules sont alors plus enrichis en silice et la phase non nodulaire qui est majoritaire l'est moins. La T_g observée par DSC correspond au verre de la phase non nodulaire (phase attaquée chimiquement sur l'image MEB en figure 3.3b). Cette phase est moins riche en silice et expliquerait qu'une valeur de T_g plus faible est obtenue pour le verre LAS0-P1.

L'insertion du P₂O₅ peut s'écrire par les réactions de polymérisation suivante [66] :



et

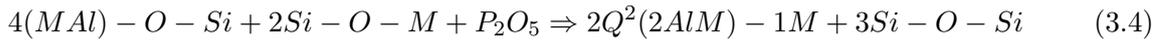
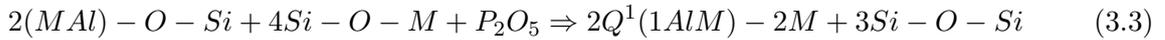


avec M cation alcalin.

Dans des compositions de verre de disilicate d'alcalins, il a été montré [73] que le ratio orthophosphate/pyrophosphate augmente avec le champ électrostatique du cation (Li⁺>Na⁺>K⁺) [73]. La réaction 3.1 est favorisée par rapport à la réaction 3.2. De par son champ électrostatique plus faible, K⁺ compense moins bien la charge négative des orthophosphates (3 charges négatives par tétraèdre de phosphore) mais plus aisément la charge négatives des NBO portés par les espèces pyrophosphates (seulement 2 charges négatives par tétraèdre de phosphore). Dans notre verre LAS0-P1 la réaction 3.1 est favorisée.

Compositions peralcalines 0,2≤R<1

Pour les ratios 0,2≤R<1, nous avons vu par RMN du ³¹P que le P₂O₅ s'insère sous forme dépolymérisée (par les réactions 3.2 et 3.1) et sous forme de complexes POAl Qⁿ(mAl) liés au réseau. Les mécanismes d'insertion suivants peuvent expliquer la formation des complexes que l'on observe [76] :



où MAl correspond à une des liaisons des tétraèdres AlO₄ compensée par le sodium (correspond à 0,25 NaAl⁴⁺).

La présence de liaisons Si-O-M est nécessaire pour la formation de ces espèces, c'est-à-dire la présence de NBO dans le réseau. Une liaison Al-O-Si est rompue mais les Al liés aux atomes de phosphore sont toujours connectés au réseau aluminosilicaté.

Pour le verre $R=0,2$, les complexes POAl représentent 13% des espèces phosphatées et en représentent 96% dans le verre LAS0.7-P1, une affinité du phosphore pour se lier avec l'aluminium existe. Pour le verre LAS0.7-P1 nous observons les espèces $Q^1(1Al)$ et $Q^2(2Al)$, présences expliquées par les réactions 3.3 et 3.4. Cependant, on observe également une faible proportion d'espèces $Q^3(3Al)$ qui sont expliquées par la réaction 3.5 présentée ci-après.

Il est à noter qu'avec le ratio R augmentant de 0 à 0,4, le taux d'espèces pyrophosphates augmente également. On passe de 18% pour $R=0$ (voir tableau 3.5), à 20% pour $R=0,1$ et à 28% pour $R=0,2$ (tableau 3.7). Cela peut être expliqué par l'équilibre $2Q^0(0Al) + Si-O-Si \Leftrightarrow Q^1(0Al) + 2 Si-O-Li$ qui est déplacé vers la droite lorsque le taux de Li_2O diminue (donc le nombre Si-O-Li) .

En tableau 3.10 se trouve un comparatif des espèces phosphatées obtenues pour des ratios R similaires pour les aluminosilicates de sodium et de potassium étudiés dans la littérature.

ion alcalin	$R \approx 0,2$	$R \approx 0,7$
K^+ (Gan et al. [130])	$Q^1(0Al)$ majoritaires^[a] ($K_2O/SiO_2=0,18$)	/
Na^+ (Toplis et Schaller [76])	16% $Q^0(0Al)$ 58% $Q^1(0Al)$ 13% $Q^1(1Al)$ 12% $Q^2(2Al)$ ($Na_2O/SiO_2=0,44$)	11% $Q^0(0Al)$ 41% $Q^1(0Al)$ 25% $Q^1(1Al)$ 23% $Q^2(2Al)$ ($Na_2O/SiO_2=0,26$)
Li^+ (cette étude)	59% $Q^0(0Al)$ 28% $Q^1(0Al)$ 13% $Q^1(1Al)$ ($Li_2O/SiO_2=0,28$)	1% $Q^0(0Al)$ 3% $Q^1(0Al)$ 19% $Q^1(1Al)$ 61% $Q^2(2Al)$ 16% $Q^3(3Al)$ ($Li_2O/SiO_2=0,20$)

TABLEAU 3.10 – Espèces phosphatées en fonction du ratio R et de l'alcalin des verres d'aluminosilicates à partir des contributions des spectres de RMN du ^{31}P et des simulations des spectres. [a] aucune simulation du spectre n'a été faite dans leur étude. Les ratios alcalins/ SiO_2 sont ajoutés entre parenthèses.

Pour $R \approx 0,2$, le taux d'espèces pyrophosphates $Q^1(0Al)$ augmente avec la force de champ comme cela a été évoqué précédemment dans les verres sans aluminium³. En ce qui concerne les complexes POAl, ceux-ci sont de l'ordre de 25% dans le verre d'aluminosilicate de sodium contre 13% dans notre verre d'aluminosilicate de lithium, les complexes semblent favorisés pour les NAS. Cependant les ratios M_2O/SiO_2 sont trop différents pour conclure. Lorsque le ratio R augmente ($R \approx 0,7$) (M_2O/SiO_2 comparable voir tableau 3.10), les complexes ne sont pas majoritaires pour le système NAS contrairement au système LAS : la contribution pyrophosphate reste majoritaire dans le premier système. Le passage d'un orthophosphate isolé à un orthophosphate lié à l'aluminium est en effet plus favorable que le passage d'un phosphate lié à un autre phosphate à un orthophosphate lié à l'aluminium. Dans le dernier cas, une liaison P-O-P doit être rompue.

Pour nos verres LAS, en ce qui concerne l'influence du P_2O_5 sur le réseau (voir tableau 3.9), la RMN du ^{29}Si , montre des modifications : une plus grande quantité d'espèces silicium $Q^4(mAl)$ est observée, caractéristique d'une polymérisation. Pour $R=0,7$, les modifications sont cependant moindres en RMN du ^{29}Si . Les variations d'environnement du 7Li vont également dans le sens

3. Il est à noter que les ratios M_2O/SiO_2 avec M^+ ion alcalin sont différents dans les compositions présentées. Cela peut induire des modifications du ratio orthophosphate/pyrophosphate (il augmente avec la basicité du verre, soit quand M_2O/SiO_2 augmente). Cependant, pour le sodium, le % d'espèces pyrophosphates est bien plus élevé que pour le lithium alors que M_2O/SiO_2 est plus important, il y a donc bien un environnement pyrophosphate favorisé pour les verres de silicate de sodium.

de la polymérisation du réseau, tout comme l'évolution des températures de transition vitreuse. Celles-ci augmentent respectivement de 2, 12 et 20°C quand le P_2O_5 est ajouté pour $R=0,2$, $R=0,4$ et $R=0,7$ (voir figure 3.19). Cette polymérisation est expliquée et par les réactions 3.3 et 3.4. En ce qui concerne l'environnement de l'aluminium, aucune modification n'est observée par RMN, celui-ci reste majoritairement entouré d'une matrice riche en silice.

Compositions méta-alumineuse et peralumineuse $R \geq 1$

Pour les compositions $R \geq 1$, tous les ions lithium compensent la charge de l'aluminium (il n'y a plus de NBO, le réseau est totalement polymérisé). La RMN du ^{31}P montre des espèces possédant des déplacements chimiques négatifs, les espèces phosphatées sont uniquement des complexes POAl avec 2,3,4 liaisons POAl. On voit bien en RMN du ^{27}Al que l'environnement de l'aluminium est modifié car certains sites comprennent dans leur deuxième sphère de coordination non seulement du silicium mais aussi du phosphore.

Pour $R=1$, en ce qui concerne la RMN du ^{29}Si , celle-ci montre très peu de différence lors de l'ajout de P_2O_5 . On voit cependant une diminution de la température de transition vitreuse de 12°C (figure 3.19), qui pourrait être attribuée à une dépolymérisation du réseau. Toplis et Dingwell [75] observaient dans des liquides aluminosilicatés de sodium méta-alumineux avec des ajouts de P_2O_5 une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de P_2O_5 . Concernant le mécanisme d'insertion principal de P_2O_5 , Toplis et Schaller [76] suggèrent la réaction :



Cependant, cette relation ne permet pas d'expliquer à elle seule la diminution de la polymérisation que l'on observe mais suggère l'inverse. Une "anomalie" à $R=1$ existe, que nous n'avons pas réussi à expliquer (cette anomalie est également observable par RMN du 7Li , figure 3.11). Pour la composition $R=1,3$, le phosphore est majoritairement sous forme $Q^4(4Al)$ c'est-à-dire dans un environnement de type $AlPO_4$. L'insertion du P_2O_5 provoque la polymérisation du réseau (T_g augmente de 8°C pour $R=1,3$, figure 3.19).

3.5 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la spéciation du phosphore dans des verres LAS, comment le P_2O_5 s'insère dans le réseau vitreux et quelle est son influence sur le réseau. Pour ce faire, la RMN a été utilisée, afin de déterminer l'environnement local du phosphore mais aussi pour mieux comprendre la seconde sphère de coordination du phosphore. Cette technique nous a également permis de mettre en évidence les changements structuraux pour le réseau aluminosilicaté observés lors de l'ajout de P_2O_5 .

On observe qu'un faible ajout de P_2O_5 (1% mol) modifie de façon importante la structure en formant diverses espèces en fonction du ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$. Nous observons des mécanismes d'insertion du P_2O_5 similaires dans nos verres à ceux observés dans les verres d'aluminosilicates de sodium [76] [79]. Le P_2O_5 , de par la faible quantité ajoutée, ne s'insère pas sous forme de chaînes de tétraèdres phosphates liés ; il ne joue pas un rôle de formateur de réseau ici. Il s'insère sous forme dépolymérisée à faible R ($Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$) puis sous forme liée à l'aluminium lorsque R augmente $Q^n(mAl)$ (complexes POAl). Pour les verres sans alumine avec et sans P_2O_5 , ceux-ci sont séparés en phases et le P_2O_5 s'insère sous forme dépolymérisée dans les zones riches en NBO. Pour les verres avec alumine, nous avons montré que la présence de complexes POAl est favorisée et ce dès de faibles ratios R ($R=0,1$). Pour les verres peralcalins principalement étudiés dans ce chapitre, nous n'avons pas détecté la présence de liaisons POSi. Les espèces présentes dans nos verres sont similaires aux espèces présentes dans les verres d'aluminosilicates

de sodium de Toplis et Schaller [76] cependant, leur quantité varie : la quantité de complexes POAl est plus importante dans un verre peralcalin ($R=0,7$) d'aluminosilicate de lithium que dans un verre d'aluminosilicate de sodium. Dans ce dernier, les espèces pyrophosphates non liées à l'aluminium sont favorisées. La formation de ces diverses espèces phosphatées induisent une polymérisation du réseau aluminosilicaté pour tous les ratios R étudiés sauf dans le cas du verre méta-alumineux.

Nous avons vu qu'il existe une forte affinité du phosphore avec l'ion aluminium. Cette affinité explique la réduction de la tendance à l'immiscibilité du P_2O_5 dans les silicates d'alcalins en présence d' Al_2O_3 . Le phosphore peut donc se lier avec les éléments trivalents. Il a également été montré une forte affinité du phosphore avec Fe^{3+} [81]. On peut se demander quel serait son influence sur la solubilité des cations tétravalents possédant des champs électrostatiques importants tels que Zr^{4+} , Ti^{4+} . Ces cations, très souvent présents dans les compositions industrielles, seraient en compétition avec P^{5+} pour les cations modificateurs ce qui pourrait réduire leur solubilité.

Pour les compositions peralcalines, l'environnement du phosphore varie beaucoup avec le ratio R . On s'attachera à comprendre dans le prochain chapitre quelle pourrait être l'influence de ces différents environnements pour son rôle d'agent nucléant en se concentrant sur les compositions LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1. Dans ces deux compositions, les quantités d'espèces $Q^0(0Al)$, $Q^1(0Al)$ et $Q^n(mAl)$ sont très différentes.

L'essentiel du chapitre :

- Insertion du P_2O_5 en faible quantité (1% mol) dans les verres d'aluminosilicates de lithium : modification de la polymérisation du réseau.
- Présence d'espèces phosphatées appelées complexes POAl $Q^n(mAl)$ et ce même pour des ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ faibles. Le nombre de liaisons P-O-Al (m) de ces espèces augmente avec R .
- Quantification des espèces phosphatées pour deux compositions peralcalines : différence importante pour l'environnement du phosphore : $R=0,2$ présence majoritaire d'espèces isolées entourées d'ions lithium $Q^0(0Al)$, $R=0,7$ présence majoritaire d'espèces liées à l'aluminium $Q^2(2Al)$.

Chapitre 4

P_2O_5 et cristallisation des verres d'aluminosilicates de lithium : effet de Al_2O_3

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le rôle structural du phosphore dans le réseau vitreux et déterminé son environnement local en fonction de la composition. Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier l'influence du phosphore sur la cristallisation des verres LAS. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de son environnement local après des traitements thermiques en se concentrant sur les deux verres préalablement étudiés en détail dans le chapitre 3 (LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1). Nous présentons tout d'abord dans la première partie un article qui a été publié puis nous apportons des compléments à celui-ci dans une seconde partie et enfin nous discutons sur les différents rôles du phosphore mis en évidence dans ces compositions dans une troisième partie.

4.1 Mise en évidence de deux rôles distincts pour P_2O_5 dans la cristallisation

Il a été montré que le P_2O_5 jouait un rôle dans la nucléation des compositions LAS avec de faibles taux d' Al_2O_3 pour la cristallisation des phases silicatées, métasilicate de lithium ($Li_2Si_2O_3$) et disilicate de lithium ($Li_2Si_2O_5$) [67] [68] [131] : une cristallisation en volume est obtenue. Lorsqu'un plus fort taux d' Al_2O_3 est ajouté, le P_2O_5 ne joue plus de rôle nucléant comme l'ont montré Arvind et al. [112], une cristallisation de surface est observée.

Cette étude a pour objectif de comprendre pourquoi différents comportements associés avec P_2O_5 sont observés pour des teneurs différentes en alumine et quel rôle P_2O_5 joue sur les mécanismes de cristallisation.

Dans l'article présenté dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les analyses thermiques des verres des séries LASR-Pn. Les résultats indiquent une différence de comportement à la cristallisation en fonction du ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$. Nous nous concentrons ensuite sur les mécanismes de cristallisation, très contrastés, de deux échantillons LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 étudiés au chapitre 3.

Différents traitements thermiques ont été effectués sur ces échantillons, puis une étude combinée par RMN MAS du ^{31}P , DRX et spectroscopie RAMAN sur ces échantillons nous a permis de suivre les modifications de l'environnement du phosphore ainsi que les phases cristallines silicatées et aluminosilicatées qui apparaissent. Nous avons mis en évidence deux rôles distincts pour le P_2O_5 en fonction du ratio R.

L'environnement du phosphore dans les deux verres a déjà été présenté dans le chapitre précédent (paragraphe 3.3.5), l'attention du lecteur dans cette partie est à porter sur les courbes DSC des verres¹ des séries du chapitre 3 ainsi que sur l'évolution de l'environnement du phosphore avec les traitements thermiques déterminée par RMN MAS du ³¹P et RAMAN et la corrélation avec l'apparition des premières phases cristallines observées en DRX.

1. Il est à noter qu'une faute de frappe s'est glissée dans le tableau 1 de l'article : la valeur de T_x pour le verre LAS0.7-P0 est de 659°C et non 559°C.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Different roles of phosphorus in the nucleation of lithium aluminosilicate glasses

Pauline Glatz^{a,b,c}, Monique Comte^a, Laurent Cormier^{b,*}, Lionel Montagne^c, Bertrand Doumert^d, Galan G. Moore^e

^a Corning European Technology Center, 7 Bis Avenue de Valvins, Avon 77210, France

^b Sorbonne Université, CNRS, MNHM, IRD, Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Paris F-75005, France

^c Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Lille F-59000, France

^d Univ. Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, FR 2638 - IMEC - Institut Michel-Eugène Chevreul, Lille F-59000, France

^e Corning Incorporated, Corning, NY 14831, USA



ARTICLE INFO

Keywords:

P₂O₅
Glass structure
Glass-ceramics
Thermal analysis
NMR spectroscopy

ABSTRACT

Glasses in the Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ (LAS) system with different $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ ratio and with or without addition of P₂O₅ have been synthesized and characterized by thermal analysis. The glass structure and the phosphorus environments in the glasses and their evolutions with annealing have been studied by ³¹P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and ²⁷Al{³¹P} D-HMQC (Dipolar Hetero-nuclear Multiple-Quantum Coherences) NMR correlation technique. The crystallization behavior has been studied by X-ray diffraction, NMR and Raman spectroscopy. The results showed a different role for P₂O₅ depending on the $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ ratio. For low alumina content, P₂O₅ plays a nucleating role while it acts as crystallization inhibitor for high alumina content. These different roles are related to different local environments of the phosphorus in the as-cast glasses. Our study emphasizes the importance of POAl complexes in the crystallization of aluminosilicate glasses.

1. Introduction

Glass-ceramics are materials obtained by controlled crystallization of glasses, which is achieved by thermal treatments on parent glasses [1]. The lithium aluminum silicate ternary system is one of the most studied and a large number of materials with this composition are commercialized due to their excellent thermo-physical properties. As typical examples we can mention the near-zero thermal expansion property for β-quartz solid solution glass-ceramics used for telescope mirror, stove cooktops and fire-door applications [2, 3], or the good mechanical properties for compositions with low amount of Al₂O₃ used in the field of restorative dentistry [4]. Since the properties of the glass-ceramics are widely dependent of the nature and relative amount of crystalline phases, the control of nucleation is a key step in order to optimize the final properties. To promote bulk crystallization and obtained a uniform distribution of crystals in the material, nucleating agents such as TiO₂, ZrO₂ and P₂O₅ are typically added in the Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ (LAS) glass composition [5–7]. In particular, phosphorus, which is classified as a typical network former in glasses, has a complex structural role that strongly impacts its solution behavior, the melt viscosity [8] or its ability to promote liquid-liquid separation and

affects the crystallization mechanisms [9].

In a study on the effect of the $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}}$ ratio (where M = Li, Na) on the crystallization of LAS system with P₂O₅ addition [10], different crystalline phases were reported depending on the Al₂O₃ content. Volume crystallization was observed at low Al₂O₃ amount contrary to surface crystallization observed at high alumina content. Indeed, P₂O₅ is a well-known nucleating agent for low alumina LAS compositions, yielding Li₂Si₂O₅ crystallization [5, 11–14]. In terms of nucleation mechanism, Headley and Loehman [15] reported that lithium orthophosphate Li₃PO₄ crystals act as heterogeneous nuclei for silicate crystalline phases (lithium metasilicate Li₂SiO₃ and lithium disilicate Li₂Si₂O₅ phases). Successive studies using Solid-State ³¹P MAS-NMR gave insight on the changes around phosphorus occurring during the crystallization processes [16–18]. Indeed, MAS-NMR techniques probe the local environment around phosphorus and reveal modifications occurring in the first crystallization steps which could conceivably be missed by other techniques [19]. On a disilicate (aluminum-free) glass-ceramic composition, Holland et al. [16] reported that crystalline Li₃PO₄ was not detected by MAS-NMR before the formation of Li₂Si₂O₅ phases. However, recent studies revealed that a highly disordered Li₃PO₄ phase is formed concomitantly with Li₂SiO₃ crystallization [17, 18].

* Corresponding author.

E-mail addresses: pauline.glatz@upmc.fr (P. Glatz), laurent.cormier@sorbonne-universite.fr (L. Cormier).

In aluminosilicate glasses, MAS-NMR showed that phosphorus has different environments depending on the $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}}$ ratio [20, 21]. At low P_2O_5 content, a majority of PO_4^{3-} orthophosphate and $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pyrophosphate groups are observed in the glass matrix, while for increasing Al_2O_3 contents, aluminophosphate groups are formed. Recent developments in NMR provide information on the connectivity of PO_4 tetrahedra with the aluminosilicate network. Spatial proximities between P and Al were reported in systems with low amount of P_2O_5 and Al_2O_3 [22, 23] and aluminophosphate groups could be detected in such glasses. Nevertheless, such methods were not used up to now for the detailed study of the nucleation process by P_2O_5 in LAS glass-ceramics. The aim of the present work is to provide a better comprehension of the role of phosphorus in crystallization mechanisms by looking at the phosphorus environment in different LAS compositions with different $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ ratios. We report a combination of characterization and spectroscopic methods to investigate the crystallization sequences and the nucleating role of phosphorus. NMR and Raman spectroscopies enable us to discuss the changes in the phosphorus environments in relation with the crystallization, showing a different behavior between the glasses containing low and high Al_2O_3 contents.

2. Experimental section

2.1. Materials

Glasses were prepared in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary system with addition of P_2O_5 oxide as a nucleating agent. Analytical grade precursors Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99%), Al_2O_3 (Merck, 99.9%), SiO_2 (Alfa Aesar, 99.5%) and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, 98%) were ground together, dried and melted in a Pt crucible at 1550°C for 2 h, then quenched by immersing the bottom of the crucible into water. The glasses were ground and molten once again to ensure a good homogeneity. Table 1 reports the nominal and analyzed glasses compositions. They are located along the 74 mol% SiO_2 isopleth, with 0 or 1 mol% P_2O_5 . These compositions cover a range with a ratio $R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ from 0 (Al-free) to 1.3 (peraluminous composition). The glasses are labeled as follows: LASR-Pn, where R is the ratio $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ and n the mol% of P_2O_5 . Transparent, bubble free, glasses were obtained excepted for the LAS0-P1, which is opalescent. For all samples, powder X-ray diffraction patterns show the characteristic broad peak of amorphous materials with no observable Bragg peaks. The glasses compositions were checked by Electron Probe Micro-Analyser (EPMA, CAMPARIS, Paris, France) with a CAMECA SX-Five apparatus equipped with five Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometers (WDSs) for SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 and by Flame-Atomic Emission Spectroscopy (F-AES) with a Agilent AA280FS apparatus for Li_2O content. For EPMA, with the instrument operating at 15 kV and 10 nA, we used a $5\ \mu\text{m}$ spot size. The standards

for calibration were orthoclase for silicium and aluminum, and apatite for phosphorus. 20 points were taken and obtained compositions were averaged. Glasses compositions were homogeneous according EPMA.

2.2. Differential scanning calorimetry

Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms were recorded on a 404 C Pegasus calorimeter from Netzsch (Selb, Germany). All the measurements were carried out in air and heat treatments were conducted at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ with a bulk sample of $\sim 50\ \text{mg}$ in Pt crucible, using an empty Pt crucible as reference. The glass transition temperature T_g , the onset crystallization temperature T_x of the first exothermic event and the temperature of the maximum of the first exothermic event T_c are reported in Table 1 for each composition.

2.3. X-ray diffraction

X-ray diffraction (XRD) was carried out at room temperature using a diffractometer (PANalytical X'Pert PRO) with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$). Data were recorded in the $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ range with a step increment of 0.016° and an interval time of 0.82 s per step.

2.4. Raman spectroscopy

Raman spectra of the glasses and annealed glasses were obtained using a Horiba LabRam HR Evolution system with Ultra-Low Frequency (ULF) module, 1800 gr/mm grating, and a 532 nm laser operating at 100 mW. A $\times 10$ magnification objective was used for this study. Each sample was analyzed with an exposure time of 30 s (per window) with 10 accumulations and a spectral window from 5 to $2000\ \text{cm}^{-1}$. No temperature correction nor normalization have been used for these spectra.

2.5. Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the microstructure of the samples. Bulk material pieces were embedded in epoxy resin, then cross sections were polished and etched with 1% HF for 30 s. They have been coated with iridium (2 nm thick) and observed using a SEM-FEG (Field Emission Gun) ZEISS LEO 1550 (Jena, Germany), at a 5 kV accelerating voltage. Observations have been done with the In-lens secondary electrons detector.

2.6. Solid-state NMR

^{31}P and ^{27}Al MAS-NMR (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) spectra were recorded at 9.4 and 18.8 T on Bruker AVANCE

Table 1

Analyzed compositions (mol%) by EPMA and F-AES of the glasses investigated in this study, nominal compositions are in parentheses. Errors are typically less than 0.3% relative on SiO_2 , less than 0.7% relative on Al_2O_3 , less than 3% relative on P_2O_5 and 2% relative on Li_2O . $R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$. T_g is the glass transition temperature, T_x is the onset crystallization temperature of the first exothermic event and T_c is the temperature of the maximum of the first exothermic event determined from the DSC curves. The error in the determination of T_g , T_x and T_c is estimated close to $\pm 2^\circ\text{C}$.

Glass	SiO_2	Al_2O_3	Li_2O	P_2O_5	R	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	$T_x - T_g$ ($^\circ\text{C}$)
LAS0-P0	74.4 (74.22)	0.3 (0.00)	25.3 (25.78)	0.01 (0.00)	0.01 (0.00)	483	659	764	176
LAS0-P1	73.6 (73.46)	0.2 (0.00)	25.1 (25.52)	1.1 (1.02)	0.01 (0.00)	477	606	635	129
LAS0.2-P0	75.7 (74.23)	4.6 (4.13)	19.7 (21.64)	0.02 (0.00)	0.23 (0.19)	507	660	832	153
LAS0.2-P1	74.3 (73.47)	4.2 (4.08)	20.7 (21.42)	0.8 (1.02)	0.20 (0.19)	509	592	646	83
LAS0.4-P0	74.5 (74.23)	7.4 (7.22)	18.1 (18.55)	0.01 (0.00)	0.41 (0.39)	536	651	770	115
LAS0.4-P1	75.0 (73.48)	7.6 (7.14)	16.4 (18.36)	1.0 (1.02)	0.46 (0.39)	548	617	639	69
LAS0.7-P0	73.6 (74.22)	10.8 (10.31)	15.6 (15.47)	0.01 (0.00)	0.69 (0.67)	594	559	769	65
LAS0.7-P1	73.8 (73.47)	10.2 (10.21)	15.0 (15.30)	1.0 (1.02)	0.68 (0.67)	614	708	840	94
LAS1-P0	74.0 (74.23)	13.2 (12.89)	12.8 (12.89)	0.003 (0.00)	1.03 (1.00)	748	852	922	104
LAS1-P1	73.7 (73.47)	13.0 (12.76)	12.5 (12.76)	0.79 (1.02)	1.04 (1.00)	736	936	1005	200
LAS1.3-P0	74.1 (74.23)	14.7 (14.43)	11.2 (11.33)	0.01 (0.00)	1.32 (1.27)	770	1080	1222	310
LAS1.3-P1	75.0 (73.47)	14.6 (14.29)	9.4 (11.22)	0.96 (1.02)	1.55 (1.27)	778	/	1234	/

I and AVANCE III spectrometers, respectively, with a 4 mm probe at 12.5 kHz spinning speed for ^{31}P and a 3.2 mm probe at 20 kHz spinning speed for ^{27}Al . The Larmor frequencies were 161.9 and 208.5 MHz for ^{31}P and ^{27}Al , respectively. For ^{31}P , the pulse duration was $4.8\ \mu\text{s}$ ($\pi/2$), and the recycle delay (rd) was 120 s. For ^{27}Al , the pulse duration was $1\ \mu\text{s}$ ($\pi/10$), and the rd 2 s. The recycle delays have been defined to enable enough relaxation to get quantitative spectra. The ^{31}P chemical shifts are relative to 85% H_3PO_4 solution as 0 ppm and those of ^{27}Al are referred to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution as 0 ppm. The $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ 2D maps were edited with the Dipolar Hetero-nuclear Multiple-Quantum Coherences (D-HMQC) sequence [22] on a 18.8 T spectrometer with a 3.2 mm HPAI probe operating at a spinning frequency of 20 kHz. The 988×23 data points and 3988×19 for LAS0.2-P1 and LAS0.7-P1 samples, respectively, were acquired with a ^{27}Al selective $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ\text{-}\tau$ spin-echo. The ^{31}P channel was irradiated with 90° pulses and with a 1.1 ms recoupling time with the SR4^2 sequence. Each t1 was recorded with 16384 scans for LAS0.2-P1 (18432 for LAS0.7-P1) with a rd of 0.5 s.

3. Results

3.1. Study of the crystallization

3.1.1. DSC investigations

Fig. 1 shows the DSC curves obtained during heating of the glasses with and without P_2O_5 and for different alumina contents. These curves show an endothermic shift of the baseline, which is characteristic of the glass transition (T_g). The increase in T_g when R ratio increases can be attributed to the polymerization of the aluminosilicate glass network. The crystallization of the glasses is revealed by exothermic peaks, which are more or less intense and broad as will be discussed hereafter. We observe two different crystallization behaviors depending on the R ratio: for low alumina content, $R < 0.7$, crystallization peaks are sharper and they appear at lower temperature in glasses with P_2O_5 than those without P_2O_5 . For the composition with $R = 0.2$, the DSC curve of the glass with P_2O_5 shows two crystallization peaks, located at 646°C and 740°C . These crystallization events are at lower temperatures compared to the glass without P_2O_5 , which exhibits a single crystallization peak at 770°C . These observations are consistent with those on other glasses from the literature, designed to form lithium disilicate glass–ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system [11]. For $R \geq 0.7$, crystallization peaks are observed at higher temperatures for the glasses with P_2O_5 , compared to those without P_2O_5 . In addition, crystallization exotherms are larger (i.e. larger ΔT , where ΔT is the

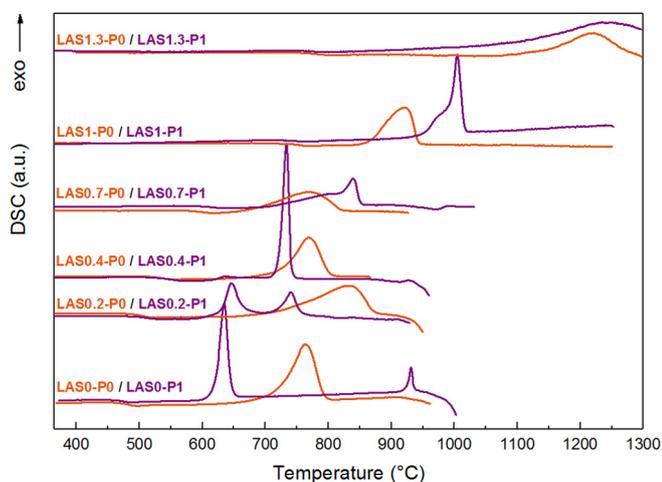


Fig. 1. Differential scanning calorimetry curves of the glasses without (orange) P_2O_5 and with (purple) 1 mol% P_2O_5 . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

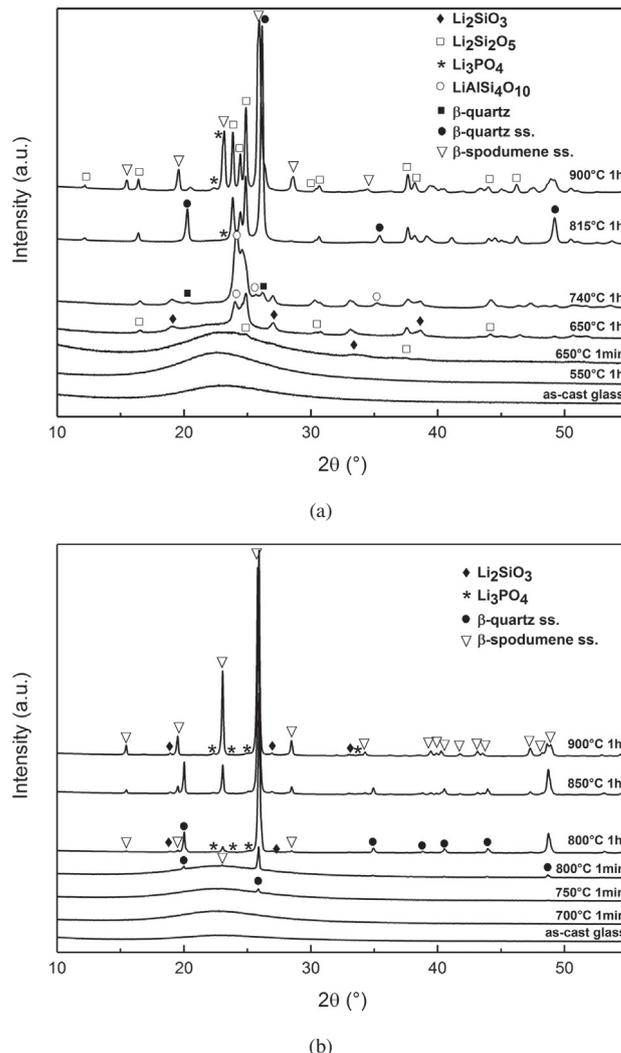


Fig. 2. XRD patterns of samples LAS0.2-P1 (a) and LAS0.7-P1 (b) annealing at different temperatures and times.

width of the crystallization exotherm) than those of compositions $R < 0.7$ with and without P_2O_5 . The complete attribution of the different exothermic events is beyond the scope of this paper. The parameter $\Delta T_x (= T_x - T_g)$, reflecting the glass stability (GS) [24], can be considered. The higher the ΔT_x , the lower the ability of a glass to crystallize. In our case, the exact interpretation is not easy as two crystallization mechanisms can occur: volume crystallization and surface crystallization. However, a different behavior for the glasses containing P_2O_5 is clearly observable: when $R < 0.7$, ΔT_x is lower (lower GS) for compositions with P_2O_5 than ΔT_x for compositions without P_2O_5 . For $R \geq 0.7$, the opposite effect is observed: the addition of P_2O_5 increases the glass stability. As the role of P_2O_5 is different for low or high alumina content, we will focus our investigation on two glass compositions representative of these two different crystallization behaviors: the LAS0.2-P1 composition corresponding to $R < 0.7$ range and the LAS0.7-P1 composition corresponding to $R \geq 0.7$ range.

3.1.2. Crystalline phases detected by XRD and Raman analysis

The lack of Bragg peaks in the XRD pattern of the LAS0.2-P1 sample (Fig. 2a) confirms that the initial glass is amorphous. For the annealed samples, the first Bragg peaks are observed for a treatment at 650°C for 1 min and are assigned to lithium metasilicate (Li_2SiO_3 , JCPDS No. 29-0829) and lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS No. 70-4856) phases. Then, with further treatment at 650°C for 1 h, petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$,

JCPDS No. 83-1470) phase appears, which has a layered structure of $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheets (like $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) linked by Li and Al tetrahedra [25]. A β -quartz phase (JCPDS No. 89-8949) is also observed for this annealing treatment. At 815 °C for 1 h, a small peak due to Li_3PO_4 (JCPDS No. 15-0760) is detected and β -quartz solid solution (a lithium aluminosilicate phase, β -quartz ss, hexagonal structure, $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$, JCPDS No. 31-0707) appears, as evidenced by the shift of the main peak of the β -quartz to lower 2θ value. Petalite and Li_2SiO_3 are no more observable. With higher treatment temperature (900 °C, 1 h), β -spodumene solid solution (β -spodumene ss, tetragonal structure, $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$, JCPDS No. 35-0794) phase appears. For this composition LASO.2-P1, XRD study shows that a complex process of crystallization occurs. It could explain that the peaks observed in DSC are not as sharp as the peak at 635 °C of the LASO-P1 sample (Fig. 1); crystallized phases appear in the same temperature range.

For the LASO.7-P1 composition (Fig. 2b), the as-cast glass also shows an amorphous bump, but the crystallization sequence is different. The first Bragg peak appears at 750 °C for 1 min and is attributed to a β -quartz ss (hexagonal structure, $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3+x}\text{O}_6$, JCPDS No. 31-0707). With further annealing at 800 °C for 1 min, peaks characteristic of β -spodumene solid solution (tetragonal structure, $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$, JCPDS No. 35-0794) appears. Li_2SiO_3 (JCPDS No. 29-0829) and Li_3PO_4 (JCPDS No. 15-0760) crystals are observed after 1 hour treatment at 800 °C. At 900 °C for 1 h, β -quartz solid solution is no more observable.

Raman study was performed on the two selected glass and glass-ceramic compositions. No curve fitting of the spectra has been done, since spectra were recorded only to get the signatures of the different amorphous and crystalline phases. In addition, information can be obtained on the phosphorus environment in the material by looking at the 950 cm^{-1} band, which shape changes with temperature, as it will be detailed in the next section. Main Raman peaks are assigned in Fig. 3.

For both as-cast glasses in Fig. 3 (bottom), two main regions can be observed. The region between 350 and 650 cm^{-1} is attributed mainly to bending vibrations of Si-O and Al-O bonds associated with high-membered rings of the aluminosilicate network [26]. The region between 1000 and 1200 cm^{-1} is attributed to Si-O-Si, Si-O-Al asymmetric stretching vibrations and symmetric Si-O^- stretching vibrations [26].

For the LASO.2-P1 composition (Fig. 3a), no sharp bands are observable before treatment at 650 °C for 1 h. The main sharp bands at 409 , 551 and 1104 cm^{-1} on the spectrum for this treatment are attributed to $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ crystals [27]. At this temperature, crystallization of Li_2SiO_3 is also observed by the presence of peaks at 607 and 979 cm^{-1} , close to those of pure Li_2SiO_3 (613 and 977 cm^{-1} in [28]). In addition, the band at 488 cm^{-1} , characteristic of petalite crystals [25], is also detected at this temperature. At 740 °C for 1 h, the presence of a sharp band at 463 cm^{-1} indicates β -quartz crystallization [29]. With further annealing, at 815 °C for 1 h, the shift of the band at 463 cm^{-1} to 479 cm^{-1} indicates the appearance of β -quartz ss [29]. At 900 °C for 1 h, the band is shifted to a large band near 488 cm^{-1} , characteristic of the presence of β -spodumene ss (close to pure β -spodumene at 492 cm^{-1} in [30]). The crystallization of Li_3PO_4 is evident at high temperature with the sharp peak at 947 cm^{-1} close to that of pure γ - Li_3PO_4 at 950 cm^{-1} according to [31].

For the LASO.7-P1 composition (Fig. 3b), no sharp bands are observable after annealing at 750 °C for 1 min. The spectrum of heated sample at 800 °C for 1 min shows the crystallization of β -quartz ss with the band at 480 cm^{-1} and the shoulder at 451 cm^{-1} [30]. The apparition of β -spodumene ss at the expense of β -quartz ss is evident at 850 °C by the shift of the band from 480 to 490 cm^{-1} and by the 192 cm^{-1} band [30]. Li_3PO_4 and Li_2SiO_3 crystallization are observed after a treatment at 800 °C for 1 h with the sharp bands at 944 cm^{-1} for Li_3PO_4 [31] and 975 and 603 cm^{-1} for Li_2SiO_3 [28].

3.1.3. Microstructure

Fig. 4a shows SEM image of the LASO.2-P1 glass treated at 650 °C for 1 min. Small holes distributed uniformly can be observed. They are

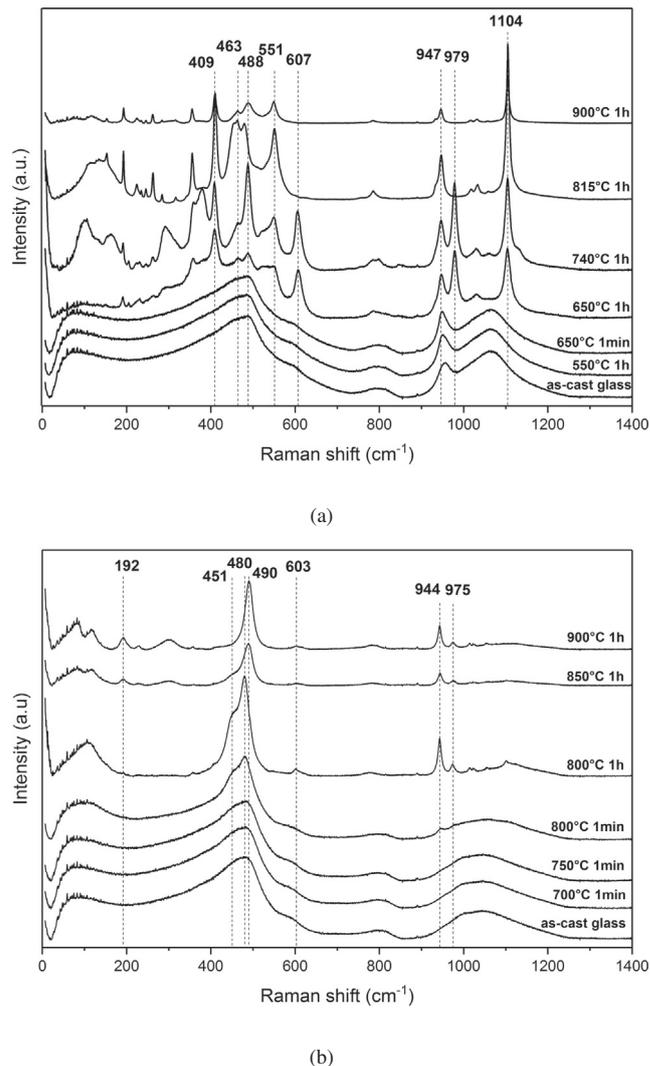


Fig. 3. Raman spectra of LASO.2-P1 (a) and LASO.7-P1 (b) annealed at different temperatures and times.

attributed to Li_2SiO_3 crystals observed on the XRD pattern, which are easily dissolved in the HF acid solution used for sample preparation [12], due to their low polymerization degree (chain-like structure). Fig. 4b shows SEM image of the LASO.7-P1 glass treated at 800 °C for 1 min. Surface crystallization is visible for this sample (constituted of β -quartz ss and β -spodumene ss according to XRD pattern), while no crystal formation is detected in the bulk.

3.2. Structure of the glasses and glass-ceramics

3.2.1. Structure of as-cast glasses

The ^{31}P MAS-NMR spectra of the two glasses in Fig. 5a present broad resonances characteristic of the amorphous environment around phosphorus. The spectrum of LASO.2-P1 shows a resonance at 9.3 ppm assigned to orthophosphate units (PO_4^{3-}) [32]. In addition, a second resonance around 0 ppm can be attributed to pyrophosphates units ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) [16] and possibly PO_4^{3-} species charge compensated by Al^{3+} . Indeed, replacing Li^+ by Al^{3+} , which is more strongly bonded, produces an upfield change in the chemical shift, that means more negative values [33]. In solid solution of crystallized $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$, Dollase evidenced a change of about 8 to 9 ppm for each additional Al [33]. For the LASO.7-P1 composition, with a higher alumina content, a broad resonance is present at -3.5 ppm, shifted to more negative chemical shifts compared to LASO.2-P1, which is attributed to the

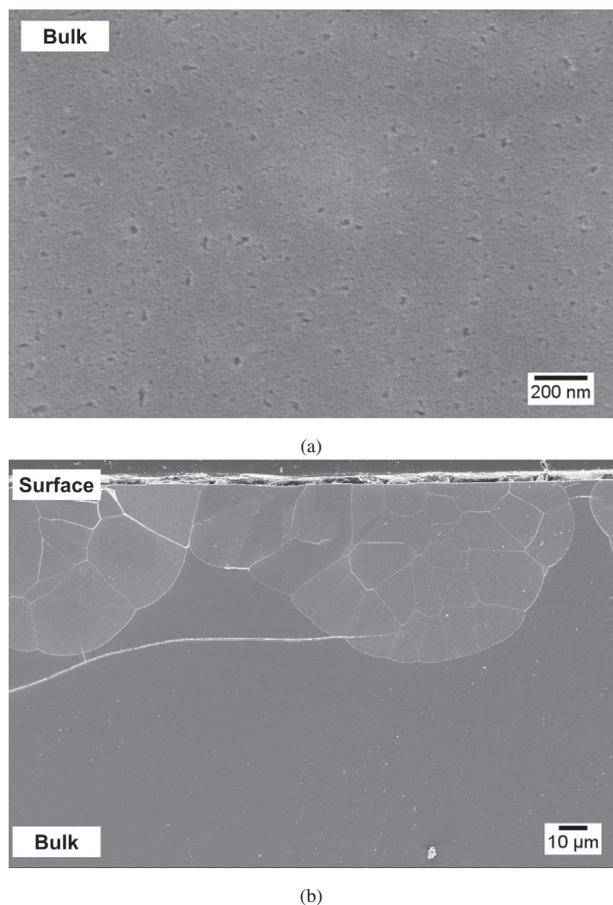


Fig. 4. SEM images of samples polished then etched with 1% HF for 30 s of (a) LAS0.2-P1 annealed at 650 °C for 1 min, (b) LAS0.7-P1 annealed at 800 °C for 1 min.

presence of more Al^{3+} cations compensating the PO_4^{3-} species [20]. These species containing P-O-Al bonds are called POAl complexes in this study.

The ^{27}Al MAS-NMR spectra of the two glasses are shown in Fig. 5b. They show a single peak in the region 55–60 ppm, ascribed to aluminum in tetrahedral coordination (Al^{IV}). Owing to the presence of an excess of Li^+ for the charge compensation, Al^{3+} adopts a tetrahedral conformation, as reported in per-alkaline aluminosilicate glasses [34]. In addition, a small peak around 25 ppm for the LAS0.2-P1 is detected and could be due to Al^{V} as detected earlier in per-alkaline-earth aluminosilicate glasses [35].

In order to confirm the presence of POAl complexes mentioned above in these glasses, ^{31}P - ^{27}Al heteronuclear correlation 2D-NMR spectra have been recorded to probe the spatial proximity of these nuclei [23]. For that purpose, $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC spectra (Fig. 6) have been obtained. The two spectra exhibit correlation signals between phosphate and aluminate species indicating that POAl entities are present in the glass, even at low alumina content. The projections of the 2D spectra are sketched as dashed lines in Fig. 6. They show that the maximum intensity of the correlation is centered at 3.5 ppm in the ^{31}P dimension for the LAS0.2-P1. However, this contribution does not take into account all the information under the curve: POAl complex is not the only entity as shown in Fig. 5. Two other species: PO_4^{3-} only surrounded by Li^+ at 9.3 ppm and pyrophosphate species $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ around 0 ppm are observable and are not affected by the correlation. For the LAS0.7-P1 composition, the maximum is shifted to -3.5 ppm in the ^{31}P dimension. The projection of the correlation (in dashed line on the left Fig. 6b) and the 1D spectrum are superimposed. This indicates

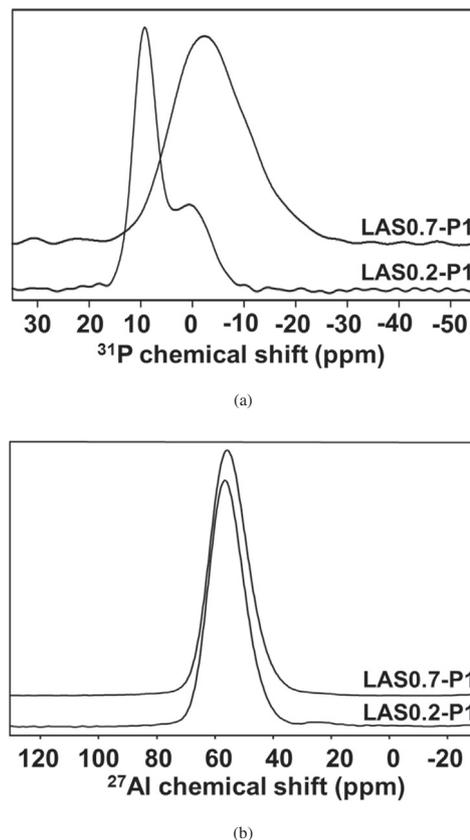


Fig. 5. (a) ^{31}P MAS-NMR spectra recorded at 9.4 T, (b) ^{27}Al MAS-NMR spectra recorded at 18.8 T of as-cast glasses LAS0.2-P1 and LAS0.7-P1.

that all the P atoms are affected by the correlation and that they see Al^{3+} atoms in their environments. This implies that all the P units are connected to Al.

Previous studies on sodium aluminosilicate glasses evidenced the presence of POAl complexes [20, 21, 23]. In their study of peralkaline compositions, Toplis and Schaller [20] concluded on the presence of individual PO_4^{3-} tetrahedra linked to the aluminosilicate framework with the replacement of one or two Na atoms by Al atoms. They denoted these species $\text{Na}_2(\text{NaAl})\text{PO}_4$ and $\text{Na}(\text{NaAl})_2\text{PO}_4$ where (NaAl) represents one of the four bonds of a AlO_4 charge balanced by sodium (i.e. 0.25NaAl^{4+}). $\text{Na}_2(\text{NaAl})\text{PO}_4$ is at 7 ppm while $\text{Na}(\text{NaAl})_2\text{PO}_4$ at -5 ppm. Similarly, in our peralkaline Li-aluminosilicate glasses, we can attribute the resonances at 3.5 ppm and at -3.5 ppm to $\text{Li}_2(\text{LiAl})\text{PO}_4$ and $\text{Li}(\text{LiAl})_2\text{PO}_4$, respectively. The latter species is the main contribution for the LAS0.7-P1 composition.

