



INSTITUT DE FRANCE  
Académie des sciences

# *Les traductions des* **Comptes Rendus**

---

## **Géoscience**

### *Sciences de la Planète*

#### **Le verre, un matériau omniprésent**

Corps de l'article traduit par Romain Dziegielinski

Date de publication : 2023-11-08

<https://doi.org/10.5802/crgeos.171-fr>


**Résumé :** Les verres jouent un rôle fondamental dans notre vie quotidienne aux niveaux économique, culturel, sociétal, énergétique et géologique. Les verres géologiques témoignent de l'activité ignée de la Terre et représentent une source importante d'outils et d'objets décoratifs du paléolithique à nos jours. Les verres sont également utilisés pour fabriquer des matériaux techniques, tels que des récipients (plats, verres, bocaux, bouteille ...), des écrans (télévision, ordinateur, smartphone ...), des fibres aux applications multiples (renforcement, transport d'information, énergie, santé ...), pour assurer le stockage des déchets domestiques ou nucléaires et, plus récemment, des biomatériaux (implants dentaires ou osseux ...). Les verres à base de silice sont donc au cur de l'histoire de la Terre et de l'humanité. La variation de la composition des verres naturels et industriels est vaste mais sa structure est généralement basée sur une trame tétraédrique d'unités  $\text{SiO}_4$ , épine dorsale de plus de 90% des verres qui nous entourent au quotidien. Autour de cette trame de silice, les autres éléments chimiques se répartissent en éléments modificateurs de réseau, compensateur de charge, colorants, volatiles, et l'ensemble constitue un seul matériau ou substance. Cet article est une brève introduction au verre.

**Mots-clés :** Verre, Structure, Propriétés, Matière désordonnée, Liquide

Article original :

Daniel R. Neuville, "Glass, an ubiquitous material". *Comptes Rendus Géoscience*, vol. 354, Special Issue S1 (2022), p. 1-14. <https://doi.org/10.5802/crgeos.171>

Les traductions des *Comptes Rendus* sont mises à disposition du public dans un but d'accessibilité mais n'ont pas reçu de validation scientifique avant leur publication, seule la publication initiale engage la responsabilité de l'Académie des sciences. Le projet Traduction des *Comptes Rendus* est soutenu par le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et par la délégation à la langue française et aux langues de France du ministère de la Culture.

 This translation is licensed under the  
CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

## 1. Prologue

L'Organisation des Nations unies ont proclamé 2022 Année internationale du verre, soulignant le rôle du verre dans les domaines scientifique, économique, artistique et culturel. Le verre est essentiel à de nombreuses technologies vitales, car il facilite la transition vers un monde plus durable et embellit nos vies.

Cette résolution des Nations Unies est un événement unique et historique pour le verre. Il est le résultat d'un long voyage initié en 2018 qui a été rendu possible grâce au soutien de 1500 universités et centres de recherche, sociétés et associations savantes, musées, artistes, fabricants et par des entreprises dans 79 pays et sur 5 continents. La résolution officielle a été adoptée à l'Assemblée générale des Nations unies le 18 mai 2021.

Le verre est évidemment le matériau de notre quotidien que nous trouvons dans la vaisselle, les emballages alimentaires, les bouteilles de boissons, la parfumerie-cosmétique et la pharmacie. Nous sommes entourés de verre dans nos maisons, nous l'utilisons pour le transport (verre flotté, laine de verre, laine de roche, ou fibre de verre textile) et les applications technologiques dans l'optique et l'énergie (photonique, batterie). Le verre est aussi un atout pour les prothèses (les verres bioactifs pour les implants osseux, par exemple) et nous ne devons pas oublier que le verre est également un important recueil pour les souvenirs de l'humanité et l'histoire de notre planète et de l'univers. Ce numéro spécial de *C. R. Géosciences* rassemble plusieurs articles sur ces différents aspects après une brève introduction sur ce matériau, le verre. Cormier et al. [2022] décrivent la structure du verre et se concentrent sur le mélange cationique basé sur la diffraction des rayons X et des neutrons à haute température. Leur article montre également le lien entre le verre et le liquide. Ensuite, l'article édité par l'équipe Bauchy détaille les défis et les opportunités des techniques de calcul nécessaires pour comprendre la structure et les propriétés des verres et des liquides [Liu et al. 2022]. Le verre n'est pas seulement le verre qu'on utilise au quotidien comme le montre l'article de Pradel et Piarristeguy [2022] qui montrent que le verre n'est pas seulement composé d'oxyde, mais que le monde du verre est plus complexe car il est possible d'obtenir des verres avec tous les éléments [Pradel et Piarristeguy 2022] et avec toutes les liaisons chimiques; un article complémentaire sur les verres métalliques sera publié dans le CR Physique [Champion 2022]. Le verre a toujours accompagné l'humanité et il nous permet de transcender nos croyances et nos peurs, comme le montrent les symboles, les histoires et les mythes entourant les vitraux ornements. L'article de Hunault et al. [2022] présente un vitrail emblématique, la rose de la Sainte-Chapelle, ainsi que la manière dont sa restauration a permis d'en apprendre davantage sur son origine et son histoire. McCloy et Schuller [2022] traite de la vitrification des déchets. Le verre a de multiples usages dans notre quotidien et il deviendra de plus en plus présent demain, comme le montre l'article de Blanc et al. sur les fibres optiques et le développement des capteurs [Blanc et al. 2022].

Brauer et Hupa [2022] démontrent que le verre peut également être utilisé pour reconstruire des parties du corps humain. Ils expliquent comment depuis les premiers travaux de Hench et al. [1971], il est possible d'utiliser le verre pour régénérer les tissus osseux. Actuellement, plusieurs compositions de verre sont utilisées en médecine et en dentisterie [Brauer et Hupa 2022] et il est facile d'imaginer que dans les années à venir, la proportion des verres bioactifs augmente encore.

Le verre est aussi un témoin de notre passé, car l'étude des verres trouvés soit dans les météorites soit dans les cristaux sous forme d'inclusions vitreuses nous permet de retracer l'histoire de notre planète. Ces verres peuvent avoir différente teneur en eau, qui est le principal composant volatil des magmas et joue un rôle important dans les mécanismes d'éruption. L'article de Le Losq et al. se concentre sur la façon dont l'eau affecte la polymérisation des verres et des liquides [Le Losq et al. 2022]. Une autre clé pour comprendre les processus éruptifs est l'évolution de la cristallisation magmatique [Vetere et al. 2022]. Enfin, Moretti [2022] se concentre sur l'interaction les composés volatils et le magma, montrant comment ceux-ci affectent l'état redox, et donc l'état de spéciation des gaz libérés par les systèmes volcaniques actifs.

## 2. Introduction

Le verre est un matériau homogène qui peut se former à partir de presque tous les éléments du tableau périodique (figure 1) et de tous les types de liaisons chimiques. Ce matériau se distingue des autres états

Legend	
<span style="background-color: orange; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Network Former, NF	<span style="background-color: yellow; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Ligand
<span style="background-color: lightgreen; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Gas	<span style="background-color: lightblue; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Network Modifier, NM or Charge Compensator, CC
<span style="background-color: linear-gradient(to top right, lightblue, lightgreen); border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Intermediate	<span style="background-color: orange; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px;"></span> Ligand or NF

1 1.008* <b>H</b> hydrogen																	2 4.003 <b>He</b> helium						
3 6.94* <b>Li</b> lithium	4 9.012 <b>Be</b> beryllium																	5 10.81* <b>B</b> boron	6 12.01* <b>C</b> carbon	7 14.01* <b>N</b> nitrogen	8 16.00* <b>O</b> oxygen	9 19.00 <b>F</b> fluorine	10 20.18 <b>Ne</b> neon
11 22.99 <b>Na</b> sodium	12 24.31* <b>Mg</b> magnesium																	13 26.98 <b>Al</b> aluminium	14 28.09* <b>Si</b> silicon	15 30.97 <b>P</b> phosphorus	16 32.06* <b>S</b> sulfur	17 35.45* <b>Cl</b> chlorine	18 39.95 <b>Ar</b> argon
19 39.10 <b>K</b> potassium	20 40.08 <b>Ca</b> calcium	21 44.96 <b>Sc</b> scandium	22 47.87 <b>Ti</b> titanium	23 50.94 <b>V</b> vanadium	24 52.00 <b>Cr</b> chromium	25 54.94 <b>Mn</b> manganese	26 55.85 <b>Fe</b> iron	27 58.93 <b>Co</b> cobalt	28 58.69 <b>Ni</b> nickel	29 63.55 <b>Cu</b> copper	30 65.38 <b>Zn</b> zinc	31 69.72 <b>Ga</b> gallium	32 72.63 <b>Ge</b> germanium	33 74.92 <b>As</b> arsenic	34 78.97 <b>Se</b> selenium	35 79.90* <b>Br</b> bromine	36 83.80 <b>Kr</b> krypton						
37 85.47 <b>Rb</b> rubidium	38 87.62 <b>Sr</b> strontium	39 88.91 <b>Y</b> yttrium	40 91.22 <b>Zr</b> zirconium	41 92.91 <b>Nb</b> niobium	42 95.95* <b>Mo</b> molybdenum	43 [98] <b>Tc</b> technetium	44 101.1 <b>Ru</b> ruthenium	45 102.9 <b>Rh</b> rhodium	46 106.4 <b>Pd</b> palladium	47 107.9 <b>Ag</b> silver	48 112.4 <b>Cd</b> cadmium	49 114.8 <b>In</b> indium	50 118.7 <b>Sn</b> tin	51 121.8 <b>Sb</b> antimony	52 127.6 <b>Te</b> tellurium	53 126.9 <b>I</b> iodine	54 131.3 <b>Xe</b> xenon						
55 132.9 <b>Cs</b> caesium	56 137.3 <b>Ba</b> barium	57-71 lanthanides	72 178.5 <b>Hf</b> hafnium	73 180.9 <b>Ta</b> tantalum	74 183.8 <b>W</b> tungsten	75 186.2 <b>Re</b> rhenium	76 190.2 <b>Os</b> osmium	77 192.2 <b>Ir</b> iridium	78 195.1 <b>Pt</b> platinum	79 197.0 <b>Au</b> gold	80 200.6 <b>Hg</b> mercury	81 204.4* <b>Tl</b> thallium	82 207.2 <b>Pb</b> lead	83 209.0 <b>Bi</b> bismuth	84 [209] <b>Po</b> polonium	85 [210] <b>At</b> astatine	86 [222] <b>Rn</b> radon						
87 [223] <b>Fr</b> francium	88 [226] <b>Ra</b> radium	89-103 actinides	104 261 <b>Rf</b> rutherfordium	105 262 <b>Db</b> dubnium	106 263 <b>Sg</b> seaborgium	107 263 <b>Bh</b> bohrium	108 265 <b>Hs</b> hassium	109 264 <b>Mt</b> meitnerium	110 265 <b>Ds</b> darmstadtium	111 266 <b>Rg</b> roentgenium	112 267 <b>Cn</b> copernicium	113 268 <b>Nh</b> nihonium	114 269 <b>Fl</b> flerovium	115 270 <b>Mc</b> moscovium	116 271 <b>Lv</b> livermorium	117 272 <b>Ts</b> tennessine	118 273 <b>Og</b> oganeson						
		57 138.9 <b>La</b> lanthanum	58 140.1 <b>Ce</b> cerium	59 140.9 <b>Pr</b> praseodymium	60 144.2 <b>Nd</b> neodymium	61 [145] <b>Pm</b> promethium	62 150.4 <b>Sm</b> samarium	63 152.0 <b>Eu</b> europium	64 157.3 <b>Gd</b> gadolinium	65 158.9 <b>Tb</b> terbium	66 162.5 <b>Dy</b> dysprosium	67 164.9 <b>Ho</b> holmium	68 167.3 <b>Er</b> erbium	69 168.9 <b>Tm</b> thulium	70 173.0 <b>Yb</b> ytterbium	71 175.0 <b>Lu</b> lutetium							
		89 [227] <b>Ac</b> actinium	90 232.0 <b>Th</b> thorium	91 231.0 <b>Pa</b> protactinium	92 238.0 <b>U</b> uranium	93 [237] <b>Np</b> neptunium	94 [244] <b>Pu</b> plutonium	95 [243] <b>Am</b> americium	96 [247] <b>Cm</b> curium	97 [247] <b>Bk</b> berkelium	98 [251] <b>Cf</b> californium	99 [252] <b>Es</b> einsteinium	100 [257] <b>Fm</b> fermium	101 [258] <b>Md</b> mendelevium	102 [259] <b>No</b> nobelium	103 [266] <b>Lr</b> lawrencium							