3.2.2. Evolution of the local environment around P with temperature

The ^{31}P MAS-NMR spectra of the glass LAS0.2-P1 and glass-ceramics show differences with thermal treatments (Fig. 7a). Treatment at 550 °C for 1 h already induces some modifications of the environment around phosphorus. The intensity of the contribution near 9.3 ppm increases in intensity and its position is shifted to 9.5 ppm. On the spectrum of the sample treated at 650 °C for 1 min, the resonance is shifted again to higher chemical shift near 10 ppm and its intensity becomes sharper, indicating the onset of orthophosphate crystallization. Indeed, the chemical shift is close to the chemical shift of pure crystalline Li_3PO_4 (10 ppm) [32]. However, the linewidth of the resonance is still large (~ 3 ppm) indicating a chemical shift distribution due to some residual disorder (a linewidth of 0.4 ppm for crystalline $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ has been experimentally measured, not shown). The persistence of disorder suggests the presence of a poorly crystallized intermediate species. With further annealing treatments at 650 °C, 740 °C, 815 °C and 900 °C for 1

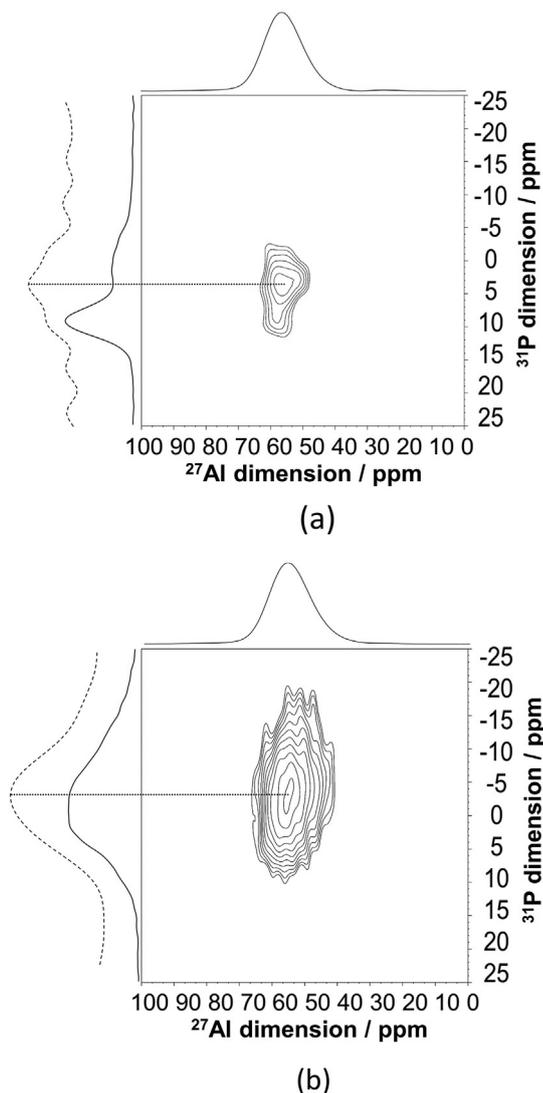


Fig. 6. $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC spectra recorded at 18.8 T of as-cast glasses LASO.2P1 (a) and LASO.7-P1 (b). The solid lines on the top of the 2D maps correspond to 1D ^{27}Al spectra. The solid lines on the left correspond to 1D ^{31}P spectra and the dashed lines are the ^{31}P projections of the 2D spectra.

h, this contribution becomes sharper and its linewidth decreases to ~ 0.8 ppm at 900°C . The same order of magnitude for the linewidth has been observed in the study of Bischoff et al. [17] at high temperature treatment. These modifications reveals the increasing crystallinity of this orthophosphate species (Li_3PO_4). In parallel, the resonances at 3.5 ppm and around 0 ppm decrease in intensity and almost disappear at 815°C . The only resonance remaining at 900°C is the one at 10.3 ppm, attributed to crystalline Li_3PO_4 (Fig. 7a). These changes are also consistent with the thermal evolution associated with P environment observed by Raman spectroscopy (Fig. 3a). The intense band near 950 cm^{-1} is assigned to the symmetrical stretching vibration of the P-O bond [36]. For the as-cast glass, this band is broad and located at 957 cm^{-1} . This corresponds to P in the silicate network, mainly in orthophosphate species. With increasing annealing temperatures, the band increases in intensity and becomes sharper and its position is shifted down to 947 cm^{-1} , close to the band characteristic of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ located at 950 cm^{-1} [31]. The shift in position starts at 550°C for 1 hour treatment, in agreement with the evolution of the local P environment determined by NMR (Fig. 7a).

For the composition LASO.7-P1, the ^{31}P MAS-NMR spectra of the glass and the glass-ceramics annealed at 700°C and 750°C for 1 min are

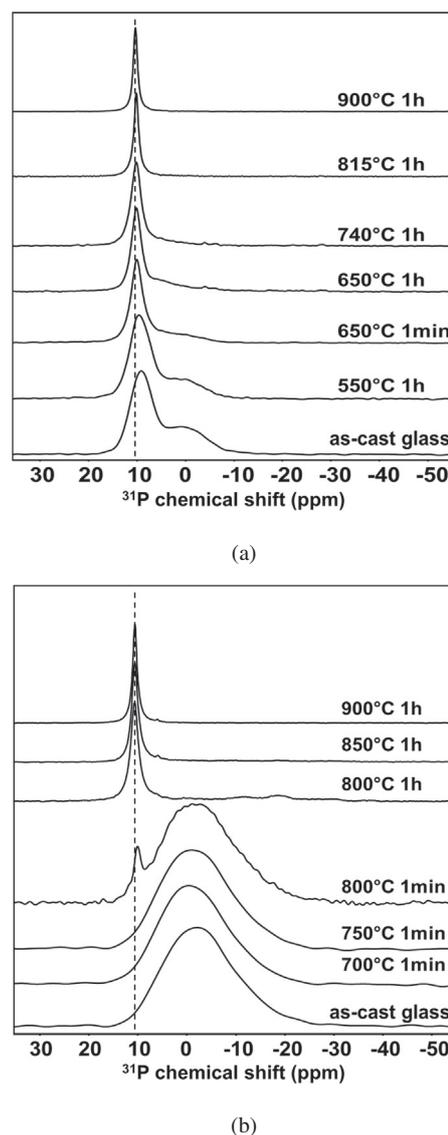


Fig. 7. ^{31}P MAS-NMR spectra recorded at 9.4 T of LASO.2-P1 (a) and LASO.7-P1 (b) annealed at different temperatures and times.

nearly identical. A peak at 10 ppm attributed to nanocrystalline Li_3PO_4 (linewidth ~ 1.8 ppm) appears after a treatment at 800°C for 1 min, while the contribution around -3.5 ppm is still present. With annealing at 800°C , 850°C and 900°C for 1 h, the peak at 10 ppm becomes sharper and its position is shifted to 10.6 ppm (linewidth of ~ 1.1 ppm). It is the only observable contribution at the end of annealing treatments, the peak at -3.5 ppm has completely disappeared.

The Raman spectra for the LASO.7-P1 composition (Fig. 3b) are also in agreement with the evolution observed by NMR. Unlike the LASO.2-P1 composition, no PO_4^{3-} band is discernible at 957 cm^{-1} in the as-cast glass. The band associated with Li_3PO_4 (944 cm^{-1}) first appears after the 800°C 1 minute treatment like in the NMR spectrum.

4. Discussion

4.1. Chemical dependence of the crystallization process

The DSC study provided evidence for two contrasted crystallization behaviors of the glasses, depending on their Al_2O_3 contents. At low alumina content ($R < 0.7$), addition of P_2O_5 results in DSC peaks that become sharper and located at lower temperatures compared to the

glasses without P_2O_5 . The addition of efficient nucleating agents such as TiO_2 and ZrO_2 in some aluminosilicate glasses leads to crystallization peaks at low temperatures [37, 38]. This effect was also observed for P_2O_5 in lithium disilicate-based glass [39, 40], which was explained by more nucleation sites created with the addition of P_2O_5 . For high alumina content $R \geq 0.7$, crystallization peaks are broad with or without P_2O_5 and T_c is higher with P_2O_5 , revealing a delay in crystallization for this glass composition. Although surface or volume crystallization can occur simultaneously, one mechanism often dominates in glasses crystallization. It has been reported by Ray and Day [41] in their study of disilicate glass-ceramic that for a given heating rate a sharp peak (small ΔT) denotes bulk crystallization while a broad peak (large ΔT) is an indication of surface crystallization. If we assume that our glasses crystallize in a similar manner, we could say that peaks shape is indicative of dominant crystallization mechanism, which is supported by SEM images (Fig. 4) where surface crystallization is observed for LAS0.7-P1 and bulk nucleation for LAS0.2-P1. However, we are aware that much more complex cases can occur and can not be excluded. A method to determine the dominant crystallization (surface versus volume) would be to do DSC measurements on powder samples with different granulometries [42, 43]. This difference of nucleation efficiency with R has been also evidenced in a previous study [10]. They have observed for a compositionally complex LAS glass with 2.5 wt% P_2O_5 that surface crystallization is favored at high alumina content while volume crystallization is obtained at low alumina content. However, the origin of this difference has not been investigated. To understand this contrasted behavior, we have considered the structural evolution of the local P environment during different annealing treatments. As shown earlier [11, 44], crystalline phases containing phosphate are observed by XRD only for high temperature treatments, whereas NMR and Raman spectroscopies are able to detect subtle variations at much lower temperature, even in the T_g range. This is because XRD necessitates the organization of large crystallization domains, whereas NMR and Raman investigate disordered and ordered local arrangements.

4.2. P_2O_5 as nucleating agent

Upon annealing, important changes of the P environment can be observed with two distinct behaviors for the low and high alumina glass compositions (Fig. 7). For the LAS0.2-P1 glass, modifications of the P environment is observed for the glass annealed at 550 °C for 1 h (Fig. 7a), i.e. *prior* to the detection of any crystallization with XRD (Fig. 2a). This suggests that some structural relaxation takes place, which corresponds to a structural reorganization around phosphorus atoms. Raman analysis (Fig. 3a) confirms this initial reorganization around P.

In the sample annealed at 650 °C for 1 min, the orthophosphate contribution is shifted towards high chemical shift values and its intensity becomes sharper, indicating that P atoms evolves towards an environment consistent with the formation of crystalline Li_3PO_4 but not well crystallized, as the linewidth is large compared to pure Li_3PO_4 . This species appears concomitantly with the crystallization of the first phases detected by XRD (Li_2SiO_3 and $Li_2Si_2O_5$ in our study). This disordered Li_3PO_4 has been suggested as an intermediate nucleation step in previous crystallization investigations for non-stoichiometric disilicate glasses [17, 18]. In these studies, a strongly disordered P-containing phase appears first with Li_2SiO_3 crystallization while well-ordered crystalline Li_3PO_4 appears at higher temperature together with the formation of $Li_2Si_2O_5$ [17, 18].

Similarly, annealing of the LAS0.2-P1 glass at higher temperatures (650 °C 1h, 740 °C 1h and 815 °C 1h) lead to an increase of the ordering around P as indicated by the sharpening of the NMR resonance at 10 ppm. This is accompanied by the disappearance of the pyrophosphate $P_2O_7^{4-}$ and $Li_2(LiAl)PO_4$ species. After annealing at 900 °C for 1 h, the only contribution is at 10.3 ppm, attributed to well-crystallized

Li_3PO_4 and Bragg peaks characteristics of this phase are observed by XRD.

^{31}P MAS-NMR spectrum for the LAS0.2-P1 glass show that the monomeric PO_4^{3-} and dimeric $P_2O_7^{4-}$ units are essentially present in the as-cast glass, surrounded by Li^+ ions to ensure charge compensation of the tetrahedral units. An ascertained role of P is to promote demixion in glasses [9]. However, it is difficult to conclude if the PO_4^{3-} tetrahedra are isolated from each other or if they tend to segregate within the silicate network. Using an advanced NMR technique (^{31}P spin-counting), Fayon et al. [45] have shown that nanometric-sized heterogeneities can be evidenced in a lime phosphosilicate bioactive glass with phosphate clusters containing 5–6 PO_4^{3-} entities. A similar approach appears unsuccessful in our glass since we have measured that the spin-spin relaxation time is too low (< 7 ms) compared to the one (around 20 ms) required to probe P-P connectivities with this technique.

Although a glass can be transparent and no amorphous-amorphous separation is observable by SEM, nano-heterogeneities could still be present as observed by Dargaud et al. [46]. Indeed, in their study, Dargaud et al. [46] focus on two $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glasses with ZrO_2 additions cooled with different quenching rate: around $2^\circ C \cdot min^{-1}$ for glass A and around $10^\circ C \cdot min^{-1}$ for glass B. Their glass A exhibits opalescence resulting from an amorphous-amorphous separation observable by TEM which shows zones of 30 nm size with well-defined interfaces. Their glass B is transparent and zones are observable by TEM at a smaller scale, with domains of 1–5 nm with more diffuse interfaces. In the case of our transparent LAS0.2-P1 glass, nano-heterogeneities in terms of P-enriched nano-domains could be present.

Interestingly, during the first annealing treatments, the P environment evolves towards the formation of disordered Li_3PO_4 domains. Locally, these clusters correspond to Li^+ ions scavenged by the phosphorus atom and a remaining silicate network depleted in Li^+ ions and, thereby, more polymerized. This is confirmed by Bischoff et al. [17], who evidenced by a $^{29}Si-^7Li$ NMR correlation technique a lithium clusterization before crystallization of Li_2SiO_3 . These disordered Li_3PO_4 domains embedded in the silicate network have two possible effects on the crystallization mechanism. First, the crystallization of silicate phases is possible due to lowering interfacial energy resulting from a high concentration of Li atoms and a low polymerization of the silicate network close to Li-orthophosphate clusters. These compositional and structural fluctuations should promote the formation of Li_2SiO_3 . This scenario explains the proximity between the silicate phases and Li_3PO_4 and could correspond to the epitaxial growth observed in an early study by Headley and Loehman [15]. Alternatively, the orthophosphate heterogeneities are embedded in a silicate network whose composition is shifted towards the center of the Li_2O-SiO_2 immiscibility dome. This could promote amorphous-amorphous separation between Li-rich regions and Si-rich regions, not necessarily associated with the orthophosphate domains. Again, such separation could favor homogeneous nucleation of silicate phases. In both cases, internal crystallization is successfully achieved.

4.3. P_2O_5 as inhibitor of crystallization

In the case of the LAS0.7-P1 composition, the ^{31}P MAS-NMR spectra of glasses annealed at 700 °C and 750 °C for 1 min show very little variation compared to the as-cast glass (Fig. 7b). The first important modification in the NMR spectra appears after annealing at 800 °C for 1 min, that is after the first crystallization observable by XRD at 750 °C for 1 min. Since NMR is more sensitive to local order around nuclei and no modification is observed in the phosphorus environment by NMR before changes in XRD pattern, phosphorus is not involved in the first crystallization stage. At 800 °C, a peak at 10 ppm appears due to nanocrystalline Li_3PO_4 while the contribution $Li(LiAl)_2PO_4$ is still present. In the Raman spectra in Fig. 3b, the two first modifications appear simultaneously at 800 °C: the main band characteristic of β -quartz ss and

the one due to Li_3PO_4 . Both NMR and Raman agree that no rearrangement around P is observed before crystallization of the LAS0.7-P1 glass, contrary to LAS0.2-P1. When crystallization of Li_3PO_4 occurs, POAl complexes are no more detected in the NMR spectra.

In the LAS0.7-P1 composition, the nanocrystalline Li_3PO_4 appears after crystallization of the aluminosilicate network and this is not preceded by a reorganization of the P environment. This indicates that for the Al-rich compositions, P does not play an active role in the crystallization process, which explains that surface crystallization mainly occurs. A nucleating role for P is likely inhibited by the formation of POAl complexes. Though spatial proximities between P and Al is revealed by the $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC correlation technique for the two compositions with low and high alumina content, the POAl complexes are present in a minor amount in LAS0.2-P1 NMR spectrum at 3.5 ppm (Fig. 6a). The POAl complexes present for low alumina content strongly suggests a preferential association of these two cations. For the LAS0.7-P1 glass (Fig. 6b), the component attributed to POAl complexes is clearly predominant (at -3.5 ppm) and no PO_4^{3-} tetrahedra surrounded only by Li^+ or $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ can be detected. This indicates that addition of P_2O_5 results in the incorporation of PO_4 tetrahedral units within the aluminosilicate network. Due to the Al avoidance rule, few Al-O-Al bondings are expected and Al atoms are dispersed within the polymeric network of alkali aluminosilicate glasses [47, 48]. Consequently, phosphorus atoms are likely well-separated within the aluminosilicate network due to their bonding with Al. Such network organization prevents the formation of phosphate clusters and the formation of Li-rich zones, contrary to LAS0.2-P1. Although Al has been added at the expense of Li, there is enough lithium available for compensation of both $[\text{AlO}_4]$ and $[\text{PO}_4]$ (assuming Si is mainly present as Q^4 species). However POAl complexes are the main species in LAS0.7-P1 sample, suggesting preferential complexation of Al and P. As in aluminophosphate glasses, P-O-Al linkages are favored because the charges of the P^{5+} and of the Al^{3+} ensure the local charge compensation on the bridging oxygen [49]. The formation of P-O- Fe^{3+} complexes in silicate melts was also proposed to hinder the crystallization of magnetite [50].

In addition, T_c peaks (Fig. 1) appears at lower temperatures in LAS0.7-P0 compared to LAS0.7-P1 indicating that P_2O_5 mitigates the surface crystallization of β -quartz ss. Without P_2O_5 , the DSC peak is large and asymmetrical and with P_2O_5 the DSC peak stays asymmetrical but we observe a shoulder and a less larger peak. This may be due to some secondary crystallization.

Others studies concluded on this dual role of P_2O_5 depending the composition in $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system [51]. In addition, in a $\text{Na}_2\text{O-2CaO-3SiO}_2$ glass, addition of 2 wt% of P_2O_5 enhances glass-forming tendency by diminishing nucleation rate [52].

5. Conclusions

Compositions from the LAS system with different $R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}}$ ratios and with P_2O_5 have been investigated. Thermal analysis showed a distinct crystallization behavior for low and high alumina content. Two compositions were selected with low and high alumina content, and phases evolution and environment around phosphorus have been explored, as well as their modification after annealing treatments at different temperatures. This work reveals two distinct roles of P_2O_5 depending on the presence of POAl complexes: easier bulk crystallization is obtained for the $R = 0.2$ composition, indicating a nucleating role for P_2O_5 , while higher crystallization temperatures are observed for the $R = 0.7$ composition, suggesting that P_2O_5 enhances glass stability. The POAl complexes could be detected even with low alumina content thanks to the enhanced sensitivity of the D-HMQC NMR pulse sequence. The nucleating role of P_2O_5 is not related to the crystallization of lithium orthophosphate phases, as these crystals appears after the crystallization of lithium silicate phases. The presence, and development upon annealing, of structurally disordered Li_3PO_4 domains is

responsible for changes in structure and properties of the remaining glass, which promotes crystallization at low alumina content. With increasing Al_2O_3 content, the POAl complexes become the dominant species. These complexes result in the dispersion of phosphate species within the glass matrix and prevent the formation of the heterogeneities associated with P. As a consequence, P_2O_5 can be considered as a crystallization inhibitor in LAS glasses with high alumina content.

Acknowledgments

We would like to acknowledge Anne Crochet (CETC, Corning SAS) for SEM images, Peggy Georges and Sandrine Bercy (CETC, Corning SAS) for chemical analysis and Philippe Pradeau (CETC, Corning SAS) for his help. We thank also Laurent Delevoye (UCCS, Univ. Lille) for fruitful discussions. The ANRT is acknowledged for PhD funding (P.G.) under the CIFRE Contract 2015/0529. The authors thank the Chevreul Institute (FR 2638) for its help in the development of this work. Chevreul Institute is supported by the “Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche”, the “Région Nord-Pas de calais” and the “Fonds Européen de Développement des Régions”.

References

- [1] W. Höland, G.H. Beall, *Glass-Ceramics Technology*, Wiley-American Ceramic Society, 2012.
- [2] G.H. Beall, L.R. Pinckney, Nanophase glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1) (1999) 5–16 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x/full>.
- [3] M. Comte, *Commercial applications of glass-ceramics, From Glass to Crystal nucleation, growth and phase separation: from research to applications*, EDP Sciences, 2017, pp. 361–374.
- [4] S. Huang, Y. Li, S. Wei, Z. Huang, W. Gao, P. Cao, A novel high-strength lithium disilicate glass-ceramic featuring a highly intertwined microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (3) (2016) 1083–1094 [http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram.2016.10.020](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221916305702).
- [5] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, Control of nucleation in glass ceramics, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* 361 (1804) (2003) 575–589 [http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2002.1152](http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2002.1152).
- [6] L.R. Pinckney, G.H. Beall, Microstructural evolution in some silicate glass-ceramics: a review, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (3) (2008) 773–779 <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2007.02129.x>.
- [7] E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* 361 (1804) (2003) 591–613 [http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2002.1150](http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2002.1150).
- [8] M.J. Toplis, D.B. Dingwell, The variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio: implications for the structural role of phosphorus in silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (21) (1996) 4107–4121.
- [9] P.F. James, Liquid-phase separation in glass-forming systems, *J. Mater. Sci.* 10 (10) (1975) 1802–1825 <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00554944>.
- [10] A. Arvind, A.K. Tyagi, R. Mishra, V.K. Shrikhande, G.P. Kothiyal, Evolution of crystalline phases as a function of composition and dwell time in lithium aluminium silicate glass-ceramics, *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 49 (3) (2008) 166–173.
- [11] W. Höland, E. Apel, C. van't Hoen, V. Rheinberger, Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (38) (2006) 4041–4050 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306010052><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.06.039>.
- [12] X. Zheng, G. Wen, L. Song, X. Huang, Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics, *Acta Mater.* 56 (3) (2008) 549–558 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407006933><http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.10.024>.
- [13] F. Wang, J. Gao, H. Wang, J.-h. Chen, Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P_2O_5 content, *Mater. Design* 31 (7) (2010) 3270–3274 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306910000865><http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.013>.
- [14] S.C. von Clausbruch, M. Schweiger, W. Höland, V. Rheinberger, The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system, *J. Non-Cryst. Solids* 263–264 (2000) 388–394 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230939900647X>[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00647-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00647-X).
- [15] T.J. Headley, R.E. Loehman, Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (9) (1984) 620–625 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19606.x/full>.
- [16] D. Holland, Y. Iqbal, P. James, B. Lee, Early stages of crystallisation of lithium disilicate glasses containing P_2O_5 - an NMR study, *J. Non-Cryst. Solids* 232–234 (1998) 140–146 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/>

- S0022309398003810http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00381-0.
- [17] C. Bischoff, H. Eckert, E. Apel, V.M. Rheinberger, W. Höland, Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: structural studies by ^{29}Si single and double resonance solid state NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (10) (2011) 4540–4551, <http://dx.doi.org/10.1039/c0cp01440k>.
- [18] S. Huang, Z. Zujovic, Z. Huang, W. Gao, P. Cao, Crystallization of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic: an XRD and solid-state NMR investigation, *J. Non-Cryst. Solids* 457 (2017) 65–72, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.015>.
- [19] A. Ananthanarayanan, G. Tricot, G.P. Kothiyal, L. Montagne, A comparative overview of glass-ceramic characterization by MAS-NMR and XRD, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 36 (4) (2011) 229–241 <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2011.593643>.
- [20] M.J. Toplis, T. Schaller, ^{31}P MAS NMR study of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-y\text{P}_2\text{O}_5$, *J. Non-Cryst. Solids* 224 (1) (1998) 57–68, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00458-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00458-4).
- [21] T. Schaller, C. Rong, M.J. Toplis, H. Cho, TRAPDOR NMR investigations of phosphorus-bearing aluminosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 248 (1) (1999) 19–27 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399000988>.
- [22] J. Trebosc, B. Hu, J. Amoureux, Z. Gan, Through-space R^3 -HETCOR experiments between spin-1/2 and half-integer quadrupolar nuclei in solid-state NMR, *J. Magn. Reson.* 186 (2) (2007) 220–227 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780707000699><http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2007.02.015>.
- [23] G. Tricot, O. Lafon, J. Trebosc, L. Delevoye, F. Méar, L. Montagne, J.-P. Amoureux, Structural characterisation of phosphate materials: new insights into the spatial proximities between phosphorus and quadrupolar nuclei using the D-HMQC MAS NMR technique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (37) (2011) 16786–16794, <http://dx.doi.org/10.1039/c1cp20993k>.
- [24] M.L. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability? *J. Non-Cryst. Solids* 351 (40) (2005) 3296–3308 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930500623X><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>.
- [25] A.A. Kaminskii, E. Haussühl, H.J. Eichler, J. Hanuza, M. Mączka, H. Yoneda, A. Shirakawa, Lithium silicate, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (petalite) - a novel monoclinic SRS-active crystal, *Laser Phys. Lett.* 12 (8) (2015) 085002 <http://stacks.iop.org/1612-202X/12/i=8/a=085002?key=crossref.4d712c851a779614673482a03e16af7f><http://dx.doi.org/10.1088/1612-2011/12/8/085002>.
- [26] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 5 (83) (2015) 67583–67609 <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA13043C><http://dx.doi.org/10.1039/C5RA13043C>.
- [27] T. Fuss, A. Mogoš-Milanković, C.S. Ray, C. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (38) (2006) 4101–4111 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306009513><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.038>.
- [28] P. Richet, B.O. Mysen, D. Andraut, Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 , *Phys. Chem. Miner.* 23 (3) (1996) 157–172.
- [29] I. Alekseeva, O. Dymshits, V. Ermakov, A. Zhilin, V. Petrov, M. Tsenter, Raman spectroscopy quantifying the composition of stuffed β -quartz derivative phases in lithium aluminosilicate glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (45) (2008) 4932–4939 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309308005449><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.016>.
- [30] S. Sharma, B. Simons, Raman-study of crystalline polymorphs and glasses of spodumene composition quenched from various pressures, *Am. Miner.* 66 (1) (1981) 118–126.
- [31] L. Popović, B. Manoun, D. de Waal, M.K. Nieuwoudt, J.D. Comins, Raman spectroscopic study of phase transitions in Li_3PO_4 , *J. Raman Spectrosc.* 34 (1) (2003) 77–83 <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.954><http://dx.doi.org/10.1002/jrs.954>.
- [32] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, The role of small amounts of P_2O_5 in the structure of alkali disilicate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 29 (1) (1988) 18–21.
- [33] W.A. Dollase, L.H. Merwin, A. Sebald, Structure of $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$, $x = 0$ to 0.5, *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 140–149.
- [34] J.F. Stebbins, S. Kroeker, S.K. Lee, T.J. Kiczanski, Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 275 (1) (2000) 1–6 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309300002702>[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00270-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00270-2).
- [35] D. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2) (2007) 180–184 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930601146X><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.035>.
- [36] F. Harbach, F. Fischer, Raman spectra and optical absorption edge of Li_3PO_4 single crystals, *Phys. Status Solidi B* 66 (1) (1974) 237–245.
- [37] G.A. Khater, M.H. Idris, Role of TiO_2 and ZrO_2 on crystallizing phases and microstructure in Li, Ba aluminosilicate glass, *Ceram. Int.* 33 (2) (2007) 233–238 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884205002701><http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.08.016>.
- [38] L. Cormier, O. Dargaud, G. Calas, C. Jousseau, S. Papin, N. Trcera, A. Cognigni, Zr environment and nucleation role in aluminosilicate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 152 (2015) 41–47 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058414007998><http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.008>.
- [39] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate based glass, *J. Mater. Sci.* 48 (2) (2013) 765–773 <http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6793-4><http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6793-4>.
- [40] A. Gaddam, H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, The roles of P_2O_5 and $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ ratio on the network structure and crystallization kinetics of non-stoichiometric lithium disilicate based glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 481 (2018) 512–521 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309317306361><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.034>.
- [41] C.S. Ray, D.E. Day, Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2) (1990) 439–442, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06532.x>.
- [42] C.S. Ray, Q. Yang, W.-h. Huang, D.E. Day, Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (12) (1996) 3155–3160.
- [43] O. Dargaud, Étude de la nucléation de ZrO_2 dans les verres d'aluminosilicates de magnésium, Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [44] A. Ananthanarayanan, G.P. Kothiyal, L. Montagne, B. Revel, MAS-NMR investigations of the crystallization behaviour of lithium aluminum silicate (LAS) glasses containing P_2O_5 and TiO_2 nucleants, *J. Solid State Chem.* 183 (6) (2010) 1416–1422 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459610001441><http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.011>.
- [45] F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix, D. Massiot, Evidence of nanometric-sized phosphate clusters in bioactive glasses as revealed by solid-state ^{31}P -NMR, *J. Phys. Chem. C* 117 (5) (2013) 2283–2288 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp312263j><http://dx.doi.org/10.1021/jp312263j>.
- [46] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, G. Patriarche, Multi-scale structuration of glasses: observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by Z-contrast scanning electron transmission microscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (10) (2012) 1257–1262 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309312001196><http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.026>.
- [47] S.K. Lee, J.F. Stebbins, Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with $\text{Si}/\text{Al} = 1$: quantification of framework disorder, *J. Non-Cryst. Solids* 270 (1) (2000) 260–264, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00089-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00089-2).
- [48] S.K. Lee, J.F. Stebbins, Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2) (2002) 303–309, [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00775-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00775-X).
- [49] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 5 (1995) 9–21.
- [50] M. Toplis, G. Libourel, M. Carroll, The role of phosphorus in crystallization processes of basalt - an experimental study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (2) (1994) 797–810, [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90506-1](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90506-1).
- [51] M. Bengisu, R.K. Brow, A. Wittenuer, Glasses and glass-ceramics in the $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system and the effect of P_2O_5 additions, *J. Mater. Sci.* 43 (10) (2008) 3531–3538 <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-2541-1><http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2541-1>.
- [52] C.S. Ray, D.E. Day, An analysis of nucleation-rate type of curves in glass as determined by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (12) (1997) 3100–3108 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03238.x><http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03238.x>.

Par une approche multi-technique (RMN, DRX et RAMAN), nous avons mis en évidence dans cet article le lien entre l'environnement local du phosphore dans le verre et son aptitude ou non à jouer un rôle d'agent nucléant. Lorsque celui-ci est majoritairement entouré de lithium, il possède un rôle nucléant ; lorsque celui-ci est lié à l'aluminium, il possède un rôle d'inhibiteur de cristallisation.

Dans la suite de ce chapitre, nous apportons des informations supplémentaires à cet article : les séquences de cristallisation des deux verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1, les évolutions des environnements du silicium et de l'aluminium par RMN et l'évolution de la microstructure avec les traitements thermiques. Nous confortons ensuite les deux rôles précédemment évoqués en comparant notamment des échantillons traités thermiquement LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 avec des échantillons traités thermiquement des compositions sans P_2O_5 (LAS0.2-P0 et LAS0.7-P0). De plus, pour la composition LAS0.2-P1 où P_2O_5 joue un rôle nucléant, nous quantifions l'évolution des différentes espèces phosphatées en présence avec la température afin de connaître quels sont les premiers réarrangements qui apparaissent.

4.2 Phases cristallines et microstructures des verres traités thermiquement

4.2.1 Étude des verres LAS0.2-P1 traités thermiquement

Séquence de cristallisation

Afin d'associer les différents pics de cristallisation aux phases cristallines qui sont observées, des traitements d'une minute aux pics de cristallisation ont été effectués (voir figure 4.1) avec la même rampe de montée que celle des analyses thermiques, de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

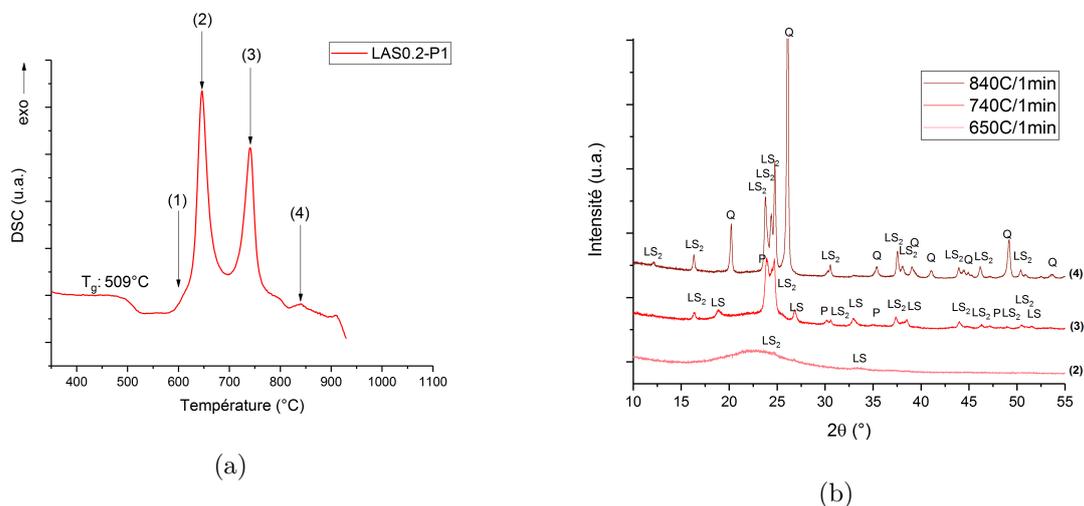


FIGURE 4.1 – (a) Courbe de DSC du verre LAS0.2-P1 avec l'indication des températures auxquelles ont été effectués les traitements d'une minute. (b) Diffractogrammes des rayons X des verres traités associés. LS : Li_2SiO_3 , LS_2 : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, P : $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, Q : solution solide de β -quartz

Les attributions sont les suivantes :

- traitement (1) à 600°C : soit 8 degrés au-dessus du début de cristallisation en DSC, aucun pic de Bragg n'est observé en DRX.
- traitement (2) à 650°C : des pics de faibles intensités et larges sont observés, caractéristiques de la faible quantité de cristaux et de leurs petites tailles : la phase cristalline

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS_2 , JCPDS 01-070-4856, structure orthorhombique) dont le pic d'intensité maximale correspond à la diffraction du plan (111) est observable vers $24,8^\circ$. Le pic large vers $33,3^\circ$ est attribué à la phase Li_2SiO_3 (JCPDS 00-029-0828, structure orthorhombique) mais ce plan apparaît à $33,15^\circ$ dans la fiche 00-029-0828. Le pic d'intensité maximale à $18,91^\circ$ (plan (020)) n'est cependant pas observable. Un très faible pic vers $26,8^\circ$ pourrait correspondre au métasilicate de lithium (plan (111)). On verra par la suite que cette phase métasilicate de lithium est confirmée par RMN MAS du ^{29}Si (en figure 4.2 ci-après).

- traitement (3) à 740°C : on observe des pics mieux définis pour les phases métasilicate et disilicate de lithium. Entre $23,50^\circ$ et $25,50^\circ$ un massif large se dégage, dans lequel se trouvent en plus des pics caractéristiques du $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, les pics majoritaires d'une phase aluminosilicatée riche en silice, la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) avec le pic d'intensité maximale à $23,94^\circ$ (plan (210) de la pétalite monoclinique, fiche JCPDS 00-083-1470). L'apparition de la phase pétalite est confirmée par RMN MAS du ^{29}Si pour un traitement à cette température pendant une heure (figure 4.2 ci-après) et n'est pas surprenante pour cette composition riche en SiO_2 .
- traitement (4) à 840°C : la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est présente et un pic très intense à $26,10^\circ$ apparaît, caractéristique d'une solution solide de β -quartz notée β -quartz ss dans la suite (la distance inter-réticulaire est plus élevée que pour le β -quartz SiO_2 , le pic d'intensité maximal du β -quartz SiO_2 pur (plan (101), JCPDS 01-089-8949) donne en effet un pic à un angle plus élevé : $26,27^\circ$). Les phases métasilicate de lithium et pétalite ne sont plus observables à ce traitement.

Au vue des expériences, nous avons donc la séquence de cristallisation suivante : apparition des phases métasilicate de lithium et de disilicate de lithium (premier pic de cristallisation) que l'on ne distingue pas puis apparition des phases aluminosilicatées : la pétalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (second pic de cristallisation) et le β -quartz (troisième pic de cristallisation).

Dans des compositions proches de la composition stœchiométrique de disilicate de lithium avec des ajouts de phosphore, le métasilicate de lithium disparaît au profit du disilicate de lithium lors de la montée en température, ce qui est largement évoqué dans la littérature [8, 49, 67, 70]. Cette transformation s'opère par la réaction à l'état solide : $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{crist}) + \text{SiO}_2$ (sous forme cristobalite) = $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{crist.})$. Lorsque Al_2O_3 est ajouté dans des verres multi-composants, celui-ci empêche la cristallisation de cristobalite [49]. Huang et al. [131] proposent dans un verre multicomposant $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-K}_2\text{O}$ avec 2,48% mol d' Al_2O_3 la réaction suivante : $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{crist.}) + \text{SiO}_2$ (verre) = $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{crist.})$.

Ce premier mécanisme a d'abord lieu et explique la disparition du métasilicate de lithium avec les traitements thermiques. Puis, la pétalite peut croître dans un verre appauvri en Li et enfin, la solution solide de β -quartz apparaît aux dépens de la phase pétalite.

Cette composition se trouve dans le domaine de la tridymite, nous n'avons pas observé cette phase lors des traitements thermiques. Une étude sur un verre de composition $72,8\text{SiO}_2\text{-20,8Li}_2\text{O-2,7Al}_2\text{O}_3\text{-2,8K}_2\text{O-0,8P}_2\text{O}_5\text{-0,1Sb}_2\text{O}_3$ (% mol) de Kim et al. [132] se trouvant également dans le domaine de la tridymite ne montrait pas cette phase avec les traitements thermiques mais les phases disilicate de lithium et métasilicate de lithium.

Dans les parties suivantes, les modifications de l'environnement du silicium, de l'aluminium et de la microstructure des échantillons de l'étude de la partie 4.1 sont présentées. Avant de présenter les résultats, un résumé des phases cristallines observées en DRX avec la température pour les échantillons de la partie 4.1 se trouve en tableau 4.1.

Traitements thermiques	Phases cristallines
550°C/1 h	amorphe
650°C/1 min	Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_5$
650°C/1 h	Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_4O_{10}$
740°C/1 h	Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_4O_{10}$, β -quartz ss
815°C/1 h	Li_3PO_4 ^[a] , $Li_2Si_2O_5$, β -quartz ss
900°C/1 h	Li_3PO_4 ^[a] , $Li_2Si_2O_5$, β -quartz ss, β -spodumene ss

TABLEAU 4.1 – Tableau résumant les phases cristallines observées en DRX avec les traitements thermiques de l'étude de la partie 4.1. ^[a] : le Li_3PO_4 observé à cette température est bien cristallisé, de faibles pics d'intensité maximale correspondant aux plans (120) et (101) de la phase γ - Li_3PO_4 sont observés (JCPDS 00-015-0760). On verra dans la suite au paragraphe 4.3.2 par RMN MAS du ^{31}P qu'une phase Li_3PO_4 désordonnée est présente à plus basse température.

Évolution de l'environnement local du silicium et de l'aluminium avec la température

Les spectres de RMN MAS du ^{29}Si des verres traités thermiquement étudiés dans la partie 4.1 sont présentés en figure 4.2.

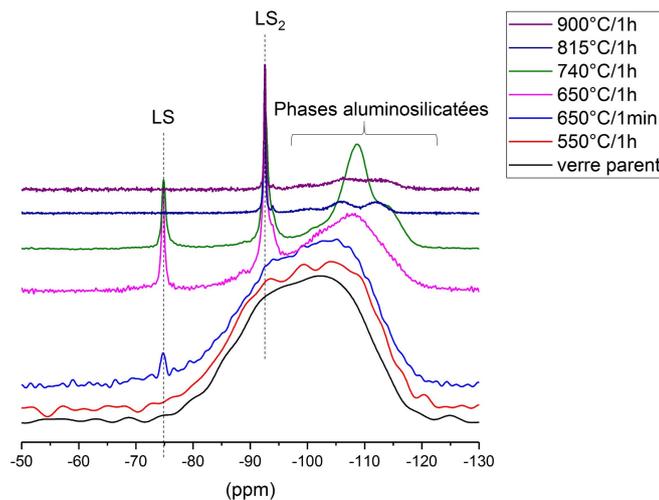


FIGURE 4.2 – Spectres de RMN MAS du ^{29}Si des verres traités LAS0.2-P1 de l'article ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=5$ kHz, temps de recyclage $D1=600$ secondes pour le verre parent, les traitements à 550°C, 650°C 1 min et 650°C 1h et $D1=900$ secondes pour les traitements à 740°C, 815°C et 900°C 1h).

Le spectre à 550°C/1h montre une légère différence qui n'est pas significative au regard du rapport signal/bruit du spectre. A 650°C /1min, on observe une résonance plus fine à -74,8 ppm, attribuée à la phase métasilicate de lithium (elle est observée à -75 ppm dans [133]). Aucune résonance caractéristique du disilicate de lithium (-92,6 ppm dans [134]) n'est observable, phase pourtant détectée en DRX. On voit cependant un réarrangement de la contribution vitreuse vers -90 ppm, la résonance de la phase de disilicate est, de par sa faible quantité, masquée par cette contribution.

De plus, dans l'étude de Bischoff et al. [91], les temps de relaxation des phases Li_2SiO_3 et $Li_2Si_2O_5$ ont été déterminés et sont égaux respectivement à 40 min et 80 min. Dans cette étude, des temps de 10 min ont été utilisés et sont donc insuffisants pour obtenir la relaxation totale

des phases, ce qui peut expliquer que l'on n'observe pas la contribution du disilicate de lithium.

On voit apparaître la contribution attribuée au disilicate de lithium à -92,5 ppm avec le traitement à 650°C/1h. La contribution vitreuse est beaucoup moins importante et une résonance large se dégage également vers -108 ppm, attribuée à l'apparition de la phase pétalite (-110,9 ppm et -109,5 ppm dans [135] pour les deux sites cristallographiques du silicium $Q^4(1Al)$). L'apparition de cette phase aluminosilicatée est confirmée à 740°C où l'on observe une contribution mais toujours large à -109 ppm. Les résonances des phases métasilicate et disilicate de lithium sont toujours présentes. Une résonance de faible intensité se dégage à -88,7 ppm et n'a pas pu être attribuée.

A 815°C pendant 1 heure, la résonance correspondant au métasilicate de lithium à -74,8 ppm n'est plus observable, celle du disilicate de lithium est toujours présente et trois contributions à -100,1 ppm, -106,1 ppm et -112,0 ppm sont présentes, attribuées aux atomes de silicium présents dans la solution solide de β -quartz, et qui sont associés respectivement aux $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ et $Q^4(0Al)$ d'après Phillips et al. [136]. Dans l'étude de Phillips et al., les solutions solides de β -quartz $Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}$ avec $x=0$ (correspondant au β -eucryptite) $x=0,2$ et $x=0,69$ donnent en effet des déplacements chimiques compris entre -100,4 et -101,8 ppm pour $Q^4(2Al)$, -106,4 et -107,5 ppm pour $Q^4(1Al)$ et -113,1 et -113,4 ppm pour $Q^4(0Al)$. Nous n'observons pas de résonances attribuées aux $Q^4(3Al)$ entre -94,8 et -96 ppm et aux $Q^4(4Al)$ entre -90,5 et -90,7 ppm dans leur étude, ce qui est en accord avec une phase riche en silicium et pauvre en aluminium. Une petite résonance apparaît à -93,9 ppm, non attribuée. La contribution vitreuse dans cet échantillon est très faible.

A 900°C pendant une heure, la résonance à -92,5 ppm est toujours observable et les résonances à -100,1 ppm, -106,1 ppm et -112,0 ppm sont moins distinctes, caractéristiques de la superposition des environnements du silicium des phases β -quartz ss et β -spodumène ss. En effet, la première phase cristalline possède un site Si pour lequel les différentes espèces $Q^4(mAl)$ peuvent exister et la seconde possède deux sites cristallographiques Si non équivalents [137], et pour chacun des deux, les différentes espèces $Q^4(mAl)$ peuvent également exister. La présence simultanée des deux phases donne un grand nombre de résonances qui se superposent et sont donc larges [138].

Les spectres de RMN MAS du ^{27}Al de ces échantillons sont présentés en figure 4.3.

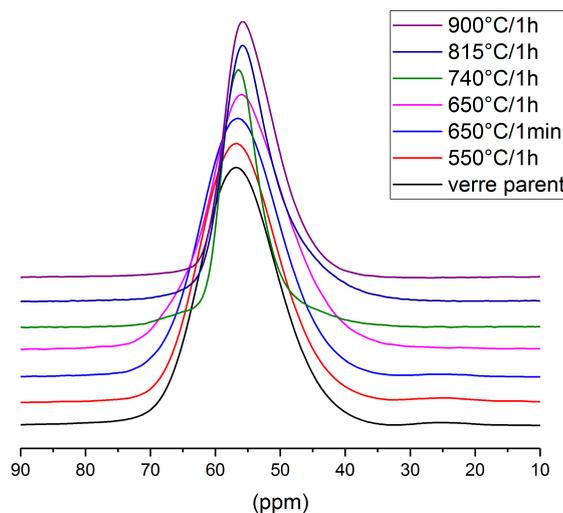


FIGURE 4.3 – Transitions centrales des spectres de RMN MAS du ^{27}Al des verres traités LAS0.2-P1 de l'article ($B_0=18,8$ T, $\nu_{rot}=20$ kHz, temps de recyclage D1=2 secondes)

Très peu de différences sont observées pour les spectres du verre parent et des échantillons traités à 550°C 1 h et 650°C 1 min, ce qui confirme que l'aluminium reste dans le réseau vitreux à ces traitements et est contraint dans un environnement tétraédrique rigide. La contribution attribuée à l'^[5]Al dans le verre vers 25 ppm disparaît à 650°C 1h et la contribution de l'^[4]Al s'affine ; l'environnement de l'aluminium est modifié, ce qui confirme la cristallisation de la phase aluminosilicatée LiAlSi₄O₁₀. Cette phase possède 1 site aluminium tétraédrique. Sa présence est également confirmée à 740°C où la largeur de la contribution diminue fortement. Cependant, la résonance reste large en raison de l'importante constante quadripolaire du site Al dans la pétalite (Cq=4,7 MHz [139]) et à la présence de la contribution vitreuse. A plus haute température (à 815°C et 900°C), nous avons vu précédemment que les phases β -quartz ss et β -spodumène ss sont présentes. La contribution de l'^[4]Al se décale vers les déplacements plus faibles et se réélargit, ce qui est caractéristique d'une distribution de Cq et η des sites Al dans ces phases [138].

Évolution de la microstructure avec les traitements thermiques

L'aspect des verres traités thermiquement ainsi que les clichés de microscopie MEB associés sont présentés en figure 4.4.

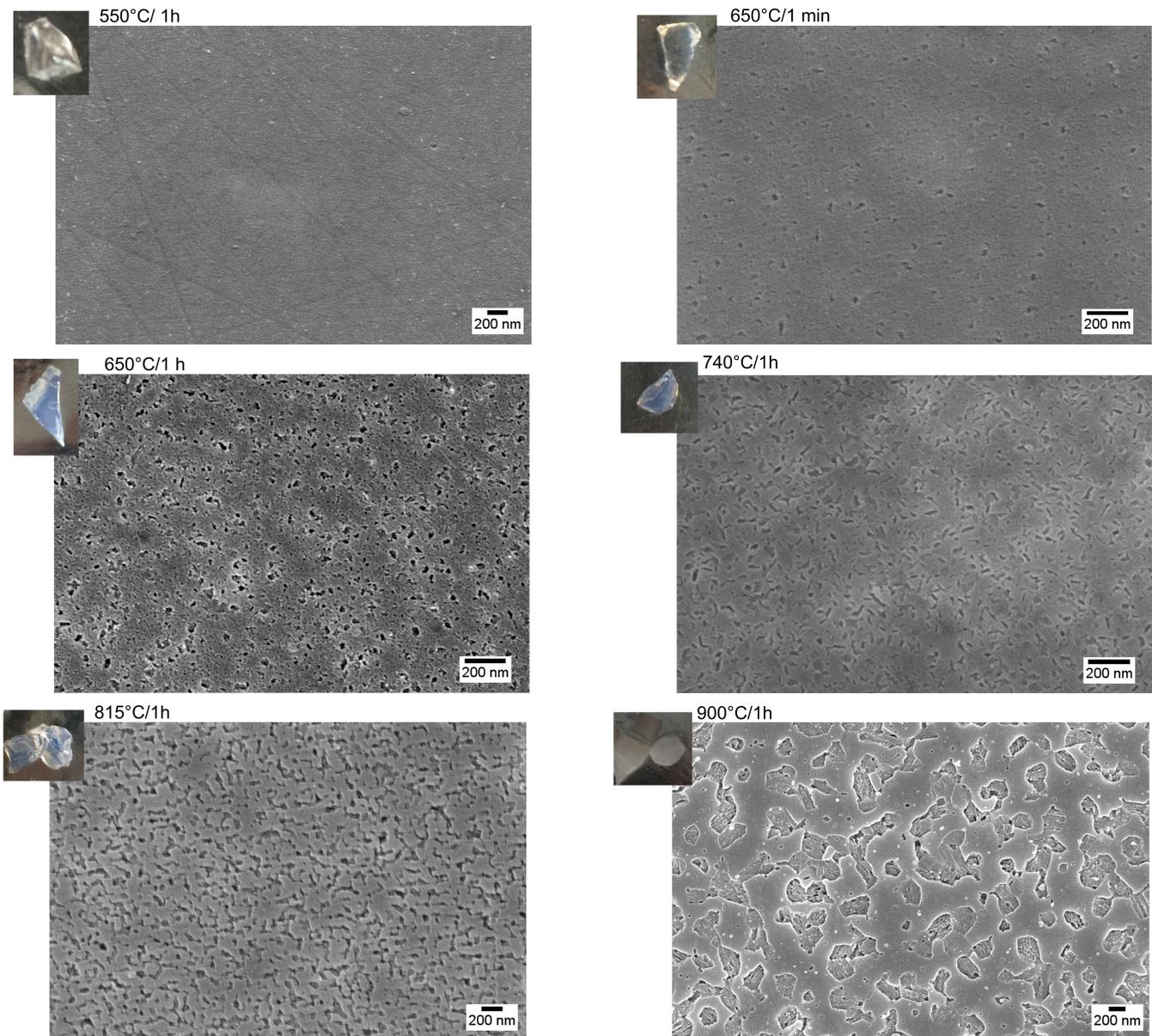


FIGURE 4.4 – Images MEB des verres LAS0.2-P1 traités thermiquement de l'article présenté en partie 4.1. Les échantillons ont été attaqués à l'HF afin de révéler la microstructure.

Le verre traité à 550°C/1h est transparent, et l'image MEB ne montre pas de cristaux, ce qui confirme la DRX. Des rayures dues au polissage sont observées ainsi que des taches blanches qui peuvent être des pollutions. Nous n'observons pas l'espèce Li_3PO_4 désordonnée observée en RMN du ^{31}P (tableau 4.5 ci-après, paragraphe 4.3.2), les réarrangements sont trop faibles pour être détectés par cette technique. Le traitement 650°C/1 min donne également un échantillon transparent, et en microscopie électronique des trous répartis uniformément sont observables, d'une taille d'environ 30 nm, résultant probablement de l'attaque acide des phases cristallines. Les phases cristallines LS_2 et LS sont observables en DRX ; la phase LS à cause de son faible degré de polymérisation (elle possède une structure en chaîne) [68] est facilement attaquée et peut expliquer les trous observés.

Lorsque le traitement à 650°C dure une heure, l'échantillon devient opalescent, les courtes longueurs d'onde du spectre visible sont diffusées. Un plus grand nombre de trous dus à des cristaux qui se sont déchaussés ou ont été dissous sont alors observables. Deux tailles ressortent : des petits trous circulaires d'environ 10 nm de diamètre (dans les zones plus sombres) et des trous plus grands. Les phases LS, LS_2 et $LiAlSi_4O_{10}$ sont présentes en DRX. Les petits trous pourraient correspondre aux cristaux de Li_3PO_4 . Ces derniers ne sont pas observés par DRX mais observés par RMN MAS du ^{31}P (voir tableau 4.5). Les plus gros pourraient correspondre aux cristaux de Li_2SiO_3 . En annexe B.1, on peut voir une image de la surface de l'échantillon (vue en coupe) où des cristaux déchaussés sont observés.

A 740°C pendant 1 h, des trous sont toujours observables mais sont plus allongés, caractéristiques de cristaux aciculaires. On remarque également la présence de petits trous sphériques observés précédemment attribués aux cristaux de métasilicate de lithium et de Li_3PO_4 .

La microstructure à 815°C montre deux zones : des "poches" pouvant résulter de l'agglomération des cristaux et une autre zone autour non attaquée.

Enfin à 900°C pendant 1 h, l'échantillon devient opaque en raison de la transformation du β -quartz ss en β -spodumène ss. Cette transformation provoque un grossissement des cristaux. On voit en effet que la taille des domaines non attaqués est plus importante et des trous sont observables dans ces domaines. Les phases β -quartz ss et β -spodumène ss pourraient se trouver dans les zones non attaquées. A l'intérieur de la seconde phase (dans les "poches"), il y a présence de plaquettes, microstructure caractéristique des cristaux de disilicate de lithium [8].