**FIGURE 1** – Tableau périodique avec rôle possible des éléments dans du verre ou du fluide. Les éléments en blanc peuvent être vitrifiés sans aucun rôle spécifique. Les éléments en blanc ne sont presque jamais étudiés dans la structure du verre, mais ils peuvent être présents dans le verre, probablement en tant que gaz ou modificateur de réseau.

de la matière (solide cristallin, liquide, gaz et plasma) d'une part par son état solide qui se caractérise par une absence d'ordre à grande échelle et d'autre part par la présence d'une transition de second ordre, dite température de transition vitreuse. Le lecteur trouvera des publications détaillées et récentes sur toutes les familles de verres et leurs propriétés dans la publication « Handbook of Glass [Musgraves et al. 2019] ». Dans cette introduction, nous présenterons quelques-uns des concepts généraux reconnus par l'ensemble de la communauté scientifique et enseignés dans les universités et les écoles d'ingénieurs.

Un verre est un solide amorphe. Le terme solide implique une viscosité élevée, généralement supérieure à  $10^{11}$  Pa.s. Cette viscosité limite l'écoulement du matériau. Le terme amorphe implique l'absence d'ordre à grande échelle, ce qui révèle une analogie avec l'état liquide. Un verre est donc un solide dont certaines propriétés sont proches de celles des liquides. Parks et Huffman parlent même d'« un quatrième état de la matière » [Parks et Huffman 1926].

L'état vitreux peut se produire pour de nombreuses compositions chimiques tant que le phénomène de cristallisation est évité. Il existe des verres minéraux et d'autres verres courants à base de composés de silicate, d'oxydes, de sels, de métal, de verres organiques tels que les caramels, les bonbons durs ou gélifiés. En effet, il est possible d'obtenir des verres quel que soit le type de liaison chimique : covalente, ionique, métallique, de Van der Waals ou hydrogène. L'état du verre est donc caractéristique de la matière condensée et il peut y exister une palette infinie de composition chimique des verres, chacun avec sa propre structure. Comme

nous le verrons, chacun d'eux, individuellement, peut être défini comme un matériau ou une substance à part entière avec ses propres caractéristiques physiques et chimiques telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le diagramme de rayons X ou le spectre Raman, l'analyse chimique élémentaire, la densité, l'indice de réfraction, etc.

De nombreuses méthodes de préparation permettent d'obtenir des matériaux amorphes. Ils sont généralement élaborés par refroidissement rapide d'une phase liquide, mais il est également possible de les obtenir à partir d'une phase gazeuse, par amorphisation d'une phase cristalline ou par des méthodes sol-gel [Descamps 2017]. La méthode la plus courante de formation du verre est le gel d'un liquide lors d'un refroidissement rapide. Lors du refroidissement d'un liquide, il y a une augmentation continue de la viscosité jusqu'à atteindre une valeur qui permet de considérer le matériau comme solide. On peut donc imaginer que la structure du verre est similaire à celle d'un liquide, dont tous les mouvements atomiques sont bloqués. Les verres ont, comme les liquides, une structure désordonnée avec seulement un ordre à petite échelle. Par exemple, la silice, une phase vitreuse, est constituée de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , associés entre eux par un atome d'oxygène mais sans périodicité du réseau à grande échelle, comme c'est le cas dans les cristaux. On dit que l'atome d'oxygène reliant deux atomes de silicium forme un pont. La figure 2 montre une représentation schématique en 2D des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  pour le cristal et le verre.

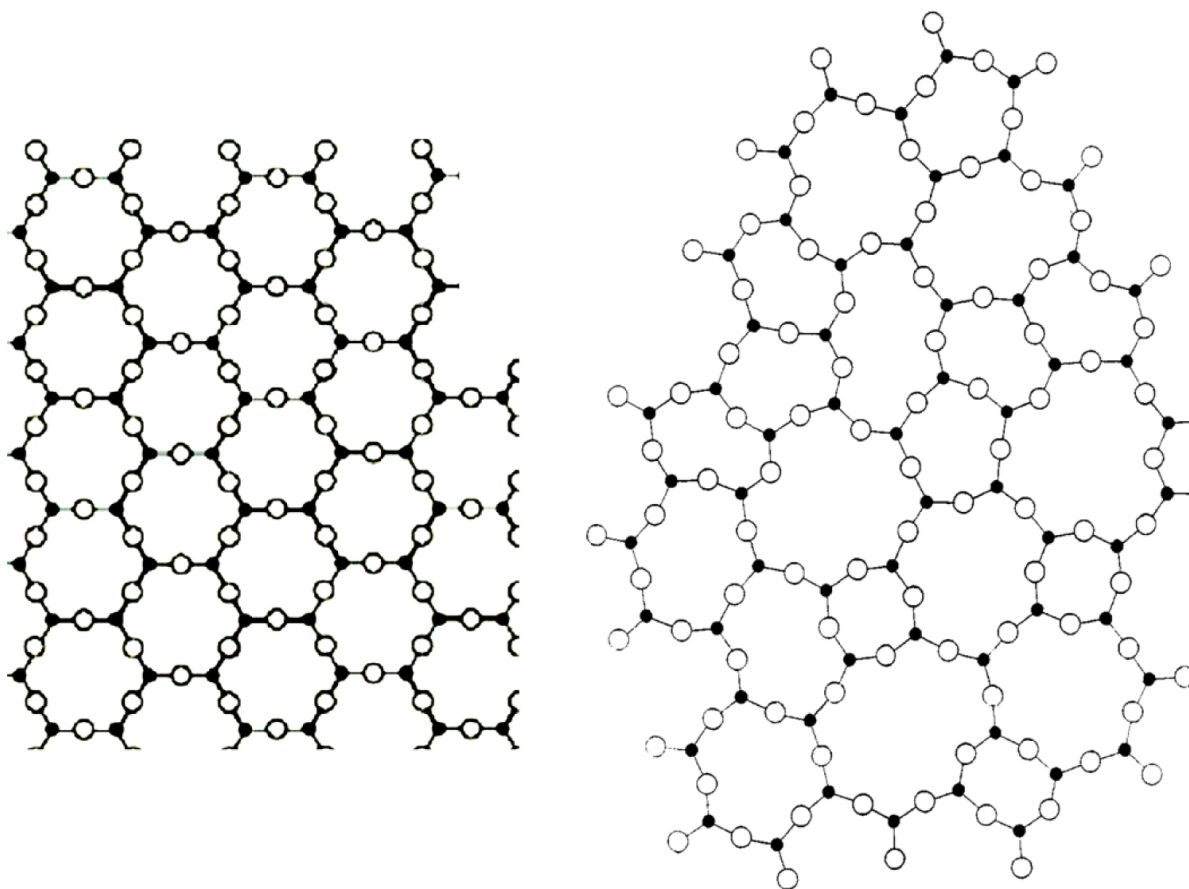
### 3. Une structure désordonnée?

Dans la section 1, nous avons mentionné un verre composé uniquement de silicium et d'oxygène dont les rôles respectifs sont celui de formateur de réseau et de ligand, mais comment différencier la structure de la silice de celle d'un cristal de quartz? La figure 3 montre clairement pour  $\text{SiO}_2$ , amorphe ou cristallin (quartz ou low-cristobalite), les différences spectrales obtenues par deux sondes structurales différentes (diffraction des rayons X, spectrométrie Raman).

Quel que soit le type de verre utilisé dans la technique expérimentale, les données de phase cristalline montrent des pics fins tandis que celles du verre montrent des pics larges. Plus précisément, la diffraction des rayons X montre des pics de Bragg très intenses jusqu'à une distance de  $8 \text{ \AA}^{-1}$  pour le cristal de quartz et des bandes larges de très faible intensité pour le verre. L'ordre à petite échelle, pour des distances inférieures à  $3 \text{ \AA}$ , caractérise le polyèdre de coordination  $\text{SiO}_4$ , les distances interatomiques et les angles de liaison, ainsi que la possibilité d'avoir des liaisons hétéropolaires (Si-O). Pour résumer, à courte distance, il y a un ordre local qui concerne la première couche de coordination. Ceci est régi par la liaison chimique qui impose le nombre de voisins (coordination), les distances interatomiques et la symétrie du site, par exemple un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  dans les silicates.

La région la plus éloignée entre 3 et  $20 \text{ \AA}$  correspond aux séquences et arrangements entre polyèdres. C'est à cette échelle que l'on distingue la phase cristalline de la phase amorphe. Une analyse détaillée de cette région fournit des informations importantes sur la connaissance des angles entre les polyèdres, le type de connectivité (partage de coins, de bords ou de faces), la dimensionnalité 2D ou 3D du réseau et, potentiellement, l'existence d'hétérogénéités structurales/compositionnelles. Pour la diffraction des rayons X, la perte de signal à longue portée ou à haute énergie matérialise la différence entre un état structural ordonné et désordonné [Cormier et Neuville 2022]. La spectrométrie Raman met également en évidence les différences entre le spectre du quartz et celui du verre de silice. En particulier, le spectre Raman de la silice révèle des structures spécifiques du verre, qui n'existent pas dans les phases cristallines : ce sont des cycles à trois ou quatre tétraèdres  $\text{SiO}_4$  caractérisés par des pics à  $490$  et  $605 \text{ cm}^{-1}$ , appelés respectivement D1 et D2. De plus, il est à noter que l'efficacité spectrale Raman d'un cristal de quartz et de silice amorphe est très différente. En effet, le spectre Raman du quartz est acquis en 10 s contre 100 s pour celui du verre de silice.

En résumé, à moyenne distance, l'ordre est défini par les relations entre les différents sites, par exemple l'angle entre deux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans les silicates. Cet ordre dans les verres est difficile à caractériser expérimentalement et fait l'objet de nombreuses études expérimentales et simulations numériques [Liu et al. 2022]. Sa caractérisation est essentielle car cette échelle d'organisation est directement liée à l'origine de la



**FIGURE 2** – Représentation 2D de : (a) une structure cristalline composée d'atome de Si (cercle noir) et d'oxygène (cercle blanc), il y a un motif géométrique (hexagone) et une périodicité tandis qu'en (b) des arrangements atomiques sont présents (cycles avec 3, 4, 5, 6 tétraèdres) mais ces arrangements ne sont ni réguliers ni périodiques [selon Zachariasen 1932]. A noter que les deux structures ont le même nombre d'atomes de Si, mais n'occupent pas la même surface en raison d'une densité plus faible pour le verre que pour le cristal [modifié de Neuville et Cormier 2022].

plupart des propriétés des verres, telles que la densité, la conduction ionique ou la durabilité chimique. Enfin, à grande distance, il n'y a pas de périodicité des structures, contrairement aux cristaux.

Ce court paragraphe montre que, quelle que soit la technique structurale utilisée, il est particulièrement difficile de saisir la nature et l'étendue de l'ordre à moyenne échelle caractéristique du désordre structural du verre. En outre, ce déficit d'information est l'un des principaux défis actuels dans la connaissance structurale des verres.