Nous voyons qu'une cristallisation en volume est observée pour cette composition LAS0.2-P1 avec une microstructure fine qui permet de garder une transparence voire une opalescence jusqu'au traitement à 815°C .

Comparaison avec la composition sans P_2O_5 : LAS0.2-P0

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le verre sans P_2O_5 , LAS0.2-P0, tout comme le verre LAS0.2-P1 ci-avant, était transparent et ne présentait pas de pics de Bragg en DRX. Les courbes de DSC présentées dans l'article en partie 4.1 montrent un pic exothermique large et à plus haute température pour cette composition comparée à la composition avec le P_2O_5 . Un traitement à 650°C pendant une heure a été effectué sur cet échantillon afin de comparer les phases apparues et la microstructure obtenue avec l'échantillon LAS0.2-P1 traité à la même température.

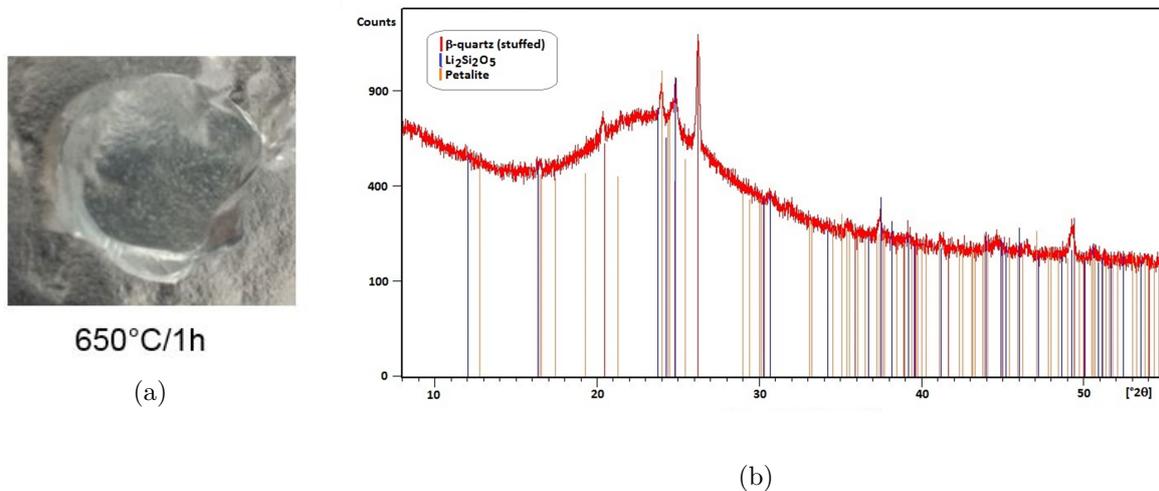


FIGURE 4.5 – (a) Observation macroscopique et (b) diffractogramme des rayons X du verre LAS0.2-P0 traité à 650°C pendant 1 heure.

L'échantillon obtenu est transparent (voir figure 4.5a) contrairement à l'échantillon LAS0.2-P1 qui était opalescent et bleuté avec le même traitement. La diffraction des rayons X de l'ensemble de l'échantillon (surface et volume) montre que celui-ci est largement amorphe (la bosse amorphe est plus importante que pour le verre traité LAS0.2-P1). Les phases cristallines qui apparaissent sont le $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et le β -quartz ss et possiblement la pétalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (voir figure 4.5b). Contrairement au verre LAS0.2-P1 contenant du P_2O_5 , il n'y a pas présence de Li_2SiO_3 .

Les clichés de microscopie électronique à balayage de cet échantillon sont présentés en figure 4.6. On observe une couche de cristallisation de surface de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La cristallisation observée en DRX résulterait donc de la cristallisation de surface. Une image à plus fort grandissement dans cette zone montre des cristaux blancs d'une taille d'environ $50\ \text{nm}$ et d'autres cristaux dont la taille est plus importante (environ $70\ \text{nm}$ de longueur) qui semblent interconnectés. Les premiers pourraient être attribués aux cristaux de pétalite, les cristaux de disilicate de lithium donnant généralement une microstructure de cristaux allongés [49] ou de plaquettes [8]. Les seconds pourraient correspondre aux cristaux de β -quartz ss. La petite taille des cristaux permet cependant de conserver la transparence du matériau.

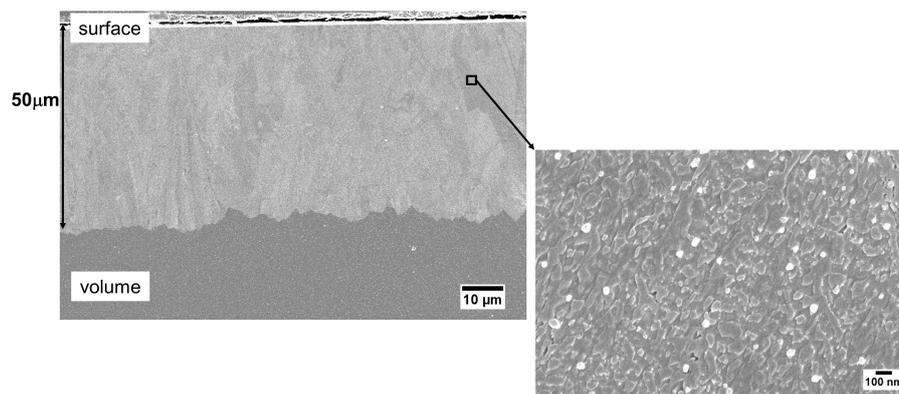


FIGURE 4.6 – Images MEB du verre LAS0.2-P0 traité à 650°C pendant 1 heure, à faible grandissement à gauche (x1k) et à fort grandissement dans la couche de surface à droite (x50k). L'échantillon a été attaqué à l'HF afin de révéler la microstructure.

Contrairement à l'échantillon LAS0.2-P1, l'échantillon sans P_2O_5 LAS0.2-P0 ne cristallise pas en volume mais en surface à 650°C pendant 1 h. Cela confirme bien les différences observées en DSC et le rôle important du P_2O_5 pour l'obtention d'une cristallisation en volume.

Le rôle du phosphore dans le verre LAS0.2-P1 peut également être souligné par le calcul de la composition du verre "restant" (voir tableau 4.2) c'est-à-dire lorsque les ions lithium assurant la compensation de charge des groupements phosphates sont ôtés de la composition. Elle se rapproche de la composition du verre LAS0.2-P0 (on passe de $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,28$ à $0,25$, la composition LAS0.2-P0 ayant un ratio $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,26$) et s'éloigne encore des stœchiométries des phases métasilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$) et disilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,50$). Loin de la stœchiométrie, la nucléation homogène de ces phases n'est donc pas favorisée et le P_2O_5 va jouer un rôle dans l'obtention de ces phases.

Composition (%mol)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	P ₂ O ₅	Li ₂ O/SiO ₂
LAS0.2-P1 analysée	74,3	4,2	20,7	0,82	0,28
LAS0.2-P1 verre "restant"	76,6	4,3	19,1	0	0,25
LAS0.2-P0 analysée	75,7	4,6	19,7	0,02	0,26

TABLEAU 4.2 – Table des compositions en % mol des compositions analysées LAS0.2-P0 et LAS0.2-P1 et de la composition du verre "restant" pour LAS0.2-P1 lorsque le Li₂O servant à la compensation des groupements phosphates ainsi que le P₂O₅ sont enlevés de la composition. Le nombre de moles de Li₂O nécessaire est de 3 pour les Q⁰(0 Al), de 2 pour les Q¹(1 Al) et de 2 pour les Q¹(0 Al). Avec les % relatifs de chaque espèce obtenus par simulation du spectre du verre dans le chapitre 3 (paragraphe 3.3.5) et le % de P₂O₅ dans le verre on obtient : nombre de moles de Li₂O enlevées au réseau = (0,59*3+0,13*2+0,28*2)*0,82 = 2,124. En soustrayant cette valeur, en enlevant le % mol de P₂O₅ et en normalisant nous obtenons la composition du verre "restant" dans le tableau ci-dessus.

4.2.2 Étude des verres LAS0.7-P1 traités thermiquement

Séquence de cristallisation

Comme pour la composition LAS0.2-P1, afin d'associer les pics de cristallisation aux phases cristallines qui sont observées pour cette composition LAS0.7-P1, des traitements d'une minute aux pics de cristallisation ont été effectués (voir figure 4.7) avec la même rampe de montée que celle des analyses thermiques, de 10°C/min.

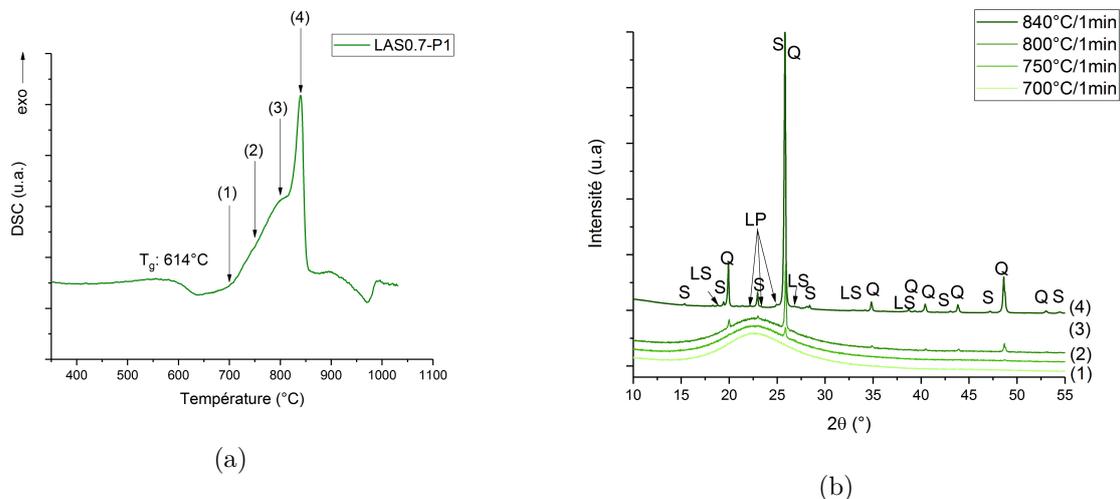


FIGURE 4.7 – (a) Courbe de DSC du verre LAS0.7-P1 avec l'indication des températures auxquelles ont été effectués les traitements d'une minute. (b) Diffractogrammes des rayons X des verres traités associés. Q : solution solide de β -quartz, S : solution solide de β -spodumène, LS : Li₂SiO₃, LP : Li₃PO₄.

Les attributions sont les suivantes :

- traitement (1) à 700°C : soit 8°C en-dessous du début de cristallisation : aucun pic de Bragg n'est observé.
- traitement (2) à 750°C : la phase β -quartz ss est observée. Le pic correspondant au plan (101) de la phase β -quartz est observé à 25,84°, caractéristique d'une solution solide plus riche en Al³⁺ et Li⁺ que celle observée dans le cas du verre traité LAS0.2-P1, ce qui est en accord avec une composition plus riche en aluminium du verre de départ.
- traitement (3) à 800°C : la phase β -spodumène ss apparaît (pic d'intensité maximale correspondant au plan (201) à 25,67° structure tétragonale, JCPDS 00-053-1278) en plus

de la phase β -quartz ss.

- traitement (4) à 840°C : la phase β -quartz ss est majoritaire et la phase β -spodumène ss est présente. De faibles pics de Bragg attribués aux phases Li_3PO_4 et Li_2SiO_3 apparaissent.

Ainsi pour cette composition, on peut donc dire que la première phase qui cristallise est le β -quartz ss puis le β -spodumène ss apparaît. Dans cette matrice fortement cristallisée possédant deux phases aluminosilicatées, des phases riches en lithium peuvent apparaître ensuite (LS et Li_3PO_4).

Dans les parties suivantes, les modifications de l'environnement du silicium, de l'aluminium et de la microstructure des échantillons de l'étude de la partie 4.1 sont présentées. Avant de présenter les résultats, un résumé des phases cristallines observées en DRX avec la température pour les échantillons de la partie 4.1 se trouve en tableau 4.3.

Traitements thermiques	Phases cristallines en présence
700°C/1 min	amorphe
750°C/1 min	β -quartz ss
800°C/1 min	β -quartz ss, β -spodumène ss
800°C/1 h	Li_3PO_4 ^[a] , Li_2SiO_3 , β -quartz ss, β -spodumène ss
850°C/1h	Li_3PO_4 ^[a] , Li_2SiO_3 , β -quartz ss, β -spodumène ss
900°C/1h	Li_3PO_4 ^[a] , Li_2SiO_3 , β -spodumène ss

TABLEAU 4.3 – Tableau résumant les phases cristallines observées en DRX avec les traitements thermiques de l'étude de la partie 4.1. ^[a] une faible proportion de Li_3PO_4 désordonnée est observée à plus basse température : à 800°C/1 min par RMN MAS du ^{31}P (spectre présenté en partie 4.1).

Évolution de l'environnement local du silicium et de l'aluminium avec la température

Les spectres de RMN du ^{29}Si des verres traités thermiquement étudiés dans la partie 4.1 sont présentés en figure 4.8.

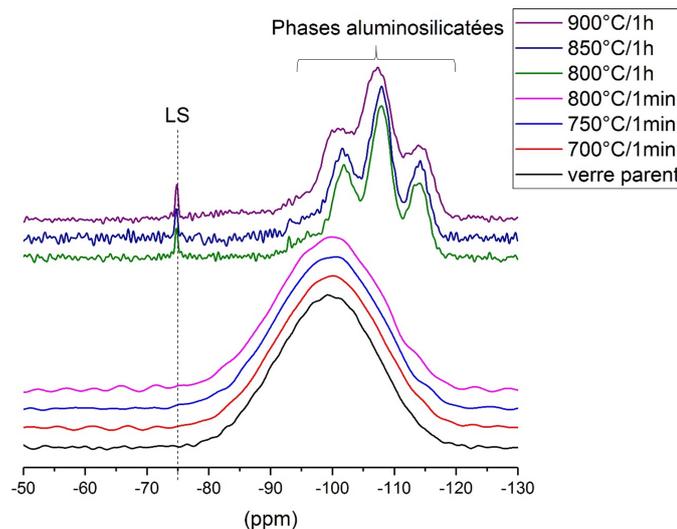


FIGURE 4.8 – Spectres de RMN MAS du ^{29}Si des verres traités LAS0.7-P1 de l'article ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=150$ secondes pour tous les échantillons).

Pour les premiers traitements à 700°C et 750°C ainsi qu'à 800°C pendant 1 minute, aucune modification sur les spectres n'est observée. Nous avons vu qu'en diffraction des rayons X nous observons des pics de cristallisation associés au β -quartz ss à 750°C 1 min et aux phases β -quartz ss et β -spodumène ss à 800°C 1 min. Ces phases ne sont pas observables par RMN par la faible quantité de celles-ci et les faibles temps de relaxation utilisés ici. A 800°C 1h et 850°C 1h, la résonance associée à la phase Li_2SiO_3 à -74,8 ppm est observée. 3 contributions distinctes à -101,7 ppm, -107,9 ppm et -114,1 ppm et une contribution moins bien définie à -94,9 ppm sont également observables, associées respectivement aux $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$, $Q^4(0Al)$ et $Q^4(3Al)$ des phases β -quartz ss et β -spodumène ss [136]. Pour le traitement à 900°C 1h, la résonance du métasilicate de lithium est toujours observable et les résonances $Q^4(mAl)$ sont légèrement décalées vers les déplacements chimiques moins négatifs et sont plus larges. Cela est caractéristique de la seule présence de la phase β -spodumène ss [138].

Les spectres de RMN du ^{27}Al des verres traités thermiquement avec les mêmes traitements thermiques sont présentés en figure 4.9.

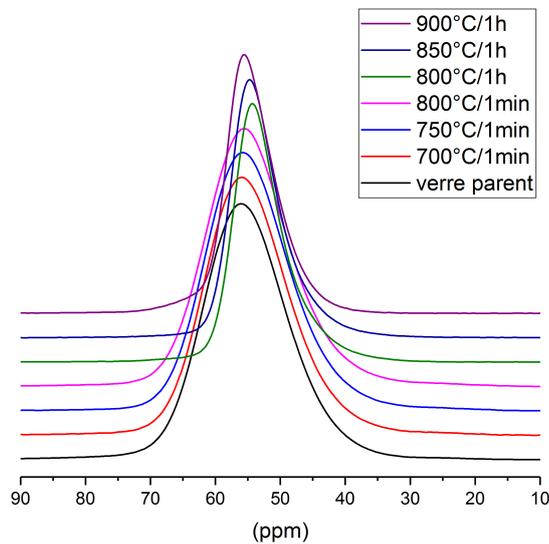


FIGURE 4.9 – Transitions centrales des spectres de RMN MAS du ^{27}Al des verres traités LAS0.7-P1 de l'article ($B_0=18,8$ T, $\nu_{rot}=20$ kHz, temps de recyclage $D1=0,5$ secondes).

Pour tous les spectres, les déplacements chimiques centrés vers 57 ppm confirment la présence d'aluminium tétraédrique dans le verre et dans les phases cristallines β -quartz ss et β -spodumène ss. On observe cependant une diminution des largeurs des résonances et un décalage des résonances à partir de 800°C 1 h lorsque les phases β -quartz ss et β -spodumène ss sont en proportion importantes : on passe d'un réseau désordonné à un réseau ordonné. Les contributions restent cependant larges, des distributions de C_q et η existent toujours mais sont moins importantes que pour le verre de départ.

Évolution de la microstructure avec les traitements thermiques

L'aspect de certains verres traités thermiquement ainsi que les clichés de microscopie MEB associés sont présentés en figure 4.10.

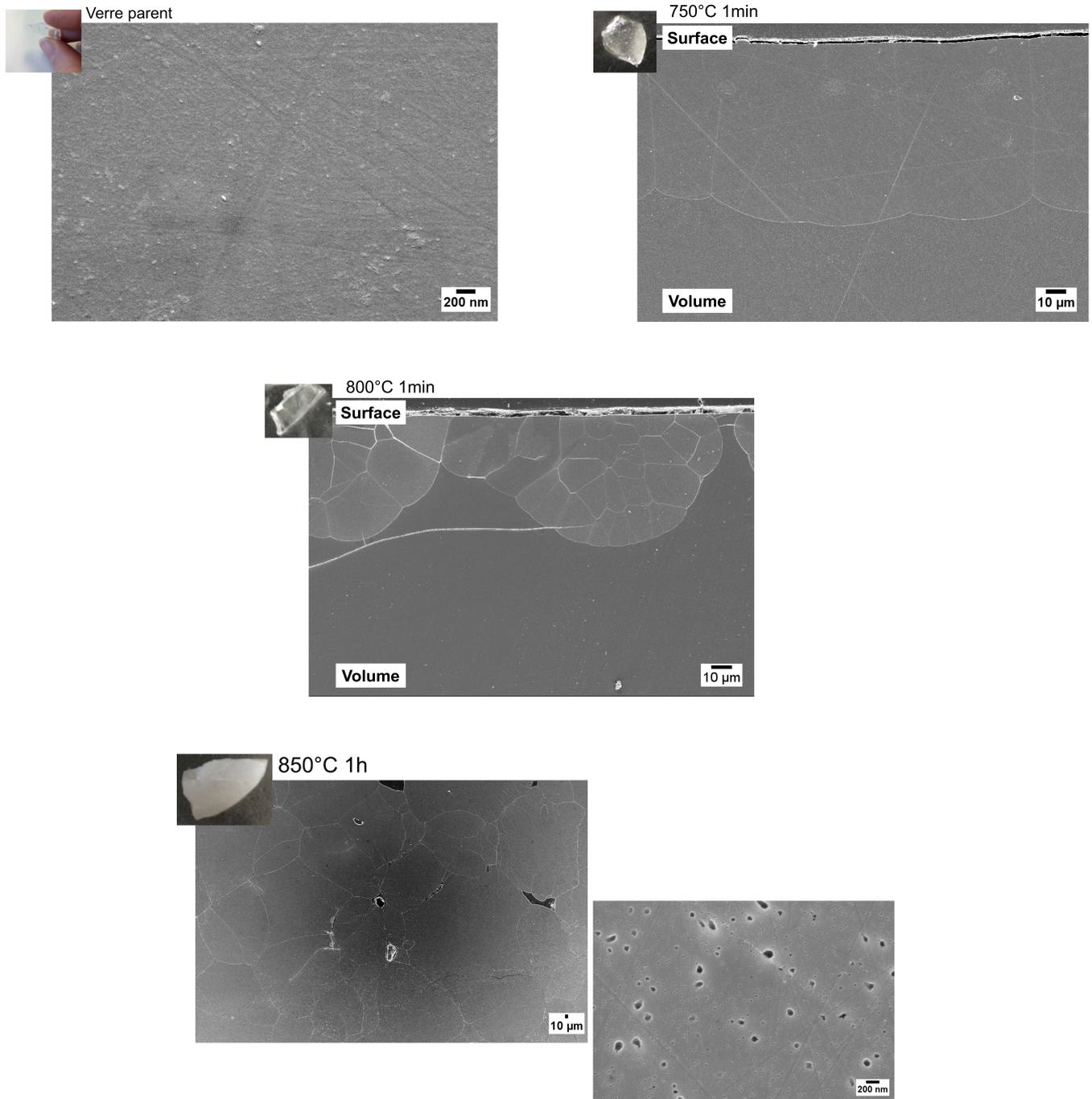


FIGURE 4.10 – Images MEB de verres LAS0.7-P1 traités thermiquement de l'article. Les échantillons ont été attaqués à l'HF afin de révéler la microstructure.

Le verre parent est transparent, homogène, et l'observation MEB ne montre pas de cristaux, ce qui confirme la DRX. Quelques rayures dues au polissage ainsi que des tâches qui peuvent être dues à des pollutions sont observables. Le traitement 750°C/1 min donne également un échantillon transparent. Par microscopie électronique, une couche de cristallisation de surface est observée d'une épaisseur d'environ 80 µm, attribuée à la cristallisation du β -quartz ss. A

800°C 1 min, le verre traité est toujours transparent et de nombreux gros cristaux sont observés en surface, attribués aux phases β -quartz ss et β -spodumène ss. A 850°C 1h, l'échantillon devient opaque et n'est pas homogène macroscopiquement. De gros cristaux d'environ 200 μm sont observables au MEB (image de gauche) et sont attribués aux cristaux de β -quartz ss et de β -spodumène ss. L'image de droite correspond à l'intérieur des gros cristaux. On observe des petits trous de tailles diverses comprises entre 80 et 30 nm attribués aux cristaux de métasilicate de lithium qui ont été attaqués par l'HF, cristaux observés en DRX et en RMN. Les cristaux de Li_3PO_4 peuvent également se trouver dans ces zones.

4.3 Discussion : rôles de P_2O_5 en fonction du ratio R

Ce chapitre met en évidence la présence de deux rôles distincts du P_2O_5 dans la cristallisation : pas de rôle nucléant dans la composition R=0,7 et même un rôle d'inhibiteur de cristallisation et un rôle nucléant pour la composition R=0,2, rôles que nous allons reprendre ici.

Les diffractogrammes des rayons X des compositions LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 ayant subi un traitement environ 40°C au-dessus de T_g pendant une heure se trouvent en figure 4.11 (T_g déterminée par DSC à 509°C pour LAS0.2-P1 et à 614°C pour LAS0.7-P1). Des pics associés à la cristallisation du β -quartz ss en surface pour le LAS0.7-P1 contrastent avec l'absence de pics de Bragg pour l'échantillon LAS0.2-P1. Ces résultats confortent la différence de comportement à la cristallisation des deux compositions en présence de P_2O_5 .

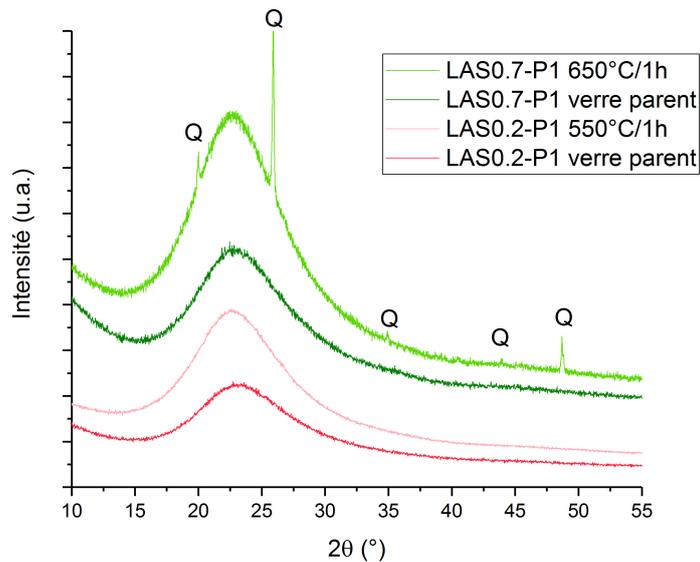


FIGURE 4.11 – Diffractogrammes des rayons X des verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 à environ 40°C au-dessus de T_g pendant 1 h. Q : solution solide de β -quartz.

4.3.1 Rôle inhibiteur du P_2O_5 dans le verre LAS0.7-P1

On a vu que les températures de cristallisation étaient décalées vers des températures plus élevées avec l'ajout de P_2O_5 dans la composition LAS0.7-P1 par rapport à LAS0.7-P0 (courbes DSC en partie 4.1). Dans le verre LAS0.7-P1, une cristallisation de surface apparaît en premier avec les traitements thermiques, avant qu'une modification ne soit observable pour l'environnement du phosphore par RMN et RAMAN. Le P_2O_5 n'est donc pas impliqué dans les premiers

stades de la cristallisation. La contribution du Li_3PO_4 apparaît à plus haute température ($800^\circ C$ 1 min), lorsque le β -quartz ss et le β -spodumène ss ont déjà cristallisé. Nous avons vu au chapitre précédent que le phosphore était à 96% entouré d'aluminium dans le verre parent et, par le principe d'évitement de Lowenstein², cela suggère que le phosphore s'insère dans le réseau aluminosilicaté de façon dispersée et empêche la formation de clusters de phosphates dans le verre parent ou bien leur apparition lors des premiers traitements thermiques.

En figure 4.12, sont présentés les diffractogrammes des rayons X des verres LAS0.7-P0 et LAS0.7-P1 traités pendant un long traitement (15 h) à $600^\circ C$.

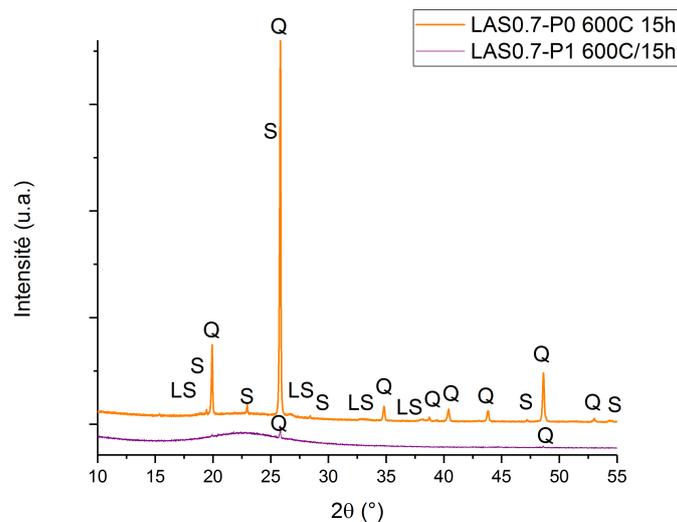


FIGURE 4.12 – Diffractogrammes des rayons X des verres LAS0.7-P0 et LAS0.7-P1 traités à $600^\circ C$ pendant 15 heures. Q : solution solide de β -quartz, S : solution solide de β -spodumène et LS : Li_2SiO_3

L'échantillon LAS0.7-P0 est beaucoup plus cristallisé que le LAS0.7-P1 (voir figure 4.12). Ce comportement de retardateur de la cristallisation confère un rôle d'inhibiteur pour P_2O_5 : l'insertion du P_2O_5 dans le réseau aluminosilicaté réduit la cristallisation de surface des phases aluminosilicatées (le verre avec P_2O_5 cristallise moins vite que le verre n'en contenant pas). Une question s'est donc posée : si l'on ajoute plus de P_2O_5 , pouvons-nous éviter totalement cette cristallisation de surface et favoriser une cristallisation en volume ?

Un verre contenant 3% mol de P_2O_5 avec le ratio $R=0,7$ a été préparé, la composition analysée est en annexe B.2. Le verre obtenu est transparent et aucun pic de Bragg n'est observé en DRX (voir annexe B.2).

La courbe de DSC se trouve en figure 4.13, la courbe DSC du verre étudié précédemment LAS0.7-P1 est ajoutée pour comparaison et les températures caractéristiques se trouvent en tableau 4.4.

2. Les liaisons Al-O-Al ne sont pas favorisées dans les verres d'aluminosilicates [28]

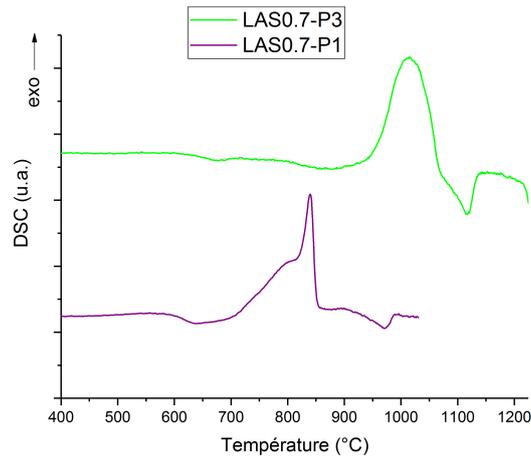


FIGURE 4.13 – Courbes DSC des verres LAS0.7-P1 et LAS0.7-P3.

Verre	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)
LAS0.7-P1	614	708	840
LAS0.7-P3	648	902	1016

TABLEAU 4.4 – Température de transition vitreuse, de début de cristallisation T_x et température au maximum du pic de cristallisation T_c pour les verres LAS0.7-P1 et LAS0.7-P3.

La température de transition vitreuse pour le verre LAS0.7-P3 est plus élevée de 34°C que celle du verre LAS0.7-P1, caractéristique d'une polymérisation du réseau vitreux. Le pic de cristallisation plus large est décalé vers les températures plus élevées pour LAS0.7-P3. Cela nous indique que l'ajout de plus de P_2O_5 dans ce verre ne permet pas d'obtenir une cristallisation à plus basse température. Au vu de ces observations, on peut conclure que l'ajout d'une quantité plus importante de P_2O_5 ne favorise pas une nucléation en volume pour $R=0,7$.

4.3.2 Rôle d'agent nucléant du P_2O_5 dans le verre LAS0.2-P1

Dans cette seconde composition où P_2O_5 joue un rôle d'agent nucléant, nous avons voulu quantifier les différentes espèces phosphatées en présence lors des traitements thermiques afin de mieux comprendre ce rôle.

Dans la partie 4.1, l'échantillon traité à 550°C 1h où l'on n'observe pas de pics de diffraction, un réarrangement de l'environnement du phosphore est mis en évidence par RMN MAS du ^{31}P mais aussi par RAMAN. Avant de détailler dans cette partie les simulations des spectres de RMN du ^{31}P , nous nous sommes tout d'abord demandé si la modification observée à 550°C (environ 40°C au-dessus de T_g) ne pouvait pas être seulement due à une relaxation du réseau vitreux. Les verres étudiés n'ont en effet pas subi de traitement de recuit aux alentours de T_g .

Effet de la relaxation

Afin d'étudier un effet de la relaxation avec le traitement thermique, il est nécessaire de considérer un verre où il n'y a pas de réarrangements observables dus à la cristallisation. Pour cela, nous avons choisi un verre NAS, situé dans la zone de cristallisation de l'albite.

Ce verre, dénoté NAS1, a été synthétisé selon le même protocole que les LAS et la composition analysée par microsonde est $77,6SiO_2-4,4Al_2O_3-17,3Na_2O-0,68P_2O_5$. La courbe DSC de ce verre se trouve en figure 4.14, la courbe du verre LAS0.2-P1 est ajoutée pour comparaison.

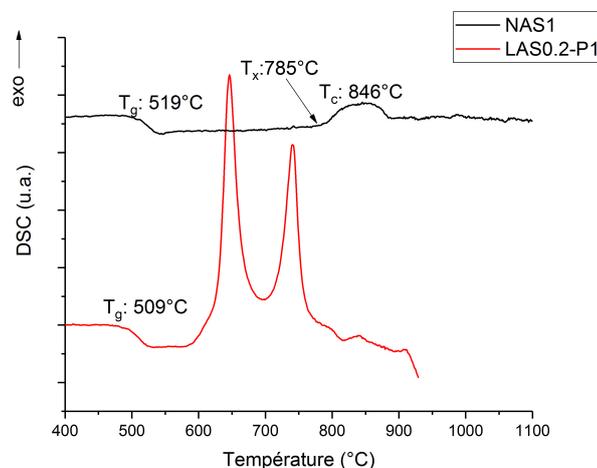


FIGURE 4.14 – Courbes DSC des verres NAS1 et LAS0.2-P1.

La transition vitreuse de ce verre NAS1 est évaluée à 519°C et un pic exothermique de très faible intensité est détecté à $T_c=846^\circ\text{C}$. ΔT_x (T_x-T_g) = 266°C est élevé, ce qui reflète la stabilité de ce verre vis-à-vis de la cristallisation [140] [141], aucun pic de cristallisation proche de T_g n'est observable.

Ce verre NAS1 ne cristallisant pas, l'effet de la relaxation du verre sur l'environnement du phosphore a pu être observé après un traitement d'une heure à environ 40°C au-dessus de T_g comme pour le verre LAS0.2-P1. Les spectres de RMN MAS du ^{31}P sont présentés en figure 4.15.

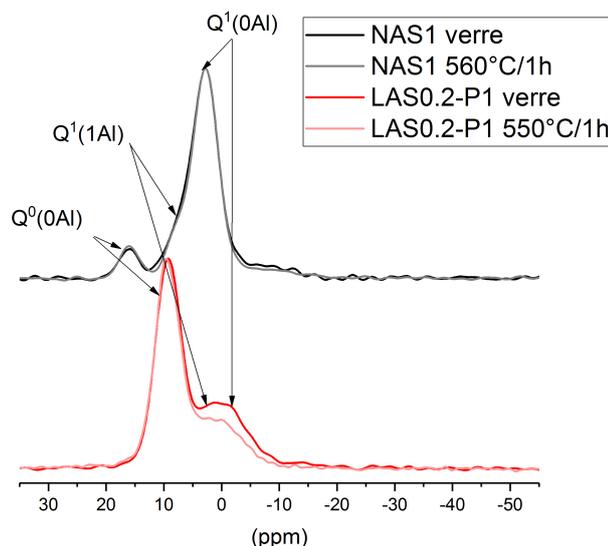


FIGURE 4.15 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres NAS1 et LAS0.2-P1 et des verres traités à environ 40°C au-dessus de leurs T_g pendant une heure ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=120$ secondes).

Comme pour LAS0.2-P1, dans le verre NAS1, les contributions $Q^0(0\text{ Al})$, $Q^1(1\text{ Al})$ et $Q^1(0\text{ Al})$

sont observées et les déplacements chimiques concordent avec les déplacements chimiques observés par Toplis et Schaller [76] dans leur étude sur des verres d'aluminosilicates de sodium contenant du P_2O_5 . Ces contributions sont déplacées vers des déplacements plus positifs par rapport au verre LAS0.2-P1 en raison du champ électrostatique du cation Na^+ qui est plus faible que celui du cation Li^+ . De plus, dans ce verre NAS1, la contribution pyrophosphate $Q^1(0 Al)$ est majoritaire.

On voit qu'après un traitement de 40°C au-dessus de T_g , il n'y a pas de différence significative pour le spectre de RMN MAS du ^{31}P de la composition NAS1 comparé au verre de départ alors que des différences notables sont observées pour la composition LAS0.2-P1. Les modifications pour notre verre LAS0.2-P1 sont donc bien dues à une réorganisation, prémice de la cristallisation.

En annexe B.3, se trouvent

les spectres de RMN MAS du ^{31}P pour des traitements thermiques d'une minute à 550°C et 600°C. On y voit également des modifications de l'environnement du phosphore, alors qu'aucun pic de diffraction n'est observé en DRX.

Analyse quantitative des spectres de RMN MAS du ^{31}P

Afin de mieux comprendre les modifications observées pour l'environnement du phosphore, nous avons effectués les simulations des spectres de RMN MAS du ^{31}P en fonction des traitements thermiques sur LAS0.2-P1.

Ces simulations ont été effectuées pour les traitements d'une heure à partir de la simulation du verre parent présenté au chapitre 3, paragraphe 3.3.5. Le phosphore possède trois environnements dans le verre de départ : $Q^0(0 Al)$, $Q^1(1 Al)$ (aussi dénoté $Li_2(LiAl)PO_4$ dans l'article de la partie 4.1) et $Q^1(0 Al)$. Pour faciliter la lecture, les spectres sont reportés en annexe B.4, seul un spectre est présenté ici pour rendre compte des espèces présentes en figure 4.16. Le résultat des simulations est donné dans le tableau 4.5.

	LP			$Q^0(0 Al)$			$Q^1(1 Al)$			$Q^1(0 Al)$		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)									
verre	-	-	-	9,3	5,0	59	3,5	8,0	13	-1,3	9,0	28
550°C 1h	10,0	4,0	16	9,3	5,0	53	3,5	8,0	13	-1,3	9,0	18
650°C 1h	10,1	2,3	70	9,3	5,0	8	4,5	8,0	16	-1,3	9,0	6
740°C 1h	10,2	2,3	82	9,3	5,0	6	4,5	8,0	8	-1,3	9,0	3
815°C 1h	10,2	1,2	91	9,3	5,0	2	4,5	8,0	4	-1,3	9,0	2
900°C 1h	10,3	1,1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 4.5 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs de raie de résonance (FWHM, Full Width at Half Maximum) et intensités relatives (I) des contributions résultant de la simulation pour les verres LAS0.2-P1 traités thermiquement pendant 1 heure. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 pour les contributions vitreuses et pour le pic LP : à 550°C et 650°C : 0,3. 0,1 pour 740°C et 0 pour 815°C et 900°C. Les bandes de rotations sont prises en compte dans la simulation. L'ensemble des spectres et des simulations sont présentés en annexe B.4. Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm.

Afin de rendre compte du déplacement du pic vers 9 ppm vers les déplacements chimiques plus élevés, les composantes vitreuses sont maintenues constantes et une contribution à 10,0 ppm, attribuée aux premiers nucléi de Li_3PO_4 (dénotée LP dans le tableau 4.5) est ajoutée dès le premier traitement à 550°C (figure 4.16).

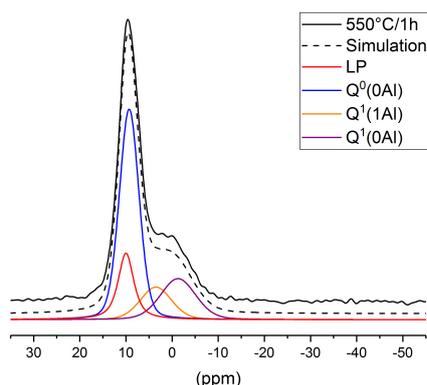


FIGURE 4.16 – Spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre traité à $550^{\circ}C$ 1h ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=140 secondes) et sa simulation. Les paramètres pour les différentes contributions sont détaillés dans le tableau 4.5.

On notera que la largeur à mi-hauteur reste importante malgré la nature cristalline de la phase LP, probablement parce qu'elle reste très désordonnée aux premiers stades de la cristallisation. Une contribution similaire a été utilisée par Huang et al. [92] dans leurs simulations de spectres de RMN MAS du ^{31}P , spectres présentés en figure 1.42 dans le chapitre 1 ; cependant ils l'ajoutent déjà dans le verre de départ. De plus, pour les traitements qu'ils effectuent, le métasilicate de lithium est déjà observé en DRX et ils n'ont pas étudié de traitements où aucune cristallisation n'est observée par DRX.

On appellera dans la suite cette espèce LP " Li_3PO_4 désordonné". A $550^{\circ}C$, 16% du P est présent sous cette forme. Lorsque les pics de Bragg principaux de cette phase $\gamma-Li_3PO_4$ sont détectés par DRX ($\geq 815^{\circ}C$), on voit que la largeur à mi-hauteur est plus faible (1,1 ppm à $900^{\circ}C$ contre 4 ppm à $550^{\circ}C$). Cette espèce est de plus en plus cristallisée. Cependant, la largeur à mi-hauteur reste plus large que celle de la phase cristalline $\gamma-Li_3PO_4$ étudiée au chapitre précédent qui est égale à 0,4 ppm (annexe A.4).

L'évolution du pourcentage des espèces est présentée en figure 4.17.

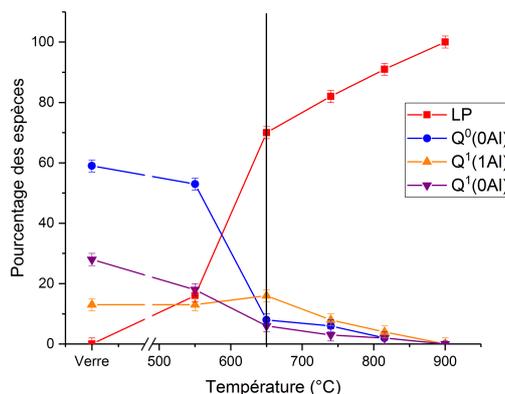


FIGURE 4.17 – Évolution des espèces phosphatées en fonction de la température, traitements d'une heure. Carrés rouges : LP, cercles bleus : $Q^0(0Al)$, triangles orange : $Q^1(1Al)$ et triangles violets : $Q^1'(0Al)$. Les traits pleins sont ajoutés pour aider à la lecture. La droite verticale est la température à laquelle les phases cristallines silicatées et aluminosilicatées (LS , LS_2 et $LiAlSi_4O_{10}$) sont observées en DRX.

La contribution LP croit au détriment des contributions vitreuses $Q^0(0\text{ Al})$ et $Q^1(0\text{ Al})$ et la contribution $Q^1(1\text{ Al})$ n'est modifiée qu'après un traitement à 740°C . La phase LP se forme donc essentiellement à partir des entités phosphates de lithium non complexées à l'aluminium dans le verre. On retrouve donc ici le fait que les entités phosphates se complexent fortement à l'aluminium.

On voit dans le tableau 4.5 que le déplacement chimique de cette contribution LP augmente avec la température et la cristallisation des phases silicatées et aluminosilicatées, s'affine et devient majoritaire à haute température.

On observe pour le traitement à 650°C 1h une faible contribution qui se dégage du bruit à $-4,0$ ppm et une à $-28,3$ ppm et pour l'échantillon traité à 740°C , trois faibles contributions à $-3,8$ ppm, $-6,3$ ppm et $-28,2$ ppm (voir annexe B.4, ces contributions sont indiquées par des flèches). Elles n'ont pas été ajoutées aux simulations (leur proportion est $<1\%$) mais les deux premières peuvent être attribuées à une très faible quantité de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisé, ce qui conforte la présence de l'espèce $Q^1(0\text{ Al})$ dans le verre de départ. Cette résonance vers -6 ppm était également observée dans l'étude de Bischoff et al. [91] pour une composition proche de la composition stœchiométrique disilicate de lithium avec $1,3\%$ mol de P_2O_5 . La 3^{ème} contribution, à $-28,2$ ppm, peut être attribuée à une phase cristallisée AlPO_4 , son déplacement étant compris entre les déplacements observés pour les formes tridymite de l' AlPO_4 à $-29,5$ ppm et cristobalite de l' AlPO_4 à $-27,1$ ppm par Müller et al. [142]. Ces contributions disparaissent à plus haute température. On notera que pour les simulations des échantillons à partir de 650°C 1h, la contribution $Q^1(1\text{ Al})$ est décalée de $3,5$ ppm à $4,5$ ppm (tableau 4.5) pour avoir une simulation correcte. Nous l'expliquons par le fait qu'il y a un réarrangement du réseau vitreux dû à l'apparition des phases cristallisées silicatées et aluminosilicatées.

Ces simulations ont permis de montrer que la réorganisation de l'environnement du phosphore observée avec la température pouvait être expliquée par la présence d'une espèce Li_3PO_4 désordonnée et ce avant toute cristallisation observée par DRX et RMN du ^{29}Si .

4.4 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu tout d'abord par analyse thermique que deux comportements à la cristallisation se distinguent en fonction du ratio R : pour les compositions $R < 0,7$ où le P_2O_5 joue un rôle dans la nucléation et pour les compositions $R \geq 0,7$ où il ne joue pas de rôle.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur une composition de chaque domaine, $R=0,2$ (LAS0.2-P1) où une cristallisation en volume est observée et $R=0,7$ (LAS0.7-P1) où une cristallisation de surface est observée en premier lieu. Les séquences de cristallisation ont été étudiées par différentes techniques complémentaires (DRX, RMN et RAMAN). Un ajout plus important de phosphore dans la composition $R=0,7$ ne permet pas de favoriser une nucléation en volume.

Ces deux comportements à la cristallisation ont été corrélés aux changements de l'environnement local du phosphore observés par RMN MAS du ^{31}P , environnement dans le verre qui avait été étudié dans le chapitre 3 et qui a été complété dans ce chapitre par son évolution avec les traitements thermiques. On observe que le phosphore dans la composition $R=0,7$ reste lié à l'aluminium lors des premiers traitements alors que les phases aluminosilicatées commencent à cristalliser (observées en DRX). Pour la composition LAS0.2-P1, un réarrangement autour du phosphore est observé avant toute cristallisation observée par DRX. Pour mieux comprendre ce réarrangement, des simulations des spectres de RMN du ^{31}P ont été effectuées et montrent qu'une phase Li_3PO_4 désordonnée apparaît dès les premiers stades.

Pour la composition LAS0.2-P1, nous avons vu qu'il est possible de faire cristalliser en volume des phases silicatées. Un environnement privilégié pour le phosphore est requis, entouré

de lithium afin que la phase Li_3PO_4 puisse cristalliser et apparaître comme premiers nucléi. Des phases aluminosilicatées peuvent ensuite cristalliser dans le verre résiduel.

Au-delà de la phase nucléante Li_3PO_4 pour les phases $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et Li_2SiO_3 , on relève dans la littérature que le phosphore a également montré un rôle nucléant pour des vitrocéramiques d'apatite-leucite [49]. La première phase qui apparait est une phase phosphatée NaCaPO_4 grâce à laquelle nucléée de façon hétérogène la phase fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. On voit que la phase nucléante phosphatée nécessite également un environnement privilégié pour se former, riche en cations alcalins et alcalino-terreux.

Pour les verres LAS, lorsque le taux d' Al_2O_3 est plus important (LAS0.7-P1), l'obtention de la cristallisation en volume des phases aluminosilicatées β -quartz ss et β -spodumène ss serait possible avec des agents nucléants tels que TiO_2 et ZrO_2 [8]. En effet, dans cette composition, le P_2O_5 n'est pas majoritairement entouré d'ions lithium et ne peut aisément former la phase Li_3PO_4 . Avec TiO_2 et ZrO_2 , une séparation de phases à l'échelle nanométrique a été observée dans des compositions LAS, qui favorise la cristallisation de la phase ZrTiO_4 [55]. Ces zones, qui ne nécessitent pas la présence d'alcalins, permettent la cristallisation des phases aluminosilicatées dans des compositions riches en alumine, grâce à la couche d'alumine en surface de ces premiers nucléi (voir chapitre 1, paragraphe 1.3.5).

Dans le prochain chapitre nous nous concentrerons sur le verre LAS0.2-P1. Une organisation préférentielle de l'environnement local y est observée ($\text{Q}^0(0\text{Al})$) (chapitre 3). Nous avons vu dans ce chapitre qu'à l'échelle locale une espèce désordonnée apparait avec les premiers traitements thermiques. Nous tâcherons de répondre aux questions suivantes : qu'en est-il à plus longue distance dans le verre ? Peut-on observer des réarrangements à moyenne distance et à une échelle mésoscopique dans le verre telle qu'une séparation de phases nanométrique due à la présence du phosphore dans ce verre ? Les tétraèdres PO_4^{3-} sont-ils isolés ou tendent-ils à une ségrégation dans le verre de départ ? Ou bien les premières modifications observées apparaissent-elles avec les traitements thermiques ?

L'essentiel du chapitre :

- Deux comportements à la cristallisation observés pour les verres en fonction du ratio R : pour $R < 0,7$, P_2O_5 joue un rôle d'agent nucléant et pour $R \geq 0,7$ il ne joue pas ce rôle.
- Aptitude du P_2O_5 à être nucléant : liée à la présence d'espèces $\text{Q}^0(0\text{Al})$ dans le verre. Les complexes POAl résultent en un rôle inhibiteur de cristallisation pour le P_2O_5 dans ces compositions.
- Composition LAS0.2-P1 où une cristallisation de volume est observée : apparition d'une espèce Li_3PO_4 désordonnée comme premier stade de la cristallisation, avant toute cristallisation observée par DRX et RMN du ^{29}Si .

Chapitre 5

Effet de P_2O_5 sur les verres d'aluminosilicates de lithium à l'échelle mésoscopique

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'environnement local du phosphore dans le verre détermine son aptitude à être agent nucléant, et qu'une espèce Li_3PO_4 mal cristallisée apparaît dans les premiers stades du processus de cristallisation. Dans ce chapitre, nous avons cherché à savoir si des hétérogénéités liées à la présence de P_2O_5 étaient observables dans le verre ou si les modifications apparaissent avec des traitements thermiques. La microscopie électronique, la diffusion des neutrons aux petits angles et la technique de corrélation ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR ont été employées pour y répondre en sondant l'échelle mésoscopique (>2 nm) et une échelle à moyenne distance (1 nm-2 nm) en complément des modifications à l'échelle locale observées précédemment dans le chapitre 4.

Avant de se concentrer sur l'échantillon présenté précédemment LAS0.2-P1, un autre verre avec une quantité plus importante de P_2O_5 (3% mol) a été étudié; ceci de manière à pouvoir mieux détecter l'effet de P_2O_5 avec les méthodes mentionnées. Nous prendrons néanmoins garde qu'un effet à 3% mol P_2O_5 pourrait ne pas refléter exactement le rôle à 1% mol P_2O_5 .

5.1 Étude d'un verre avec séparation de phases macroscopique

5.1.1 Analyse thermique du verre LAS0.2-P3

Pour cette composition avec 3% mol P_2O_5 , LAS0.2-P3, les ratios Al_2O_3/Li_2O et Li_2O/SiO_2 sont les mêmes que ceux de la composition LAS0.2-P1 (respectivement 0,20 et 0,28). Une quantité de verre de 20 grammes a été synthétisée. La composition analysée du verre LAS0.2-P3 se trouve en annexe C.1.

Le verre obtenu est opalescent au refroidissement par trempe du creuset dans l'eau (voir figure 5.1a). La courbe DSC du verre est présentée en figure 5.1b.

En tableau 5.1, les températures de transition vitreuse et les températures au maximum des pics de cristallisation sont reportées. Les températures caractéristiques du verre LAS0.2-P1 sont également reportées pour comparaison.