#### 4. La température de transition vitreuse

Contrairement au cas d'un solide cristallisé, le verre n'a pas de température de fusion. Inversement, la solidification d'un verre correspond à une augmentation continue et progressive de la viscosité lors du refroidissement d'un liquide, sans apparition d'une structure cristalline. Sur la figure 4, nous avons reporté les variations de viscosité en fonction de la température réciproque, pour plusieurs silicates fondus. Il n'y a pas de rupture

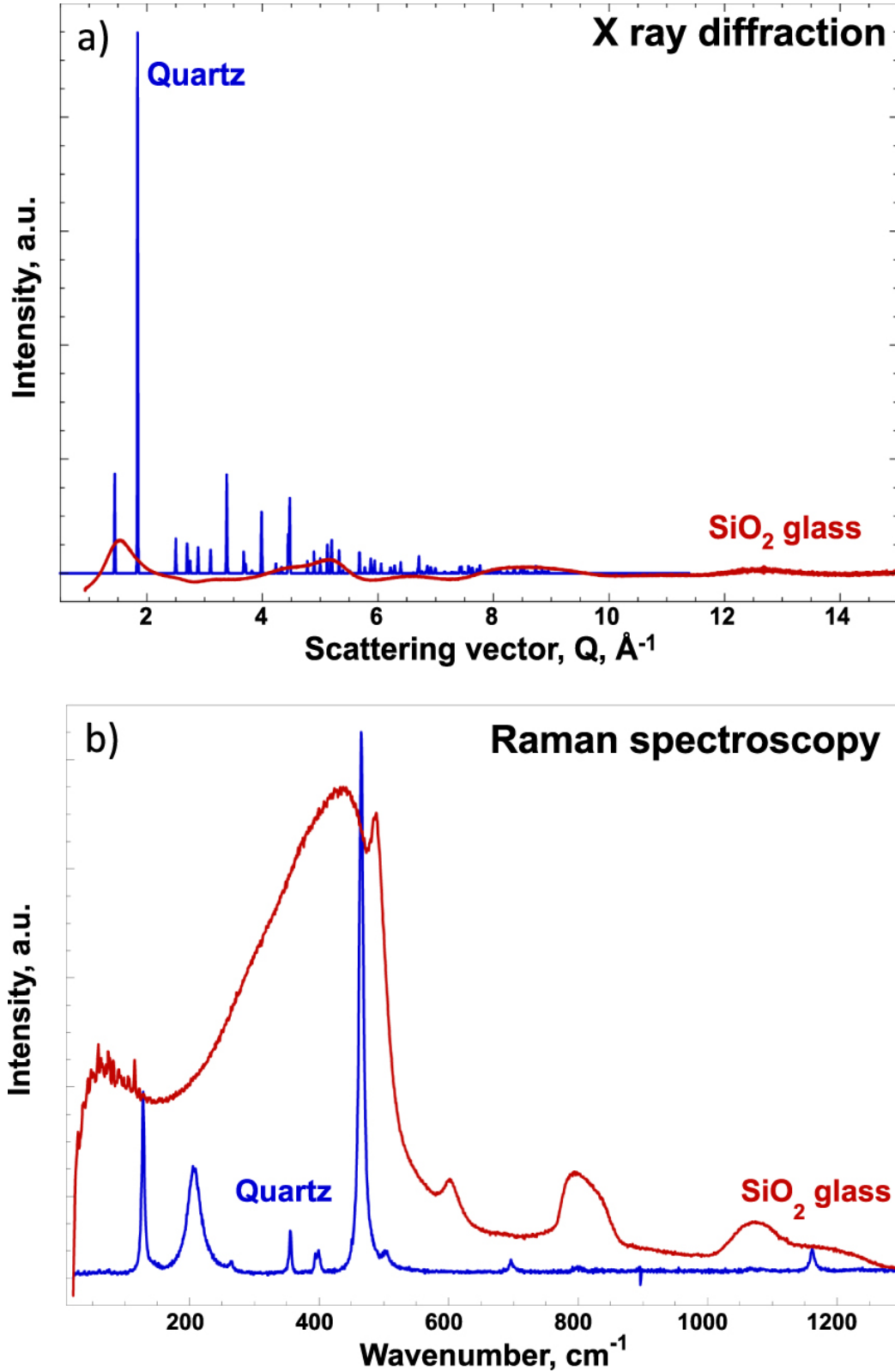
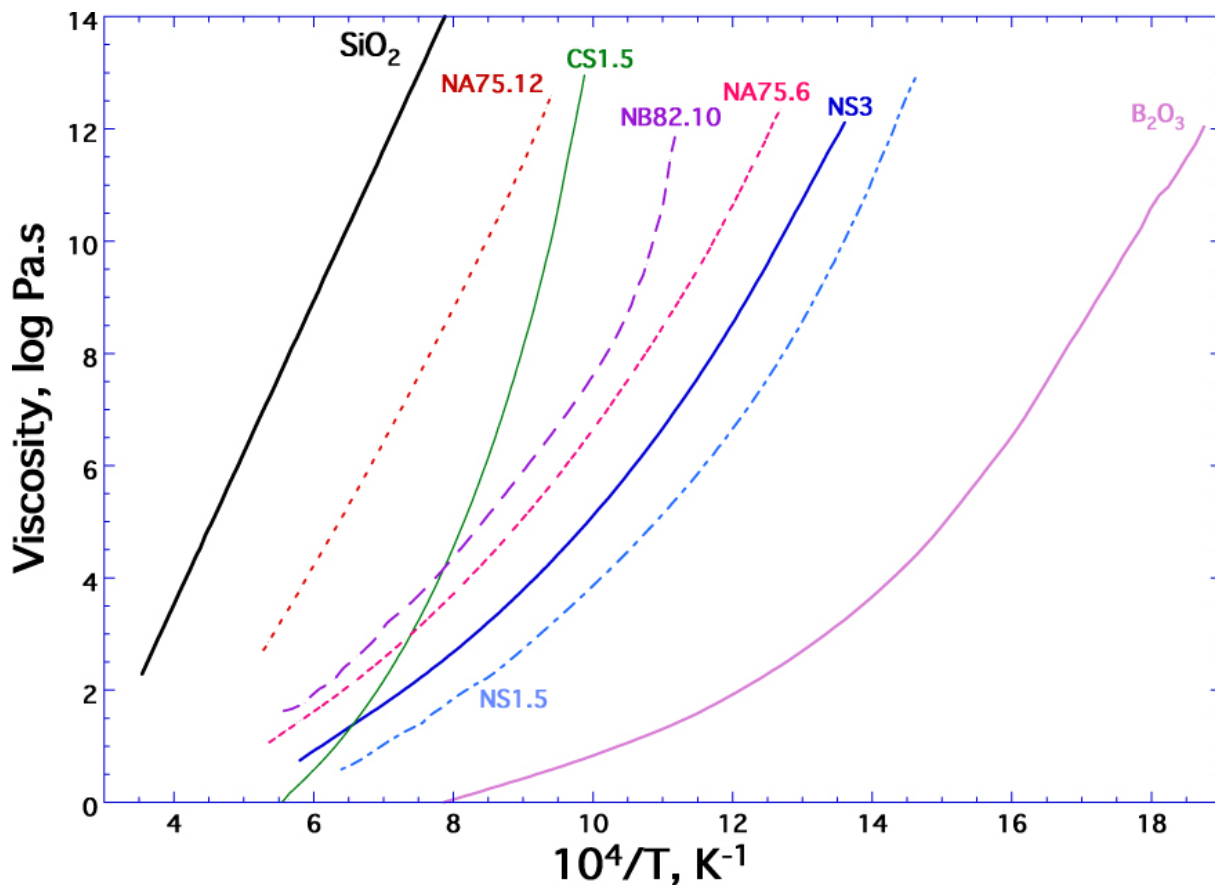