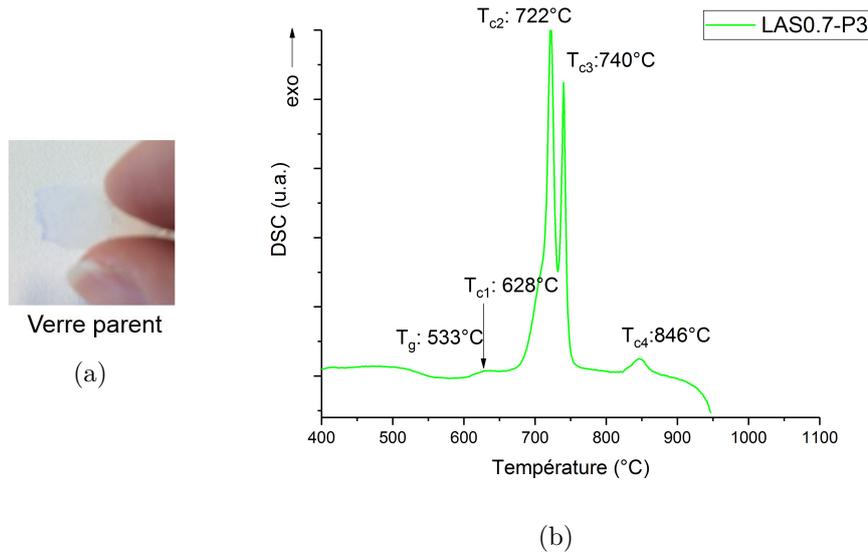


FIGURE 5.1 – (a) Image du verre LAS0.2-P3 (b) Courbe DSC du verre LAS0.2-P3.

Verre	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{c3} (°C)	T_{c4} (°C)
LAS0.2-P1	509	646	740	840	-
LAS0.2-P3	533	628	722	740	846

TABLEAU 5.1 – Températures de transition vitreuse et températures au maximum des pics de cristallisation T_c pour les verres LAS0.2-P1 et LAS0.2-P3.

La température de transition vitreuse est plus élevée pour le verre LAS0.2-P3 (533°C) que pour le verre LAS0.2-P1 (509°C), ce qui confirme le rôle du P_2O_5 dans la polymérisation du réseau, rôle que nous avons mis en évidence dans le chapitre 3. L'aspect opalescent du verre est expliqué par une séparation de phases mise en évidence par microscopie (voir figure 5.2 ci-après) : une phase nodulaire dispersée au sein d'une phase continue sont observées. Deux T_g pour ces deux phases ne sont pas détectées (voir figure 5.1b), alors que cela peut être le cas pour des verres démixés [143]. La fraction volumique de la phase présente sous forme de nodules n'est probablement pas assez élevée pour que sa T_g soit détectée.

Un faible pic exothermique est observé à 628°C ainsi que deux pics à 722°C et 740°C et un quatrième pic à 846°C. La séparation de phase modifie la séquence de cristallisation : 3 pics étaient observables pour le verre LAS0.2-P1, ce verre en possède un quatrième à plus basse température (pic à 628°C).

5.1.2 Étude par microscopie de la séparation de phases et de la dévitrification

La phase nodulaire observée en microscopie MEB (figure 5.2) montre une distribution polydisperse de tailles de nodules. Certains ont un diamètre d'environ 60 nm et d'autres ont un diamètre d'environ 5 nm. La résolution spatiale en X-EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*) ne permet pas de déterminer la composition des différentes phases (la résolution étant d'environ un μm^3), la microscopie électronique en transmission a donc été utilisée.

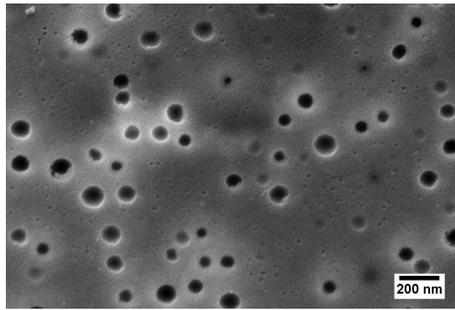


FIGURE 5.2 – Image du MEB du verre LAS0.2-P3. L'échantillon a été attaqué à l'HF pour révéler la microstructure.

La technique STEM-HAADF (pour *Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field*) a été utilisée pour l'observation des nodules (voir figure 5.3(a)).

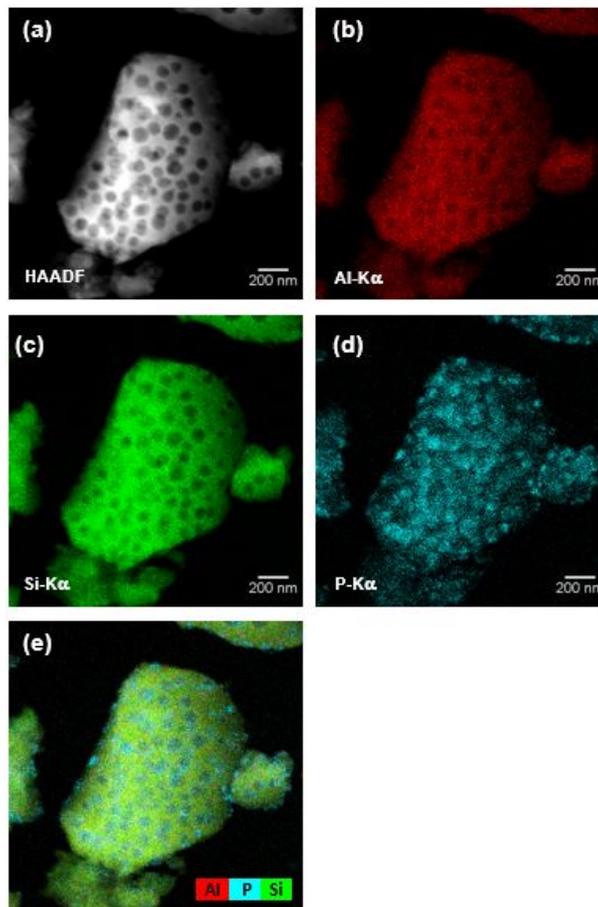


FIGURE 5.3 – Cartographies chimiques du verre LAS0.2-P3 (a) Image STEM-HAADF. (b) Cartographie chimique obtenue en sélectionnant la raie Al-Kα. (c) Cartographie chimique obtenue en sélectionnant la raie Si-Kα. (d) Cartographie chimique obtenue en sélectionnant la raie P-Kα. (e) Superposition des cartographies chimiques (b), (c) et (d).

L'imagerie STEM-HAADF permet de détecter des contrastes chimiques. De plus, des cartographies STEM-XEDS ont été effectuées et se trouvent en figure 5.3. Il est possible d'avoir une cartographie chimique de l'échantillon, la résolution est d'environ 1 à 2 nm s'il n'y a pas de dérive de l'échantillon durant l'acquisition. De plus, aucune attaque acide n'est effectuée pour

révéler les nodules ce qui permet d'observer le verre tel qu'il est réellement.

La présence des nodules est confirmée avec cette technique. Le verre n'est pas homogène et un fort contraste chimique apparaît en STEM-HAADF (figure 5.3(a)). On observe également une distribution de la taille des nodules. Les cartographies chimiques (figure 5.3 (b) (c) et (d)) montrent que les nodules sont fortement enrichis en phosphore et qu'il y a une déplétion en silicium et en aluminium dans les nodules. Le lithium n'est pas détectable par EDX car c'est un élément trop léger. On peut supposer que celui-ci se trouve dans les nodules avec le phosphore. En effet, le P_2O_5 a tendance à s'entourer des cations modificateurs pour compenser les charges des entités PO_4^{3-} (chapitre 3, paragraphe 3.3.4).

Il est à noter que nous avons pris garde à ce que l'échantillon n'évolue pas sous le faisceau lorsque cette cartographie a été effectuée. En effet, dans certaines zones le verre montre des modifications dues à l'effet énergétique du faisceau (voir annexe C.2).

En plus de montrer une démixtion, le diffractogramme des rayons X de ce verre montre qu'il a également dévitrifié au refroidissement (voir figure 5.4)¹.

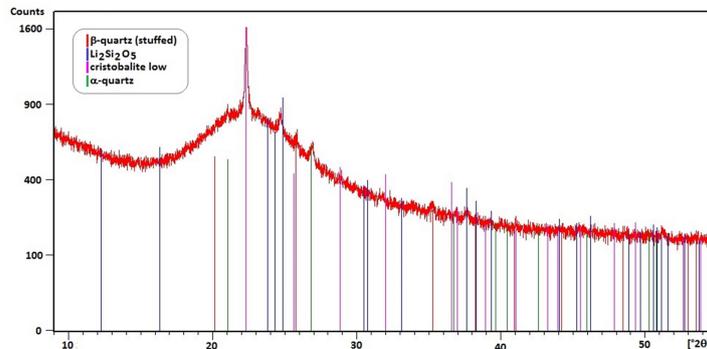


FIGURE 5.4 – Diffractogramme des rayons X du verre dévitrifié LAS0.2-P3.

Le pic de diffraction le plus intense peut être attribué à la cristobalite (forme basse température, structure tétragonale, JCPDS 04-008-0731). En effet, une zone riche en silice apparaît dans ce verre dévitrifié où la phase cristobalite peut apparaître. La phase γ - Li_3PO_4 (JCPDS 00-015-0760) pourrait être présente son pic d'intensité maximale est à $22,33^\circ$, pic qui serait masqué par celui de la cristobalite. Cependant, le second pic d'intensité maximale de cette phase γ - Li_3PO_4 (à $23,18^\circ$ dans la fiche JCPDS 00-015-0760) est très faible ici. Les autres phases présentes peuvent être une phase $Li_2Si_2O_5$ (JCPDS 00-040-0376, structure monoclinique), une phase α -quartz (JCPDS 01-086-1560) et une solution solide de β -quartz.

Le spectre de RMN du ^{29}Si du verre LAS0.2-P3 ne permet pas de confirmer l'attribution, aucun pic n'est observable de par les faibles fractions cristallines présentes et le faible temps de recyclage utilisé pour l'enregistrement du spectre pour rester dans un temps d'acquisition raisonnable.

L'attribution n'est pas triviale et diffère de celle faite par Iqbal et al [88]. Dans leur étude évoquée dans le chapitre 1 (paragraphe 1.4.3), Iqbal et al. [88] ont étudié des verres de composition stœchiométrique de disilicate de lithium avec des ajouts de 1,2 et 5% mol P_2O_5 . Ils obtiennent un verre opalescent et une dévitrification du verre contenant 5% mol P_2O_5 . La DRX de cet échantillon montre un pic majoritaire qu'ils attribuent la présence du Li_3PO_4 (JCPDS

1. Nous avons essayé de refroidir le verre plus rapidement afin d'éviter la dévitrification, en trempant de plus petites quantités de verre qui avaient été refondues (4 g et 500 mg) : des verres dévitrifiés sont également obtenus.

00-015-0760) ainsi qu'un pic de Bragg attribuable à la phase métasilicate de lithium. Avec la température (68h à 476°C), deux pics apparaissent dans leur échantillon à 20,86° et 26,62° qui peuvent correspondre à une phase α -quartz mais le second pic correspond également à une phase métastable de LS_2 (plan (111)) noté α' - LS_2 de système monoclinique et de groupe d'espace P2_1 . Ils avaient observé cette dernière phase dans leur étude précédente [144] dans un système sans P_2O_5 . Cette phase disparaît ensuite avec un long traitement pour laisser place à la phase stable LS_2 . Ils attribuent le pic à 26,62° à cette phase α' - LS_2 et n'ont pas d'explication pour le pic qu'ils observent à 20,86°.

Le spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre LAS0.2-P3 dévitrifié et sa simulation se trouve en figure 5.5. Les paramètres obtenus des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 5.2.

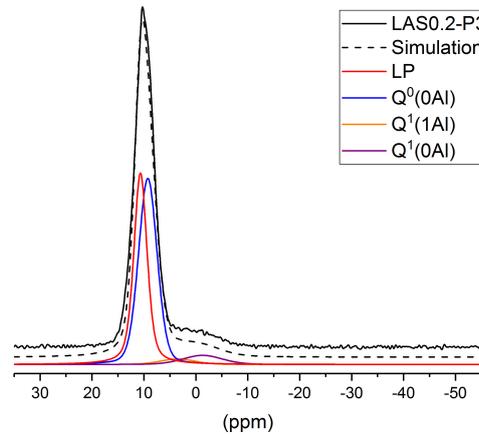


FIGURE 5.5 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre dévitrifié LAS0.2-P3 ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$). Les paramètres des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 5.2.

échantillon	LP			$\text{Q}^0(0\text{ Al})$			$\text{Q}^1(1\text{ Al})$			$\text{Q}^1(0\text{ Al})$		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)
verre	10,7	3,0	41	9,3	4,2	51	3,5	8,0	3	-1,3	9,0	5

TABLEAU 5.2 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs de raie et intensités relatives des contributions résultant de la simulation pour le verre LAS0.2-P3. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 pour les contributions vitreuses, pour la contribution LP : 0,50. Les bandes de rotations sont prises en compte dans la simulation.

Les attributions sont basées sur celles du verre LAS0.2-P1 (chapitre 3, paragraphe 3.3.5). La contribution de l'espèce Li_3PO_4 désordonnée est ajoutée comme pour les verres LAS0.2-P1 traités thermiquement (chapitre 4, paragraphe 4.3.2). Cependant, contrairement au verre LAS0.2-P1 où à haute température le Li_3PO_4 est observé en DRX et par RMN MAS du ^{31}P , à 10,3 ppm (à 900°C) avec une largeur à mi-hauteur de 1,1 ppm, ici une contribution avec une largeur à mi-hauteur de 3 ppm et un déplacement chimique de 10,7 ppm sont observés. Cela reflète une différence d'environnement probablement due à la présence du Li_3PO_4 dans les nodules, et donc entouré d'un environnement différent par rapport au verre LAS0.2-P1. De plus, la différence de largeur peut également s'expliquer par le désordre de cette phase. Le refroidissement provoque une cristallisation rapide et peut donner une phase avec un grand nombre de

défauts. Dans ce verre, 41% du phosphore est sous forme de Li_3PO_4 cristallisé soit 2,38% mol de P ($0,41 \cdot 2,9 \cdot 2$). Le phosphore est majoritairement sous forme isolée entouré de lithium $Q^0(0 Al)$ (51%). Les contributions vitreuses dues aux espèces pyrophosphates $Q^1(0 Al)$ et aux complexes POAl $Q^1(1 Al)$ sont très faibles, de l'ordre de 3 à 5%.

La RMN montre la présence de Li_3PO_4 cristallisé. La question s'est posée de la possibilité d'observer ces nano-cristaux de Li_3PO_4 par MET. Pour ce faire, des images MET ont été acquises ainsi que des clichés de diffraction par sélection d'aires dans les nodules et hors des nodules.

Par MET sur leur verre dévitrifié avec 5% mol P_2O_5 , Iqbal et al. [88] n'observaient pas de séparation de phases. Ils n'ont pas identifié en diffraction électronique des monocristaux des phases qu'ils observaient par DRX (Li_3PO_4 , LS et α' - LS_2). Ceci est dû à la non stabilité de ces cristaux sous le faisceau. Ils observaient seulement des régions cristallines avec des cristaux de LS_2 stables après un traitement de 93 h à $800^\circ C$ mais toujours pas de cristaux de Li_3PO_4 par MET alors que cette phase était observable par DRX.

De par leurs faibles tailles et leur sensibilité sous le faisceau nous n'avons pas non plus isolé de cristaux dans cette étude. Cependant, des anneaux de diffraction des zones dans les nodules et hors des nodules ont pu être obtenus par diffraction électronique d'aires sélectionnées (SAED pour *Selected Area Electron Diffraction*), dont un exemple se trouve en figure 5.6.

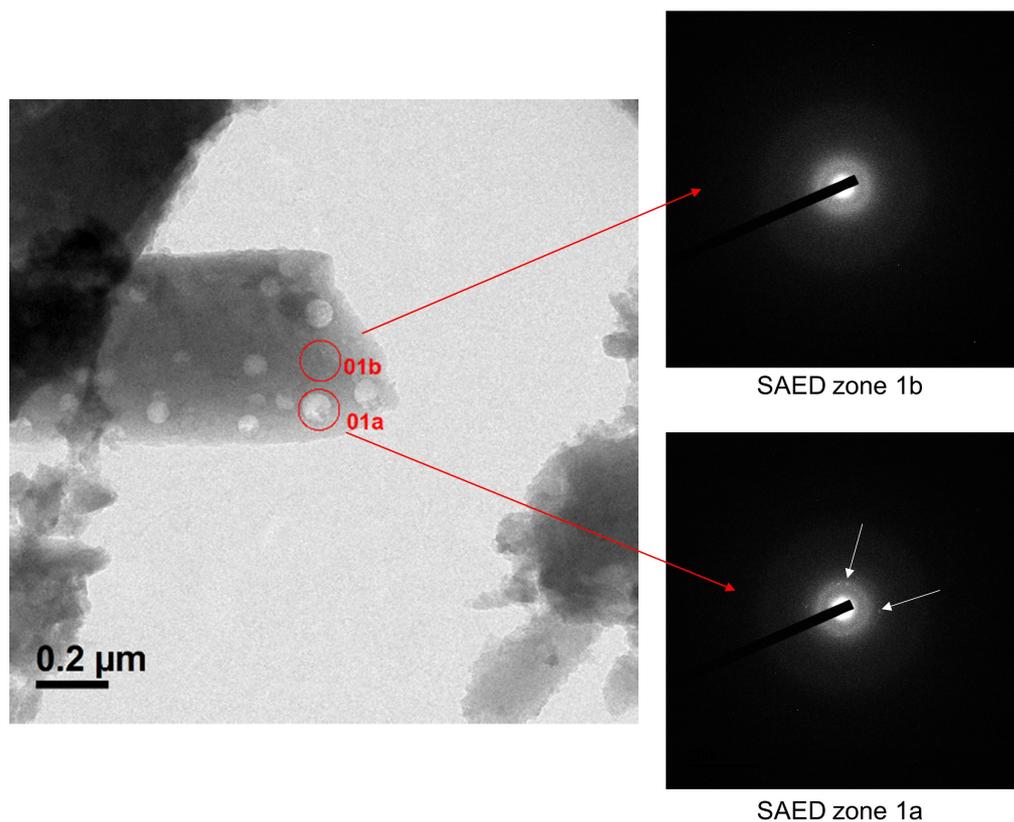


FIGURE 5.6 – Image MET en champ clair d'un fragment de verre LAS0.2-P3. Clichés de diffraction d'aires sélectionnées dans une zone hors nodule (01b) et dans le nodule (01a). Dans la zone 1b aucun anneau de diffraction n'est observée, dans la zone 1a des taches diffraction sont observées et repérées par les flèches blanches.

Le plus petit diaphragme de sélection d'aire a été utilisé, correspondant à une taille est de 100nm de diamètre environ. Ainsi, lorsque la zone est dite dans le nodule par la suite, elle

comprend également la zone périphérique, les nodules ayant un diamètre inférieur à 100 nm. Afin de limiter la détérioration sous le faisceau, un faisceau de faible intensité est utilisé. Les distances interréticulaires sont déterminées par :

$$d_{hkl} = \frac{(l * L)}{r_{hkl}} \quad (5.1)$$

avec r_{hkl} distance entre le centre de la diffraction (000) et la tache de diffraction, L longueur de la caméra, et l longueur d'onde des électrons. Les distances sont évaluées à $\pm 0,05 \text{ \AA}$.

Dans les zones hors nodules (01b), nous n'observons pas de taches de diffraction, ce qui est caractéristique d'une matrice vitreuse autour des nodules. Dans les nodules, des taches de diffraction sont observées bien que très faibles (pas d'anneaux entiers sont observés) : dans la zone 01a de la figure 5.6, les taches correspondent aux distances interréticulaires $d_{hkl}=3,83 \text{ \AA}$ et $d_{hkl}=2,62 \text{ \AA}$. Ces distances peuvent être respectivement attribuées aux plans (101) et (220) du Li_3PO_4 (JCPDS 00-015-0760), de très faibles pics sont observés en DRX à $23,19^\circ$ et $33,98^\circ$. Dans d'autres nodules, ces distances sont également observées ainsi que la distance $d_{hkl}=3,94 \text{ \AA}$ qui peut être attribuée au pic d'intensité maximale du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (plan (120)) mais pourrait correspondre à la cristobalite (plan (101) JCPDS 04-008-7831) observée en DRX. Une distance $d_{hkl}=2,35 \text{ \AA}$ est également observée et pourrait correspondre à la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (plan (221) dans la fiche JCPDS 00-04-0376).

On voit que l'observation du Li_3PO_4 est complexe par microscopie électronique dans ce matériau comme l'avaient déjà souligné Iqbal et al. [88]. Cependant, on semble bien observer les pics de diffraction caractéristiques de cette phase dans les nodules.

Concernant le mécanisme de cristallisation, comme évoqué précédemment, un faible pic à 628°C en DSC (figure 5.1b) est observé. Ce pic qui pourrait être attribué à la cristallisation de la phase Li_3PO_4 , favorisée dans la phase nodulaire de ce verre. Dans les nodules enrichis en lithium, la phase Li_3PO_4 pourrait permettre la cristallisation des phases silicatées de lithium, la taille des cristaux serait alors limitée à la taille des nodules. Dans le verre résiduel riche en silicium et aluminium, des phases comme la cristobalite et le β -quartz ss peuvent cristalliser. L' α -quartz peut également cristalliser dans ces régions riches en silice ou bien cristalliser en surface.

Dans la suite, nous nous concentrons sur le verre LAS0.2-P1 étudié aux chapitres précédents. Au vu de la difficulté d'observation des cristaux de Li_3PO_4 par microscopie dans le verre à plus fort taux de P_2O_5 , il semble difficile de pouvoir les observer dans les premiers stades de la cristallisation dans cette composition qui contient seulement 0,82% mol de P_2O_5 . Par microscopie, nous nous sommes attachés à voir si des hétérogénéités/fluctuations de composition chimique aux premiers stades sont observables.

5.2 Étude d'un verre sans séparation de phases macroscopique

5.2.1 Verre parent et échelle mésoscopique

Nous avons ici cherché à voir si une séparation de phases ou du moins des hétérogénéités de composition chimique étaient observables dans le verre LAS0.2-P1.

Par microscopie MET et STEM-HAADF, le verre est homogène en composition aux échelles observées (voir figure 5.7).

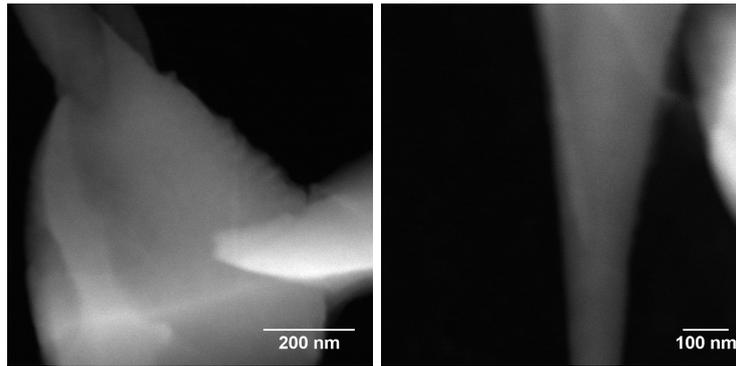


FIGURE 5.7 – Images STEM-HAADF du verre parent LAS0.2-P1

Nous avons aussi étudié le verre traité à 550°C pendant 1 heure présenté dans le chapitre 4 qui montrait une modification d’environnement local pour le phosphore (apparition d’une espèce désordonnée Li_3PO_4 , paragraphe 4.3.2), mais pas de pics de Bragg en DRX. Les images STEM-HAADF se trouvent en figure 5.8 et ne montrent également pas d’hétérogénéités de composition apparentes.

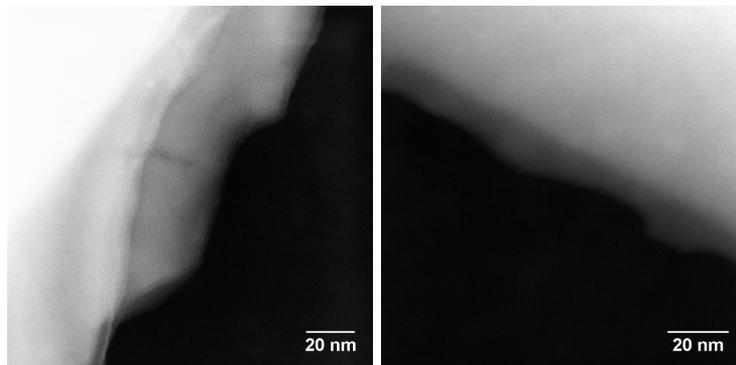


FIGURE 5.8 – Images STEM-HAADF du verre LAS0.2-P1 traité à 550°C pendant 1 heure

Pour cette composition, le contraste est faible en raison des éléments constitutifs présentant des numéros atomiques proches et peut expliquer la difficulté d’observation de fluctuations de composition. Un bon contraste est observé dans des études où le zirconium est étudié grâce à son numéro atomique plus élevé [11] [13].

Une étude sur un verre de composition 72,8SiO₂–20,8Li₂O–2,7Al₂O₃–2,8K₂O–0,8P₂O₅–0,1Sb₂O₃ (% mol) de Kim et al. [132] a montré, comme dans notre cas, qu’aucune séparation de phases par microscopie MET n’était observable ainsi qu’aucune modification pour un verre traité à 460°C pendant 9 h. Les premières modifications observées par cette technique étaient des zones circulaires de 20 nm de diamètre pour un verre traité à 500°C pendant 9h qui présentait des pics de Bragg en diffraction des rayons X.

Notre verre de départ est donc homogène par MET ainsi qu’après un traitement à 550°C 1 h alors qu’une modification locale du phosphore a été observée (chapitre 4, paragraphe 4.3.2). Nous avons donc cherché à savoir si nous pouvions obtenir une information à moyenne distance.

5.2.2 Investigation à moyenne distance lors de traitements thermiques

Des expériences ³¹P-³¹P DQ-DRENAR ont été effectuées sur le verre parent LAS0.2-P1, le verre traité à 550°C 1 h ainsi que sur le verre traité à 900°C 1 h. Ce dernier a été étudié car le

phosphore est entièrement sous forme cristallisée Li_3PO_4 . La technique ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR est présentée au chapitre 2, paragraphe 2.3.6. Les courbes sont présentées en figure 5.9.

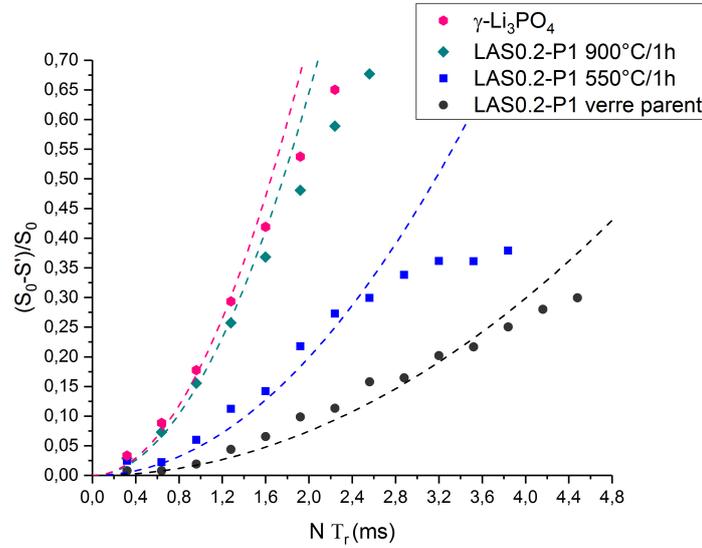


FIGURE 5.9 – Courbes DQ-DRENAR pour le verre parent LAS0.2-P1 (cercles noirs), pour les échantillons de ce verre traité à 550°C 1 h (carrés bleus) et à 900°C 1 h (losanges verts) et notre référence cristalline $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (hexagones roses). N représente le nombre de cycles de l'expérience et T_r la période de rotation ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz). Pour chaque spectre S' et S_0 , 32 accumulations ont été effectuées. En traits pointillés, simulations des courbures initiales pour les différents sites pour $\frac{S_0-S'}{S_0} < 0,30$.

Les espèces Q^0 amorphes et cristallisées sont dépourvues de liaisons P-O-P, la mesure des constantes de couplage dipolaire, possible par cette technique, reflète donc la distribution spatiale de ces espèces [93].

Les sites observés correspondent aux sites vers 9,3 ppm pour le verre parent et l'échantillon traité à 550°C 1 h². Pour l'échantillon traité à 900°C, le site étudié correspond à la phase cristalline Li_3PO_4 observée à 10,3 ppm. Pour comparaison, nous avons reporté la référence cristalline $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ présentée au chapitre 3 possédant un site à 9,7 ppm. Les valeurs de constantes de couplage dipolaire $\sum_k b_{jk}^2$ obtenues par simulation des courbes sont présentées dans le tableau 5.3.

Échantillon	$\sum_k b_{jk}^2 \times 10^5 \text{ Hz}^2 \pm 10\%$
LAS0.2-P1 verre parent	0,33
LAS0.2-P1 550°C/1h	0,89
LAS0.2-P1 900°C/1h	2,9
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	3,7

TABLEAU 5.3 – Mesures expérimentales des constantes de couplage dipolaire $\sum_k b_{jk}^2$ ($\pm 10\%$) obtenues à partir des expériences ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR.

La valeur de $\sum_k b_{jk}^2$ obtenue pour le verre LAS0.2-P1 est la même que celle obtenue pour le verre LAS0.1-P1 présentée dans le chapitre 3, tableau 3.6. Elle est caractéristique d'entités

2. Dans le verre 550°C, la contribution à 10 ppm attribuée aux premières entités Li_3PO_4 dénotée espèce LP (chapitre 4, paragraphe 4.3.2) et la contribution vitreuse à 9,3 ppm attribuée aux espèces $Q^0(0Al)$ ne sont pas distinguées ici pour l'expérience. La contribution globale est étudiée.

orthophosphates dispersées.

On voit que le déphasage est plus important pour l'échantillon traité à 550°C/1h par rapport au verre parent et il augmente encore pour l'échantillon traité à 900°C/1h. La simulation pour ce dernier échantillon donne une valeur $\sum_k b_{jk}^2$ de $2,9 \times 10^5 \text{ Hz}^2$, proche de celle obtenue pour la référence $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Cela confirme la présence du Li_3PO_4 cristallisé observé en DRX et RMN 1D du ^{31}P pour ce traitement à 900°C.

Pour le verre traité à 550°C 1h, la valeur des constantes de couplage dipolaire est plus élevée que celle du verre (on passe de $0,33 \times 10^5 \text{ Hz}^2$ à $0,89 \times 10^5 \text{ Hz}^2$) ce qui montre qu'il y a un rapprochement certain des entités orthophosphates dans cet échantillon. La valeur est plus faible que la valeur du Li_3PO_4 cristallisé mais on peut confirmer une réorganisation à moyenne distance et une partie des entités pourraient être nanocristallines.

Ren et Eckert [104] ont également étudié l'évolution des valeurs $\sum_k b_{jk}^2$ pour différents traitements thermiques sur les échantillons de Bischoff et al. [91]. Ils reportent la valeur pour le verre MKA (présentée au chapitre 3, paragraphe 3.3.5) de $0,65 \times 10^5 \text{ Hz}^2$. Cependant, les traitements thermiques choisis n'avaient pas révélé de différence significative de valeurs pour les entités orthophosphates avant qu'une cristallisation de métasilicate de lithium soit observée en DRX.

Nous avons donc vu que dans notre verre LAS0.2-P1, un réarrangement local du phosphore à 550°C était observé (chapitre 4, paragraphe 4.3.2). Ici, nous avons montré qu'à ce traitement, un rapprochement des entités orthophosphates a lieu par investigation de l'échelle à moyenne distance. Ces réarrangements apparaissent avant toute cristallisation observable par DRX. Cependant, nous ne voyons pas de modifications par microscopie à l'échelle mésoscopique : peut-on par une autre technique que la microscopie détecter des modifications à l'échelle mésoscopique ? C'est cette question qui a motivé notre choix de faire des expériences de Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA). De par la longueur de diffusion négative du Li et les valeurs de longueur de diffusion différentes pour le P par rapport au Si et Al du réseau aluminosilicaté, elle permet d'observer les entités riches en Li et P.

Pour le verre LAS0.2-P3 étudié précédemment et pour lequel nous avons clairement identifié une séparation de phases par microscopie (paragraphe 5.1.2), la DNPA donne une courbe caractéristique de la présence de sphères. Cela confirme la présence des nodules sphériques dans le volume. La courbe de DNPA est reportée en annexe C.3.

5.2.3 Investigation à l'échelle mésoscopique lors de traitements thermiques

Les expériences de DNPA sont faites sur des échantillons d'environ 1 cm^2 et d'épaisseur 1 mm. La technique est présentée au chapitre 2, paragraphe 2.4. Pour ce faire, nous avons eu besoin de synthétiser à nouveau un verre LAS0.2-P1. Les mêmes conditions de synthèse que précédemment ont été utilisées mais 60 grammes au lieu de 20 ont été préparées. Nous appelons ce verre 2^{ème} lot pour le distinguer du verre précédemment étudié. La composition analysée est en annexe C.1 et la courbe DSC de ce 2^{ème} lot est présentée en annexe C.4. Les compositions analysées des deux lots sont suffisamment proches pour être considérées comme identiques aux incertitudes près. Les faibles différences observées en DSC peuvent résulter de la différence de passé thermique au vu de la quantité différente de verre préparée.

Comparaison des verres sans et avec P_2O_5

Dans un premier temps, le verre parent est comparé au verre sans P_2O_5 étudié aux chapitres précédents. Les courbes DNPA sont présentées en figure 5.10. Les barres d'erreurs n'ont pas été ajoutées ici mais le lecteur peut se reporter à l'annexe C.5.

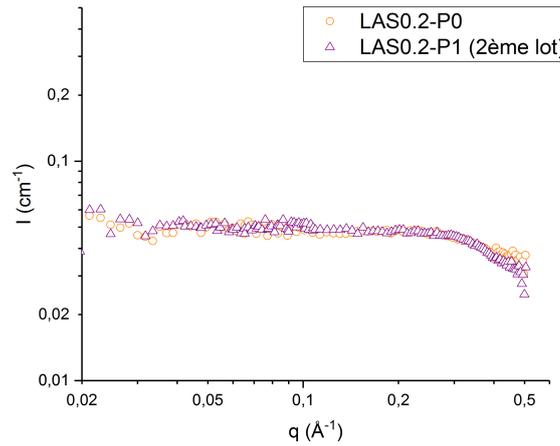


FIGURE 5.10 – Courbes de Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) enregistrées sur le spectromètre PAXY pour les verres LAS0.2-P0 et LAS0.2-P1.

Nous observons une très faible diffusion pour les verres avec et sans P_2O_5 , qui est constante entre $0,02$ et $0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Les verres parents résultant de la trempe sont donc homogènes.

Ces courbes confirment l'expérience ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR réalisée sur le verre avec P_2O_5 où des entités phosphates bien dispersées sont observées, ainsi que les observations MET : aucune hétérogénéité due au phosphore n'est observée.

On notera une diminution de l'intensité pour les deux verres pour de grandes valeurs de q ($>0,03 \text{ \AA}^{-1}$) et avec une pente d'environ $q^{-0,6}$ pour LAS0.2-P1 qui est également observable sur tous les échantillons traités thermiquement. Cela peut être dû à de très petits centres diffusants. Des fluctuations de densité provenant de l'état liquide trempé [145] [146] existent et pourraient expliquer cette forme de courbe. Dans une silice vitreuse, il existe des fluctuations de densité qui sont de l'ordre de 1% et d'une taille d'environ 20 \AA , et pour des liquides contenant des alcalins, les fluctuations de densité sont plus faibles [145].

Une modification du spectre de RMN du ^{31}P était observable à 550°C (chapitre 4, paragraphe 4.3.2) ainsi qu'un rapprochement des atomes de phosphore par ^{31}P - ^{31}P DQ-DRENAR (paragraphe 5.2.2). Nous avons donc étudié par DNPA cet échantillon ainsi que des traitements d'une heure à une température un peu plus basse (525°C) et plus haute (575°C).

Évolution avec les traitements thermiques d'une heure

Tous les traitements effectués dans cette partie conduisent à des échantillons transparents. Avant de présenter les résultats de DNPA, nous présentons les diffractogrammes des rayons X, l'évolution de l'environnement local du silicium et du phosphore avec les traitements thermiques.

Diffractogrammes des rayons X et évolution de l'environnement du silicium

Les diffractogrammes des rayons X sont présentés en figure 5.11a et les spectres de RMN du ^{29}Si en figure 5.11b.

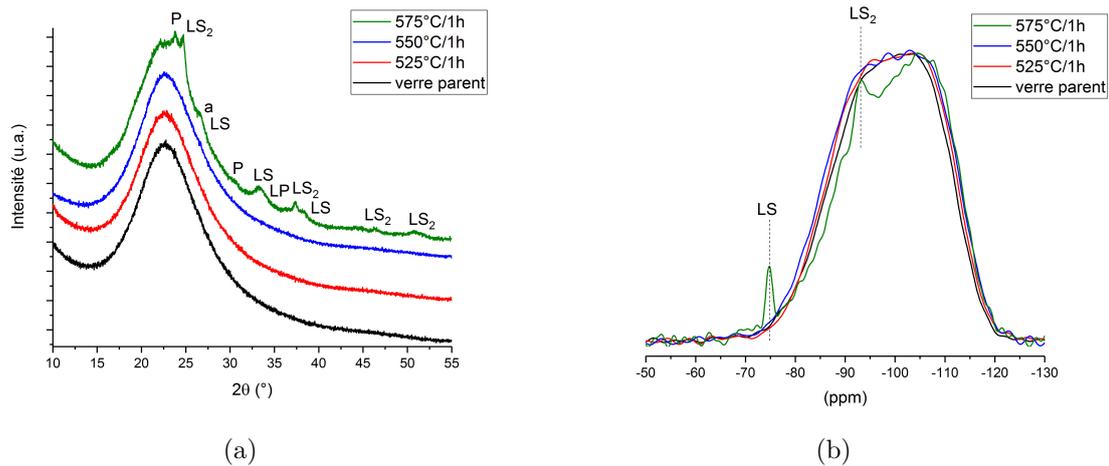


FIGURE 5.11 – (a) Diffractogrammes des rayons X du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) des échantillons traités thermiquement pendant 1 heure. LS₂ : Li₂Si₂O₅, LS : Li₂SiO₃, P : LiAlSi₄O₁₀, a : α-quartz et LP : Li₃PO₄. (b) Spectres de RMN MAS du ²⁹Si (B₀=9,4 T, ν_{rot}=5 kHz, temps de recyclage D1=900 secondes) du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et des échantillons traités thermiquement pendant 1 heure.

Aucun pic de Bragg n'est observé dans le verre parent ainsi qu'à 525 °C et 550°C. Des pics larges à 575 °C sont observés, le massif amorphe reste largement dominant. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des premières phases cristallines en présence et de leur quantité, un affinement Rietveld a été effectué malgré la faible intensité des pics et leur largeur importante. Cet affinement donne les % de phases et les tailles de cristallites suivants :

Phases	Amorphe	Li ₂ Si ₂ O ₅	LiAlSi ₄ O ₁₀	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄	α-quartz
% massique	90,0	1,8	5,4	0,3	1,7	0,8
taille de cristallites en nm	-	32,3	5,5	36,7	11,4	10,5

TABLEAU 5.4 – % massique des phases (estimées à environ % 5 relatif pour l'amorphe et environ % 8 relatif pour les phases cristallines) et tailles de cristallites obtenues par affinement Rietveld.

L'échantillon est majoritairement amorphe (90,0%). La phase γ-Li₃PO₄ est présente comme le révèle le pic large à ~33,3° (plan (220) à 33,92° dans la fiche JCPDS 00-015-0760). La quantité de Li₃PO₄ obtenue (1,7% massique) semble concorder avec la valeur obtenue par RMN du ³¹P (voir tableau 5.6) pour cette phase (1,9% massique). L'observation de la phase Li₃PO₄ à ce traitement par cette technique DRX est donc possible, une taille de cristallite de 11,4 nm est obtenue. Les autres phases en présence sont le métasilicate de lithium (LS), le disilicate de lithium (LS₂) et la pétalite (LiAlSi₄O₁₀)³.

Dans le chapitre 4, paragraphe 4.2.1, le traitement à 650°C pendant 1 minute pourrait être reconsidéré à la lumière de ces observations : le pic large vers ~33,3° pourrait être attribué à la phase Li₃PO₄ en plus du Li₂SiO₃ observé dans cette large bosse. Nous notons cependant toujours une réorganisation de l'environnement du phosphore avant que cette phase Li₃PO₄ soit observable en DRX.

En ce qui concerne la RMN du ²⁹Si (figure 5.11b), de faibles modifications des spectres sont visibles pour les premiers traitements à 525°C et 550°C mais elles ne sont pas significatives au regard du rapport signal/bruit de nos spectres. A 575°C, des résonances à -74,7 ppm et à

3. Dans ce lot et à ce traitement, une phase α-quartz pourrait être présente et expliquerait le large pic vers 26,7°. Elle pourrait résulter d'une cristallisation de surface.

-93,0 ppm sont observables et sont attribuées aux phases cristallines métasilicate de lithium (à -75 ppm dans [133]) et disilicate de lithium (à -92,6 ppm dans [134]), leur présence est confirmée par DRX. La phase péralite n'est pas observable, les résonances caractéristiques de cette phase (-110,9 ppm et -109,5 ppm dans [135]) sont masquées par le massif amorphe.

Les % massique de phases par RMN du ^{29}Si ont été obtenus par simulation du spectre (voir tableau 5.5 pour le détail des calculs) afin de les comparer aux % massique obtenus par DRX. ⁴

	Li_2SiO_3	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
% mol SiO_2 analysé	74,6	74,6
Masse molaire verre g/mol	57,8	57,8
Masse molaire phase cristalline g/mol	89,9657	150,0500
% de Si sous forme cristalline déterminé par simulation du spectre	2	3
% mol de phase cristalline	1,5 (2*74,6/100)	1,1 (3*(74,6/2)/100)
% massique de phase cristalline	2,3 (1,5*89,9657/57,8)	2,9 (1,1*150,0500/57,8)

TABLEAU 5.5 – Calcul des % massique des phases métasilicate et disilicate de lithium obtenus par simulation du spectre de RMN MAS du ^{29}Si de l'échantillon traité à 575°C.

Les deux méthodes (RMN et DRX) montrent que l'échantillon présente les phases cristallines Li_2SiO_3 et de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en faibles quantités, cependant les % massique obtenus par ces deux techniques diffèrent. Pour la phase Li_2SiO_3 , on obtient 2,3% massique par RMN contre 0,4% par DRX et pour la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, on obtient 2,9% massique par RMN contre 1,8% massique en DRX. On est néanmoins dans les limites de ces deux techniques pour la quantification des phases.

4. Il est à noter que le temps de recyclage de 900 secondes n'assure pas une relaxation complète des phases et peut engendrer des erreurs sur les quantités.

Évolution de l'environnement local du phosphore

Les spectres de RMN du ^{31}P pour les traitements d'une heure sont présentés en figure 5.12 et les paramètres des différentes contributions obtenus par la simulation sont présentés en tableau 5.6.

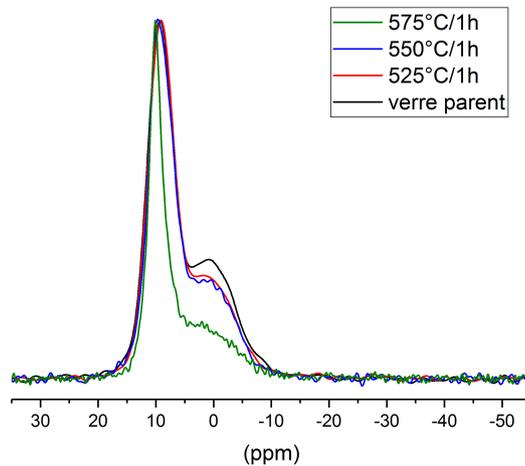


FIGURE 5.12 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et des échantillons traités thermiquement pendant 1 heure ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=140 secondes). Les paramètres des différentes contributions issus de la simulation sont détaillés dans le tableau 5.6.

échantillon	LP			Q ⁰ (0Al)			Q ¹ (1Al)			Q ¹ (0Al)		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)									
verre 1 ^{er} lot	-	-	-	9,3	5,0	59	3,5	8,0	13	-1,3	9	28
verre 2 ^{ème} lot	-	-	-	9,3	5,1	57	3,5	8,0	16	-1,3	8,5	27
525°C 1h	9,5	3,5	8	9,2	5,1	53	3,5	8,0	16	-1,3	8,5	23
550°C 1h	9,8	3,0	16	9,2	5,3	46	3,5	8,0	16	-1,3	8,5	22
575°C 1h	10,1	2,3	52	9,3	5,2	20	3,5	8,0	13	-1,3	8,5	15

TABLEAU 5.6 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs de raie et intensités relatives des contributions résultant de la simulation pour le verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et les verres traités thermiquement pendant 1 h. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 pour les contributions vitreuses, pour la contribution LP : à 525°C et 550°C : 0,3 et 0,1 pour 575°C. Les bandes de rotations sont prises en compte dans la simulation. Les valeurs obtenues par simulation du verre du 1^{er} lot sont ajoutées pour comparaison.

Pour le verre parent, une faible différence d'intensités des contributions et des largeurs de raie est observée par rapport au premier lot précédemment étudié, ce qui confirme une différence due au passé thermique du verre (voir tableau 5.6).

Cependant, l'évolution est la même avec l'apparition d'une espèce Li_3PO_4 désordonnée (LP) avec les traitements thermiques au détriment des espèces Q⁰(0Al) et Q¹(0Al) et ce avant qu'une

cristallisation soit observée en DRX (575°C). Une modification est déjà observée à 525°C ce qui a motivé l'étude d'un échantillon traité à un temps plus long à cette température dans la suite de ce chapitre. A 550°C, 16% du phosphore est sous forme Li_3PO_4 désordonnée (largeur à mi-hauteur encore importante). A 575°C, 52% du phosphore se trouve sous cette forme mais avec une largeur à mi-hauteur plus faible ce qui caractérise un état plus ordonné qu'au traitement précédent. Cela correspond à 0,936% mol de Li_3PO_4 soit 1,9% massique (concorde avec la DRX où 1,7% massique est obtenu).

Évolution à l'échelle mésoscopique : Diffusion des neutrons aux petits angles

Les courbes de DNPA obtenues pour ces traitements thermiques sont présentées en figure 5.13.

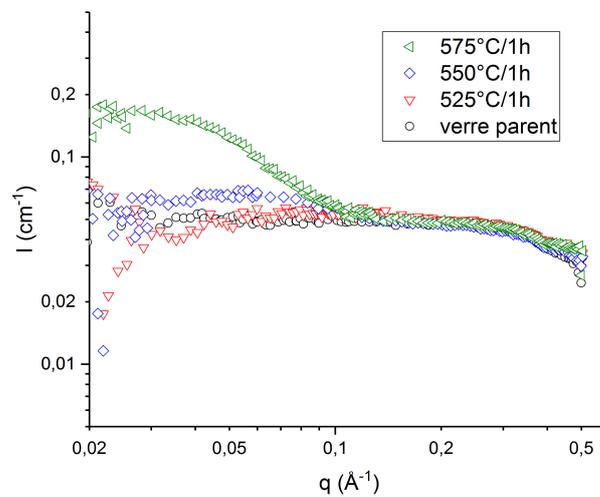


FIGURE 5.13 – Courbes de DNPA enregistrées sur le spectromètre PAXY du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et des échantillons traités thermiquement pendant 1 heure. Pour améliorer la lisibilité des courbes, les barres d'erreur ne sont pas représentées. Les courbes complètes sont présentées en annexe C.5.

Il n'y a pas de modification d'intensité diffusée pour l'échantillon traité à 525°C 1 h par rapport au verre parent. S'il y a des réarrangements, ceux-ci sont trop fins pour être observés (notons qu'une faible modification de l'environnement local du phosphore a été observée précédemment par RMN du ^{31}P). Une modification d'intensité diffusée significative apparaît à 550°C, caractéristique d'une taille d'objets diffusants ou d'une quantité d'objets suffisamment importante pour introduire un contraste neutronique avec un maximum à environ $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. A 575°C, l'intensité diffusée est nettement plus importante en deçà de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui indique qu'un plus grand nombre d'objets diffusants sont présents. Cela est dû à l'apparition des phases cristallines détectées par DRX (les échantillons sont polis sur les deux faces, la cristallisation de volume est détectée). L'intensité maximale est également décalée vers les plus basses valeurs de q , ce qui signifie une taille d'objets diffusants plus importante. En annexe C.5, est présentée la courbe DNPA pour un traitement de 1 h à 650°C où l'intensité diffusée est encore plus importante (l'échantillon est plus cristallisé).

Sous l'hypothèse que les objets soient centrosymétriques et bien dispersés (pas d'interactions inter-objets), l'intensité diffusée peut s'écrire $I(q) = \Delta\rho^2\Phi_{obj}V_{obj}P(q)$ (voir chapitre 2, partie 2.4). Afin de déterminer une taille pour ces objets diffusants observés avec les traitements thermiques, nous avons effectué des simulations par des modèles de facteur de forme de Guinier

des courbes des échantillons traités à 550°C et 575°C (voir figure 5.14). L'expression analytique de ce facteur de forme est présentée au chapitre 2, partie 2.4. Aucune hypothèse sur la forme des objets n'est postulée. Les simulations ont été faites avec le logiciel SasView.

Les simulations sont faites dans le domaine linéaire de Guinier soit pour des valeurs de $q < 0,125 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'échantillon traité à 550°C et $q < 0,0687 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'échantillon traité à 575°C. Les tracés $\ln(I)=f(q^2)$ montrant le domaine linéaire sont en encadré sur la figure 5.14.⁵

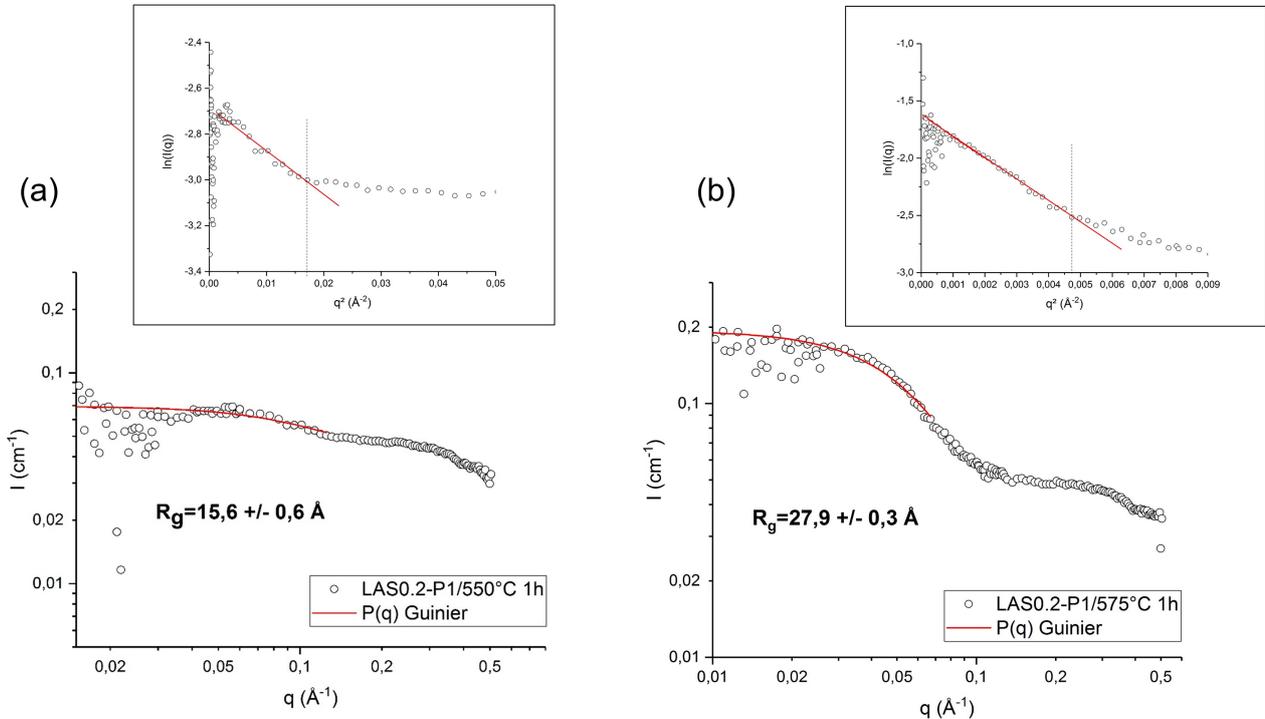


FIGURE 5.14 – (a) Courbes de DNPA enregistrées sur le spectromètre PAXY (a) LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traité à 550°C (b) LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traité à 575°C et leurs simulations par un facteur de forme de Guinier (l'expression du facteur de forme de Guinier est présentée au chapitre 2, partie 2.4). En encadré, les tracés de $\ln(I)=f(q^2)$ montrant les domaines linéaires.

Un rayon de giration noté R_g qui correspond au rayon de la sphère creuse qui aurait le même moment d'inertie que l'objet est obtenu. Un rayon R_g égal à $27,9 \pm 0,3 \text{ \AA}$ pour l'échantillon traité à 575°C est obtenu. Celui-ci est plus important que le rayon de $15,6 \pm 0,6 \text{ \AA}$ obtenu pour le verre traité à 550°C. Cela confirme bien une taille d'objets diffusants plus importante dans le premier échantillon pour lequel la diffraction des rayons X (figure 5.11a) et la RMN du ^{29}Si montrent qu'il est cristallisé (figure 5.11b).

Pour le traitement à 550°C, si on fait l'hypothèse qu'aux premiers stades de la cristallisation les germes sont sphériques, il est possible de déterminer un rayon de sphère par la relation $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$ avec R rayon de la sphère. On obtient un rayon de $20,1 \pm 0,7 \text{ \AA}$ soit un diamètre de sphère de $4,0 \pm 0,2 \text{ nm}$.

Nous avons également fait une simulation avec un facteur de forme $P(q)$ de sphère de la courbe de l'échantillon traité à 550°C. L'expression analytique de ce facteur de forme est présentée au chapitre 2, partie 2.4. Cette fois-ci, nous faisons l'hypothèse sur la forme des objets : sphériques ici. La simulation est présentée en figure 5.15.

5. Dans la simulation de l'intensité sous SasView, un facteur d'échelle prend en compte les termes $\Delta\rho^2\Phi_{obj}V_{obj}$. Ainsi $I(q) = \text{facteur} * P(q)_{\text{Guinier}}$, avec $P_{\text{Guinier}}(q) = 1 - \frac{q^2}{3} * R_g^2$. Le tracé de $\ln(I)=f(q^2)$ donne une droite dans le domaine de Guinier dont la pente permet de remonter au rayon de giration.

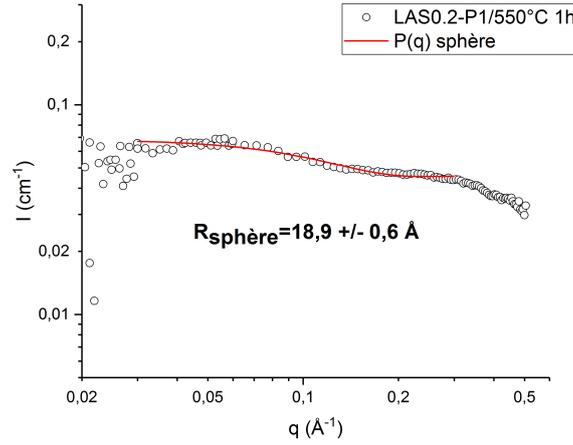


FIGURE 5.15 – (a) Courbe DNPA enregistrée sur le spectromètre PAXY de LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traité à 550°C et sa simulation à l'aide d'un facteur de forme de sphère de $q=0,03$ à $q=0,3 \text{ \AA}^{-1}$ (l'expression du facteur de forme de sphère est présentée au chapitre 2, partie 2.4).

Le rayon obtenu par simulation est de $18,9 \pm 0,6 \text{ \AA}$ soit un diamètre de sphère de $3,8 \pm 0,2 \text{ nm}$, ce qui est en accord avec le diamètre obtenu par analyse de Guinier ($4,0 \pm 0,2 \text{ nm}$).

Afin de déterminer la fraction volumique en objets diffusants Φ_{obj} , une seconde hypothèse doit être effectuée sur le terme de contraste $\Delta\rho^2 = \rho_{obj} - \rho_{milieu}$ dans $I(q) = \Delta\rho^2 \Phi_{obj} V_{obj} P(q)$. Pour le milieu, la densité de longueur de diffusion ρ_{milieu} est prise égale à celle du verre et pour les objets diffusants, la densité de longueur de diffusion ρ_{obj} est prise égale à celle de la phase cristalline $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. En effet, les objets sont pris comme $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ car on observe une réorganisation des entités orthophosphates de lithium avec une espèce Li_3PO_4 désordonnée en RMN à ce traitement (voir tableau 5.6). Les détails du calcul des densités de longueur de diffusion ρ pour les objets et le milieu sont présentés en tableau 5.7.

	éléments diffusants		matrice
	Li_3PO_4		verre LAS0.2-P1
masse volumique μ (g/cm ³)	2,429 ^[a]		2,319 ^[b]
masse molaire M (g/mol)	115,456		57,776
$\nu = \frac{M}{\mu \cdot N_A}$ en \AA^3	78,959		41,371
somme des longueurs de diffusion cohérente $b_{coh} \left(\sum_i^n b_i \right) \times 10^{-5} \text{ \AA}$	22,630		13,545
densité de longueur de diffusion $\rho \left(\frac{\sum_i^n b_i}{\nu} \right) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	2,866		3,274

TABLEAU 5.7 – Calcul des densités de longueur de diffusion prises pour les objets diffusants et le milieu pour la simulation par un facteur de forme de sphère du verre traité à 550°C 1h. Na : nombre d'Avogadro ($6,022\,141\,29 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ^[a] calculée à partir de la structure du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ JCPDS 00-015-0760. ^[b] mesurée par pycnométrie, à l'aide d'un pycnomètre gaz Accu Pyc 1340 de Micromeritics

Une fraction volumique $\Phi_{obj}=4,9 \pm 0,4\%$ est obtenue. Cette faible fraction volumique expliquerait la difficulté à observer ces hétérogénéités par microscopie. Cependant, la valeur a été obtenue en faisant l'hypothèse que la densité de longueur de diffusion est celle du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ cristallisé or on a vu que les entités Li_3PO_4 ne sont pas encore bien cristallisées à ce stade. La

densité réelle de la phase n'est donc pas celle de la phase cristallisée, par conséquent le contraste doit être légèrement différent et donc la fraction volumique aussi.

Dans cette série, à 550°C, aucune phase cristalline n'est observée par DRX. Nous voyons qu'un réarrangement à l'échelle locale du phosphore est observé en RMN MAS du ^{31}P , une phase désordonnée de Li_3PO_4 est présente. Pour ce traitement, à l'échelle mésoscopique, un contraste en diffusion des neutrons est observé avec un taille d'objets de 4 nm de diamètre environ. Ces zones pourraient être assimilées à ces entités Li_3PO_4 désordonnées. La faible fraction volumique obtenue explique la difficulté d'observation de ces hétérogénéités par microscopie.

Nous observons des modifications de l'environnement local du phosphore par RMN du ^{31}P à 525°C, un traitement plus long à cette température a également été effectué.

Évolution avec le temps de traitement à 525°C

Les échantillons traités à 525°C pendant 1 h (présenté précédemment) et pendant 4 h sont transparents.

Diffraction des rayons X et évolution de l'environnement local du silicium

Les diffractogrammes des rayons X sont présentés en figure 5.16a et les spectres de RMN du ^{29}Si sont présentés en figure 5.16b.

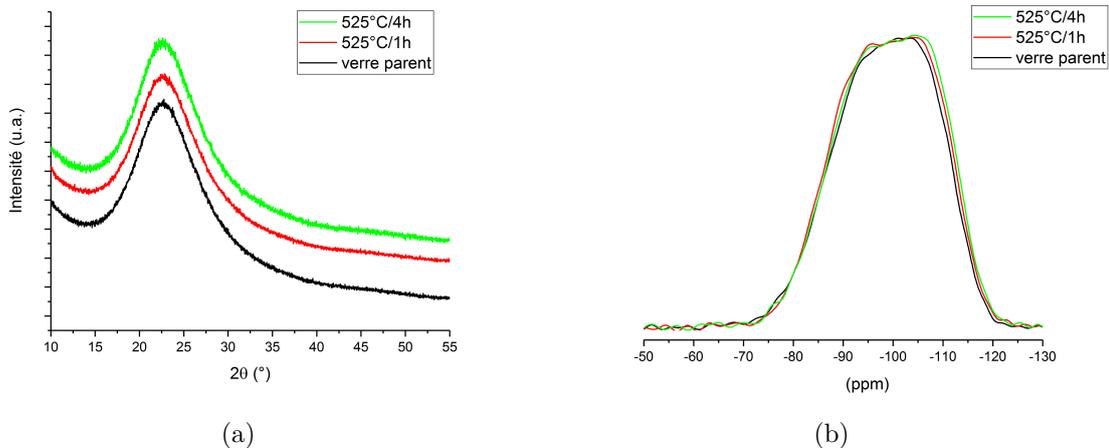


FIGURE 5.16 – (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) Spectres de RMN MAS du ^{29}Si ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=5$ kHz, temps de recyclage $D1=900$ secondes) du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et des échantillons traités thermiquement à 525°C.

En ce qui concerne la diffraction des rayons X (voir figure 5.16a), on voit que les échantillons présentent une bosse d'amorphe, et pas de pics de Bragg après les traitements thermiques. En RMN MAS du ^{29}Si (voir figure 5.16b), aucune résonance attribuée à des phases cristallines n'est observée. A 525°C 4 h, le spectre se déplace légèrement vers les déplacements chimiques plus négatifs, ce qui pourrait signifier une réorganisation du réseau vitreux. Ceci reste incertain étant donné le faible déplacement des spectres, mais peut être avancé au regard de l'évolution des spectres du ^{31}P que nous verrons ci-après et qui indiquent clairement une réorganisation de ces entités au sein du verre.

Évolution de l'environnement local du phosphore

Les spectres de RMN du ^{31}P pour les traitements à 525°C sont présentés en figure 5.17 et les paramètres des différentes contributions obtenus par la simulation sont présentés en tableau 5.8.

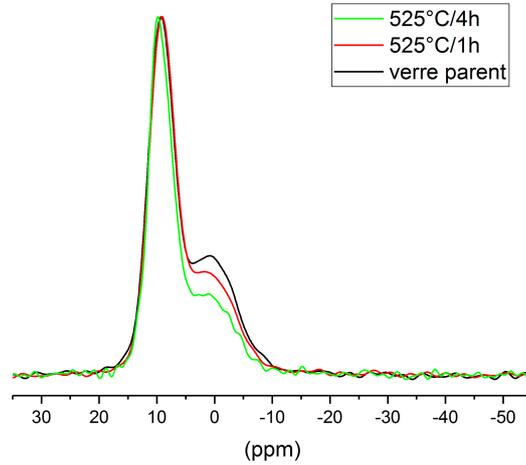


FIGURE 5.17 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre parent LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) des échantillons traités thermiquement à 525°C pendant 1h et 4h ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=140$ secondes). Les paramètres des différentes contributions issus de la simulation sont détaillés dans le tableau 5.8.

échantillon	LP			$Q^0(0Al)$			$Q^1(1Al)$			$Q^1(0Al)$		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)									
verre	-	-	-	9,3	5,1	57	3,5	8,0	16	-1,3	8,5	27
525°C 1h	9,5	3,5	8	9,2	5,1	53	3,5	8,0	16	-1,3	8,5	23
525°C 4h	10,1	2,6	16	9,3	5,2	51	3,5	8,0	14	-1,3	8,5	19

TABLEAU 5.8 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs de raie et intensités relatives des contributions résultant de la simulation pour LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) et les verres traités à 525°C . Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 pour les contributions vitreuses, pour la contribution LP : à 525°C 1 h : 0,3 et 525°C 4 h : 0. Les bandes de rotations sont prises en compte dans la simulation.

On observe une augmentation de l'intensité de la contribution LP lorsque l'on passe d'un traitement d'1h à un traitement de 4h, avec une diminution de la contribution $Q^1(0Al)$ notamment. Pour le traitement de 4h à 525°C , 16% du phosphore se trouve sous forme Li_3PO_4 désordonnée, comme observé pour le traitement à 550°C 1 h (tableau 5.6).

Évolution à l'échelle mésoscopique : Diffusion des neutrons aux petits angles

Les courbes de DNPA obtenues pour ces traitements thermiques sont présentées en figure 5.18.

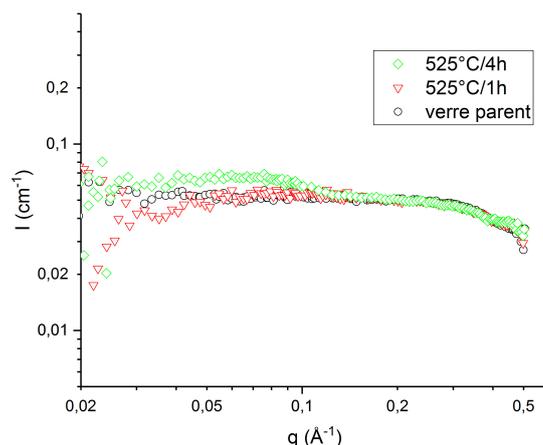


FIGURE 5.18 – Courbes de DNPA enregistrées sur le spectromètre PAXY pour les échantillons LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traités thermiquement à 525°C. Pour améliorer la lisibilité des courbes, les barres d'erreur ne sont pas représentées. Les courbes complètes sont présentées en annexe C.5.

Comme vu précédemment dans la série des verres traités 1 h, après le traitement à 525°C 1 h, il n'y a pas de modification de l'intensité diffusée. Une modification significative d'intensité diffusée apparaît à 525°C 4 h, caractéristique d'une taille d'objets diffusants ou d'une quantité d'objets suffisamment importante pour introduire un contraste neutronique avec un maximum à environ $0,07 \text{ \AA}^{-1}$. Une modification à l'échelle mésoscopique est donc observable à ce traitement.

Nous avons fait l'hypothèse, comme pour le traitement à 550°C, qu'aux premiers stades les germes sont sphériques. Nous avons effectué une simulation par un modèle de facteur de forme de sphère pour le traitement de 4 h à 525°C. La simulation se trouve en figure 5.19.

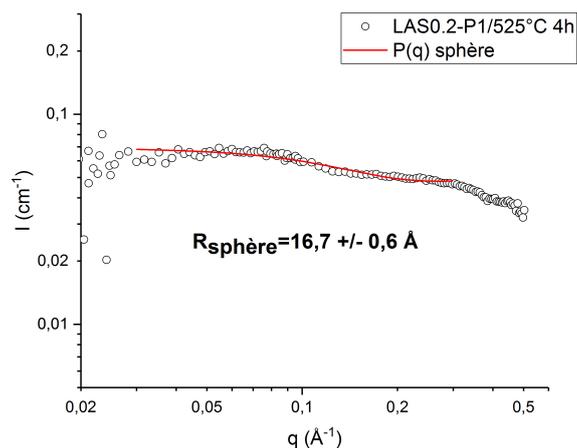


FIGURE 5.19 – (a) Courbe DNPA enregistrée sur le spectromètre PAXY de LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traité à 525°C 4 h et sa simulation à l'aide d'un facteur de forme de sphère (l'expression du facteur de forme de sphère est présentée au chapitre 2, partie 2.4).

On obtient un rayon de sphère de $16,7 \pm 0,6 \text{ \AA}$ soit un diamètre de sphère de $3,3 \pm 0,1 \text{ nm}$. Celui-ci est comparable à la taille obtenue précédemment pour l'échantillon traité à 550°C 1 h

($3,8 \pm 0,2$ nm). Comme précédemment, pour estimer la fraction volumique en objets, les densités de longueurs de diffusion cohérente utilisées sont celles du verre pour le milieu et du $\gamma - \text{Li}_3\text{PO}_4$ cristallisé pour les objets (voir tableau 5.7). On obtient une fraction volumique d'objets Φ_{obj} de $6,5 \pm 0,6\%$.

Dans cette seconde série, nous voyons qu'un réarrangement à l'échelle locale du phosphore est observé en RMN MAS du ^{31}P à 525°C 4 h (16% du phosphore est sous forme Li_3PO_4 mal cristallisé, figure 5.17, tableau 5.8) et est associé à un contraste en diffusion des neutrons avec des tailles d'objets de 3,3 nm de diamètre environ. Comme pour le traitement à 550°C 1 h, ces zones pourraient être assimilées aux premières entités orthophosphates désordonnées comme prémices de la cristallisation dans cette composition. Une investigation en microscopie STEM-HAADF n'a pas permis d'observer un contraste chimique à 525°C 4 h (figure 5.8). En plus du faible contraste chimique en microscopie STEM-HAADF, cela peut s'expliquer par la faible fraction volumique d'objets (6,5% déterminée par DNPA).

Dans cette partie, nous avons montré que ce verre contenant 0,9% mol de P_2O_5 est homogène à l'échelle mésoscopique. Aucune modification n'est observée à 525°C 1 h à cette échelle. Nous observons seulement une faible modification de l'environnement local du ^{31}P (tableau 5.6). A plus haute température (575°C 1 h), la cristallisation des phases silicatées et aluminosilicatées apparaît en DRX, ainsi que celle du Li_3PO_4 . Pour les traitements à 525°C 4 h et 550°C 1 h, où aucune cristallisation n'est observée en DRX, une modification de l'environnement local du ^{31}P est observée ainsi que des modifications à l'échelle mésoscopique par DNPA. Le tableau 5.9 résume les observations aux échelles mésoscopique et locale observées pour ces deux traitements :

Technique	550°C 1 h	525°C 4 h
RMN du ^{31}P	16% du phosphore sous forme Li_3PO_4 désordonnée	16% du phosphore sous forme Li_3PO_4 désordonnée
DNPA	modification de l'intensité diffusée	modification de l'intensité diffusée
diamètre de sphères (nm)	$3,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,1$
fractions d'objets %	$4,9 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,6$

TABLEAU 5.9 – Environnement local du phosphore et observations effectuées à l'échelle mésoscopique en DNPA sur deux verres traités étudiés où aucune cristallisation n'est observée en DRX et en RMN MAS du ^{29}Si .

Les modifications de l'environnement local du ^{31}P observées peuvent être reliées à des modifications à l'échelle mésoscopique : ces zones de 3-4 nm observées en DNPA peuvent être associées aux premières entités Li_3PO_4 désordonnées.

5.3 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié une composition avec un taux important de P_2O_5 , le verre LAS0.2-P3. L'ajout de P_2O_5 provoque une séparation de phases de type nucléation-croissance, visible macroscopiquement. En microscopie électronique, des nodules riches en phosphore et pauvre en aluminium et silicium sont observés, nodules sphériques confirmés par DNPA. Cela confirme la tendance du P_2O_5 à s'associer aux cations modificateurs. Cette forte association induit une déstabilisation du verre, celui-ci devitrifie au refroidissement et la phase Li_3PO_4 cristallise. Cette phase cristalline, difficilement observable par microscopie électronique, semble se localiser au sein des nodules.

Dans la composition de verre LAS0.2-P1, nous ne détectons pas de séparation de phases/hétérogénéités de composition à l'échelle mésoscopique. A l'échelle locale, le phosphore est ma-

jointement sous forme isolée $Q^0(0Al)$, entouré d'ions lithium. Nous avons vu que les premiers réarrangements avec la température à l'échelle locale (apparition d'une phase désordonnée de Li_3PO_4 à $550^\circ C$) sont reliés à moyenne distance à une ségrégation des entités phosphates. Cette ségrégation précède donc l'apparition des autres phases cristallines observées à plus haute température et correspond à des régions de 3-4 nm, associées à la phase désordonnée Li_3PO_4 .

Ces domaines peuvent correspondre à des zones amorphes composées d'orthophosphates de lithium $Q^0(0Al)$ au sein desquelles se développent les espèces phosphatées Li_3PO_4 désordonnées donnant naissance à des cristaux de Li_3PO_4 (comme le montre le verre LAS0.2-P3).

Le schéma 5.19 illustre la formation de ces premières entités nano-cristallines :

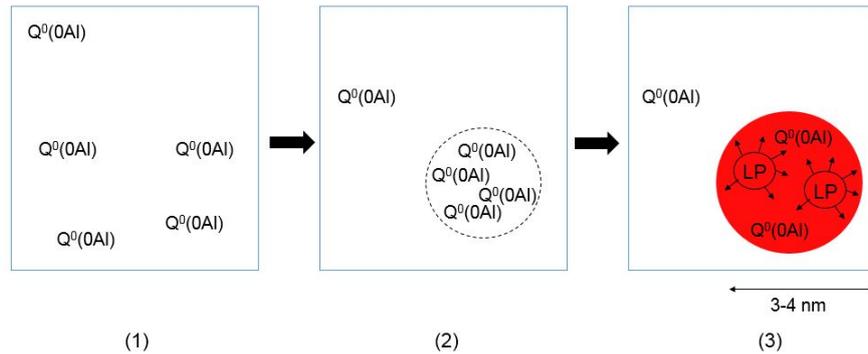


FIGURE 5.20 – Représentation schématique de la formation de des espèces Li_3PO_4 désordonnées aux premiers stades de la cristallisation dans le verre LAS0.2-P1.

En (1), le verre est homogène, aucune hétérogénéité n'est observable ; les entités orthophosphates de lithium sont bien dispersées au sein de la matrice silicatée. L'étape (2) correspond à un stade intermédiaire que nous ne distinguons pas de l'étape (3) par les techniques utilisées mais que nous intuitions. A l'étape (3), les régions riches en entités $Q^0(0Al)$ commencent à cristalliser et donnent les espèces désordonnées.

Le schéma 5.21 illustre l'influence que ces espèces Li_3PO_4 désordonnées pourraient avoir sur la cristallisation en volume du verre LAS0.2-P1 :

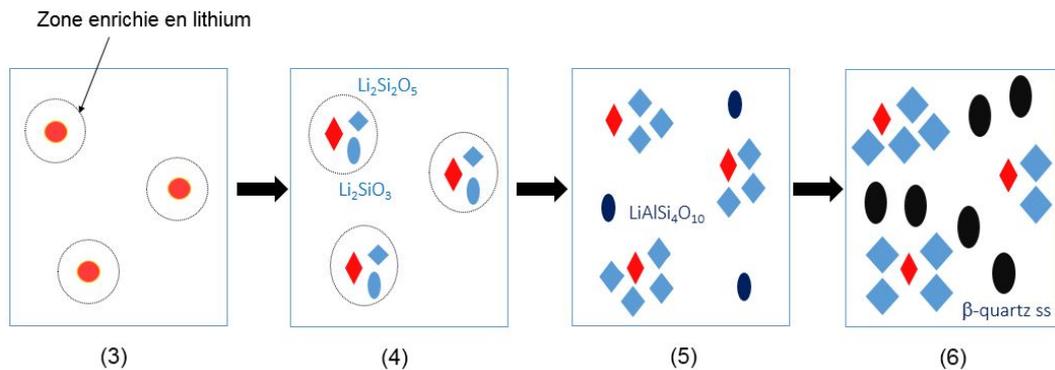


FIGURE 5.21 – Représentation schématique de la cristallisation dans le verre LAS0.2-P1.

La ségrégation des entités phosphates (étape 3 présentée précédemment mais à plus grande échelle ici) impliquent la cristallisation de Li_3PO_4 et offre des régions peu polymérisées favorables à la cristallisation du métasilicate de lithium et du disilicate de lithium (étape 4). Les

zones riches en Li pourraient ainsi favoriser une faible énergie interfaciale entre les nucléi et le verre, comme évoquée par James pour des compositions stœchiométriques de disilicate de lithium [86]. Il n'est cependant pas possible de dire si les phases silicatées apparaissent au contact direct avec Li_3PO_4 ni si elles apparaissent simultanément avec Li_3PO_4 ou consécutivement à la formation de Li_3PO_4 . D'autre part, ces domaines enrichis en Li favorisant l'apparition de Li_3PO_4 et de phases métasilicate et disilicate de lithium impliquent un appauvrissement du verre résiduel en lithium. Ce verre résiduel, plus polymérisé, est alors le siège de la cristallisation de la phase pétalite (étape 5), précédant enfin la formation de la solution solide de β -quartz (étape 6), phases contenant de l'aluminium.

Il a été montré que la facilité du ZrO_2 à nucléer dans des aluminosilicates de magnésium pouvait être reliée à des arrangements préférentiels entre polyèdres $Zr-O_x$ [59] [12] dans le verre de départ. Ici dans la composition LAS0.2-P1, le P_2O_5 montre un environnement préférentiel dans le verre de départ, mais les entités phosphates semblent dispersées. Les traitements thermiques permettent alors une ségrégation des entités phosphates. Cependant, pour des verres préparés en plus grandes quantités et refroidis plus lentement (par coulée de plaque par exemple) on peut imaginer que ce processus est déjà activé lors du refroidissement et que les entités phosphatées sont déjà clusterisées dans le verre obtenu.

L'essentiel du chapitre :

- Séparation de phases macroscopique observée pour un ajout de 3% mol P_2O_5 pour un ratio $R=0,2$
- LAS0.2-P1 où cristallisation en volume observée précédemment : pas d'hétérogénéités à l'échelle mésoscopique observée dans le verre parent
- Premières réorganisations avec les traitements thermiques : ségrégation des entités phosphates avec apparition des espèces Li_3PO_4 désordonnées

5.4 Conclusion partielle : nucléation et P_2O_5 dans les LAS

Dans les trois derniers chapitres, nous avons travaillé sur différentes compositions LAS avec différents taux de P_2O_5 et différents ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$. Nous avons vu que l'environnement du phosphore dans le verre détermine son rôle à être agent nucléant : pour des taux R importants, le phosphore est majoritairement lié à l'aluminium et une cristallisation de surface est observée. Pour les faibles taux R , il agit comme agent nucléant. Ce rôle est lié à la présence d'espèces majoritairement isolées $Q^0(0Al)$ dans le verre. A fort taux de P_2O_5 , une séparation de phases est observée et une dévitrification : les espèces sont déjà fortement ségrégées dans les zones riches en lithium. Pour la composition LAS0.2-P1, ces espèces sont relativement dispersées mais ségrègent aisément avec la température pour former les premières entités nano-cristallines dans le matériau. Ces espèces mal cristallisées forment des régions enrichies en lithium dans lesquelles la cristallisation des phases riches en lithium, métasilicate et disilicate de lithium pourraient alors être favorisées. Enfin, les phases aluminosilicatées apparaissent dans le verre appauvri en lithium.

Dans le dernier chapitre, pour compléter notre étude, nous nous concentrerons sur un autre système, avec le sodium comme alcalin et nous y étudierons le rôle de P_2O_5 dans la cristallisation.

Chapitre 6

Influence de P_2O_5 sur la cristallisation des verres d'aluminosilicates de sodium

6.1 Objectifs et choix des compositions

Pour compléter notre étude sur le rôle de P_2O_5 sur la cristallisation des verres d'aluminosilicates, après le lithium nous avons considéré le sodium.

Nous nous sommes concentrés sur des compositions où la phase néphéline ($NaAlSiO_4$) cristallise. Les vitrocéramiques contenant de la néphéline possèdent de bonnes propriétés mécaniques par l'échange ionique possible entre les ions Na^+ et K^+ dans cette phase cristalline (voir chapitre 1, partie 1.2). Ces vitrocéramiques ont eu un intérêt industriel : un matériau a été commercialisé pour une application de vaisselles de table opaque (Centura[®]). L'agent nucléant dans ces vitrocéramiques était TiO_2 .

Dans cette étude, nous avons travaillé sur des compositions situées dans la gamme de composition du brevet Corning WO2015/175595 A1 [147] où la néphéline $NaAlSiO_4$ cristallise mais avec des ajouts de P_2O_5 . Dans ce cas là, des matériaux transparents peuvent être obtenus. La littérature sur les vitrocéramiques de néphéline avec du P_2O_5 étant peu fournie, nous nous sommes basés principalement sur ce brevet.

Dans les exemples de compositions présentés dans ce brevet, une composition $51,1SiO_2-28,6Na_2O-16,4Al_2O_3-3,9P_2O_5$ (avec $R = \frac{Al_2O_3}{Na_2O} = 0,57$ et $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,56$) permet d'obtenir un matériau transparent où les phases néphéline et Na_3PO_4 cristallisent.

Pour notre étude, nous avons choisi de garder le rapport $R = \frac{Al_2O_3}{alcalins}$ à 0,7, semblable à celui de la composition LAS0.7-P1 étudiée précédemment. Nous avons ajouté différents taux de P_2O_5 afin d'étudier l'influence de ce taux sur la cristallisation. En effet, dans le brevet des taux $>3\%$ mol sont ajoutés mais nous avons décidé d'explorer des compositions avec des taux compris entre 0 et 4,6% mol de P_2O_5 afin de voir s'il y avait un effet de seuil sur la quantité de P_2O_5 nécessaire pour la cristallisation en volume. Dans la suite, nous notons les compositions NASR-Pn, même notation qu'utilisée dans les chapitres précédents pour les compositions LAS avec n taux de P_2O_5 . Cependant il est à noter que pour ces compositions, les ratios $\frac{alcalins}{SiO_2}$ sont plus élevés, d'environ 0,5 alors que le ratio était de 0,2 pour la composition LAS0.7-P1. Les compositions NAS sont donc plus basiques que la composition LAS0.7-P1 étudiée précédemment, c'est-à-dire que les oxygènes ont une plus grande aptitude à donner leur charges négatives, car la teneur en alcalins est plus élevée (les liaisons cation alcalins-oxygène sont moins fortes que les liaisons silicium-oxygène). La composition nominale d'étude, sans P_2O_5 , NAS0.7-P0 est reportée dans le diagramme de phase du système $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ en figure 6.1. Cette composition se situe dans la zone de stabilité de la carnégiéite (polymorphe $NaAlSiO_4$ voir chapitre 1, paragraphe 1.3.4).

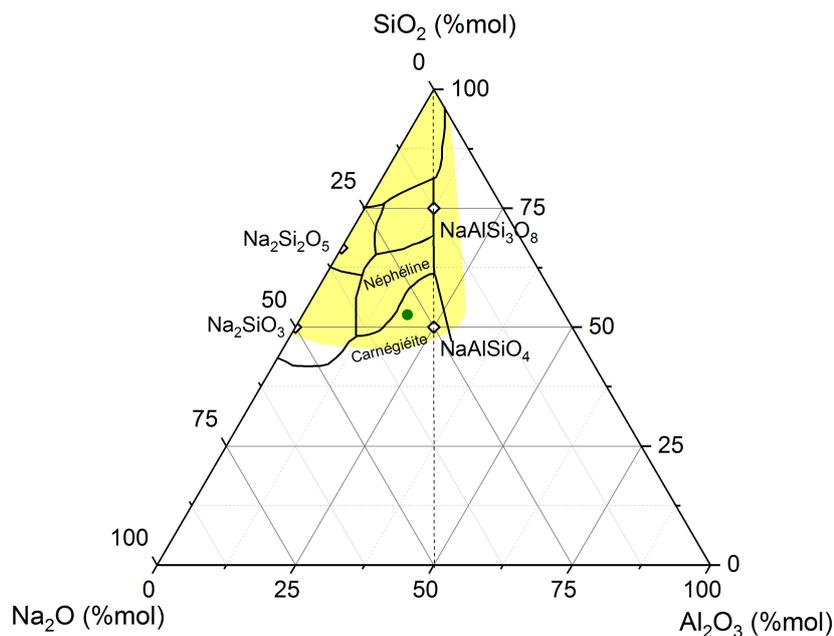


FIGURE 6.1 – Diagramme de phase du système $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ en % mol avec la composition nominale du verre NAS0.7-P0 représentée par le point vert. La zone en jaune représente le domaine de vitrification pour le système NAS selon Richet et al. [40]

6.2 Influence du taux de P_2O_5 sur la cristallisation

6.2.1 Effet de seuil pour P_2O_5 comme agent nucléant

Verres parents étudiés

Comme évoqué précédemment, le taux de P_2O_5 dans les compositions du brevet est important (entre 3,1 et 5,2% mol P_2O_5). Nous avons voulu essayer plusieurs taux inférieurs : 0, 1 et 3% mol nominal (valeurs étudiées pour les échantillons LAS avec $R=0,7$ et $R=0,2$) afin d'étudier l'influence de ce taux sur la cristallisation.

Pour l'élaboration de ces verres, un palier à $1600^\circ C$ pendant 6 h est effectué afin de s'affranchir des bulles. Nous avons fait le choix d'un refroidissement à l'ambiante sans trempe dans l'eau afin d'éviter les explosions et fissurations que provoque une trempe rapide de ces verres à cause de leur coefficient de dilatation élevé.

Les compositions analysées sont présentées en annexe D.1. Des quantités de 20 grammes ont été élaborées pour les verres NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1 et de 60 grammes pour le verre NAS0.7-P3 (obtenues par fusion de 3 lots de 20 grammes de verres élaborés en amont). Dans la composition analysée du NAS0.7-P3, on voit que l'on a une perte significative de P_2O_5 qui peut s'expliquer par la perte cumulée des 3 lots de 20 grammes et du lot final. De plus, on note une légère perte en sodium dans les trois compositions.

Les 3 verres obtenus sont transparents (voir figure 6.2a) et l'état amorphe est confirmé par diffraction des rayons X (figure 6.2b). Il est intéressant de noter que la bosse d'amorphe vers 25° se compose d'une double bosse, ce qui n'était pas le cas pour les compositions LAS.

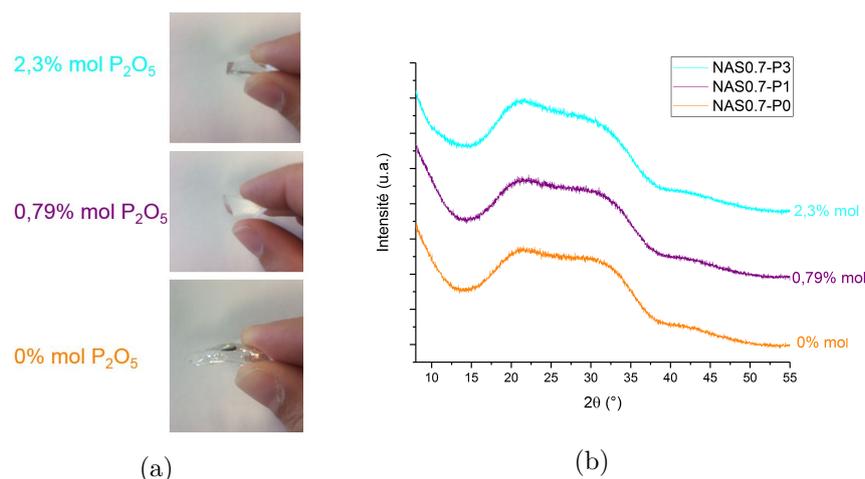


FIGURE 6.2 – (a) Observations macroscopiques et (b) diffractogrammes des rayons X associés des verres parents NAS0.7-Pn avec différents taux n de P_2O_5 .

Les courbes DSC des 3 verres sont présentées en figure 6.3 et les températures caractéristiques sont reportées dans le tableau 6.1.

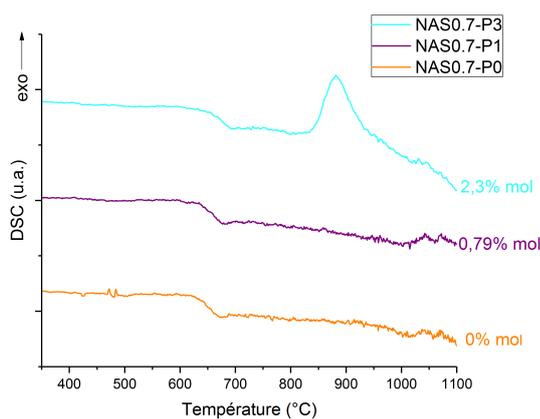


FIGURE 6.3 – Courbes de DSC des verres parents NAS0.7-Pn.

Verre	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)
NAS0.7-P3	665	833	881
NAS0.7-P1	654	-	-
NAS0.7-P0	652	-	-

TABLEAU 6.1 – Températures de transition vitreuse, de début de cristallisation T_x et températures au maximum des pics de cristallisation T_c pour les verres NAS0.7-Pn.

Les températures de transition vitreuse augmentent avec le taux de P_2O_5 ce qui signifie que l'ajout de P_2O_5 entraîne une polymérisation du réseau comme c'était le cas pour les verres LAS peralcalins étudiés aux chapitres 3 et 4. Pour les verres NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1, aucun pic de cristallisation n'est observé et un pic large pour le verre NAS0.7-P3 apparaît. On voit donc qu'une quantité suffisante de P_2O_5 est nécessaire pour faire cristalliser ces compositions en volume. On verra par la suite par microscopie électronique que les compositions NAS0.7-P0 et

NAS0.7-P1 cristallisent en surface.

Dans le brevet WO2015/175595 A1 [147], un traitement à 825°C pendant 4 h permet d'obtenir un assemblage de phase néphéline et Na_3PO_4 cristallisant dans le volume. Nous avons donc effectué un traitement similaire pour ces trois verres afin de vérifier si l'on obtenait les mêmes phases.

Traitement à 825°C 4 h

Les images des échantillons traités à 825°C pendant 4 h sont présentées en figure 6.4. Les échantillons ont été trempés après le palier à 825°C en sortant rapidement le creuset du four contenant les échantillons et en plongeant le fond du creuset dans l'eau.



FIGURE 6.4 – Observations des verres NAS0.7-Pn traités thermiquement à 825°C pendant 4 h.

On voit que l'échantillon NAS0.7-P0 traité à 825°C présente une couche de surface blanche importante. L'échantillon NAS0.7-P1 reste transparent mais possède également une faible couche de surface. L'échantillon NAS0.7-P3 quant à lui, est blanc translucide dans tout le volume.

Les diffractogrammes des rayons X de ces échantillons sont présentés en figure 6.5.

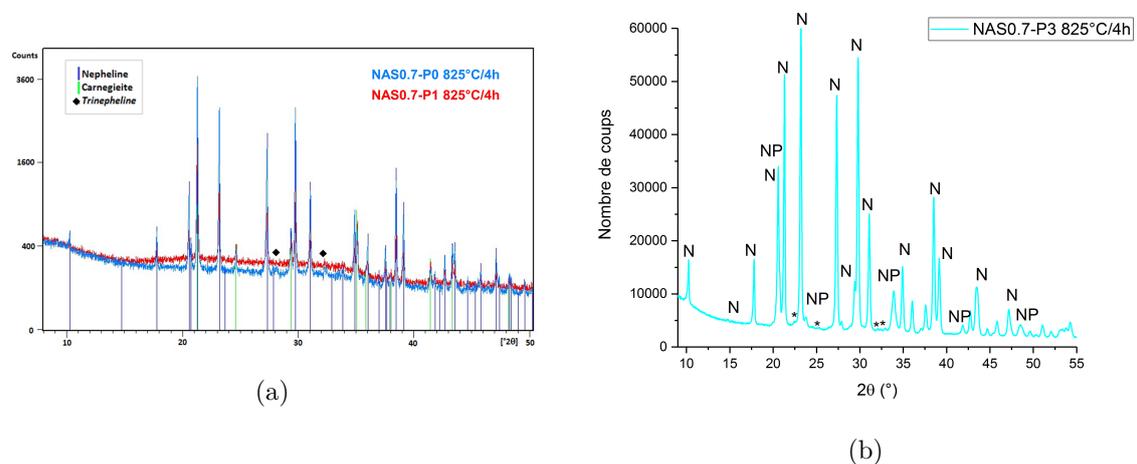


FIGURE 6.5 – Diffractogrammes des rayons X associés des verres NAS0.7-Pn traités thermiquement à 825°C 4 h : (a) NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1 et (b) NAS0.7-P3. N : Néphéline et NP : Na_3PO_4 * : pics non identifiés.

Les pics de Bragg des échantillons NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1 sont attribués aux phases néphéline (solution solide riche en SiO_2 , $Na_{6,41}Al_{6,41}Si_{9,59}O_{32}$, JCPDS 01-075-2935, structure hexagonale) et carnegiéite ($NaAlSiO_4$, structure orthorombique, JCPDS 00-052-1342). Des pics de faible intensité (à 28,24° et 32,88°) peuvent être dûs à une phase supplémentaire, la trinéphéline ($Na_{7,85}Al_{7,85}Si_{8,15}O_{32}$, structure monoclinique, JCPDS 04-016-6555), dont les pics d'intensités maximales sont les mêmes que ceux de la phase néphéline.

Pour l'échantillon NAS0.7-P3, les pics de Bragg observés sont attribués à la phase néphéline (solution solide riche en SiO_2 , $Na_{6,41}Al_{6,41}Si_{9,59}O_{32}$, JCPDS 01-075-2935) et à une phase orthophosphate de sodium Na_3PO_4 (structure cubique, JCPDS 00-031-1318). Des pics de très faibles intensités restent non identifiés.

Les clichés de microscopie MEB de ces échantillons traités à $825^\circ C$ pendant 4 h sont présentés en figure 6.6.

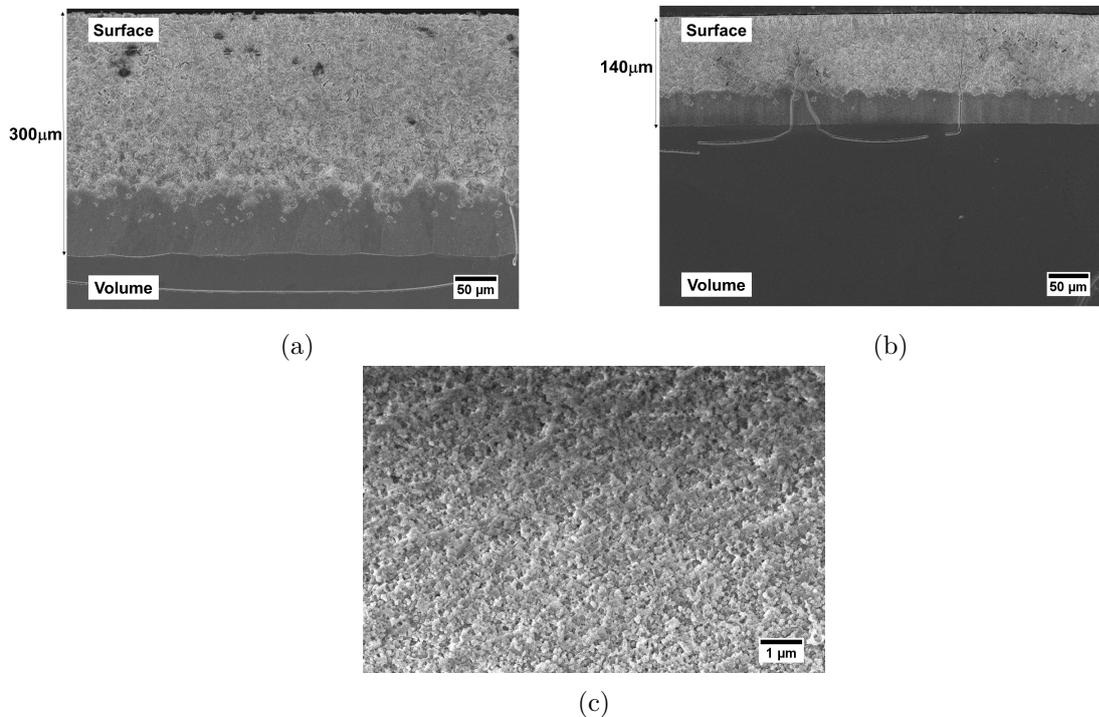


FIGURE 6.6 – Images MEB des verres NAS0.7-Pn traités thermiquement à $825^\circ C$ pendant 4 heures. (a) NAS0.7-P0 (b) NAS0.7-P1 et (c) NAS0.7-P3. Les échantillons ont été attaqués à l'HF afin de révéler la microstructure.

Pour les échantillons NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1, on observe une couche de cristallisation de surface de $300\ \mu m$ d'épaisseur pour NAS0.7-P0 (figure 6.6a) et de $140\ \mu m$ d'épaisseur pour NAS0.7-P1 (figure 6.6b). Des images à plus fort grandissement pour les échantillons NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1 se trouvent en annexe D.2 et permettent de mieux distinguer les différences observées entre les couches. On y voit que pour les deux échantillons, cette couche de surface se compose de 2 sous-couches ayant une microstructure différente. La première en extrême surface possède une microstructure de grains interconnectés. Dans le cas du NAS0.7-P1 de nombreux trous sont présents. La seconde couche présente des cristaux rectangulaires distincts ainsi que des sphères (d'environ $200\ nm$ de diamètre pour le NAS0.7-P0 et de $400\ nm$ de diamètre pour le NAS0.7-P1). Les cristaux rectangulaires semblent être les briques élémentaires de l'enchevêtrement de la sous-couche du dessus. La première couche en surface avec les grains enchevêtrés peut correspondre à la phase néphéline et la seconde à la phase carnégiéite.

On voit que comme dans le cas du LAS avec $R=0,7$, la cristallisation de surface est moins importante lorsque du P_2O_5 est ajouté (voir chapitre 4, paragraphe 4.3.1), le P_2O_5 joue donc le rôle d'inhibiteur de cristallisation (le verre cristallise moins vite avec P_2O_5 que sans).

Pour l'échantillon NAS0.7-P3, une cristallisation dans tout le matériau est obtenue et donne une microstructure de "mousse" due aux cristaux de néphéline. De plus, les petits trous pourraient correspondre aux cristaux de Na_3PO_4 déchaussés par l'attaque chimique.

Nous avons donc confirmé qu'une quantité suffisante de P_2O_5 est nécessaire (ici $2,3\% mol$)

pour avoir une cristallisation en volume (il n'y a pas de pics de cristallisation en DSC pour les verres NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1) et pour avoir la phase néphéline qui cristallise à haute température (avec un traitement à 825°C pendant 4 h) et non un mélange de phases carnégiéite/néphéline.

Par la suite, nous avons étudié des compositions avec des taux plus élevés de P_2O_5 , taux étudiés dans le brevet. Cependant, le brevet se concentre sur l'étude de traitements thermiques à haute température d'une durée de 4 h, nous avons voulu ici comprendre les premiers stades de la cristallisation et le rôle du phosphore dans ceux-ci en nous concentrant sur des traitements thermiques à plus basses températures.

6.2.2 P_2O_5 et cristallisation en volume

Les verres ont été synthétisés en grandes quantités (1000 grammes) au CETC (voir chapitre 2, paragraphe 2.1.1) avec 3% mol et 4,6% mol de P_2O_5 . Après la coulée des verres, ceux-ci sont soit recuits pendant 1 h à 650°C, pour permettre la relaxation du verre et l'usinage des échantillons pour les analyses, soit non recuits (petites plaques). Les verres sont notés dans la suite NASR-Pn-C. Les verres obtenus sont transparents. Ce sont les plaques non recuites que nous avons tout d'abord étudiées puis nous avons ensuite considéré une composition recuite afin de se placer dans des conditions de fabrication plus proche de l'industrie.

Les compositions analysées sont présentées en annexe D.1. Les taux de P_2O_5 analysés correspondent aux taux nominaux. Un taux de Na_2O analysé plus important que celui de la composition nominale s'explique par l'ajout d'une plus grande quantité de précurseur Na_2CO_3 . En effet, des premières synthèses de ces verres NAS0.7-P3-C et NAS0.7-P4.6-C avaient montré une perte importante en sodium. Nous obtenions après analyses chimiques un ratio $R=0,87$ au lieu de $R=0,67$. Un coefficient correcteur a donc été calculé pour avoir le taux de Na_2O voulu et les synthèses ont été réeffectuées. Les taux analysés sont tout de même plus élevés qu'attendus, nous obtenons un ratio $R=0,62$ qui se rapproche du ratio de la composition du brevet présentée en partie 6.1¹.

Les courbes DSC de ces 2 verres non recuits sont présentées en figure 6.7, la courbe du verre précédemment étudié NAS0.7-P3 est également ajoutée pour comparaison. Les températures caractéristiques sont reportées dans le tableau 6.2.

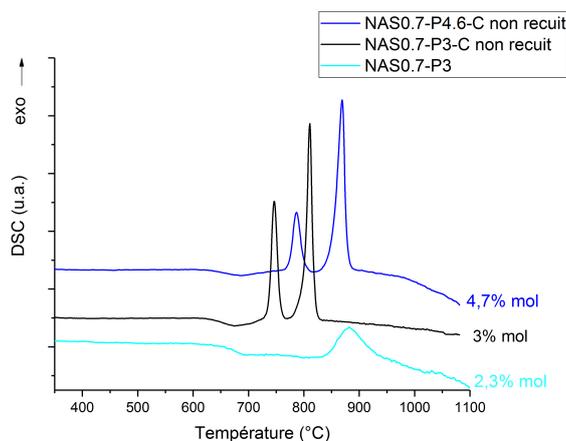


FIGURE 6.7 – Courbes de DSC des verres parents NAS0.7-Pn avec des taux n élevés.

1. Il est à noter que les compositions avec un ratio $R=0,87$ ne présentent pas de pics de cristallisation en DSC ni pics de Bragg en DRX après un traitement à 825°C pendant 4 h.

Verre	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{c2} (°C)
NAS0.7-P4.6-C non recuit	651	766	787	830	870
NAS0.7-P3-C non recuit	649	730	746	779	811
NAS0.7-P3	665	833	881	-	-

TABLEAU 6.2 – Températures de transition vitreuse, températures de début de cristallisation T_x et températures au maximum des pics de cristallisation T_c pour les verres NAS0.7-P3-C et NAS0.7-P4.6-C. Les valeurs présentées précédemment pour le verre NAS0.7-P3 sont ajoutées pour comparaison.

La température de transition vitreuse pour NAS0.7-P3-C est plus faible (649°C) que celle du verre NAS0.7-P3 (665°C) alors que l'on peut s'attendre à une température plus élevée étant donné que la quantité de P_2O_5 augmente. Cela peut s'expliquer par la différence de ratio R de ces deux verres. Ce dernier est plus faible pour LAS0.7-P3-C ce qui correspond à un réseau moins polymérisé et donc à une T_g plus faible. De plus, les quantités synthétisées de verre étant différentes, le refroidissement l'est également. Cela va aussi influencer sur les températures de transition vitreuse (la température de transition vitreuse est plus faible pour un verre refroidi plus lentement).

Pour le verre NAS0.7-P4.6-C, la température de transition vitreuse est légèrement plus élevée (651°C) que celle du verre NAS0.7-P3-C (649°C). Ces échantillons ont été synthétisés selon le même protocole et les ratios R sont égaux. La variation est donc expliquée par l'affinité du phosphore avec les ions sodium qui provoque une polymérisation du réseau aluminosilicaté.