FIGURE 3 – (a) diffraction des rayons X, (b) spectrométrie Raman en bleu (quartz ou low-cristobalite) et SiO<sub>2</sub> amorphe en rouge. Pour des raisons pratiques, les spectres sont reportés en unités arbitraires. Les conditions d'acquisition des spectres des phases cristallines et amorphes sont différentes pour une même technique et d'une technique à l'autre [remanié de Cormier et Neuville 2022].



**FIGURE 4** – Viscosité en fonction de la température réciproque pour un verre de silice,  $\text{SiO}_2$ , verres de silicate de sodium, NS3 et NS2, contenant respectivement 75 et 66 % molaire de  $\text{SiO}_2$  et le restant étant  $\text{Na}_2\text{O}$ , les compositions NS1.5 et CS1.5 correspondent respectivement à 60  $\text{SiO}_2$ –40  $\text{Na}_2\text{O}$  et 60  $\text{SiO}_2$ –40  $\text{CaO}$  (% molaire) de Neuville [2006] pour CS1.5, NS1.5, NS2. Les compositions NA75.6 et NA75.12 contiennent 75% molaire de  $\text{SiO}_2$  chacune et 6 ou 12% molaire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le restant étant  $\text{Na}_2\text{O}$  [données de Le Losq et al. 2014] pour NS3 et NAX. Y compositions, Napolitano et al. [1965] pour  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; de Sipp et al. [1997] pour NB82.10 = Pyrex.

des courbes de viscosité entre les valeurs obtenues à haute température à l'état liquide et celles obtenues à basse température à l'état vitreux. Ceci montre la transition continue du verre au liquide pour une propriété telle que la viscosité. La transition vitreuse est un phénomène cinétique qui caractérise la perte d'équilibre thermodynamique interne. En effet, les propriétés d'un verre ne dépendent plus seulement de la pression et de la température, mais aussi de la vitesse,  $|\dot{\gamma}|$ , à laquelle la température de transition vitreuse se produit (pour une discussion détaillée, voir Neuville et Le Losq [2022]).

La caractérisation la plus simple et la plus ancienne de cette transition a été décrite par Parks et Huffman [1927]. Ils notent qu'en chauffant un verre, « il passe continuellement de l'état amorphe à l'état liquide, ses propriétés évoluant de manière régulière avec la température, sans discontinuité ». En effet, comme ils l'écrivent, « alors qu'il n'y a pas de température précise comparable au point de fusion d'un cristal, il existe néanmoins un intervalle de température, net et reproductible, au sein duquel de nombreuses propriétés changent à une vitesse qui s'approche de celle observée lors de la fusion d'un cristal. En bref, il y a un intervalle de ramollissement au lieu d'un point de fusion. Le verre tel qu'il existe au-dessous de cet intervalle de ramollissement diffère si nettement du liquide qui existe au-dessus qu'il pourrait bien être considéré comme

un état différent de la substance. »

La transition vitreuse correspond à une zone de température et de pression dans laquelle des propriétés telles que la chaleur spécifique subissent une transition de second ordre [Moynihan et al. 1976b, 1976a]. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques d'un verre dépendent de la vitesse à laquelle la température varie et donc de son histoire thermique.

Il est théoriquement possible d'obtenir des variations temporelles identiques pour toutes les propriétés, telles que la dilatation thermique ou la viscosité. Il est donc clair qu'il y a un temps de réponse à la variation de température. Nous appelons ce temps  $\tau$ , le temps de relaxation. Nous le définissons comme suit : un liquide possède un grand nombre d'états de configuration différents [Goldstein 1976, 1969, 2011]. Chaque état correspond à un minimum d'énergie potentielle. Lorsque la température décroît, le temps de relaxation structurale d'un liquide,  $\tau$ , augmente. Lorsque  $\tau$  est suffisamment grand, il ne peut plus effectuer de réarrangements structuraux coopératifs [Goldstein 1976, 1969]. Ainsi, le nombre de configurations pouvant être atteintes par un système diminue avec la température et, à température suffisamment basse ( $T < T_g$ ), le liquide gèle : le système ne peut plus changer son état de configuration (une discussion plus détaillée peut être trouvée dans Neuville et Le Losq [2022]). De plus, l'état de configuration du verre ne change pas lors du refroidissement  $T_g$  à 0 K. On peut noter que la spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge suggère que la structure d'un verre est une image de la configuration instantanée du liquide [Kashio et al. 1980; Kusabiraki and Shiraishi 1981a, 1981b; Neuville and Mysen 1996].

La viscosité est une propriété importante et largement utilisée par l'industrie du verre. Elle a donc été, dans un souci d'uniformité, normalisée. La température de la transition vitreuse est définie industriellement comme la température à laquelle la viscosité est de  $10^{12}$  Pa·s, pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de quelques  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , ce qui correspond aux vitesses de refroidissement du verre dans les procédés industriels. Cette valeur de viscosité correspond à des temps de relaxation de l'ordre de 15 min.

D'un point de vue thermodynamique, on peut affirmer que la température et la pression ne suffisent pas à caractériser l'état du verre. Tool et Eichlin [1931] ont introduit le concept de température fictive,  $T_{\text{fic}}$ , pour caractériser le verre à pression constante. On peut la définir comme la température à laquelle le verre serait dans un état stable s'il pouvait être chauffé instantanément. La température fictive peut être définie lors du refroidissement par dilatométrie ou par calorimétrie, comme étant la température de transition vitreuse.

Il est possible de donner une définition thermodynamique formelle de la température fictive en la considérant comme un paramètre d'ordre. On rappelle que la transition vitreuse ressemble à une transition du second ordre pour laquelle  $V$ ,  $H$ ,  $\eta$  sont des fonctions continues mais pas  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $K$  [voir les revues Neuville et Le Losq 2022].

## 5. Rôle chimique des éléments dans le verre

### 5.1. Les cations

La structure des verres fait intervenir une grande famille d'éléments divisés en plusieurs groupes, formateurs de réseau, modificateurs de réseau ou compensateurs de charge, éléments intermédiaires, éléments colorants, raffinage.

(i) Les "*formateurs de réseau*" sont les oxydes qui peuvent former un verre seuls. Ces éléments sont, principalement, sous leurs formes cationiques :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ... Ces cations formateurs de réseau ont des liaisons cation-oxygène très covalentes, et donc directionnelles, qui assurent la structure tridimensionnelle du verre. Ces éléments forment des polyèdres de petite taille avec un oxygène de type ligand (par exemple tétraédrique pour Si et Ge ou triangulaire pour B). Dans le cas des verres silicate, deux cations sont reliés entre eux par des oxygènes dits pontants mais dans les verres thio-silicate, ils sont reliés par un soufre pontant [Pradel et Piarristeguy 2022]. Ces polyèdres reliés forment un réseau tridimensionnel désordonné. Ainsi, il est possible de construire un verre, avec plusieurs ligands, O, S, Se, Te. Pour cette courte introduction, nous ne parlerons que du ligand O dans les verres d'oxydes.



À noter que l'oxyde de silicium,  $\text{SiO}_2$ , ou silice, est l'oxyde majoritaire des verres commerciaux, et est le principal formateur du réseau vitreux. Dans le cas de la silice, les entités tétraédriques sont notées  $Q^n$  où  $n$  représente le nombre d'oxygènes pontants portés par l'atome central  $Q$  (typiquement  $\text{Si}$ ). Le verre de silice est donc constitué de  $\text{Si}$  entouré de 4 oxygènes pontants, tous reliés à d'autres tétraèdres pour former le réseau tridimensionnel d'espèces  $Q^4$  avec des ponts  $\text{Si-O-Si}$  (Figure 2b). Cette structure est caractérisée par une viscosité très élevée d'une part et une dépendance arrhéniennne de la viscosité avec la température d'autre part (Figure 3). L'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  agit également comme un formateur de réseau, mais il forme des triangles planaires  $\text{BO}_3$ . Sa structure a donc un caractère fortement bidimensionnel, ce qui explique pourquoi la viscosité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est significativement plus faible que celle du réseau tridimensionnel de silice (environ 14 ordres de grandeur près de  $1000^\circ\text{C}$ , Figure 3). En plus de réduire la viscosité, l'oxyde de bore est ajouté aux verres car il améliore considérablement les propriétés thermiques et mécaniques du verre comme dans le cas du verre Pyrex® (composition NB82.10, Figure 4).

(ii) Les "*modificateurs de réseau*" sont des oxydes qui ne forment pas du verre par eux-mêmes. Il s'agit principalement d'éléments alcalins et alcalino-terreux. L'introduction de  $R^{n+}O_{n/2}$  ( $n = 1$  or  $2$ ) modifie la continuité du réseau tridimensionnel constitué par le formateur de réseau. Le réseau est rompu avec la formation d'oxygènes non-pontants, qui ne sont plus liés uniquement aux formateurs de réseau. Les éléments alcalins et alcalino-terreux jouent un rôle similaire en ce qui concerne la structure et les propriétés principales des formes verre et fondu, mais ont des caractéristiques différentes. Ainsi, l'oxyde de sodium,  $\text{Na}_2\text{O}$ , transforme la silice en silicate par attaque chimique et est principalement utilisé pour abaisser la température nécessaire à la fusion du composé  $\text{SiO}_2$ . Au contraire, l'oxyde de calcium, car il forme des liaisons  $\text{Ca-O}$  légèrement plus fortes que les liaisons  $\text{Na-O}$ , augmente la température de fusion du mélange et améliore également plusieurs propriétés telles que la durabilité du verre. Ces 3 oxydes,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  représentent plus de 95% de la composition pondérale des verres industriels et sont donc généralement appelés verre de silicate sodocalcique. D'un point de vue pratique, une grande majorité des verres commerciaux contiennent également de l'oxyde de potassium,  $\text{K}_2\text{O}$ , et de l'oxyde de magnésium,  $\text{MgO}$ . L'oxyde de magnésium est généralement ajouté parce qu'il améliore les propriétés mécaniques et la résistance hydrolytique des verres comme l'oxyde d'aluminium. Cependant, ces deux oxydes ont également tendance à augmenter la température du bain de silicate et les températures de travail du verre. Par addition de  $R^{n+}O_{n/2}$  à la silice, on crée des oxygènes non-pontants qui établissent des liaisons ioniques  $R\cdots\text{O}$  avec le cation  $R^{n+}$ . La liaison  $R\cdots\text{O}$  est plus faible que celle impliquée dans les ponts  $\text{Si-O-Si}$ , ce qui entraîne une forte diminution de la viscosité. Ceci est clairement visible en comparant la courbe de viscosité des compositions de verre  $\text{SiO}_2$  et NS3 (Figure 4). La formation d'oxygènes non-pontants peut être facilement étudiée par plusieurs techniques telles que la spectroscopie Raman ou la résonance magnétique nucléaire (RMN). Leurs proportions augmentent avec la teneur en sodium, ce qui augmente les entités faiblement connectées,  $Q^3$ ,  $Q^2$ , ..., contribuant à la diminution de la viscosité. Sur la figure 4, NS1.5 a une viscosité inférieure à NS3, ce qui résulte d'une augmentation de la teneur en sodium de 25 à 40 mol%. Comme nous l'avons vu avec NS3, des oxygènes non-pontants sont formés lorsque des éléments modificateurs de réseau ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ...) sont ajoutés pour dépolymériser le réseau 3D fabriqué par le formateur de réseau. Sur la figure 4, en comparant la courbe de viscosité de NS1.5 qui est inférieure à celle de CS1.5, il est clair que le sodium participe davantage à la rupture du réseau que le calcium.