Pour les verres NAS0.7-P3-C et NAS0.7-P4.6-C, deux pics de cristallisation intenses et distincts sont observés, contrairement au verre NAS0.7-P3 où un pic de faible intensité était observé. Cela peut être dû d'une part à la différence de composition : un taux de P_2O_5 différent ajouté, mais aussi une différence significative de ratio R ou bien cela peut être dû au procédé de fabrication qui peut induire des modifications de microstructure.

Pour le verre NAS0.7-P3-C, ceux-ci apparaissent à plus basse température que pour le verre NAS0.7-P4.6C respectivement à 746°C et 787°C pour T_{c1} et 811°C et 870°C pour T_{c2} .

On retrouve ici le rôle nucléant du P_2O_5 : à faible taux de P_2O_5 ajouté, aucun pic de cristallisation n'est observé pour ces compositions peralcalines. Un taux suffisant est nécessaire pour avoir la cristallisation en volume. Cependant, à plus fort taux de P_2O_5 la cristallisation est déplacée vers les plus hautes températures, ce qui est probablement relié à l'augmentation de la polymérisation témoignée par l'augmentation de la température de transition vitreuse.

Dans la suite, nous nous concentrons sur le verre NAS0.7-P3-C pour lequel on obtient des pics bien définis en DSC. Comme pour les verres LAS0.2-P1 et LAS0.7-P1 au chapitre 4, nous avons voulu suivre l'évolution de l'environnement du phosphore avec les traitements thermiques afin de comprendre son rôle dans la cristallisation.

6.3 Environnement local du phosphore et rôle nucléant de P_2O_5

Avant d'étudier l'environnement du phosphore dans le verre et son évolution avec les traitements thermiques, nous avons cherché à savoir quelles sont les phases qui cristallisent aux deux pics de DSC.

6.3.1 Séquence de cristallisation du verre NAS0.7-P3-C

Comme évoqué précédemment, le verre NAS0.7-P3-C est transparent. Son caractère amorphe est confirmé par DRX (voir figure 6.8a) et la microscopie électronique montre qu'il présente une séparation de phases avec une phase nodulaire au sein d'une phase continue (voir figure 6.8b).

Des nodules d'environ 80 nm de diamètre ainsi que des plus petits d'environ 20 nm de diamètre sont observés.

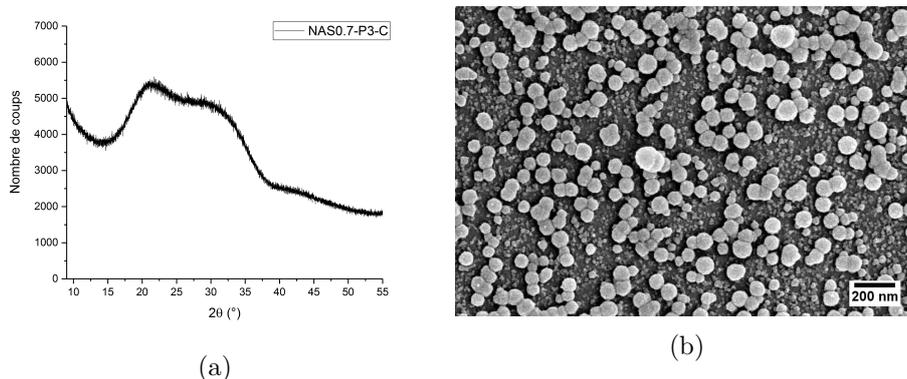


FIGURE 6.8 – (a) Diffractogramme des rayons X et (b) image MEB dans le volume du verre NAS0.7-P3-C. Pour la microscopie, l'échantillon a été attaqué à l'HF afin de révéler la microstructure.

Sur ce verre, un traitement au premier pic de cristallisation à 746 °C (voir courbe DSC ci-avant figure 6.7) pendant une minute ainsi qu'un traitement à 825°C/4h (comme effectué sur les verres avec moins de P_2O_5 au paragraphe 6.2.1) ont été effectués. Les observations macroscopiques et les diffractogrammes des rayons X sont présentés en figure 6.9.

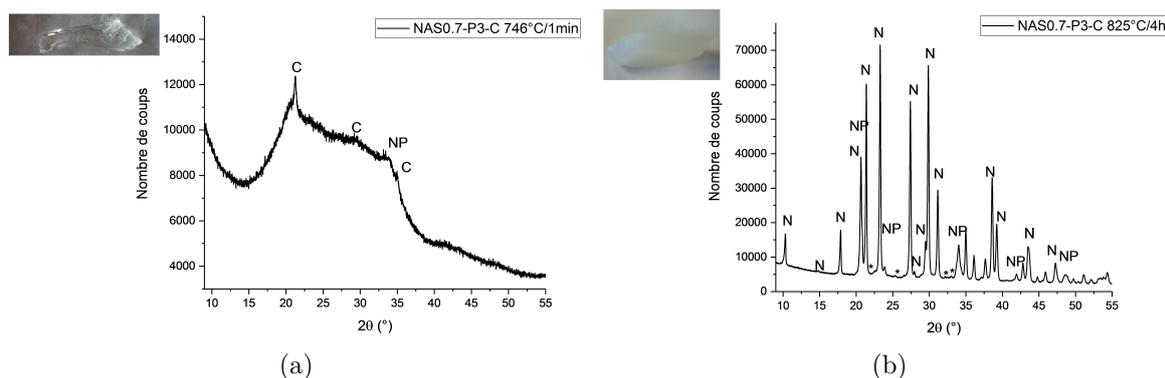


FIGURE 6.9 – Observations macroscopiques et diffractogrammes des rayons X du verre NAS0.7-P3-C (a) traité à 746°C pendant 1 min et (b) traité à 825°C pendant 4 h. C : carnégéite, NP : Na_3PO_4 , N : néphéline, * pics non identifiés.

Le verre traité à 746 °C est transparent, de faibles pics de Bragg sont observés (figure 6.9a) qui sont attribués aux phases carnégéite ($NaAlSiO_4$, JCPDS 00-052-1342) et Na_3PO_4 (JCPDS 00-031-1318). L'échantillon traité à 825°C pendant 4 h est blanc translucide dans tout le volume, les pics de Bragg sont attribués aux phases néphéline ($Na_{6,41}Al_{6,41}Si_{9,59}O_{32}$, JCPDS 01-075-2935) et Na_3PO_4 , phase que l'on observait pour le verre NAS0.7-P3 traité à cette température (voir figure 6.5).

Les premières phases qui cristallisent sont donc la carnégéite et le Na_3PO_4 puis la carnégéite se redissout au profit de la phase néphéline. Cette séquence sera confirmée par la suite par les traitements sur le verre recuit.

6.3.2 Environnement local du phosphore dans le verre NAS0.7-P3-C

Avant d'étudier l'évolution de l'environnement du phosphore avec les traitements thermiques, nous avons étudié les différentes espèces phosphatées présentes dans le verre de départ. Le spectre

de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C non recuit et sa simulation sont présentés en figure 6.10. Les paramètres obtenus des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 6.10.

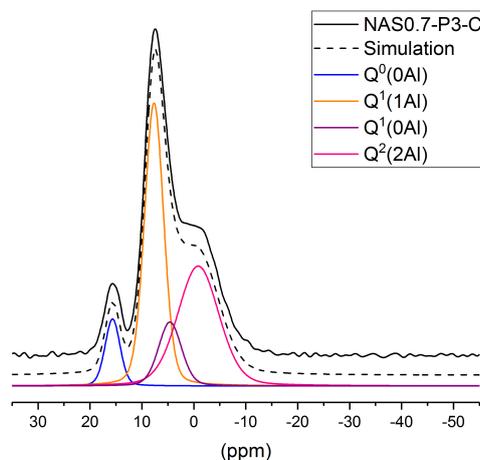


FIGURE 6.10 – Spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C non recuit ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=180 secondes) et sa simulation. Les paramètres obtenus des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 6.3.

espèces	Verre NAS0.7-P3-C		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)
$Q^0(0Al)$	15,7	3,4	7
$Q^1(1Al)$	7,7	4,4	42
$Q^1(0Al)$	4,6	5,2	11
$Q^2(2Al)$	-0,8	9,3	40

TABLEAU 6.3 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces résultant de la simulation pour le verre NAS0.7-P3-C non recuit. Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour toutes les contributions sont fixés à 0,80 et les bandes de rotation ont été prises en compte pour les simulations.

Comme pour le verre LAS0.7-P1, il y a présence de 4 contributions. La contribution à 15,7 ppm est attribuée à l'espèce $Q^0(0Al)$, contribution observée à 13 ppm par Toplis et Schaller [76] et à 14,7 ppm par Dupree et al. [73] dans des verres d'aluminosilicates de sodium. En effet, le déplacement chimique est proche de la phase cristalline associée : Na_3PO_4 . Les formes basse température (structure tétragonale) et haute température (structure cubique) de cette phase possèdent toutes deux un unique site cristallographique pour le P et montre une résonance dans cette gamme (13,8 ppm dans [148] ; 14,1 ppm dans [149]).

Les contributions à 7,7 ppm et -0,8 ppm sont respectivement attribuées aux espèces $Q^1(1Al)$ et $Q^2(2Al)$. Elles ont été identifiées à partir d'une expérience D-HMQC, expérience qui est présentée en annexe D.5. Les largeurs à mi-hauteur sont plus faibles que pour les LAS, les environnements sont donc mieux définis dans les verres NAS.

La résonance à 4,6 ppm est attribuée à l'espèce $Q^1(0Al)$ bien que la phase cristallisée donne deux résonances à 2,2 ppm et 3,0 ppm pour les deux sites cristallographiques du P [125]. Dans

leur étude, Toplis et al. [76] obtenaient une contribution à 2 ppm. Cependant, cette contribution à 4,6 ppm permet une bonne simulation du spectre et se trouve entre les deux contributions POAl bien distinctes observées par D-HMQC (voir annexe D.5).

Dans ce verre, on voit que le P est majoritairement sous forme de groupements POAl (82% du P). 7% du P se trouve sous forme orthophosphate de sodium soit 0,42% mol ($3,0 \times 2 \times 0,07$) de phosphore. Pour les verres NAS0.7-P1 et NAS0.7-P3 préalablement étudiés, les spectres de RMN du ^{31}P montrent les 4 mêmes environnements que pour le verre NAS0.7-P3-C en proportions légèrement différentes (les spectres sont présentés en annexe D.6). Nous avons déterminé la quantité d'espèces $Q^0(0Al)$ présentes par simulation des spectres afin de comparer les % mol de phosphore sous forme $Q^0(0Al)$, ceux-ci sont donnés dans le tableau 6.4.

	NAS0.7-P1	NAS0.7-P3	NAS0.7-P3-C
% d'espèces $Q^0(0Al)$: %E	6	3	7
quantité totale analysée de P_2O_5 (% mol) : n	0,79	2,3	3,0
% mol de phosphore sous forme $Q^0(0Al)$: %E*n*2	0,095	0,14	0,42
cristallisation en volume	non	oui	oui

TABLEAU 6.4 – Calcul des % mol de phosphore sous forme orthophosphate pour les différents verres étudiés à partir des simulations de leur spectres RMN et des valeurs de %mol analysées de P_2O_5 des compositions.

Le % mol de P_2O_5 sous forme d'orthophosphate est de 0,095% mol pour le verre NAS0.7-P1 où la cristallisation en volume n'est pas obtenue alors qu'il est $>0,1\%$ mol pour les compositions NAS0.7-P3 et NAS0.7-P3-C où une cristallisation en volume est obtenue.

Pour le verre LAS0.2-P1 étudié dans les chapitres précédents où l'on observait une nucléation en volume, la contribution orthophosphate de lithium représentait 0,97% mol du phosphore ajouté alors que dans le verre LAS0.7-P1 (où seule une cristallisation en surface est observée), la contribution en orthophosphate de lithium représentait 0,02% mol de P. On voit ici qu'une quantité minimale en espèces $Q^0(0Al)$ est nécessaire pour avoir une nucléation en volume par P_2O_5 . Avec une quantité trop faible, seule une cristallisation de surface est obtenue.

Nous avons étudié l'influence de la quantité de P_2O_5 mais nous avons également étudié, comme pour les LAS, l'influence du taux R sur la cristallisation. Un verre avec un ratio R plus important, $R=0,98$ a été synthétisé. Les caractérisations (RMN, DSC et DRX) de ce verre sont en annexe D.7. Le spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre montre la présence exclusive d'espèces $Q^2(2Al)$ et $Q^3(3Al)$ et pas d'espèces $Q^0(0Al)$. Aucun pic de DSC n'est observé et un traitement à $825^\circ C$ pendant 4 h ne permet pas d'obtenir un matériau cristallisé. Le phosphore de par ses liaisons avec l'aluminium ne joue pas son rôle de nucléant dans ce cas là.

On voit donc que la présence de l'espèce $Q^0(0Al)$ et sa concentration joue un rôle central dans l'aptitude à la nucléation en volume. Dans la partie suivante, nous avons suivi l'évolution des contributions phosphatées du verre NAS0.7-P3-C déterminées par RMN MAS du ^{31}P avec la température comme nous l'avons fait pour le verre LAS0.2-P1 au chapitre 4.

6.3.3 Évolution de l'environnement du phosphore avec les traitements thermiques

Nous avons étudié l'environnement du phosphore pour le traitement d'une minute au premier pic de cristallisation Tc_1 à $746^\circ C$ présenté précédemment ainsi qu'en deçà à $700^\circ C$ et $720^\circ C$.

Les échantillons obtenus sont transparents. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons traités sont présentés en figure 6.11a et les spectres de RMN MAS du ^{31}P en figure 6.11b.

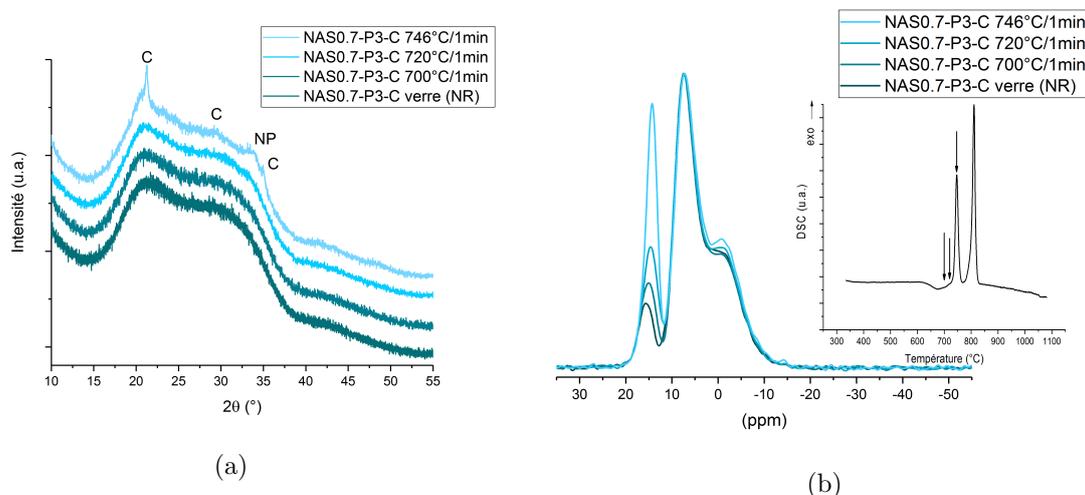


FIGURE 6.11 – (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C non recuit traité à différentes températures pendant 1 minute ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=180 secondes). C : Carnégiéite, NP : Na_3PO_4 . Les paramètres des différentes contributions obtenus par simulation sont détaillés dans le tableau 6.3. La courbe DSC du verre parent est ajoutée pour mémoire et montre où ont été effectués les traitements thermiques.

Pour les échantillons traités à $700^\circ C$ et $720^\circ C$ 1 min, aucun pic de Bragg n'est observé (figure 6.11a) et à $746^\circ C$ les faibles pics des phases carnégiéite et Na_3PO_4 sont observés.

Les simulations des spectres de RMN du ^{31}P présentés en figure 6.11b se trouvent en annexe D.8. Les paramètres des différentes contributions obtenus sont reportés dans le tableau 6.5. Les valeurs obtenues pour le verre parent et présentées au paragraphe 6.3.2 sont aussi reportées afin de suivre l'évolution de l'environnement du phosphore avec les premiers traitements thermiques.

espèces	Verre			700°C			720°C			746°C		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)									
$Q^0(0Al)$	15,7	3,4	7	15,7	3,4	8	15,6	3,3	7	15,5	3,2	7
NP	-	-	-	14,1	2,6	4	14,1	2,8	9	14,2	2,2	17
$Q^1(1Al)$	7,7	4,4	42	7,6	4,3	37	7,6	4,4	36	7,6	4,4	29
$Q^1(0Al)$	4,6	5,2	11	4,6	5,2	12	4,6	5,2	11	4,6	5,2	13
$Q^2(2Al)$	-0,8	9,3	40	-0,8	9,3	38	-0,8	9,3	37	-1,2	9,2	34

TABLEAU 6.5 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces résultant de la simulation pour le verre NAS0.7-P3-C non recuit et les verres NAS0.7-P3-C traités pendant 1 minute à différentes températures. Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour les contributions vitreuses sont fixés à 0,80 et à 0,40 pour NP. Les bandes de rotation ont été prises en compte pour les simulations.

Afin de rendre compte du déplacement du pic attribué aux orthophosphates dans le verre

parent vers les déplacements chimiques plus faibles dès le premier traitement à 700°C, les composantes vitreuses sont gardées constantes (déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur) et une contribution à 14,1 ppm attribuée aux premiers nucléi de Na_3PO_4 est ajoutée (dénomé NP dans le tableau 6.3). Pour rappel, la phase cristalline Na_3PO_4 est observée dans la littérature à 13,8 ppm par Witschas et Eckert [148] et à 14,1 ppm par Ducloux et al. [149]. L'évolution du pourcentage des espèces est présentée en figure 6.12.

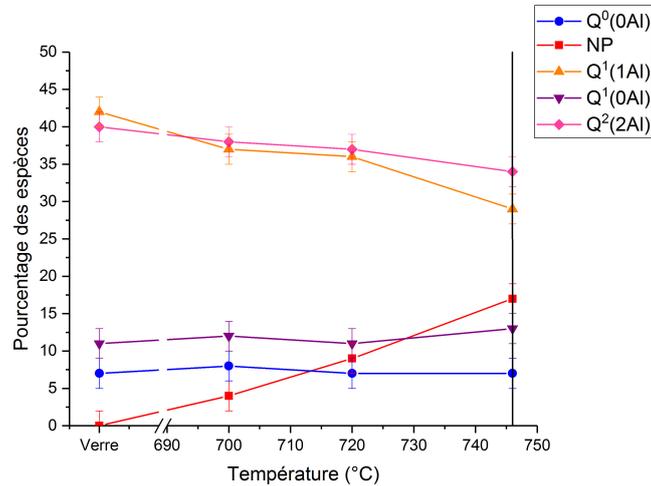


FIGURE 6.12 – Évolution des espèces phosphatées en fonction de la température pour des traitements d'une minute. Les traits pleins sont ajoutés pour aider à la lecture. La droite verticale est la température à laquelle le Na_3PO_4 est observé par DRX.

A 700°C et 720°C, cette contribution NP apparaît au détriment des composantes vitreuses $Q^1(1Al)$ et $Q^2(2Al)$. L'intensité relative de la contribution NP passe de 4% à 9%, la contribution vitreuse orthophosphate $Q^0(0Al)$ reste inchangée. A 746°C, température où la phase carnegiéite est observée en DRX, cette contribution a une intensité relative de 17% et la largeur de cette contribution diminue (elle passe de 2,8 ppm à 2,2 ppm). On voit que la composante $Q^2(2Al)$ est déplacée vers les déplacements chimiques négatifs (voir tableau 6.3) et l'intensité de la composante pyrophosphate $Q^1(0Al)$ augmente légèrement. Ces modifications des contributions vitreuses sont attribuées au fait que le réseau aluminosilicaté commence à cristalliser en volume (pic de Bragg de la phase carnegiéite observé à cette température en DRX) ce qui induit des réarrangements du réseau.

Ces simulations mettent en évidence comme pour le verre LAS0.2-P1 qu'avant toute cristallisation du verre observée par DRX nous observons une réorganisation à l'échelle locale du phosphore avec l'apparition des premiers nucléi de Na_3PO_4 . On notera que cette réorganisation s'effectue au détriment des groupements POAl alors que les proportions des espèces non connectées à l'aluminium ne semblent pas affectées. Ceci pourrait être dû à la séparation de phases observée, les espèces phosphatées sont suffisamment rapprochées et non dispersées dans le réseau, en effet des nodules riches en sodium, aluminium et phosphore pourraient exister. Les complexes POAl ne semblent alors pas un frein à la formation des espèces Na_3PO_4 dans ce verre.

Nous avons dans la suite travaillé sur la composition recuite (à 650°C pendant 1 h après la coulée), afin d'étudier une composition qui se rapproche, par son procédé de fabrication, des compositions industrielles.

6.3.4 Étude d'échantillons traités thermiquement avec un recuit préalable

Influence du recuit sur la cristallisation

Dans le brevet Corning WO2015/175595 A1 [147], le protocole précise qu'un recuit est réalisé sur les verres avant les traitements thermiques. Comme indiqué au paragraphe 6.2.2, un recuit a été effectué après la coulée pour les verres préparés au CETC. Nous avons voulu voir l'effet de ce recuit (nous n'en faisons pas pour les verres LAS préparés en petite quantité) en le comparant au verre non recuit. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés en figure 6.13a. Les courbes de DSC sont présentées en figure 6.13b et les températures caractéristiques sont reportées dans le tableau 6.6.

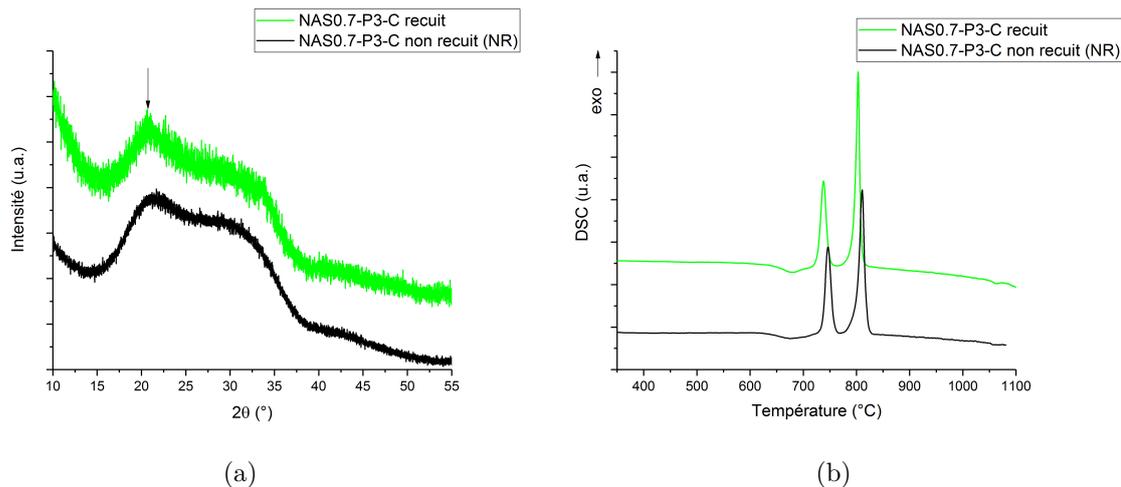


FIGURE 6.13 – (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) courbes DSC du verre NAS0.7-P3-C non recuit et après un recuit à 650°C pendant 1 heure. La flèche indique une modification : possiblement la cristallisation de la carnégiéite.

Verre	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{c2} (°C)
NAS0.7-P3-C recuit	656	720	738	776	803
NAS0.7-P3-C non recuit	649	730	746	779	811

TABLEAU 6.6 – Températures de transition vitreuse, de début de cristallisation T_x et température au maximum du pic de cristallisation T_c du verre NAS0.7-P3-C non recuit (NR) et après un recuit à 650°C pendant 1 heure.

Le verre recuit montre une légère modification en diffraction des rayons X vers 21° par rapport au verre non recuit qui pourrait être attribuée à l'apparition de la phase carnégiéite (voir figure 6.13a). On verra par la suite que l'apparition d'une phase cristallisée de Na_3PO_4 (dont le pic d'intensité maximale en DRX se situe à 34,02°) est observée en RMN dans ce verre recuit (figure 6.14).

En ce qui concerne la DSC (figure 6.13b), les pics de cristallisation sont présents pour des températures plus basses pour le verre recuit par rapport au verre non recuit (738°C pour T_{c1} au lieu de 746°C et 803°C au lieu de 811°C pour T_{c2}). Le traitement de recuit a donc décalé la séquence de cristallisation vers les plus basses températures. De plus, nous observons un faible pic vers 700°C lorsque le verre est recuit, pic qui pourrait être attribué à la cristallisation du Na_3PO_4 dans le verre recuit. Le recuit permet déjà d'amorcer le processus de cristallisation. En effet, on voit que la température de transition vitreuse T_g est décalée vers les plus hautes températures avec le recuit. Le début de la cristallisation change la composition du verre et induit donc une modification de la T_g .

Nous avons étudié l'environnement du phosphore pour cet échantillon recuit par rapport au non recuit. Le spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C recuit se trouve en figure 6.14a, le spectre du verre NAS0.7-P3-C non recuit est ajouté pour comparaison. La simulation du spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C recuit est présentée en figure 6.14b. Les paramètres obtenus des différentes contributions sont détaillés dans le tableau 6.7.

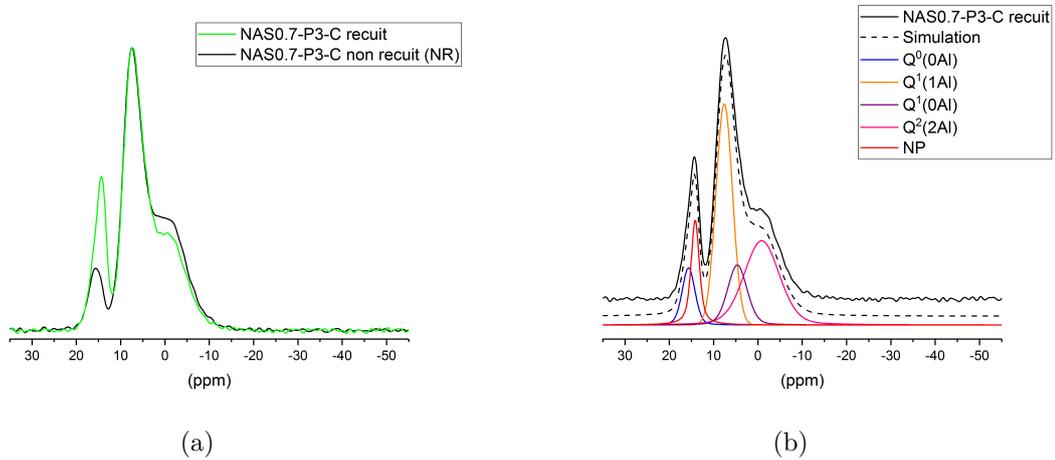


FIGURE 6.14 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P du verre NAS0.7-P3-C non recuit et recuit $650^{\circ}C$ pendant 1 h ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=180 secondes). Les paramètres des différentes contributions obtenus par simulation pour le verre recuit sont détaillés dans le tableau 6.7.

espèces	NAS0.7-P3-C non recuit			NAS0.7-P3-C recuit		
	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)
$Q^0(0Al)$	15,7	3,4	7	15,7	3,4	8
NP	-	-	-	14,2	2,2	11
$Q^1(1Al)$	7,7	4,4	42	7,7	4,4	36
$Q^1(0Al)$	4,6	5,2	11	4,6	5,2	13
$Q^2(2Al)$	-0,8	9,3	40	-0,8	9,3	32

TABLEAU 6.7 – Déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des espèces résultant de la simulation pour le verre NAS0.7-P3-C recuit. Les erreurs sur les proportions des espèces sont estimées à $\pm 2\%$ et les erreurs sur le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur sont estimées à $\pm 0,1$ ppm. Les rapports gaussienne/lorentzienne pour les contributions vitreuses sont fixés à 0,80 et à 0,40 pour NP. Les bandes de rotation ont été prises en compte pour les simulations. Les contributions présentées précédemment pour le verre non recuit sont ajoutées pour comparaison.

Sur le spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre recuit (figure 6.14a), on voit que l'on a l'apparition de l'espèce NP à 14,2 ppm, caractéristique des premiers nucléi de Na_3PO_4 . 11% du phosphore est sous cette forme dans ce verre recuit (voir tableau 6.7) soit 0,66% mol de phosphore. Comme pour les échantillons de verre non recuit traités (voir tableau 6.5), cette espèce apparaît au détriment des espèces POAl. L'intensité relative de la contribution $Q^1(1Al)$ passe de 42% à 36% et celle de la contribution $Q^2(2Al)$ de 40% à 32%. On voit donc que pour le verre recuit, la phase Na_3PO_4 est déjà cristallisée.

On peut conclure que le recuit à T_g permet déjà d'amorcer la cristallisation dans ce matériau.

Séquence de cristallisation du verre NAS0.7-P3-C recuit

Nous avons ensuite effectué des traitements thermiques aux pics de cristallisation observés en DSC. Pour la redescente en température, un palier de recuit a été effectué afin que les échantillons n'explorent pas et puissent être usinés. Pour cela, au lieu d'effectuer une trempe dans l'eau après la température du palier, on réalise une descente rapide ($40^\circ\text{C}/\text{min}$) à une température proche de T_g puis un palier à cette température pendant 30 min suivi d'une descente à la température ambiante ($1^\circ\text{C}/\text{min}$).

Les observations macroscopiques et les diffractogrammes des rayons X des traitements à T_{c1} (738°C) et à T_{c2} (803°C) sont présentés en figure 6.15.

Un traitement à 825°C pendant 4 h a également été effectué (image et diffractogrammes des rayons X en annexe D.3). Pour ce dernier, les phases néphéline et Na_3PO_4 cristallisent dans le volume.

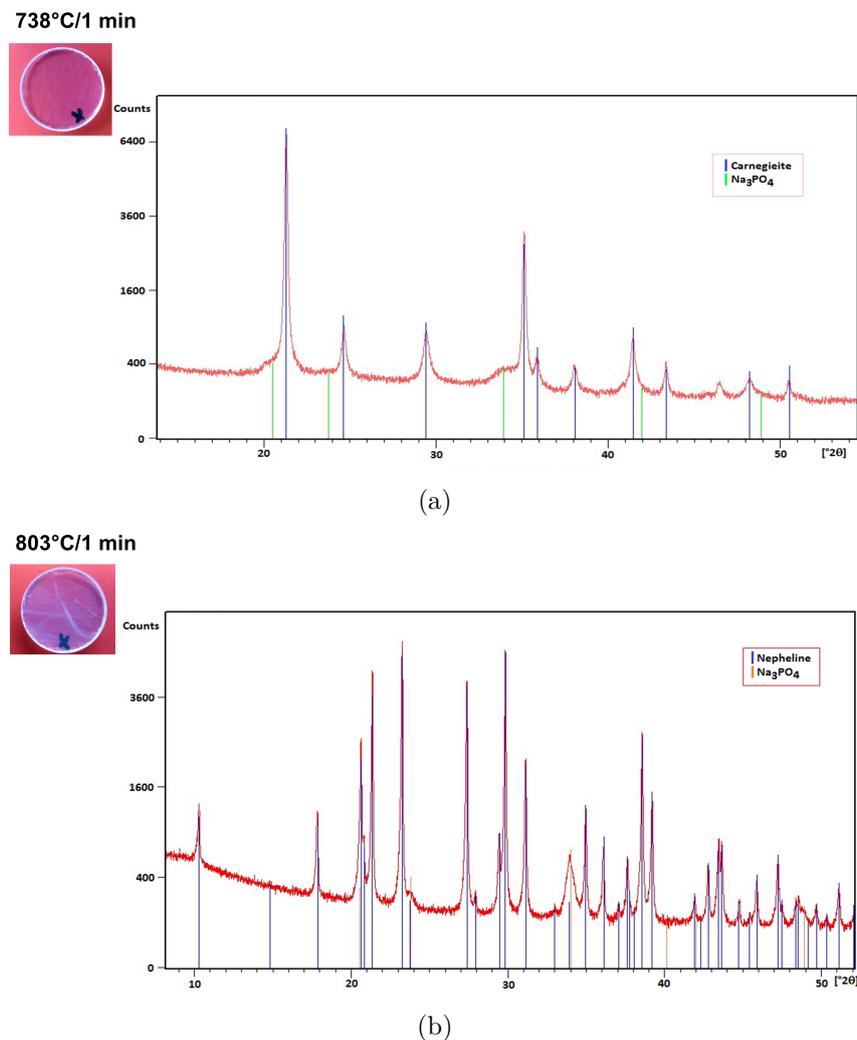


FIGURE 6.15 – Observations macroscopiques et diffractogrammes des rayons X du verre NAS0.7-P3-C recuit traité thermiquement à (a) 738°C 1 min (b) 803°C 1 min et (c) 825°C 4 h

L'échantillon traité à 738°C est transparent bleuté, celui à 803°C est également transparent bleuté avec des traînées blanches dans le volume. Pour l'échantillon traité à 738°C , les pics de diffraction sont attribués aux phases carnégitte et Na_3PO_4 . Pour l'échantillon traité à 803°C (figure 6.15b), les pics de diffraction sont attribués aux phases néphéline et Na_3PO_4 . Cela confirme la séquence de cristallisation évoquée précédemment (paragraphe 6.3.1).

Pour la phase cristalline Na₃PO₄ haute température (structure cubique) observée en DRX, il est possible d'avoir une solution solide Na_(3-3x)Al_x□_{2x}PO₄ [150], □ étant une lacune. La phase Na₃PO₄ cubique se compose en effet d'un empilement compact de tétraèdres PO₄ et de cations Na⁺ qui occupent tous les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques [151]. Il y a 1 site octaédrique et 2 sites tétraédriques par tétraèdre PO₄. L'aluminium peut s'insérer dans la maille, dans les sites tétraédriques majoritairement, provoquant des lacunes dans les sites octaédriques [152]. Jusqu'à 1,5 Na peuvent être remplacés par 0,5 Al. Nous avons voulu savoir si une solution solide était possible dans ces échantillons, en effectuant des affinements de structure sur les deux échantillons. Une solution solide très faiblement enrichie en aluminium est obtenue de formule Na_{2,925}Al_{0,025}□_{0,050}PO₄ (détail des affinements en annexe D.4).

Avant d'étudier l'environnement du phosphore pour ces traitements, nous avons étudié les microstructures obtenues après traitements thermiques. Les clichés de microscopie du verre recuit à 650°C et des échantillons traités à 738°C 1 min et 803°C 1 min après le recuit sont présentés en figure 6.16. Les clichés de microscopie du verre non recuit sont ajoutés pour comparaison.

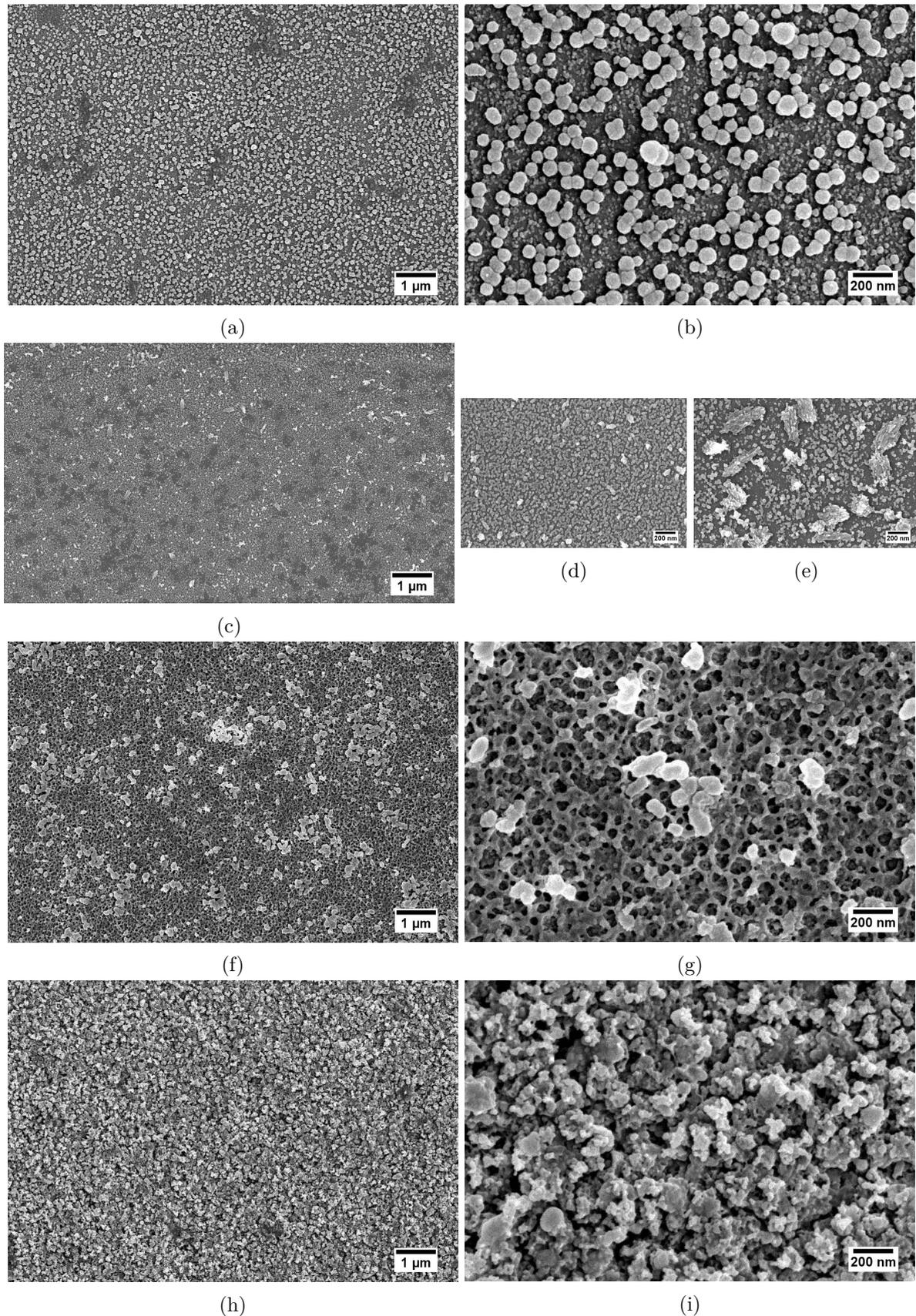


FIGURE 6.16 – Images MEB dans le volume du verre NAS0.7-P3-C et des échantillons traités thermiquement, à différents grossissements (x10 pour la colonne de gauche et x50 pour la colonne de droite). (a)(b) NAS0.7-P3-C non recuit (c)(d)(e) NAS0.7-P3-C recuit 650°C /1h. Les images (d) et (e) montrent différentes zones de l'échantillon. (f)(g) NAS0.7-P3-C recuit 650°C /1h + 738°C/1min (h)(i) NAS0.7-P3-C recuit 650°C /1h + 803°C/1min. Les échantillons ont été attaqués à l'HF afin de révéler la microstructure.

Comme présenté au paragraphe 6.3.1, le verre non recuit présente une séparation de phases avec une phase nodulaire dans une phase continue. Pour le verre recuit, la microstructure est différente et non homogène, ce qui confirme une influence non négligeable du recuit sur la cristallisation. Dans certaines zones, les petits nodules observés précédemment de 20 nm de diamètres sont présents mais ils sont interconnectés les uns avec les autres (figure 6.16d). Dans d'autres zones (figure 6.16e), ces nodules se sont agrégés pour former des assemblages de tailles variables (entre 200 et 400 nm).

Avec le traitement à 738°C, l'image montre de nombreuses cavités qui pourraient résulter de l'attaque de la phase carnegiéite non riche en silice et donc facilement dissoute. Les agrégats ne font plus qu'une taille de 130 nm environ.

Avec le traitement à 803°C, on observe une microstructure homogène de cristaux de néphéline, où le verre résiduel a été attaqué. A l'intérieur des cristaux, des petits trous pourraient résulter de l'attaque par l'acide du Na_3PO_4 .

Environnement du phosphore dans des échantillons fortement cristallisés

Nous avons ensuite étudié l'environnement local du phosphore pour les échantillons bien cristallisés présentés précédemment : échantillons du verre recuit traités à 738°C, à 803°C pendant 1 min ainsi qu'à 825°C pendant 4 h.

Les spectres de RMN MAS du ^{31}P de ces échantillons sont présentés en figure 6.17a. Afin de mieux observer les résonances notamment dans la gamme 16-10 ppm, les spectres sont présentés pour une gamme de déplacement chimique de 25 à -5 ppm en figure 6.17b.

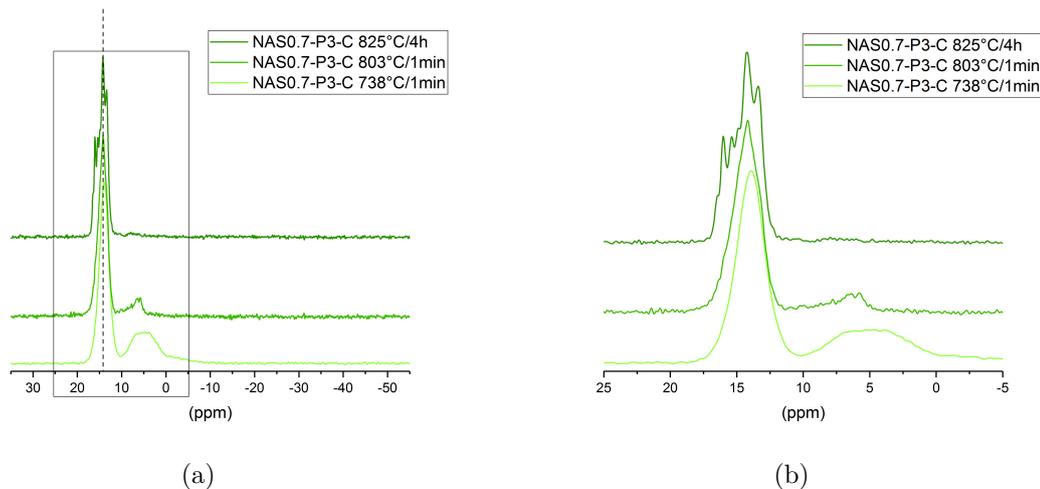


FIGURE 6.17 – (a) Spectres de RMN MAS du ^{31}P et (b) zoom sur la gamme de déplacement chimique d'intérêt pour les échantillons du verre NAS0.7-P3-C recuit traités à différentes températures ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage D1=180 secondes).

Pour l'échantillon traité à 738°C, il n'est pas possible de simuler le spectre avec les 5 contributions utilisées précédemment pour les simulations des spectres de RMN MAS du ^{31}P des échantillons faiblement cristallisés. Dans ces simulations (tableau 6.7), 4 contributions vitreuses et une contribution cristallisée Na_3PO_4 étaient utilisées. Ici, la résonance à 13,9 ppm (avec une largeur à mi-hauteur d'environ 2 ppm) est attribuée comme précédemment à la phase orthophosphate de sodium Na_3PO_4 . Cependant, on observe également un massif contenant plusieurs résonances vers 5 ppm. La cristallisation de $Na_4P_2O_7$ pourrait donner une résonance vers 2 ppm (résonance de la phase $Na_4P_2O_7$ à 2,2 ppm dans [104] où les deux sites cristallographiques du P ne sont pas résolus) ainsi que la contribution du phosphore lié aux atomes d'aluminium dans une solution solide $Na_{3-3x}Al_xPO_4$, solution solide limitée qui a été mise en évidence par DRX. Cette dernière contribution donne en effet dans l'étude de Dollase et al. [152] une contribution à

environ 5 ppm pour un aluminium lié au phosphore, déplacement chimique dépendant du taux d'aluminium x .

Dans leur étude, Dollase et al. [152] ont étudié les composés cristallisés $Na_{3-3x}Al_xPO_4$ avec x variant de 0 (Na_3PO_4) à 0,43. Ils observent par RMN du ^{31}P des résonances distinctes attribuées au phosphore lié à 0 Al, que l'on peut noter, par analogie avec les contributions vitreuses, $Q^0(0Al)_{crist}$ (vers 14 ppm), lié à 1 Al $Q^1(1Al)_{crist}$ (vers 5 ppm) et lié à 2 Al $Q^2(2Al)_{crist}$ (vers -4 ppm). L'observation des contributions $Q^1(1Al)_{crist}$ et $Q^2(2Al)_{crist}$ à cette température de 738°C est complexe à cause des contributions vitreuses observées et le large massif dans cette gamme de déplacement chimique.

Les intensités relatives obtenues par Dollase et al. [152] en fonction de x pour leur composés cristallisés sont reportées en figure 6.18. On voit que l'évolution de la proportion des espèces $Q^1(1Al)_{crist}$ et $Q^2(2Al)_{crist}$ pour $0 < x < 0,3$ est globalement continue.

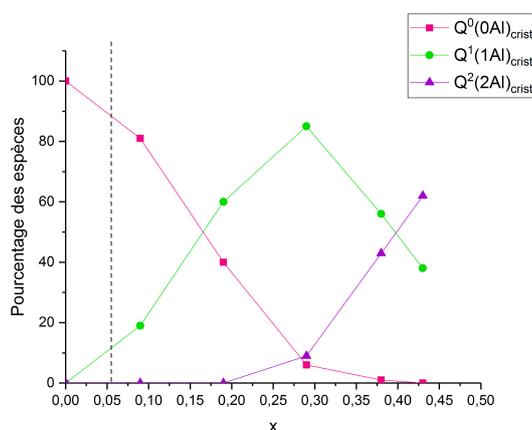


FIGURE 6.18 – Évolution des espèces phosphatées en fonction de x dans les composés cristallisés $Na_{3-3x}Al_xPO_4$ de l'étude de Dollase et al. [152]. Les traits sont ajoutés pour aider à la lecture. Trait pointillé : valeur de x obtenue pour notre échantillon traité à 803°C 1 min.

Pour le verre traité à 803°C 1 min, en plus de la résonance à 14,2 ppm, une résonance à 6,3 ppm est observée (voir figure 6.17b). Pour cet échantillon, une simulation de la résonance à 14,2 ppm (qui est constituée de 3 contributions à 13,3 ppm, 15 ppm et 14,2 ppm car celle-ci est non symétrique) et de celle à 6,3 ppm donne des intensités relatives de 88% pour la somme des contributions à 14,2 ppm et de 11% pour la contribution à 6,3 ppm. Si l'on se réfère à la figure 6.18, ces intensités correspondraient à un taux x d'environ 0,05 (trait en pointillé sur la figure 6.18). En DRX, une solution solide avec un taux inférieur $x=0,025$ était obtenue (paragraphe 6.3.4). Les différentes contributions nécessaires à la simulation de la résonance à 14,2 ppm pourraient être dues à la présence des lacunes résultant de l'insertion de l'aluminium. Celles-ci donnent en effet différents environnements pour les tétraèdres PO_4 qui changent d'orientation.

Pour le verre recuit à 825°C pendant 4 h, la contribution vers 14 ppm donne 6 résonances distinctes (16,5 ppm, 16 ppm, 15,4 ppm, 14,9 ppm, 14,2 ppm et 13,4 ppm). Une très faible résonance est observée vers 7 ppm (<2%) et donc s'il y a une solution solide avec l'aluminium celle-ci est présente en très faible quantité.

Dans l'étude de Muñoz et al. [153] sur un verre borosilicate cristallisé avec 3% mol de P_2O_5 , différents environnements entre 12 et 16 ppm ont été observés par RMN MAS du ^{31}P et qu'ils ont attribué à la présence de Na_3PO_4 et d'une solution solide $Na_3P_{(1-x)}(Si,B)_xO_4$.

6.4 Discussion

Nous avons vu dans ce chapitre que le ratio R influait sur le rôle nucléant de P_2O_5 . Les compositions avec des R élevés ne montrent en effet pas de pics de cristallisation pour les ratios $R=0,87$ (paragraphe 6.2.2) et $R=0,98$ (annexe D.7). Comme précédemment dans les LAS, pour les R élevés, l'aptitude à ne pas cristalliser peut être reliée à l'environnement local du phosphore qui est majoritairement sous forme de complexes POAl. Celui-ci ne peut pas jouer son rôle nucléant par formation d'une phase cristallisée d'orthophosphate de sodium. Nous avons vu également que pour les compositions $R=0,7$, une quantité minimale de P_2O_5 est nécessaire pour obtenir une cristallisation en volume ($>2,3\%$ mol P_2O_5). Cette fois-ci, pour tous les taux de P_2O_5 , le phosphore possède un environnement semblable (présence des mêmes espèces phosphatées : orthophosphates, pyrophosphates et complexes POAl liés à 1 et 2 atomes d'aluminium). Le rôle d'agent nucléant peut alors s'expliquer par le fait qu'une quantité minimale d'orthophosphates $Q^0(0Al)$ est nécessaire. Lorsque le taux de P_2O_5 est plus important, celui-ci s'insère fortement dans le réseau en formant des complexes POAl et il joue un rôle d'inhibiteur de cristallisation.

Pour la composition étudiée plus en détail avec 3% mol P_2O_5 et pour laquelle une cristallisation en volume est obtenue, nous avons vu qu'un traitement de recuit sur cette composition amorçait déjà le processus de cristallisation. Pour le verre non recuit, nous avons montré que des modifications de l'environnement du phosphore sont observées avant l'apparition de pics de cristallisation en DRX : une phase Na_3PO_4 cristallisée apparaît mais qui pourrait être également une solution solide $Na_{3-3x}Al_xPO_4$, phase observée à plus haute température.

Nous avons vu par microscopie électronique à balayage que le verre parent présentait une démixtion, le mécanisme de cristallisation pourrait être le suivant : l'ajout d'une quantité suffisante de P_2O_5 provoque une séparation de phases. Dans des nodules riches en éléments sodium, phosphore et aluminium qui pourraient exister, la phase $Na_3PO_4/Na_{3-3x}Al_xPO_4$ apparaît comme première étape de la cristallisation. La formation de la phase $Na_3PO_4/Na_{3-3x}Al_xPO_4$ entraînerait la migration de l'Al formant une couche autour des premiers cristaux.

La présence d'une couche d'aluminium autour des premiers nucléi a été mise en évidence dans le système LAS : cette couche autour des nucléi de $ZrTiO_4$ mais aussi de ZrO_2 [55] [53] [54] permet de limiter la taille de ces cristaux et, par diffusion, favorise la cristallisation des phases aluminosilicatées. Ici, la cristallisation de la phase carnégiéite serait facilitée par cette couche. Cette phase capte des ions sodium et aluminium ; le verre est alors appauvri en ces éléments : une phase néphéline riche en silicium peut alors apparaître à plus haute température. Notre proposition de mécanisme de nucléation est différente de celle évoquée par Duke et al. [57] avec le TiO_2 comme agent nucléant dans les vitrocéramiques NAS. Ils évoquaient la cristallisation de la phase carnégiéite dans les domaines riches en aluminium comme première étape puis la cristallisation d'une phase titanate dans les domaines enrichis en silice. Cette dernière phase facilite alors la cristallisation de la phase néphéline dans ces régions.

Des travaux supplémentaires sont évidemment nécessaires afin de confirmer notre hypothèse, notamment par microscopie électronique afin de connaître la composition des phases séparées, s'il y a effectivement présence d'une couche d'aluminium et si l'on peut observer ces cristaux de carnégiéite dans cette couche.

Dans ce travail sur quelques compositions NAS, on voit que l'étude de l'environnement local du phosphore donne une bonne idée du rôle de P_2O_5 dans la cristallisation. Pour compléter l'étude, une approche à l'échelle mésoscopique serait nécessaire (microscopie, DNPA), ainsi qu'une étude du réseau aluminosilicaté dans le verre et ses modifications avec la température par RMN multi-noyaux du ^{29}Si , ^{27}Al et ^{23}Na comme effectué pour les LAS. Cela permettrait d'avoir une compréhension plus globale de la cristallisation dans ces compositions.

D'un point de vue industriel, contrôler la présence de la solution solide $Na_{3-3x}Al_xPO_4$ au détriment de la phase Na_3PO_4 pourrait permettre d'augmenter la durabilité chimique de cette

phase et par conséquent des vitrocéramiques élaborées. Des vitrocéramiques traitées thermiquement à des températures inférieures à 825°C 4h avec un traitement thermique optimisé permettraient de conserver la solution solide (voir figure 6.17). On voit également que les premiers nucléi de Na_3PO_4 peuvent être obtenus après un recuit après coulée du verre et le matériau reste transparent : cela permettrait d'éviter le temps nécessaire d'un palier dit de nucléation effectué pour les compositions industrielles.

Comparaison avec le système LAS

Il n'est pas aisé d'établir un comparatif entre les compositions du système NAS et celles du système LAS étudiées précédemment. En effet pour ces compositions d'intérêt, deux paramètres sont modifiés : la nature du cation alcalin et le ratio alcalins/ SiO_2 . Cependant, nous retrouvons un résultat commun quant aux facteurs influençant la capacité de P_2O_5 à jouer un rôle nucléant : on voit que pour les deux systèmes, la présence d'espèces orthophosphates $\text{Q}^0(0\text{Al})$ et leur quantité présente dans le verre jouent un rôle important. Pour le verre LAS0.2-P1 étudié dans les chapitres précédents où l'on observait une nucléation en volume, la contribution orthophosphate de lithium représentait 0,97% mol du phosphore ajouté alors, que dans le verre LAS0.7-P1 où une cristallisation en surface est observée, la contribution orthophosphate de lithium représentait seulement 0,02% mol de P. Avec une quantité trop faible, seule une cristallisation de surface est obtenue alors qu'avec une quantité suffisante, la nucléation en volume est possible. Pour les verres NAS avec $R=0,7$, la cristallisation en volume est obtenue lorsque la contribution orthophosphate de sodium représente une quantité $>0,1\%$ mol de P.

Pour les compositions $R=0,7$ et 3% mol de P_2O_5 , nous obtenons pour le verre NAS une cristallisation à plus basse température par analyse thermique par rapport aux verres avec de plus faibles taux de P_2O_5 alors que pour le verre LAS un pic de cristallisation à plus haute température en DSC est observé (par rapport au verre avec 1% mol P_2O_5). Cela peut être dû à la différence de basicité des verres (due à la différence de ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, plus élevé dans le cas du NAS). En effet, les espèces orthophosphates sont favorisées lorsque le verre est plus basique (car il y a plus d'alcalins compensateurs disponibles) et pourrait expliquer cette différence de comportement à la cristallisation. Il serait intéressant de synthétiser un verre avec un plus fort taux de P_2O_5 pour $R=0,7$ dans le cas des LAS afin de voir si un effet de seuil pour le rôle du P_2O_5 pourrait être observable comme dans le cas du NAS.

En ce qui concerne les mécanismes de nucléation, aucune séparation de phases n'est observée dans le verre de départ LAS0.2-P1 par les techniques utilisées. La présence des espèces $\text{Q}^0(0\text{Al})$ qui se ségrègent avec la température permettent la cristallisation de la phase Li_3PO_4 puis des phases silicatées. Pour le verre NAS0.7-P3-C, une séparation de phases est observée par microscopie électronique. Le phosphore est majoritairement sous forme de complexes POAl mais ces dernières espèces ne seraient pas un frein à la cristallisation en volume, elles permettraient d'avoir des nodules riches en aluminium pour favoriser la cristallisation de la phase aluminosilicatée carnégiéite. Les espèces isolées $\text{Q}^0(0\text{Al})$ seraient tout de même nécessaires à la cristallisation des premiers germes Na_3PO_4 .

Nous avons essayé de synthétiser un verre de composition LAS avec le ratio alcalins/ SiO_2 égal à celui de la composition NAS0.7-P3 soit 0,54 et contenant 1 % mol de P_2O_5 . Ce verre dévitrifie au refroidissement. Des verres contenant moitié-moitié de Na_2O et de Li_2O avec toujours le ratio 0,54 ont ensuite été synthétisés. Il est possible d'obtenir des verres transparents avec 1% mol de P_2O_5 mais aussi 3% mol de P_2O_5 . Ceux-ci montrent des pics de cristallisation par analyse thermique. L'étude est en cours et n'a pas pu être incluse dans ce manuscrit. En effet, il serait intéressant d'étudier la cristallisation de ceux-ci mais aussi l'environnement du phosphore pour connaître sa préférence vis-à-vis des cations alcalins ainsi que la première phase désordonnée qui va apparaître (Li_3PO_4 ? Na_3PO_4 ?). De par le champ électrostatique plus important du lithium,

on peut imaginer que la phase Li₃PO₄ va être favorisée.

L'essentiel du chapitre :

- Influence du taux $R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ sur la cristallisation : environnement pour le phosphore Q⁰(0Al) dans le verre nécessaire pour obtenir la cristallisation en volume
- Influence du taux de P₂O₅ : quantité suffisante d'espèces Q⁰(0Al) nécessaire pour la cristallisation en volume
- La première phase cristalline qui apparait est une phase orthophosphate de sodium Na₃PO₄ ou Na_{3-x}Al_xPO₄
- Proposition de mécanisme de cristallisation pour le verre avec R=0,7 et 3% mol P₂O₅ : séparation de phases puis la phase Na₃PO₄/Na_{3-x}Al_xPO₄ cristallise dans une phase riche en sodium-phosphore-aluminium. Dans la zone riche en aluminium autour des nodules, la phase carnégiéite peut cristalliser et enfin la néphéline cristallise à plus haute température dans le verre résiduel enrichi en silice.

Conclusion générale

Les vitrocéramiques sont au cœur du savoir-faire et de la production industrielle de la société Corning. Au-delà des problématiques industrielles que nous avons mentionnées dans le mémoire, Corning soutient les recherches exploratoires, et notre projet de thèse CIFRE s'inscrit plus dans l'objectif de répondre à des questionnements scientifiques qu'à des problématiques de production. Dans ce cadre, nous avons souhaité étudier très finement les mécanismes de nucléation au moyen d'outils de pointe pour comprendre, plus précisément l'effet de P_2O_5 sur la nucléation de verres d'aluminosilicates. Notre démarche s'est appuyée essentiellement sur une analyse des relations propriétés-structure-composition en nous focalisant sur le mécanisme d'insertion de P_2O_5 dans la structure vitreuse à différentes échelles. Afin de limiter notre champ d'investigation, nous nous sommes concentrés sur 2 systèmes d'intérêt industriel mais également très largement étudiés dans la littérature scientifique, les aluminosilicates de lithium (LAS) et les aluminosilicates de sodium (NAS), en étant conscients bien entendu que les compositions industrielles sont nettement plus complexes.

Nous avons tout d'abord étudié des verres dans le système LAS avec différents ratios $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ sans et avec P_2O_5 . Par une étude structurale, nous avons montré que même un faible ajout de P_2O_5 modifie la polymérisation du réseau aluminosilicaté. Nous avons ensuite déterminé l'environnement local du phosphore dans ces différentes compositions. Dans les compositions peralcalines majoritairement étudiées ici, la formation d'espèces $Q^0(0Al)$ (orthophosphates de lithium) à faible ratio R puis d'espèces liées à l'aluminium (complexes $POAl$ $Q^n(mAl)$) quand le taux d'aluminium augmente provoquent une polymérisation du réseau. Nous nous sommes ensuite concentrés sur deux compositions représentatives d'un comportement opposé lors de la nucléation avec deux ratios $R=0,2$ et $R=0,7$ afin de déterminer l'environnement local du phosphore dans ces compositions. Dans la première, le phosphore est majoritairement sous forme $Q^0(0Al)$ alors que dans la seconde le phosphore par sa forte affinité avec l'aluminium se lie préférentiellement avec ce dernier. L'espèce majoritaire dans le verre riche en aluminium est un tétraèdre PO_4 lié à 2 atomes d'aluminium.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur ces deux compositions LAS avec $R=0,2$ et $R=0,7$ et nous avons montré que le rôle du phosphore vis-à-vis de la cristallisation y était différent. Le rôle d'agent nucléant du phosphore dépend de la spéciation de ce dernier dans le verre. Lorsque le phosphore est majoritairement sous forme isolée (orthophosphate entouré d'atomes de lithium) pour le ratio $R=0,2$, il joue un rôle d'agent nucléant et une cristallisation dans tout le volume est observée. La cristallisation en volume est obtenue grâce à l'apparition d'une phase Li_3PO_4 désordonnée (mal cristallisée) comme premiers germes de cristallisation. Pour le verre à plus fort taux d'aluminium ($R=0,7$), de par ses liaisons avec les atomes d'aluminium, le phosphore n'a plus un rôle nucléant mais devient inhibiteur de cristallisation (le verre cristallise en surface mais moins vite que sans P_2O_5).

La composition LAS avec $R=0,2$ a ensuite été étudiée en détail afin de mieux comprendre si la pré-organisation des espèces à l'échelle locale dans le verre conduit à des hétérogénéités visibles

à l'échelle mésoscopique ou bien si l'apparition des espèces désordonnées se produit avec la température. Dans cette composition, aucune hétérogénéité liée à la présence de phosphore n'a été détectée avec les techniques utilisées. Nous avons observé avec la température un rapprochement des entités phosphates entre elles. Ces modifications apparaissent avant toute cristallisation des phases silicatées et aluminosilicatées et sont associées aux espèces Li_3PO_4 désordonnées. Celles-ci vont alors jouer un rôle dans la cristallisation du matériau : dans les régions riches en lithium et en espèces phosphatées que leur agrégation induit, la cristallisation des phases silicatées est favorisée. Dans le verre résiduel enrichi en aluminium, les phases aluminosilicatées peuvent alors apparaître.

Lorsque le taux de P_2O_5 ajouté est important, cette tendance à la ségrégation et à la cristallisation est exacerbée et apparaît déjà au refroidissement : une séparation de phases avec une dévitrification en son sein ont été mis en évidence.

Nous avons également travaillé sur des compositions du système aluminosilicate de sodium, NAS. Pour un ratio $R=0,7$, nous avons vu qu'une quantité suffisante de P_2O_5 est nécessaire pour avoir une cristallisation en volume. Cela est relié au fait qu'une quantité minimale d'espèces $Q^0(0Al)$ est nécessaire pour avoir une nucléation en volume. En effet, nous avons montré que le phosphore est majoritairement sous formes d'espèces liées à l'aluminium ($R=0,7$). Pour un verre avec 3% mol de P_2O_5 , une séparation de phases est observée par microscopie électronique dans le verre de départ, mais aucune dévitrification au refroidissement ne se produit. Une réorganisation des entités phosphates comme première étape de la cristallisation lors des traitements thermiques est observée comme dans le cas des LAS, avec l'apparition d'une phase Na_3PO_4 désordonnée qui peut être une solution solide avec l'aluminium.

Des questions restent encore à éclaircir pour ce système, notamment ces espèces Na_3PO_4 désordonnées apparaissent-elles dans les nodules et favorisent-elles la cristallisation de la carnégéite ? La néphéline apparaît-elle en dehors des nodules ?

Par l'étude de ces deux systèmes, nous pouvons conclure que le rôle d'agent nucléant de P_2O_5 est fortement lié à l'environnement local du phosphore dans le verre et sa quantité : l'environnement $Q^0(0Al)$ est préférentiel. En effet, avec les premiers traitements thermiques, les espèces $Q^0(0Al)$ se ségrègent et forment les premières entités nano-cristallines dans le matériau, favorisant une nucléation en volume. On voit que cela oriente les compositions que l'on peut faire nucléer par P_2O_5 : suffisamment riches en alcalins mais aussi suffisamment basiques pour que des espèces orthophosphates puissent se former. D'un point de vue méthodologique, l'étude de l'environnement local du phosphore dans le verre par RMN MAS du ^{31}P donne un bon aperçu de l'aptitude du P_2O_5 à être agent nucléant ou non.

Perspectives

Dans un premier temps, l'étude des compositions NAS pourrait être approfondie. Il s'agirait de déterminer notamment si une couche d'alumine se forme autour des premiers nucléi, couche qui faciliterait la cristallisation de la phase aluminosilicatée carnégéite.

Dans la mesure où la plupart des verres industriels mélangent les alcalins (pour des questions de coûts, d'optimisation des propriétés ou de formabilité), un travail sur des compositions avec différentes quantités d'alcalins sodium/lithium afin d'évaluer quel serait l'environnement du phosphore et la phase nucléante, pourrait compléter cette étude.

Il a été montré que l'introduction de ZrO_2 induit dans des vitrocéramiques LAS une séparation de phases qui elle-même induit la nucléation. Il serait intéressant de voir si le P_2O_5 aurait un effet sur cette séparation en l'augmentant, en accaparant les cations alcalins compensateurs de charge, ou bien en la régulant, en imaginant que le phosphore pourrait se complexer avec Zr^{4+}

comme il le fait avec Al^{3+} . L'effet inverse pourrait également être possible : le zirconium pourrait provoquer une réduction de la séparation de phase induite par P_2O_5 dans les compositions riches en alcalins, le phosphore étant en compétition avec le zirconium pour la compensation de charge.

Enfin, il serait intéressant de caractériser par RMN quelques compositions industrielles afin d'évaluer si nos conclusions peuvent être extrapolées à des compositions plus complexes.

Annexes

A Annexes du chapitre 3

A.1 Table des compositions des verres LASR-Pn

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	P ₂ O ₅	R
LAS0-P0	74,4 (74,22)	0,3 (0,00)	25,3 (25,78)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
LAS0-P1	73,6 (73,46)	0,2 (0,00)	25,1 (25,52)	1,1 (1,02)	0,01 (0,00)
LAS0.2-P0	75,7 (74,23)	4,6 (4,13)	19,7 (21,64)	0,02 (0,00)	0,23 (0,19)
LAS0.2-P1	74,3 (73,47)	4,2 (4,08)	20,7 (21,42)	0,82 (1,02)	0,20 (0,19)
LAS0.4-P0	74,5 (74,23)	7,4 (7,22)	18,1 (18,55)	0,01 (0,00)	0,41 (0,39)
LAS0.4-P1	75,0 (73,48)	7,6 (7,14)	16,4 (18,36)	1,0 (1,02)	0,46 (0,39)
LAS0.7-P0	73,6 (74,22)	10,8 (10,31)	15,6 (15,47)	0,01 (0,00)	0,69 (0,67)
LAS0.7-P1	73,8 (73,47)	10,2 (10,21)	15,0 (15,30)	1,0 (1,02)	0,68 (0,67)
LAS1-P0	74,0 (74,23)	13,2 (12,89)	12,8 (12,89)	0,003 (0,00)	1,03 (1,00)
LAS1-P1	73,7 (73,47)	13,0 (12,76)	12,5 (12,76)	0,79 (1,02)	1,04 (1,00)
LAS1.3-P0	74,1 (74,23)	14,7 (14,43)	11,2 (11,33)	0,01 (0,00)	1,32 (1,27)
LAS1.3-P1	75,0 (73,47)	14,6 (14,29)	9,4 (11,22)	0,96 (1,02)	1,55 (1,27)
LAS0.1-P1	74,5 (73,47)	2,3 (2,04)	22,6 (23,47)	0,73 (1,02)	0,10 (0,09)

TABLEAU A1 – Table des compositions analysées par microsonde électronique et par spectroscopie d'émission atomique de flamme (% mol) (les compositions nominales sont entre parenthèses) des séries LASR-Pn étudiées dans le chapitre 3. Les erreurs sont typiquement de moins de 0,3% relatif pour SiO₂, de moins de 0,7% relatif pour Al₂O₃, de moins de 3% relatif pour P₂O₅ et de 2% relatif pour Li₂O. $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$.

A.2 Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres LASR-P1 avec $R \geq 0,7$

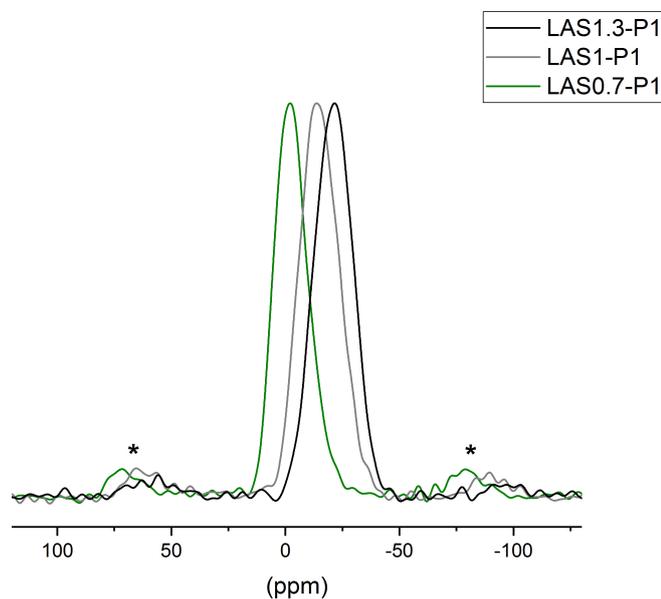


FIGURE A1 – (a) Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres LAS0.7-P1, LAS1-P1 et des LAS1.3-P1 ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=120\text{ secondes}$). * :bandes de rotation

A.3 Spectre 2D $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC du verre LAS0.4-P1

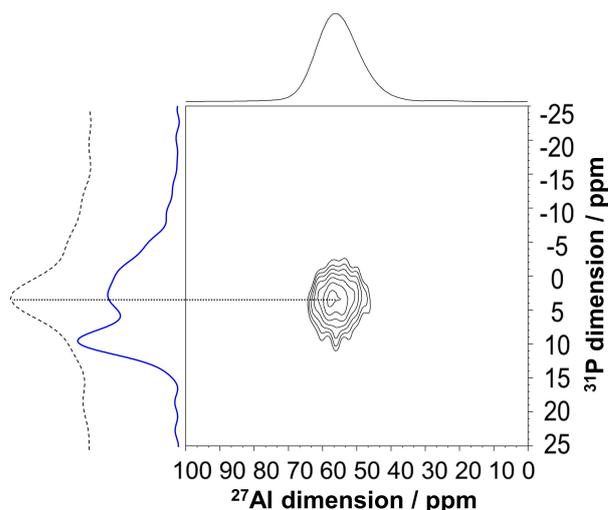


FIGURE A2 – Spectre 2D D-HMQC du verre LAS0.4-P1, temps de recouplage $\tau = 1,1\text{ ms}$ ($B_0=18,8\text{ T}$, $\nu_{rot}=20\text{ kHz}$). Les traits pleins correspondent aux spectres 1D MAS du ^{27}Al en haut, du ^{31}P à gauche enregistrés à $18,8\text{ T}$. Le trait en pointillés correspond à la projection ^{31}P de la 2D. Le spectre 2D a été enregistré avec 3988×20 points. Pour chaque t_1 , 18432 accumulations sont effectuées avec un temps de recyclage de $0,5\text{ secondes}$. Cela conduit à une durée d'expérience de $51\text{h}12\text{ min}$.

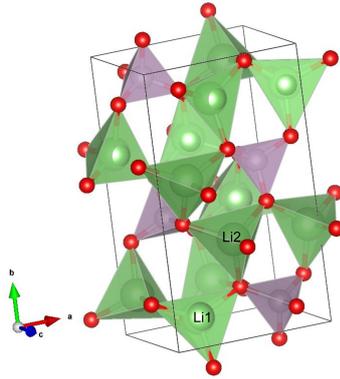
A.4 Structure et caractérisations du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 

FIGURE A3 – (a) Structure cristalline du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (structure orthorhombique, groupe d'espace Pmnb), forme haute température (500°C - 1170°C). Les atomes de lithium sont en vert, les atomes de phosphore en violet et les atomes d'oxygène en rouge.

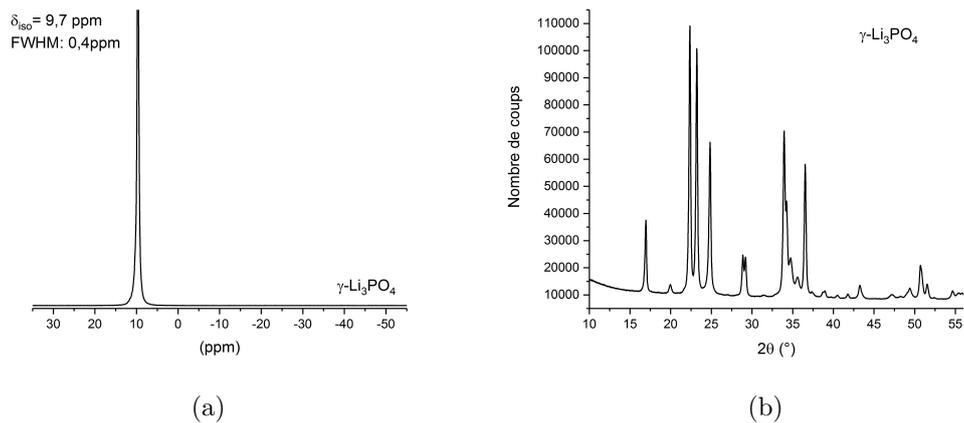


FIGURE A4 – (a) Spectre de RMN MAS du ^{31}P ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$) et (b) diffractogramme des rayons X du $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ obtenu après chauffage à 600°C pendant 2 h du $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ Sigma Aldrich 338893.

B Annexes du chapitre 4

B.1 Image MEB de l'échantillon LAS0.2-P1 650°C/1h

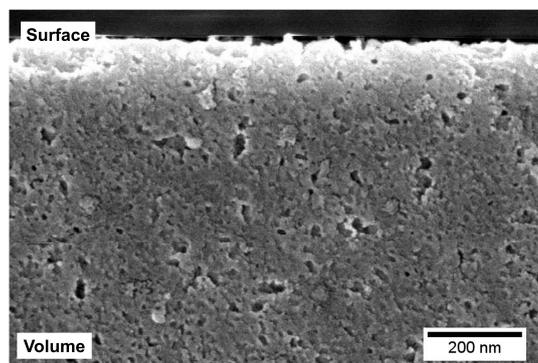


FIGURE B5 – Image MEB du verre LAS0.2-P1 traité à 650°C 1 heure de l'article montrant la surface de l'échantillon. L'échantillon a été attaqué à l'HF afin de révéler la microstructure.

B.2 Caractérisations du verre LAS0.7-P3

Sont ici reportés la composition analysée du verre LAS0.7-P3 étudié au chapitre 4 ainsi que son aspect (transparent) et le diffractogramme des rayons X associé (confirmant le caractère amorphe).

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	P ₂ O ₅	R
LAS0.7-P3	72,9 (72,00)	10,1 (10,00)	14,3 (15,00)	2,6 (3,00)	0,71 (0,67)

TABLEAU B2 – Composition du verre LAS0.7-P3 analysée par microsonde électronique et par spectroscopie d'émission atomique de flamme (% mol) (les compositions nominales sont entre parenthèses). Les erreurs sont de 0,3% relatif pour SiO₂, de 0,3% relatif pour Al₂O₃, de 2,5% relatif pour P₂O₅ et de 2% relatif pour Li₂O. $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$.

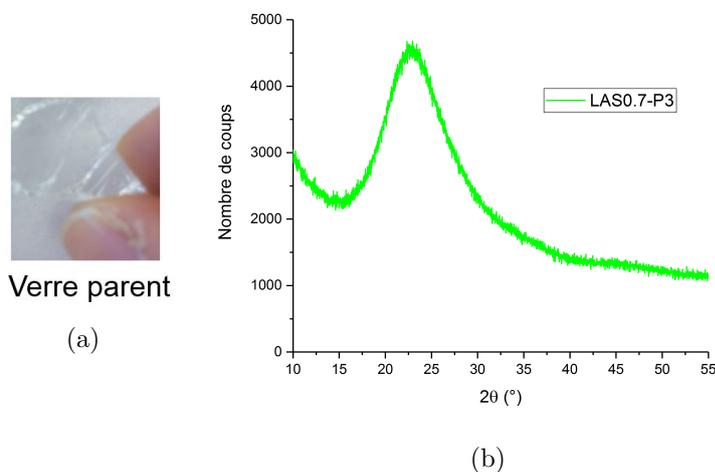


FIGURE B6 – (a) Observation macroscopique et (b) diffractogramme des rayons X du verre LAS0.7-P3.

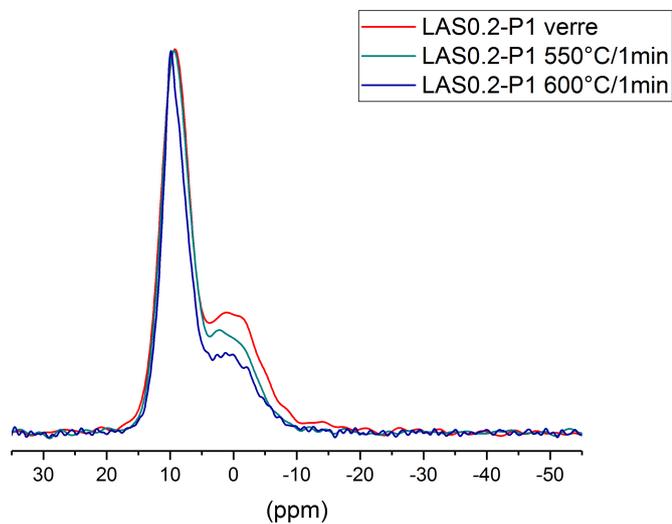
B.3 Spectres de RMN MAS du ^{31}P des échantillons LAS0.2-P1 traités thermiquement pendant 1 minute

FIGURE B7 – Spectres de RMN du ^{31}P de l'échantillon LAS0.2-P1 verre et traités thermiquement à 550°C 1 min et 600°C 1 min ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$). Aucune cristallisation n'est observée en DRX dans ces échantillons.

B.4 Simulations des spectres de RMN MAS du ^{31}P des échantillons LAS0.2-P1 traités thermiquement pendant 1 heure

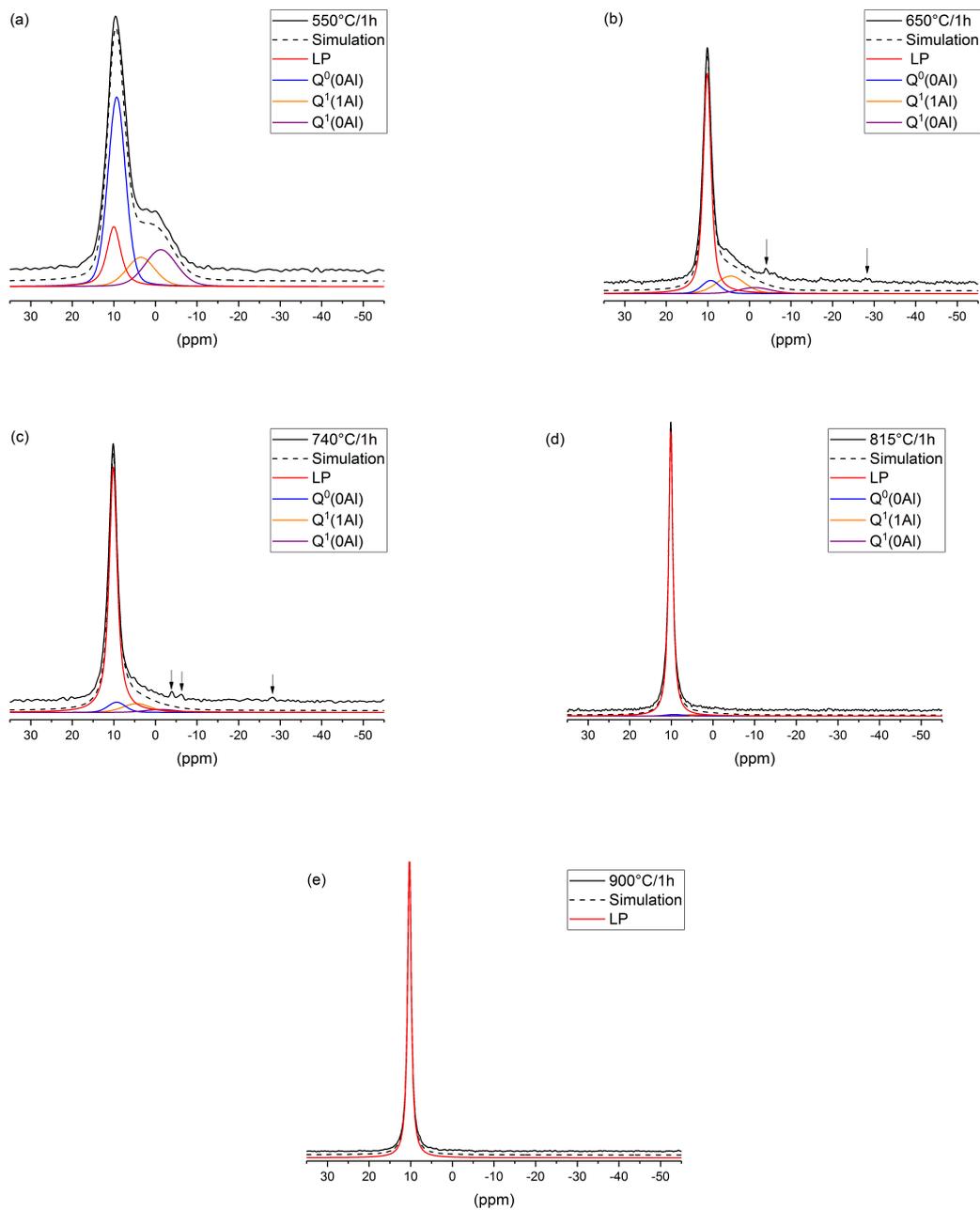


FIGURE B8 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres LAS0.2-P1 traités thermiquement pendant 1 heure et leurs simulations : (a) 550°C (b) 650°C (c) 740°C (d) 815°C et (e) 900°C ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=120\text{ secondes}$). Les paramètres pour les différentes contributions sont détaillés au chapitre 4 dans le tableau 4.5.

C Annexes du chapitre 5

C.1 Table des compositions du chapitre 5

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	P ₂ O ₅	R
LAS0.2-P3	72,3 (72,00)	4,2 (4,0)	20,6 (21,00)	2,9 (3,00)	0,19 (0,19)
LAS0.2-P1 (1 ^{er} lot)	74,3 (73,47)	4,2 (4,08)	20,7 (21,42)	0,82 (1,02)	0,20 (0,19)
LAS0.2-P1 (2 ^{ème} lot)	74,6 (73,47)	4,3 (4,08)	20,2 (21,42)	0,90 (1,02)	0,21 (0,19)

TABLEAU C3 – Table des compositions analysées par microsonde électronique et par spectroscopie d'émission atomique de flamme (% mol) (les compositions nominales sont entre parenthèses) des verres étudiés en complément des séries LASR-Pn. Les erreurs sont typiquement de moins de 0,2% relatif pour SiO₂, de moins de 0,3% relatif pour Al₂O₃, de moins de 1,5% relatif pour P₂O₅ et de 2% relatif pour Li₂O. $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$.

C.2 Images MET en champ clair du verre LAS0.2-P3

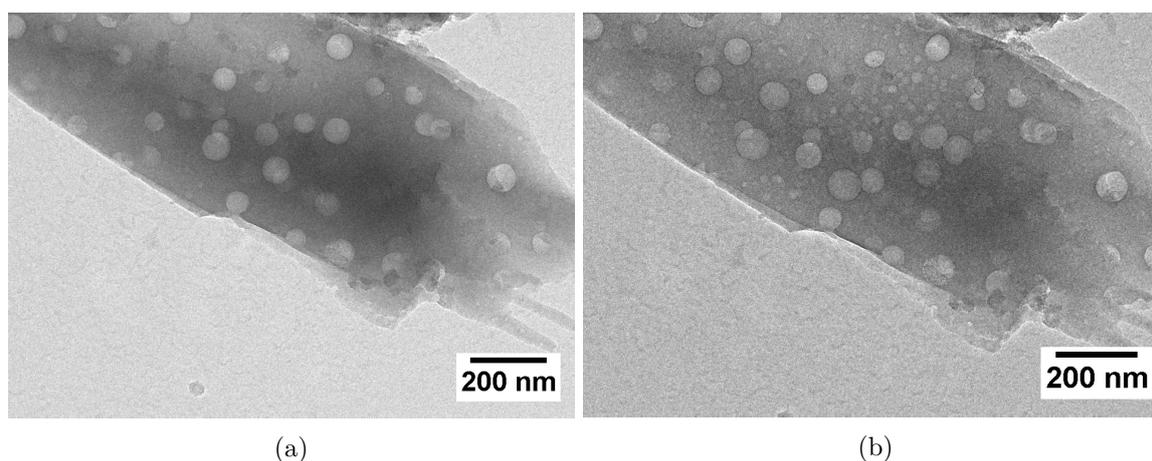


FIGURE C9 – Images MET en champ clair d'un fragment du verre LAS0.2-P3. (a) avant irradiation (b) après une minute de forte irradiation sous le faisceau d'électrons. On voit apparaître des nodules dus à l'effet énergétique du faisceau.

Certaines zones du verre LAS0.2-P3 observées par microscopie MET sont altérées à cause de l'effet énergétique du faisceau. Cette image MET en champ clair montre bien l'apparition de nodules supplémentaires après seulement une minute de forte irradiation.

C.3 Courbe DNPA du verre LAS0.2-P3

La courbe de DNPA du verre LAS0.2-P3 (figure C10) présente une pente en q^{-4} aux valeurs de q intermédiaires. Cela est caractéristique d'une diffusion par des objets massifs [109] et confirme que les nodules observés en microscopie sont des sphères dans le volume. La forme de la courbe est dominée par la séparation de phases observée : la différence de composition entre la phase nodulaire et la phase continue donne un contraste neutronique important. De plus, l'amortissement des oscillations indiquent que les particules sont polydisperses [154]. En figure C10 la simulation par le facteur de forme $P(q)$ de sphères permet de dégager une taille de sphère (voir chapitre 2, partie 2.4). Un diamètre moyen de sphère de 78,9 nm est obtenu avec une polydispersité p de 15% ($p = \text{écart type}/\text{valeur médiane}$ pour une distribution lognormale), ce qui est en accord avec la taille des nodules observés en microscopie (voir figure 5.3). Une distribution log-normale est utilisée pour rendre compte de la polydispersité. Il a été montré qu'elle reflète bien la distribution de taille des particules dans les verres séparés en phase [155]. Une estimation de la fraction volumique de ces sphères requiert de connaître le contraste neutronique entre les deux phases, soit la composition et la densité de celles-ci, que nous ne connaissons pas.

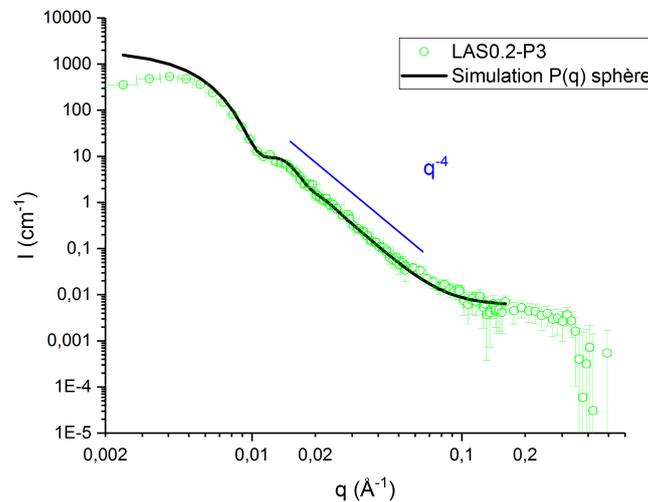


FIGURE C10 – Courbe DNPA enregistrée sur le spectromètre PACE de l'échantillon LAS0.2-P3 et sa modélisation. Modélisation faite par le facteur de forme $P(q)$ pour une distribution de sphères diluées (distribution lognormale) dans une gamme de q de 0,002 à 0,17 \AA^{-1} . La différence entre la simulation et la courbe expérimentale à faibles q met en évidence que nous ne sommes pas en régime dilué, le facteur de structure n'est pas égal à 1 (des interférences inter-particules existent) mais n'est pas pris en compte dans la simulation. L'objectif étant ici de déterminer la taille des objets. La diminution aux petits q confirment que les particules diffusantes ne sont pas agrégées (facteur de structure répulsif).

C.4 Courbe DSC du 2^{ème} lot de verre LAS0.2-P1

La courbe DSC du 2^{ème} lot du verre LAS0.2-P1 est présentée en figure C11, et comparée à celle du 1^{er} lot étudié.

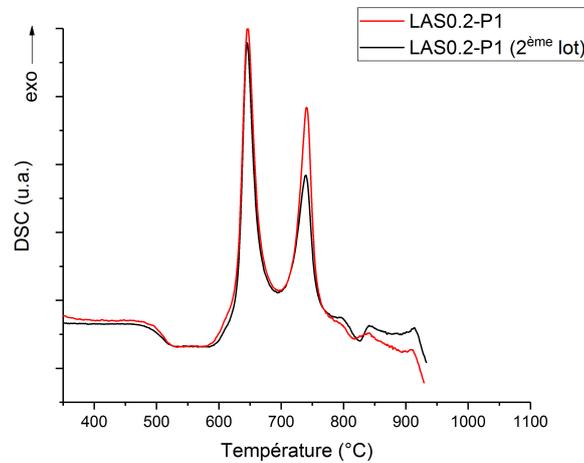


FIGURE C11 – DSC du deuxième lot de verre LAS02-P1 étudié dans le chapitre 5 dénoté 2^{ème} lot et comparaison avec la composition étudiée précédemment.

Les températures caractéristiques sont les mêmes, nous observons cependant une différence d'intensité du second pic de cristallisation. Cela met en exergue l'influence du passé thermique sur la cristallisation. Une plus grande quantité de verre, 60 grammes, a été préparée : ce deuxième lot a mis plus de temps à refroidir que le premier. La microscopie électronique en transmission a cependant confirmé l'homogénéité du verre parent de ce second lot.

C.5 Courbes DNPA de cette étude

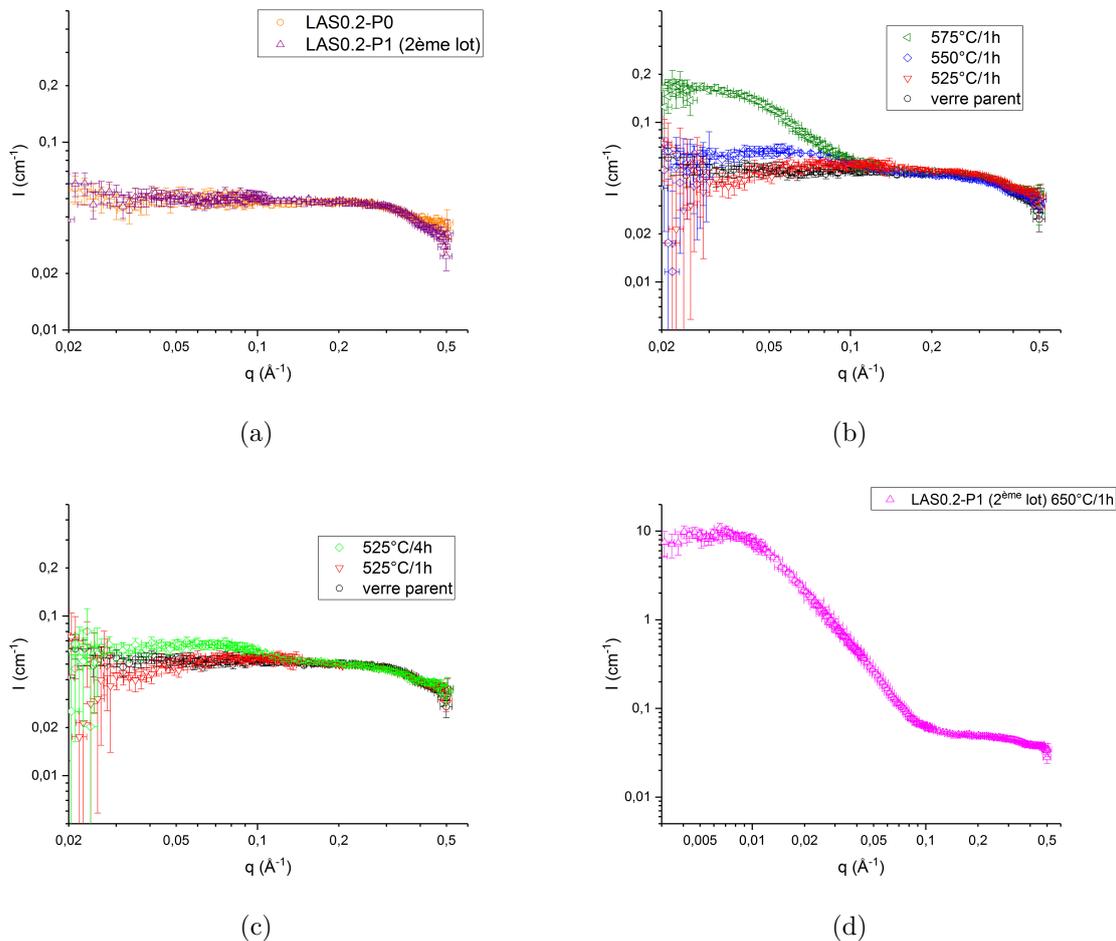


FIGURE C12 – Courbes DNPA enregistrées sur le spectromètre PAXY (a) des verres LAS0.2-P0 et LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) (b) des verres LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traités à 525°C, 550°C et 575°C pendant 1 h (c) des verres LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traités à 525°C pendant 1 h et 4 h (d) du verre LAS0.2-P1 (2^{ème} lot) traité à 650°C pendant 1 h. Pour le verre traité à 650°C, on observe une intensité diffusée plus importante que pour les traitements aux températures inférieures. Cela est dû à un taux de cristallinité plus important (phases cristallines présentes : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, Li_2SiO_3 et Li_3PO_4). En effet, l'intensité diffusée est proportionnelle au volume des précipités, à leur fraction volumique ainsi qu'au contraste entre les précipités et le milieu. Le plateau à faibles valeurs de q indique que les particules sont bien dispersées (pas de facteur de structure, c'est-à-dire pas d'interférences inter-particules).

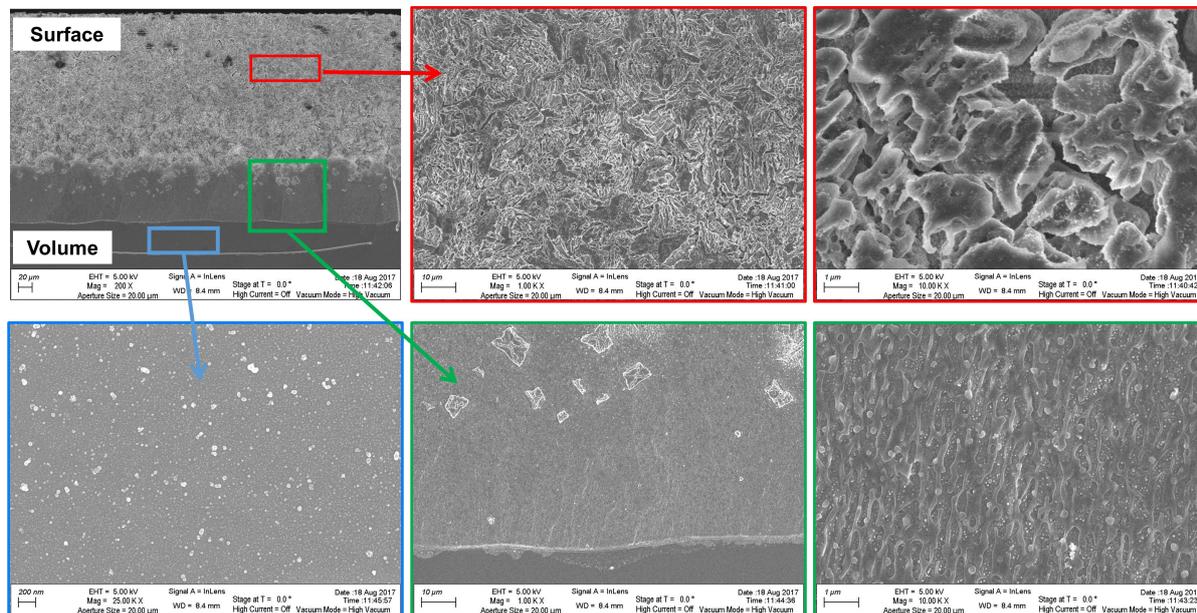
D Annexes du chapitre 6

D.1 Tableau des compositions du chapitre 6

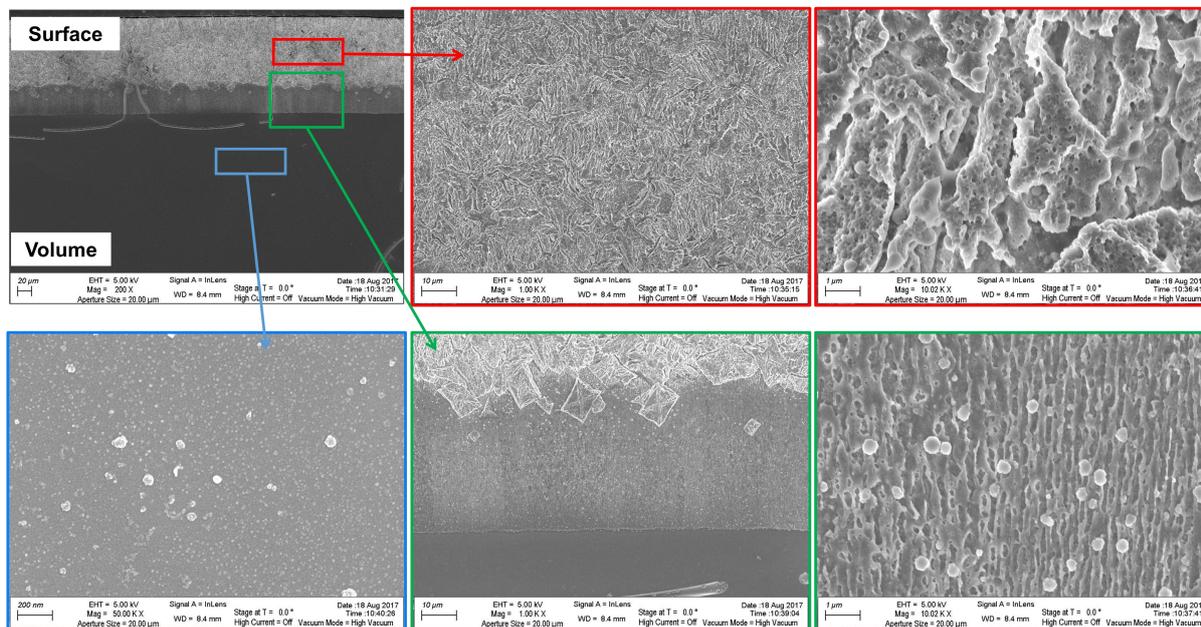
Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	R
NAS0.7-P0	54,2 (52,58)	18,8 (18,97)	27,0 (28,45)	0,0 (0,00)	0,70 (0,67)
NAS0.7-P1	52,8 (52,05)	19,0 (18,77)	27,3 (28,17)	0,79 (1,02)	0,70 (0,67)
NAS0.7-P3	52,3 (51,00)	19,2 (18,40)	26,2 (27,60)	2,3 (3,00)	0,73 (0,67)
NAS0.7-P3-C	49,6 (51,00)	18,1 (18,40)	29,3 (27,60)	3,0 (3,00)	0,62 (0,67)
NAS0.7-P4.6-C	48,5 (50,14)	17,9 (18,09)	28,9 (27,14)	4,7 (4,62)	0,62 (0,67)

TABLEAU D4 – Table des compositions analysées par microsonde électronique (% mol) (les compositions nominales sont entre parenthèses) des verres NASR-Pn et NASR-Pn-C. Les erreurs sont typiquement de moins de 0,4% relatif pour SiO₂, de moins de 0,3% relatif pour Al₂O₃, de moins de 0,3% relatif pour Na₂O de moins de 2% relatif pour P₂O₅. $R = \frac{Al_2O_3}{Na_2O}$.

D.2 Images MEB des verres NAS0.7-P0 et NAS0.7-P1 traités à 825°C pendant 4 heures

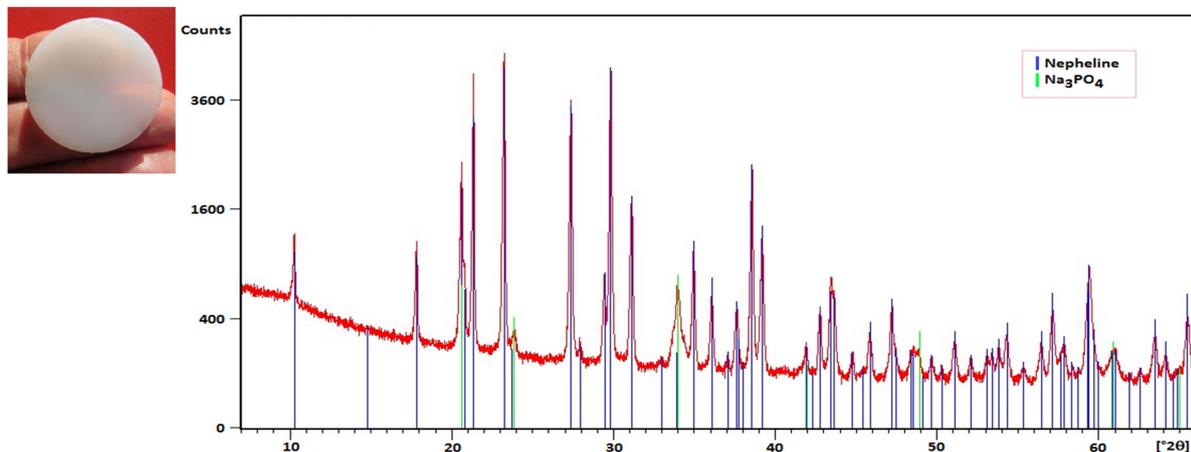


(a) NAS0.7-P0

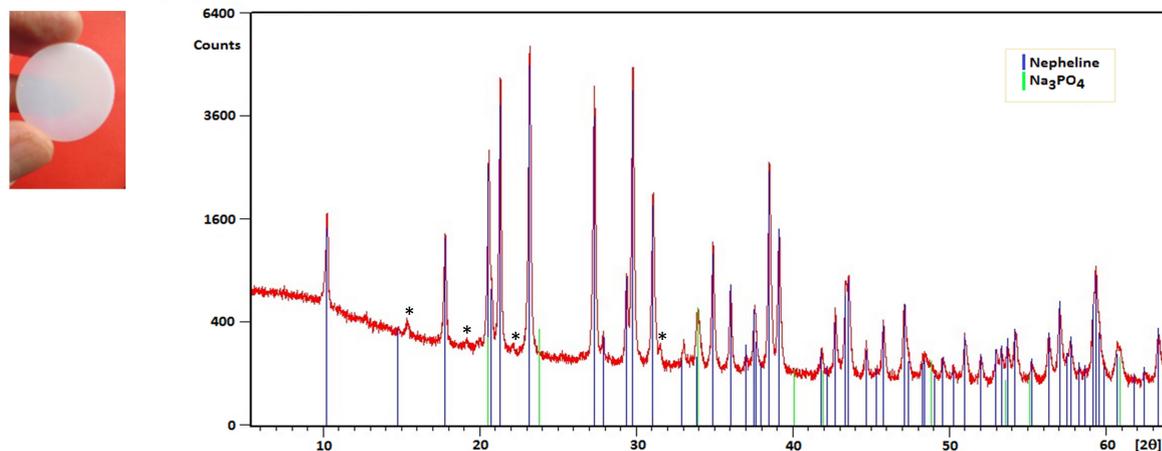


(b) NAS0.7-P1

FIGURE D13 – Images MEB de différentes zones des verres NAS0.7-Pn traités thermiquement à 825°C pendant 4 heures. (a) NAS0.7-P0 (b) NAS0.7-P1. Les échantillons ont été attaqués à l'HF afin de révéler la microstructure.

D.3 Verres NAS0.7-P3-C et NAS0.7-P4.6-C recuits traités à 825°C pendant 4 heures**NAS0.7-P3-C**

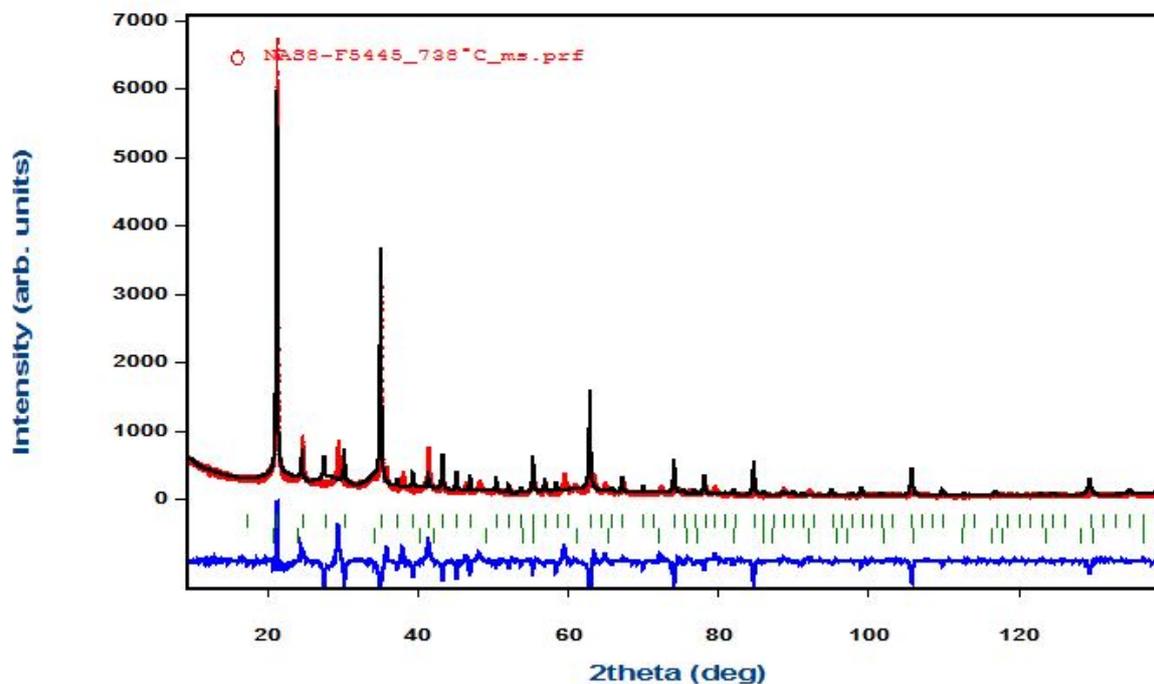
(a)

NAS0.7-P4.6-C

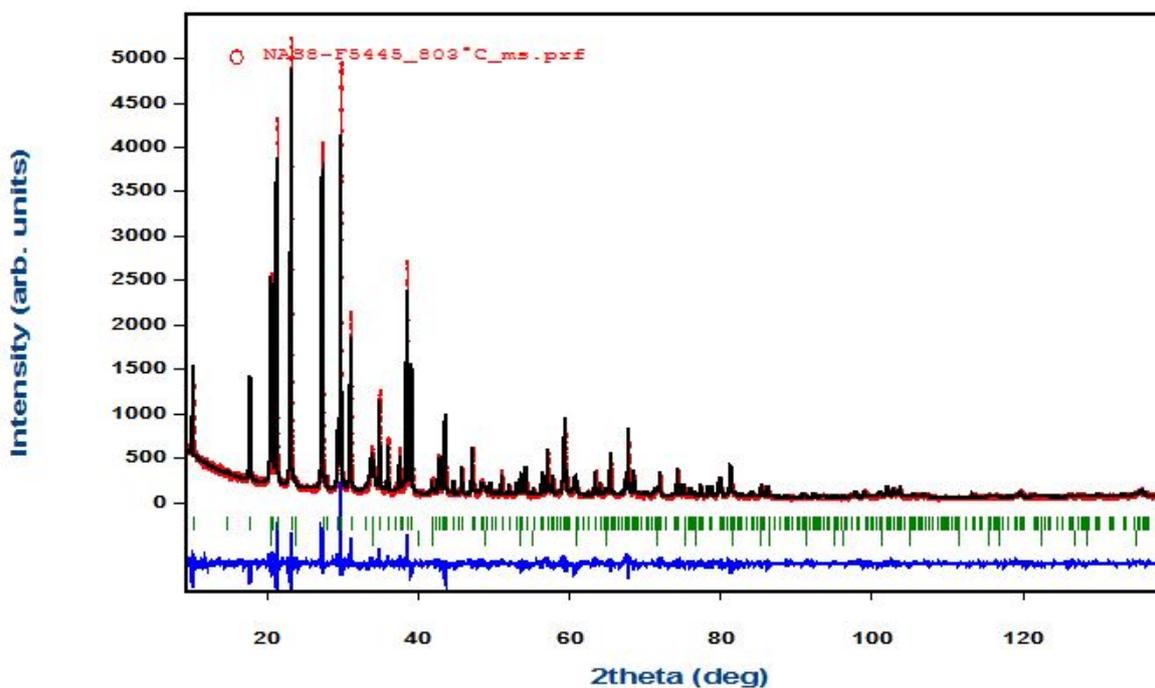
(b)

FIGURE D14 – Observations macroscopiques et diffractogrammes des rayons X des échantillons traités à 825°C pendant 4 h (a) NAS0.7-P3-C recuit (b) NAS0.7-P4.6-C recuit. * : pics non identifiés

D.4 Affinements de structure des verres NAS0.7-P3-C recuits à 650°C puis traités à 738°C et à 803°C pendant 1 minute



(a)



(b)

FIGURE D15 – Affinements de structure pour les échantillons traités à (a) 738°C (phases carnégéite et Na_3PO_4) (b) 803°C (phase néphéline et Na_3PO_4). Pour le 738°C, aucune structure orthorombique de groupe d'espace Pmaa pour la carnégéite n'était disponible dans la littérature, structure qui permettait l'attribution du diffractogramme (voir figure 6.15a). Une structure cubique a été utilisée (groupe d'espace $\text{P}2_13$) pour l'affinement. Les % de phases et les tailles de cristallites obtenus sont présentés dans le tableau D5 ci-après.

	Carnégiéite NaAlSiO_4		Néphéline $\text{Na}_{6,41}\text{Al}_{6,41}\text{Si}_{9,59}\text{O}_{32}$		$\text{Na}_{2,925}\text{Al}_{0,025}\text{PO}_4$	
	% massique	taille cristallites en nm	% massique	taille cristallites en nm	% massique	taille cristallites en nm
738°C	98,8	30,7	-	-	1,2	2,8
803°C	-	-	99,6	56,0	0,4	10,5

TABLEAU D5 – % massique de phases et tailles de cristallites en nm issus de la semi-quantification pour les échantillons NAS0.7-P3-C recuit traités à 738°C et à 803°C. Les fractions massiques se réfèrent uniquement à la partie cristallisée des échantillons.

D.5 Spectre 2D $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ D-HMQC du verre NAS0.7-P3-C non recuit

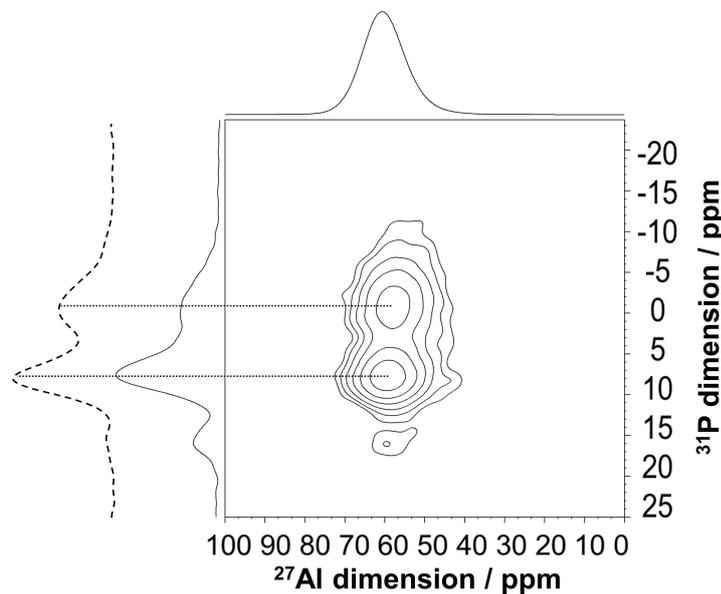


FIGURE D16 – Spectre 2D D-HMQC du verre NAS0.7-P3-C non recuit, temps de recouplage $\tau=1,1$ ms ($B_0=18,8$ T, $\nu_{rot}=20$ kHz). Les traits pleins correspondent aux spectres 1D MAS du ^{27}Al en haut, du ^{31}P à gauche enregistrés à 18,8 T. Le trait pointillé correspond à la projection ^{31}P de la 2D. Le spectre 2D a été enregistré avec 3988×40 points. Pour chaque t1, 9088 accumulations sont effectuées avec un temps de recyclage de 0,5 secondes. Cela conduit à une durée d'expérience de 50h29 min.

On voit tout d'abord que l'aluminium se trouve en coordinence 4 dans ce verre (spectre 1D en haut du spectre 2D D-HMQC). Ce spectre 2D D-HMQC indique des signaux de corrélation entre les espèces phosphates et aluminates confirmant la présence de complexes POAl. Si l'on considère la dimension du ^{31}P , les intensités maximales des corrélations sont observées à 7,8 ppm et à -0,8 ppm. On observe une faible contribution à 16,0 ppm. Par analogie avec les LAS, la contribution à 7,8 ppm est attribuée à $\text{Q}^1(1\text{Al})$. La valeur est en accord avec la valeur trouvée par Toplis et Schaller dans leur étude sur les NAS [76]. La seconde à -0,8 ppm est attribuée à l'espèce $\text{Q}^2(2\text{Al})$, déplacement moins négatif que l'espèce à -5 ppm observée par Toplis et Schaller [76]. Ces deux contributions sont bien distinctes contrairement au verre LAS0.7-P1 où une contribution large était observée pour les complexes POAl (chapitre 3, figure 3.13b). Les environnements sont donc mieux définis dans les verres NAS. La faible intensité de la corrélation vers 16 ppm confirme l'attribution de la résonance à l'espèce $\text{Q}^0(0\text{Al})$ dont les charges sont seulement compensées par Na^+ .

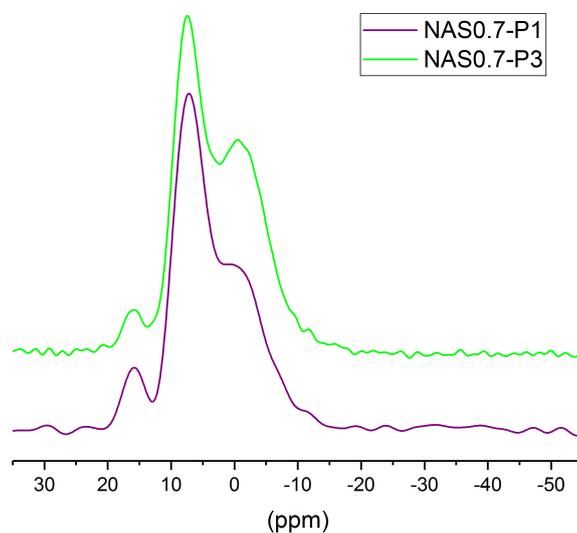
D.6 Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres NAS0.7-P1 et NAS0.7-P3

FIGURE D17 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres NAS0.7-P1 et NAS0.7-P3 ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=180\text{ secondes}$).

D.7 Caractérisation du verre avec un ratio $R=0,98$

Un verre de composition analysée $52,3\text{SiO}_2-22,3\text{Al}_2\text{O}_3-22,8\text{Na}_2\text{O}-2,6\text{P}_2\text{O}_5$ % mol avec des ratios $R=0,98$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,44$ proches de la composition stœchiométrique NaAlSiO_4 ($R=1$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,50$) a été étudié. Une quantité de 20 grammes a été synthétisée et le verre obtenu est transparent. Le spectre de RMN MAS du ^{31}P , la courbe DSC et le diffractogramme des rayons X se trouvent en figure D18 ainsi que le diffractogramme des rayons X pour un échantillon de verre traité à 825°C pendant 4 h.

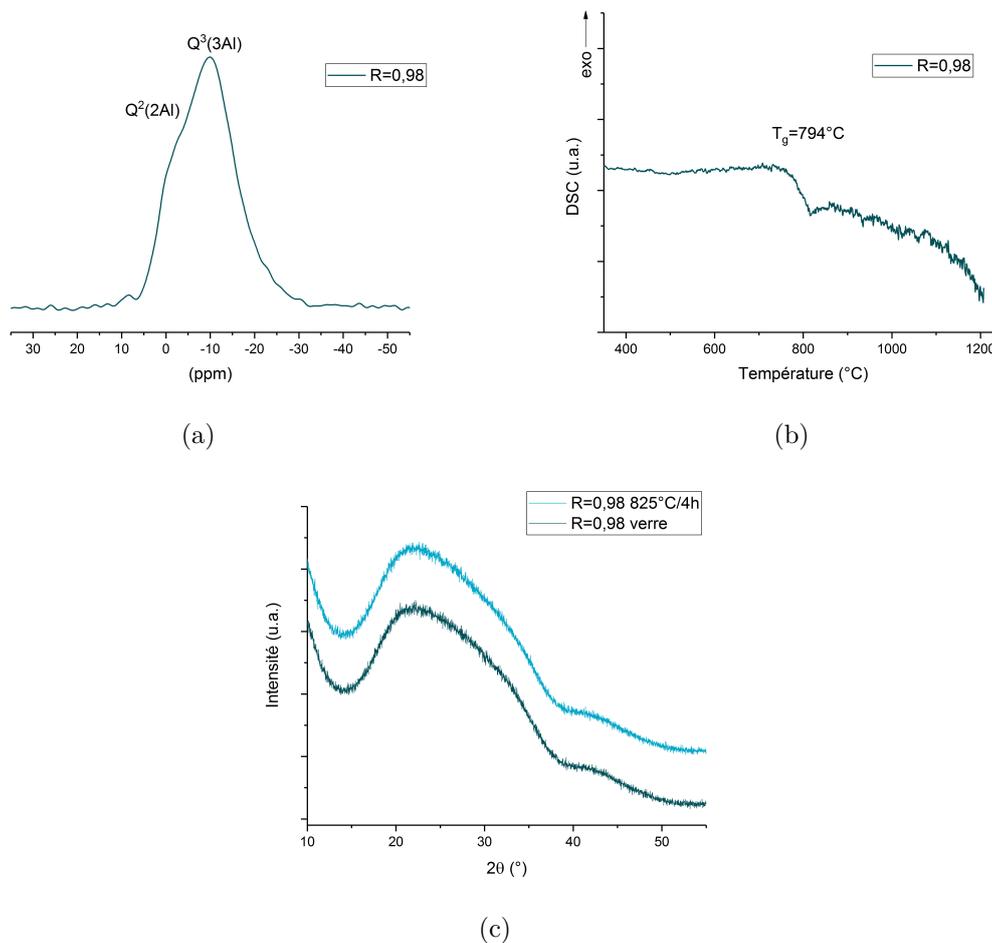


FIGURE D18 – (a) Spectre de RMN MAS du ^{31}P du verre avec $R=0,98$ ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage $D1=180$ secondes) (b) Courbe de DSC du verre $R=0,98$ et (c) diffractogrammes des rayons X pour le verre et le verre traité à 825°C pendant 4 h.

Aucun pic de cristallisation n'est observable pour ce verre et un traitement à 825°C pendant 4 h ne permet pas la cristallisation. Cette aptitude à ne pas cristalliser peut être reliée comme pour les LAS à l'environnement local du phosphore dans le verre, celui-ci est majoritairement sous forme $\text{Q}^2(2\text{Al})$ et $\text{Q}^3(3\text{Al})$. Le P_2O_5 joue un rôle inhibiteur de cristallisation. Contrairement aux verres $R=0,7$, il n'y a pas de double bosse sur les diffractogrammes des rayons X du verre et du verre traité thermiquement (voir figure D18c).

D.8 Simulations des spectres de RMN MAS du ^{31}P des échantillons NAS0.7-P3-C non recuits traités thermiquement pendant 1 min

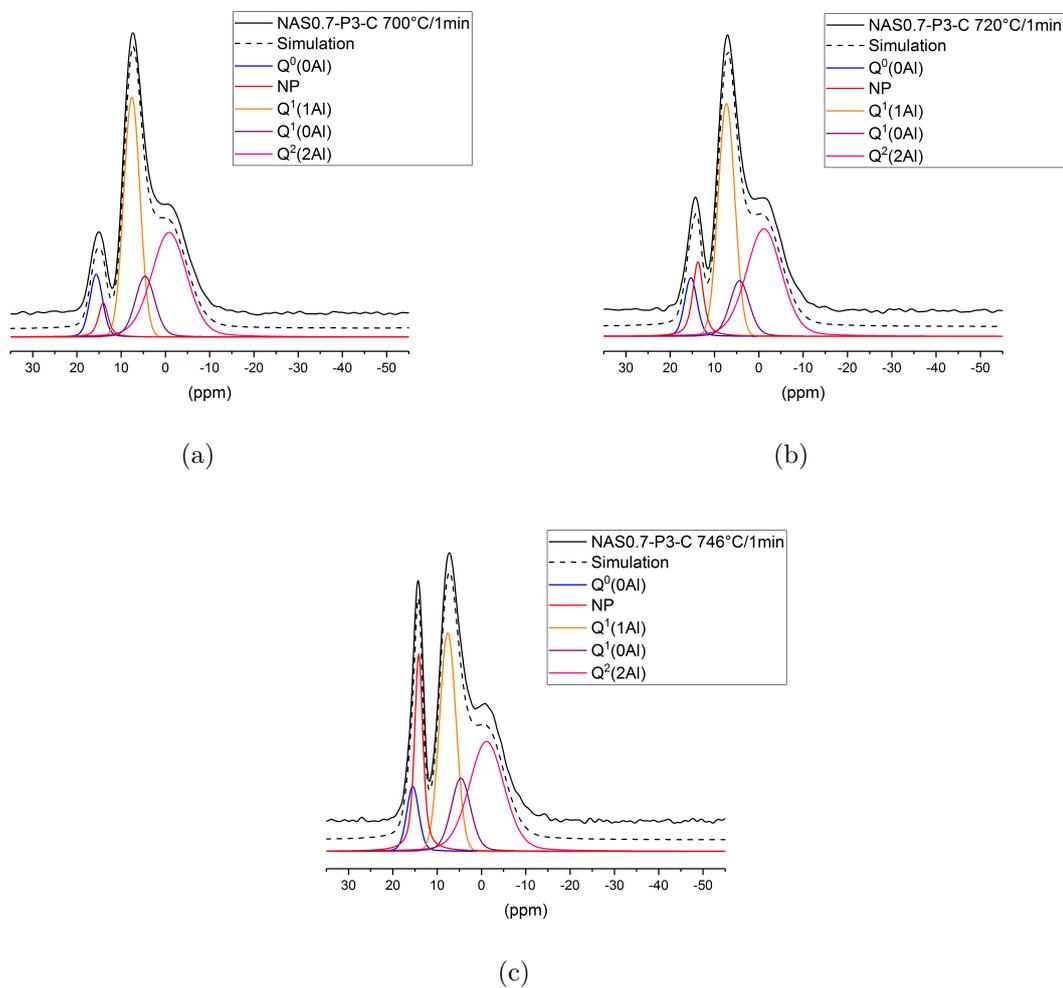


FIGURE D19 – Spectres de RMN MAS du ^{31}P des verres NAS0.7-P3-C non recuits traités thermiquement ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_{rot}=12,5\text{ kHz}$, temps de recyclage D1=180 secondes) et leurs simulations : (a) 700°C/1 min (b) 720°C/1 min et (c) 746°C/1 min. Les paramètres obtenus pour les différentes contributions sont détaillés au paragraphe 6.3.3.

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Editions Masson, 120 Boulevard Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06 (1982).
- [2] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller & U. Kaiser. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Letters*, **12**(2), p. 1081–1086 (2012).
- [3] W. H. Zachariasen. The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*, **54**(10), p. 3841–3851 (1932).
- [4] M. Allix. Élaboration et contrôle de la microstructure des vitrocéramiques. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 6, p. 137–156. EDP Sciences (2013).
- [5] M. Comte. Les applications commerciales des vitrocéramiques. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 14, p. 327–340. EDP Sciences (2013).
- [6] L. Cormier & D. R. Neuville. La théorie classique de la nucléation. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 1, p. 1–24. EDP Sciences (2013).
- [7] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn & J. W. Schmelzer. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses : A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**(26-27), p. 2681–2714 (2006).
- [8] W. Höland & G. H. Beall. *Glass-ceramics technology*. The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, OH 43081 (2002).
- [9] D. Kashchiev. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, **14**(1), p. 209–220 (1969).
- [10] S. Sen & T. Mukerji. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces : Application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **246**(3), p. 229–239 (1999).
- [11] O. Dargaud. *Etude de la nucléation de ZrO_2 dans les verres d'aluminosilicates de magnésium*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2010).
- [12] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, G. Patriarche & G. Calas. Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses. *Applied Physics Letters*, **99**(2), p. 021904 (2011).
- [13] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy & G. Patriarche. Multi-scale structuration of glasses : Observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by Z-contrast scanning electron transmission microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**(10), p. 1257–1262 (2012).
- [14] J. Barton & C. Guillemet. *Le verre, science et technologie*. Matériaux. EDP sciences, Les Ulis (2005).
- [15] L. R. Pinckney & G. H. Beall. Microstructural Evolution in Some Silicate Glass–Ceramics : A Review. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(3), p. 773–779 (2008).

- [16] S. Schuller. Processus de démixtion dans les verres. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 4, p. 77–105. EDP Sciences (2013).
- [17] B. R. Wheaton & A. G. Clare. Evaluation of phase separation in glasses with the use of Atomic Force Microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**(52-54), p. 4767–4778 (2007).
- [18] F. C. Kracek. The Cristobalite Liquidus In The Alkali Oxide-Silica Systems And The Heat Of Fusion Of Cristobalite. *Journal of the American Chemical Society*, **52**(4), p. 1436–1442 (1930).
- [19] A. Dietzel. Cation field intensities and their relations to devitrification phenomena, to formation of compounds, and to melting points of silicates. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, **48**, p. 9–23 (1942).
- [20] M. Tomozawa & R. A. Obara. Effect of minor third components on metastable immiscibility boundaries of binary glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **56**(7), p. 378–381 (1973).
- [21] Y. Kawamoto. Estimated immiscibility isotherms of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Journal of materials science*, **20**, p. 2695–2701 (1985).
- [22] M. Tomozawa, V. McGahay & J. M. Hyde. Phase separation of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **123**(1-3), p. 197–207 (1990).
- [23] G. H. Beall & L. R. Pinckney. Nanophase glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**(1), p. 5–16 (1999).
- [24] J. F. Stebbins, J. Wu & L. M. Thompson. Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts : Insights from NMR spectroscopy. *Chemical Geology*, **346**, p. 34–46 (2013).
- [25] H. Eckert. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **24**(3), p. 159–293 (1992).
- [26] L. Martel. *Etude de La Séparation de Phase Dans Des Verres Silicatés Par Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution Solide et Microscopie Electronique*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2011).
- [27] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura & T. Yokokawa. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **127**(1), p. 53–64 (1991).
- [28] W. Loewenstein. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminosilicates. *American Mineralogist*, **39**, p. 92–96 (1954).
- [29] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout & D. Massiot. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**(2), p. 180–184 (2007).
- [30] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.-C. Rifflet & D. Massiot. Amorphous materials : Properties, structure, and durability : Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, **93**(11-12), p. 1721–1731 (2008).
- [31] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot & J. P. Coutures. ^{27}Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**(33), p. 9747–9757 (2007).
- [32] G. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **71**(1-3), p. 203–217 (1985).

- [33] C. Le Losq, D. R. Neuville, W. Chen, P. Florian, D. Massiot, Z. Zhou & G. N. Greaves. Percolation channels : A universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts. *Scientific Reports*, **7**(1), p. 16490 (2017).
- [34] S. Sukenaga, P. Florian, K. Kanehashi, H. Shibata, N. Saito, K. Nakashima & D. Massiot. Oxygen Speciation in Multicomponent Silicate Glasses Using Through Bond Double Resonance NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**(10), p. 2274–2279 (2017).
- [35] E. D. Zanotto, J. E. Tsuchida, J. F. Schneider & H. Eckert. Thirty-year quest for structure–nucleation relationships in oxide glasses. *International Materials Reviews*, **60**(7), p. 376–391 (2015).
- [36] J. Deubener. Structural aspects of volume nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**(18), p. 1500–1511 (2005).
- [37] V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, N. Lequeux & R. Cortès. Relationship between short-range order and ease of nucleation in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, CaSiO_3 and PbSiO_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **262**(1-3), p. 191–199 (2000).
- [38] J. Schneider, V. Mastelaro, H. Panepucci & E. Zanotto. ^{29}Si MAS–NMR studies of Q^n structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**(1-3), p. 8–18 (2000).
- [39] J. Du & L. R. Corrales. First sharp diffraction peak in silicate glasses : Structure and scattering length dependence. *Physical Review B*, **72**(9), p. 092201 (2005).
- [40] P. Richet, M. Roskosz & J. Roux. Glass formation in silicates : Insights from composition. *Chemical Geology*, **225**(3-4), p. 388–401 (2006).
- [41] G. H. Beall, B. R. Karstetter & H. L. Rittler. Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed β -Quartz Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **50**(4), p. 181–190 (1967).
- [42] G. H. Beall. Design and properties of glass-ceramics. *Annual Review of Materials Science*, **22**(1), p. 91–119 (1992).
- [43] E. D. Zanotto. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, **89**(8), p. 19–27 (2010).
- [44] D. Ovono Ovono, S. Berre, P. Pradeau, M. Comte & G. Bruno. Study of the crystallization kinetics of LAS glass by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and beam bending viscometry. *Thermochimica Acta*, **527**, p. 158–164 (2012).
- [45] C. S. Ray & D. E. Day. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal-Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(2), p. 439–442 (1990).
- [46] J. Deubener, R. Brückner & M. Sternitzke. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di-and metasilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, **163**(1), p. 1–12 (1993).
- [47] E. D. Zanotto. Metastable phases in lithium disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, **219**, p. 42–48 (1997).
- [48] J. Chevalier, L. Gremillard, L. Lefebvre, M. Magallanes-Pedromo & S. Meille. Biomatériaux en verre et vitrocéramiques. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 15, p. 341–350. EDP Sciences (2013).
- [49] W. Höland, V. Rheinberger & M. Schweiger. Control of nucleation in glass ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **361**(1804), p. 575–589 (2003).
- [50] D. L. Hamilton & W. S. Mackenzie. Nepheline Solid Solution in the System NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2 . *Journal of Petrology*, **1**(1), p. 56–72 (1960).

- [51] J. G. Thompson, R. L. Withers, A. K. Whittaker, R. M. Trail & J. D. Fitzgerald. A Reinvestigation of Low-Carnegieite by XRD, NMR, and TEM. *Journal of Solid State Chemistry*, **104**(1), p. 59–73 (1993).
- [52] J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe & R. L. Withers. An XRD and Electron Diffraction Study of Cristobalite-Related Phases in the NaAlO_2 - NaAlSiO_4 system. *Journal of Solid State Chemistry*, **131**(1), p. 24–37 (1997).
- [53] T. Höche, C. Patzig, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel & I. Avramov. Temporal Evolution of Diffusion Barriers Surrounding ZrTiO_4 Nuclei in Lithia Aluminosilicate Glass-Ceramics. *Crystal Growth & Design*, **12**(3), p. 1556–1563 (2012).
- [54] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche & C. Rüssel. Phase formation during crystallization of a Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 glass with ZrO_2 as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study. *Ceramics International*, **43**(13), p. 9769–9777 (2017).
- [55] T. Höche, M. Mäder, S. Bhattacharyya, G. S. Henderson, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel & I. Avramov. ZrTiO_4 crystallisation in nanosized liquid–liquid phase-separation droplets in glass—a quantitative XANES study. *CrystEngComm*, **13**(7), p. 2550 (2011).
- [56] P. Amal. Phase transformation in glass. Dans *Chemistry of Glasses, Second edition*, chapitre 2. Chapman and Hall, London, UK (1990).
- [57] D. A. Duke, J. F. Macdowell & B. R. Karstetter. Crystallization and chemical strengthening of nepheline glass-ceramics. *Journal of The American Ceramic Society*, **50**(2), p. 67–73 (1967).
- [58] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche & C. Rüssel. The evidence of phase separation droplets in the crystallization process of a Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 glass with TiO_2 as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study supported by EDX-analysis. *Ceramics International*, **44**(3), p. 2919–2926 (2018).
- [59] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, L. Galoisy, G. Calas, S. Papin, G. Querel & L. Olivi. Structural role of Zr^{4+} as a nucleating agent in a MgO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics : A combined XAS and HRTEM approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**(52-54), p. 2928–2934 (2010).
- [60] C. Patzig, T. Höche, M. Dittmer & C. Rüssel. Temporal Evolution of Crystallization in MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 Glass Ceramics. *Crystal Growth & Design*, **12**(4), p. 2059–2067 (2012).
- [61] E. Kleebusch, C. Rüssel, C. Patzig & T. Höche. Evidence of epitaxial growth of high-quartz solid solution on ZrTiO_4 nuclei in a Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 glass. *Journal of Alloys and Compounds*, **748**, p. 73–79 (2018).
- [62] R. K. Brow. The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263-264**, p. 1–28 (2000).
- [63] S. Wegner, L. van Wüllen & G. Tricot. The structure of aluminophosphate glasses revisited : Application of modern Solid State NMR strategies to determine structural motifs on intermediate length scales. *Journal of Non-Crystalline solids*, **354**(15-16) (2008).
- [64] D. Bellucci, A. Sola & V. Cannillo. Hydroxyapatite and tricalcium phosphate composites with bioactive glass as second phase : State of the art and current applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **104**(4), p. 1030–1056 (2016).
- [65] J. Campbell & T. Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263-264**, p. 318–341 (2000).
- [66] B. Mysen & P. Richet. Phosphorus. Dans *Silicate glasses and melts*, tome 10, p. 387–410. Elsevier (2005).
- [67] W. Höland, E. Apel, C. van't Hoen & V. Rheinberger. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**(38), p. 4041–4050 (2006).

- [68] X. Zheng, G. Wen, L. Song & X. Huang. Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, **56**(3), p. 549–558 (2008).
- [69] F. Wang, J. Gao, H. Wang & J.-h. Chen. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P_2O_5 content. *Materials and Design*, **31**(7), p. 3270–3274 (2010).
- [70] S. C. Von Clausbruch, M. Schweiger, W. Höland & V. Rheinberger. The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the SiO_2 - Li_2O - K_2O - ZnO - P_2O_5 system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263-264**, p. 388–394 (2000).
- [71] J. R. Van Wazer. Structure and Properties of the Condensed Phosphates. II. A Theory of the Molecular Structure of Sodium Phosphate Glasses. *Journal of the American Chemical Society*, **72**(2), p. 644–647 (1950).
- [72] R. J. Kirkpatrick & R. K. Brow. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses : a review. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **5**, p. 9–21 (1995).
- [73] R. Dupree, D. Holland & M. G. Mortuza. The role of small amounts of P_2O_5 in the structure of alkali disilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, **29**(1), p. 18–21 (1988).
- [74] J. Duffy & M. Ingram. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **21**(3), p. 373–410 (1976).
- [75] M. J. Toplis & D. B. Dingwell. The variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio : Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(21), p. 4107–4121 (1996).
- [76] M. J. Toplis & T. Schaller. A ^{31}P MAS NMR study of glasses in the system xNa_2O -(1-x) Al_2O_3 -2 SiO_2 -y P_2O_5 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, **224**(1) (1998).
- [77] B. O. Mysen & G. D. Cody. Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : II. Quantitative, high-temperature structure of P-bearing alkali aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(14), p. 2413–2431 (2001).
- [78] B. O. Mysen, F. J. Ryerson & D. Virgo. The structural role of phosphorus in silicate melts. *American Mineralogist*, **66**, p. 106–117 (1981).
- [79] G. D. Cody, B. Mysen, G. Sághi-Szabó & J. A. Tossell. Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : I. A multinuclear (^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P) MAS NMR and ab initio chemical shielding (^{31}P) study of phosphorous speciation in silicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(14), p. 2395–2411 (2001).
- [80] F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix & D. Massiot. Evidence of Nanometric-Sized Phosphate Clusters in Bioactive Glasses As Revealed by Solid-State ^{31}P -NMR. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**(5), p. 2283–2288 (2013).
- [81] M. J. Toplis, G. Libourel & M. R. Carroll. The role of phosphorus in crystallization processes of basalt - an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(2), p. 797–810 (1994).
- [82] K. Thieme, T. Zscheckel, C. Thieme, T. Höche & C. Rüssel. On the search for nucleation agents in BaO - SrO - ZnO - SiO_2 glasses : The influence of P_2O_5 . *Journal of the European Ceramic Society*, **38**(4), p. 2017–2026 (2018).
- [83] S. Morimoto & N. Kuriyama. Effect of TiO_2 , ZrO_2 and P_2O_5 on the Crystallization of SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - Na_2O Glass System. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**(1209), p. 466–468 (1996).
- [84] W. Höland, V. Rheinberger, C. van't Hoen & E. Apel. P_2O_5 as an effective nucleating agent of lithium disilicate glass-ceramics. *Phosphorus Research Bulletin*, **19**, p. 36–41 (2005).

- [85] H. R. Fernandes, D. U. Tulyaganov & J. M. F. Ferreira. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass. *Journal of Materials Science*, **48**(2), p. 765–773 (2013).
- [86] P. F. James, Y. Iqbal, U. S. Jais, S. Jordery & W. E. Lee. Crystallisation of silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **219**, p. 17–29 (1997).
- [87] T. J. Headley & R. E. Loehman. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. *Journal of the American Ceramic Society*, **67**(9), p. 620–625 (1984).
- [88] Y. Iqbal, W. E. Lee, D. Holland & P. F. James. Crystal nucleation in P_2O_5 -doped lithium disilicate glasses. *Journal of Materials science*, **34**(18), p. 4399–4411 (1999).
- [89] D. Holland, Y. Iqbal, P. James & L. Bill. Early stages of crystallisation of lithium disilicate glasses containing P_2O_5 - an NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **232-234**, p. 140–146 (1998).
- [90] A. Ananthanarayanan, G. Kothiyal, L. Montagne & B. Revel. MAS-NMR investigations of the crystallization behaviour of lithium aluminum silicate (LAS) glasses containing P_2O_5 and TiO_2 nucleants. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**(6), p. 1416–1422 (2010).
- [91] C. Bischoff, H. Eckert, E. Apel, V. M. Rheinberger & W. Höland. Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system : structural studies by ^{29}Si single and double resonance solid state NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(10), p. 4540–4551 (2011).
- [92] S. Huang, Z. Zujovic, Z. Huang, W. Gao & P. Cao. Crystallization of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic : An XRD and Solid-State NMR investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **457**, p. 65–72 (2017).
- [93] J. Ren & H. Eckert. Applications of DQ-DRENAR for the structural analysis of phosphate glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **72**, p. 140–147 (2015).
- [94] A. Tilocca & A. N. Cormack. Structural Effects of Phosphorus Inclusion in Bioactive Silicate Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**(51), p. 14256–14264 (2007).
- [95] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**(2), p. 65–71 (1969).
- [96] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, **192**(1-2), p. 55–69 (1993).
- [97] P. Pykkö. Year-2008 nuclear quadrupole moments. *Molecular Physics*, **106**(16-18), p. 1965–1974 (2008).
- [98] S. Kroeker. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Glasses. Dans *Modern Glass Characterization*, chapitre 8, p. 315–344. Wiley (2015).
- [99] A. Medek, J. S. Harwood & L. Frydman. Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR : A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **117**(51), p. 12779–12787 (1995).
- [100] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan & G. Hoatson. Modelling one- and two-dimensional Solid-State NMR spectra : Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **40**(1), p. 70–76 (2002).
- [101] G. Tricot, O. Lafon, J. Trebosc, L. Delevoye, F. Mear, L. Montagne & J.-P. Amoureux. Structural characterisation of phosphate materials : New insights into the spatial proximities between phosphorus and quadrupolar nuclei using the D-HMQC MAS NMR technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(37), p. 16786–16794 (2011).
- [102] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel & L. Emsley. Carbon-Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State NMR by Through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **120**(50), p. 13194–13201 (1998).

- [103] A. Brinkmann & A. P. M. Kentgens. Proton-Selective ^{17}O - ^1H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(46), p. 14758–14759 (2006).
- [104] J. Ren & H. Eckert. DQ-DRENAR : A new NMR technique to measure site-resolved magnetic dipole-dipole interactions in multispin-1/2 systems : Theory and validation on crystalline phosphates. *The Journal of Chemical Physics*, **138**(16), p. 164201 (2013).
- [105] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt & N. C. Nielsen. Broadband dipolar recoupling in the nuclear magnetic resonance of rotating solids : A compensated C7 pulse sequence. *The Journal of Chemical Physics*, **108**(7), p. 2686–2694 (1998).
- [106] V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, **3**(3), p. 26–37 (1992).
- [107] D. Lairez. Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles. Dans *Journal de Physique IV (Proceedings)*, tome 103, p. 253–290. EDP sciences (2003).
- [108] G. Lelong, P. David L. & M.-L. Saboungi. Scattering techniques. Dans *Nanoporous Materials, Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing*, chapitre 1, p. 3–48. CRC Press (2011).
- [109] F. Cousin. Small angle neutron scattering. *EPJ Web of Conferences*, **104**, p. 01004 (2015).
- [110] J. Schweizer. Que peut-on voir avec des neutrons ? Une introduction pour des non spécialistes. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, **130**, p. 3–35 (2005).
- [111] G. H. Beall, Q. Fu & C. M. Smith. High strength glass-ceramics having petalite and lithium silicate structures. Brevet (2016). WO2016/057748.
- [112] A. Arvind, A. K. Tyagi, R. Mishra, V. K. Shrikhande & G. P. Kothiyal. Evolution of crystalline phases as a function of composition and dwell time in lithium aluminium silicate glass-ceramics. *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **49**(3), p. 166–173 (2008).
- [113] M. Mortuza, R. Dupree & D. Holland. ^{29}Si T_1 relaxation in alkali silicate glasses : A method for detecting glass-in-glass phase separation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **281**(1-3), p. 108–116 (2001).
- [114] M. Edén. NMR studies of oxide-based glasses. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, **108**, p. 177 (2012).
- [115] M. G. Mortuza, M. R. Ahsan, R. Dupree & D. Holland. Disproportionation of Q^m ($0 \leq m \leq 4$) species in partially devitrified $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ glasses with small amounts of P_2O_5 . *Journal of Materials Science*, **42**(18), p. 7950–7955 (2007).
- [116] M. Edén. ^{27}Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses. Dans *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, p. 237–331. Elsevier (2015).
- [117] J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee & T. J. Kiczanski. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **275**(1-2), p. 1–6 (2000).
- [118] Z. Xu & J. F. Stebbins. ^6Li nuclear magnetic resonance chemical shifts, coordination number and relaxation in crystalline and glassy silicates. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **5**(1), p. 103–112 (1995).
- [119] B. Gee, M. Janssen & H. Eckert. Local cation environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance Magic-Angle Spinning NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **215**(1), p. 41–50 (1997).
- [120] L. van Wüllen, H. Eckert & G. Schwering. Structure-Property Correlations in Lithium Phosphate Glasses : New Insights from $^{31}\text{P} \leftrightarrow ^7\text{Li}$ Double-Resonance NMR. *Chemistry of Materials*, **12**(7), p. 1840–1846 (2000).

- [121] F. Angeli, J.-M. Delaye, T. Charpentier, J.-C. Petit, D. Ghaleb & P. Faucon. Influence of glass chemical composition on the Na₂O bond distance : A ²³Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **276**(1-3), p. 132–144 (2000).
- [122] V. A. Vizgalov, T. Nestler, L. A. Trusov, I. A. Bobrikov, O. I. Ivankov, M. V. Avdeev, M. Motylenko, E. Brendler, A. Vyalikh, D. C. Meyer & D. M. Itkis. Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria. *CrystEngComm*, **20**(10), p. 1375–1382 (2018).
- [123] L. van Wüllen, G. Tricot & S. Wegner. An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **32**(2), p. 44–52 (2007).
- [124] G. L. Turner, K. A. Smith & R. J. Kirkpatrick. Structure and cation effects on phosphorus-31 NMR chemical shifts and chemical-shift anisotropies of orthophosphates. *Journal of Magnetic Resonance*, **70**, p. 408–415 (1986).
- [125] S. Hayashi & K. Hayamizu. High-Resolution Solid-State ³¹P of alkali phosphates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **62**, p. 3061–3068 (1989).
- [126] A. Daidouh, M. L. Veiga, C. Pico & M. Martinez-Ripoll. A New Polymorph of Li₄P₂O₇. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **53**(2), p. 167–169 (1997).
- [127] S. Prabhakar, K. Rao & C. Rao. A Magic-Angle spinning ³¹P NMR Investigation of crystalline and glassy inorganic phosphates. *Chemical Physics Letters*, **139**(1), p. 96–102 (1987).
- [128] H. Gmati-Ben Khaled, I. Khattech & M. Jemal. Standard enthalpy of formation of lithium diphosphate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **63**, p. 11–16 (2013).
- [129] J. Hiet, M. Deschamps, N. Pellerin, F. Fayon & D. Massiot. Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**(32), p. 6935 (2009).
- [130] H. Gan & P. C. Hess. Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, **77**(5-6), p. 495–506 (1992).
- [131] S. Huang, Y. Li, S. Wei, Z. Huang, W. Gao & P. Cao. A novel high-strength lithium disilicate glass-ceramic featuring a highly intertwined microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, **37**(3), p. 1083–1094 (2016).
- [132] K. D. Kim, S. H. Lee, J. H. Hwang & W. S. Seo. Nucleation behavior and microstructure of Al₂O₃-poor LAS glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, **42**(24), p. 10180–10187 (2007).
- [133] K. Mackenzie & M. Smith. *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon (2002).
- [134] B. H. W. S. de Jong, H. T. J. Supèr, A. L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal & J. C. Fischer. Mixed Alkali Systems : Structure and ²⁹Si MASNMR of Li₂Si₂O₅ and K₂Si₂O₅. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, **54**(5), p. 568–577 (1998).
- [135] N. Janes & E. Oldfield. Prediction of silicon-29 nuclear magnetic resonance chemical shifts using a group electronegativity approach : Applications to silicate and aluminosilicate structures. *Journal of the American Chemical Society*, **107**(24), p. 6769–6775 (1985).
- [136] B. L. Phillips, H. Xu, P. J. Heaney & A. Navrotsky. ²⁹Si and ²⁷Al-NMR spectroscopy of β-eucryptite (LiAlSiO₄) : The enthalpy of Si,Al ordering. *American Mineralogist*, **85**(1), p. 181–188 (2000).
- [137] C. T. Li. Transformation mechanism between high-quartz and keatite phases of LiAlSi₂O₆ composition. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **27**(6), p. 1132–1140 (1971).

- [138] A. Nordmann, Y. Cheng, T. J. Bastow & A. J. Hill. Structural characterization of lithium aluminosilicate glass and glass ceramics derived from spodumene mineral. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **7**(16), p. 3115 (1995).
- [139] R. J. Kirkpatrick, K. A. Smith, S. Schramm, G. Turner & W. H. Yang. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Minerals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **13**(1), p. 29–47 (1985).
- [140] M. L. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira & E. D. Zanotto. Can glass stability parameters infer glass forming ability? *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**(40-42), p. 3296–3308 (2005).
- [141] A. Hrubý. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. *Czechoslovak Journal of Physics*, **22**(11), p. 1187–1193 (1972).
- [142] D. Müller, E. Jahn, G. Ladwig & U. Haubenreisser. High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{31}P NMR : Correlation between chemical shift and mean Al-O-P angle in AlPO_4 polymorphs. *Chemical Physics Letters*, **109**(4), p. 332–336 (1984).
- [143] A. Goel, D. U. Tulyaganov, I. K. Goel, E. R. Shaaban & J. M. Ferreira. Effect of BaO on the crystallization kinetics of glasses along the Diopside–Ca-Tschemak join. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(3), p. 193–202 (2009).
- [144] Y. Iqbal, W. Lee, D. Holland & P. James. Metastable phase formation in the early stage crystallisation of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **224**(1), p. 1–16 (1998).
- [145] G. N. Greaves & S. Sen. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in Physics*, **56**(1), p. 1–166 (2007).
- [146] D. Viviani, A. Faivre, C. Levelut & M. Smaïhi. Structural Change in Li and Na Aluminophosphate Glasses : Evidence of a "Structural Mixed Alkali Effect". *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(14), p. 7281–7288 (2006).
- [147] G. H. Beall, C. M. Smith & S. A. Tietje. Transparent glass-ceramics articles, glass-ceramic precursors glasses and methods for forming the same. Brevet (2015). WO2015/175595 A1.
- [148] M. Witschas & H. Eckert. ^{31}P and ^{23}Na solid-state NMR studies of cation dynamics in HT-sodium orthophosphate and the solid solution $(\text{Na}_2\text{SO}_4)_x(\text{Na}_3\text{PO}_4)_{1-x}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**(50), p. 10764–10775 (1999).
- [149] J. F. Duce, J. J. Videau, K. S. Suh & J. Senegas. Influence of calcium-hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses ^{31}P and ^{11}B NMR investigations. *Physica Status Solidi (a)*, **144**(1), p. 23–30 (1994).
- [150] J. Newsam, A. Cheetham & B. Tofield. Structural studies of the high-temperature modifications of sodium and silver orthophosphates, II- Na_3PO_4 and II- Ag_3PO_4 , and of the low-temperature form I- Ag_3PO_4 . *Solid State Ionics*, **1**(5-6), p. 377–393 (1980).
- [151] R. J. Harrison, A. Putnis & W. Kockelmann. Phase transition behaviour and equilibrium phase relations in the fast-ion conductor system Na_3PO_4 - Na_2SO_4 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**(14), p. 3252–3259 (2002).
- [152] W. A. Dollase, L. H. Merwin & A. Sebald. Structure of $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$, $x = 0$ to 0.5. *Journal of Solid State Chemistry*, **83**, p. 140–149 (1989).
- [153] F. Muñoz, L. Montagne & L. Delevoye. Influence of phosphorus speciation on the phase separation of Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 glasses. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **49**, p. 339–345 (2008).
- [154] C. Levelut. Diffusion aux petits angles des rayons X et des neutrons. Dans *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, chapitre 10, p. 233–253. EDP Sciences (2013).
- [155] J. Zarzycki. Heterogeneities in glasses and small-angle scattering methods. *Journal of Applied Crystallography*, **7**(2), p. 200–207 (1974).

Résumé

Les vitrocéramiques sont des matériaux obtenus par cristallisation contrôlée de verres. Ils offrent l'avantage d'une mise en forme facile des verres et de propriétés améliorées ou nouvelles par rapport aux verres ou aux cristaux. Le contrôle de la nucléation, première étape de la cristallisation, est essentiel pour optimiser les propriétés de ces matériaux. Dans les compositions commerciales, des agents nucléants sont ajoutés pour favoriser la cristallisation en volume de la phase d'intérêt. Cependant, les mécanismes fondamentaux qui gouvernent l'action de ces agents nucléants sont encore mal compris.

L'objectif de cette thèse est de mieux appréhender le rôle d'un agent nucléant, le P_2O_5 , dans deux systèmes d'aluminosilicates d'alcalins en fonction de la composition : taux de P_2O_5 , d'alumine, nature de l'alcalin (lithium ou sodium). Nous étudions l'influence de P_2O_5 sur la structure du verre et l'environnement local du phosphore. L'ajout de P_2O_5 induit une polymérisation du réseau et son environnement est très dépendant du taux d'alumine. Deux compositions où les comportements à la cristallisation sont différents sont étudiées : une corrélation existe entre l'environnement local du phosphore dans le verre et son aptitude à être agent nucléant. Le P_2O_5 favorise la nucléation en volume lorsque le phosphore est sous forme isolée entouré d'alcalins dans le verre et que la quantité de cette espèce est suffisamment importante. Les modifications de l'environnement local du phosphore avec les traitements thermiques ont pu être reliées à des modifications à plus longues distances. Les premiers nucléi proviennent de la ségrégation de ces espèces phosphatées.

Mots-clés : P_2O_5 ; verre ; structure ; aluminosilicates ; vitrocéramiques ; agent nucléant

Abstract

Glass-ceramics are materials obtained by partial and controlled crystallization of parent glasses. They have the advantages of the glass, easiness of glass shaping, and new properties compare to glasses and crystals. Nucleation is the first step of the crystallization process, and its control is a key step to optimize materials properties. In commercial materials, nucleating agents are added to promote volume crystallization of the phase of interest. Nevertheless, their action mechanisms are not well-understood.

The aim of this PhD thesis is to have a better understanding of the role of a nucleating agent, P_2O_5 , in two alkali aluminosilicate systems as a function of composition : P_2O_5 and Al_2O_3 contents, nature of alkali (lithium or sodium). We study the influence of P_2O_5 on the glass structure and the local environment of phosphorus. Addition of P_2O_5 results in a polymerization of the network and its local environment depends on alumina content. Two compositions with different crystallization behaviors are studied : a correlation exists between the local environment of phosphorus in the glass and its nucleating role. P_2O_5 favors volume nucleation when phosphate species are isolated and surrounded by alkali and when they are in a sufficient amount. Modifications of the local environment of phosphorus with heat treatments are linked to modifications at a larger scale. The first nuclei are related to the clusterization of these phosphate species.

Keywords : P_2O_5 ; glass ; structure ; aluminosilicates ; glass-ceramics ; nucleating agent