(iii) Les "*compensateurs de charge*", les éléments alcalins et/ou alcalino-terreux peuvent changer de rôle et devenir des compensateurs de charge en présence  $(\text{AlO}_4)^-$  et  $(\text{BO}_4)^-$  qui sont des tétraèdres avec une charge déficitaire par rapport aux tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . L'aluminium s'insère dans le réseau dans un site tétraédrique, similaire à  $\text{Si}^{4+}$ . Mais, étant un cation  $\text{Al}^{3+}$ , le tétraèdre  $\text{AlO}_4$  a un déficit de charge qui nécessite une compensation pour le stabiliser énergétiquement, ce qui est accompli par la proximité d'un élément alcalin ou alcalino-terreux. Le cas du bore,  $\text{B}^{3+}$ , est différent car il est le résultat d'un changement dans la coordination du bore. Le verre  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un réseau de triangles  $\text{BO}_3$ , entièrement stabilisé avec une courbe de faible viscosité, qui peut être transformé en réseau  $(\text{BO}_4)^-$  tétraédrique par l'addition d'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux, ce qui nécessite une compensation de charge autour de  $(\text{BO}_4)^-$  similaire à  $(\text{AlO}_4)^-$ . La formation de ces tétraèdres  $(\text{BO}_4)^-$  augmente la connectivité du réseau, ce qui est évident du fait que la courbe de viscosité du verre

NB82.10 est plus visqueuse que celle observée pour le  $B_2O_3$  fondu (Figure 4).

(iv) Les "*éléments intermédiaires*", affichent un comportement en tant que formateurs de réseau, mais ne peuvent en général pas former du verre seuls. Il est à noter que Al, peut former des verres, appelés verres inversés [Neuville et al. 2008b, 2008a, 2010; Licheron et al. 2011; Drewitt et al. 2012, 2017]. Les principaux éléments intermédiaires sont  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  or  $Fe^{3+}$ . L'aluminium est principalement en coordination 4 [Stebbins et Xu 1997; Neuville et al. 2004c, 2004a, 2004b; Neuville 2006; Neuville et al. 2008b, 2008a; Stebbins 2008; Le Losq et al. 2014; Drewitt et al. 2022; Neuville and Le Losq 2022]. En ajoutant  $Al_2O_3$  à la composition de verre NS3, la viscosité augmente fortement et redevient quasi-Arrhénienne, comme illustré sur la figure 3 pour la viscosité de NA75.6 et NA75.12 (composition de verre albitique) qui contiennent respectivement 6 et 12 mol% de  $Al_2O_3$ . Un comportement similaire est observé en considérant la viscosité de la wollastonite fondue,  $CaSiO_3$ , et de l'anorthite,  $CaAl_2Si_2O_8$ . Les compositions de verre d'albite et d'anorthite sont des systèmes entièrement polymérisés et forment un réseau tridimensionnel de  $AlO_4^-$  et des tétraèdres de  $SiO_4$  avec  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$  dans les trous du réseau tridimensionnel, jouant le rôle de compensateur de charge de l'aluminium.  $Al^{3+}$  en coordination quadruple joue alors un rôle de formateur de réseau.  $Al^{3+}$  peut aussi être en coordination quintuple [Neuville et al. 2004c, 2004a, 2004b; Neuville 2006; Neuville et al. 2008b, 2008a; Le Losq et al. 2014; Drewitt et al. 2022; Neuville et Le Losq 2022]; dans cet état, il est même possible de définir un rôle de réticulateur (c'est-à-dire un élément qui assure une connexion forte entre les éléments du réseau, selon Patrick Royall et al. [2008]).

Les éléments intermédiaires peuvent changer leur rôle en fonction de la composition chimique du verre et de leurs proportions dans le verre [cf. Neuville 2006; Neuville et al. 2008b], de la température [cf. Stebbins et al. 1992; Stebbins et Farnan 1992; Stebbins 2008; Neuville et al. 2008a] et la pression [cf. Allwardt et al. 2005, 2007] mais aussi selon la fugacité d'oxygène [cf. Moretti 2005].

(v) Les *éléments de transition*, peuvent jouer le rôle d'agents colorants ou décolorants [Hunault et al. 2022]. Une discussion plus détaillée sur les verres colorés se trouve dans Cormier et coll. [1999], Galoisy et al. [2005], Hunault et al. [2014, 2016], et dans la revue de Ligny et Möncke [2019].

## 5.2. Les anions

Les cations constituent au maximum 50% d'un verre, le reste étant des anions. Dans le sous-réseau anionique, l'élément le plus important est généralement l'oxygène qui occupe des positions différentes. On distingue en effet (Figure 5) :

- les oxygènes pontants, OP, qui relient les tétraèdres entre eux et qui n'ont pas de charge efficace parce qu'ils sont polarisés par deux liaisons covalentes;
- des oxygènes non-pontants, ONP, associés à un seul tétraèdre. Ils présentent donc une charge résiduelle car ils sont partiellement polarisés par une seule liaison covalente;
- les oxygènes libres, OL, associés à aucun tétraèdre et qui sont donc moins polarisés;
- oxygènes en triclusters, connectés à trois polyèdres, généralement un ou deux tétraèdres et un pentaèdre. Ces oxygènes en triclusters ne représentent qu'un faible pourcentage et jouent un rôle mineur dans la structure et les propriétés des verres et des liquides [Iuga et al. 2005].

Cette vision d'un réseau constitué d'oxygènes aux rôles différents est complémentaire de celui décrit par les cations. Certaines techniques expérimentales telles que  $^{17}O$  RMN, permettent de visualiser ce réseau anionique et de mettre en évidence la connectivité du réseau [Eden 2012; Stebbins et al. 2001].

Ce réseau anionique est également observé dans les verres de chalcogénures dans lesquels le soufre ou le sélénium jouent un rôle de ligand identique à celui de l'oxygène. Dans ces verres, il est possible de montrer, comme déjà mentionné, l'existence de soufre pontant ou non-pontant [Pradel et Piarristeguy 2022].

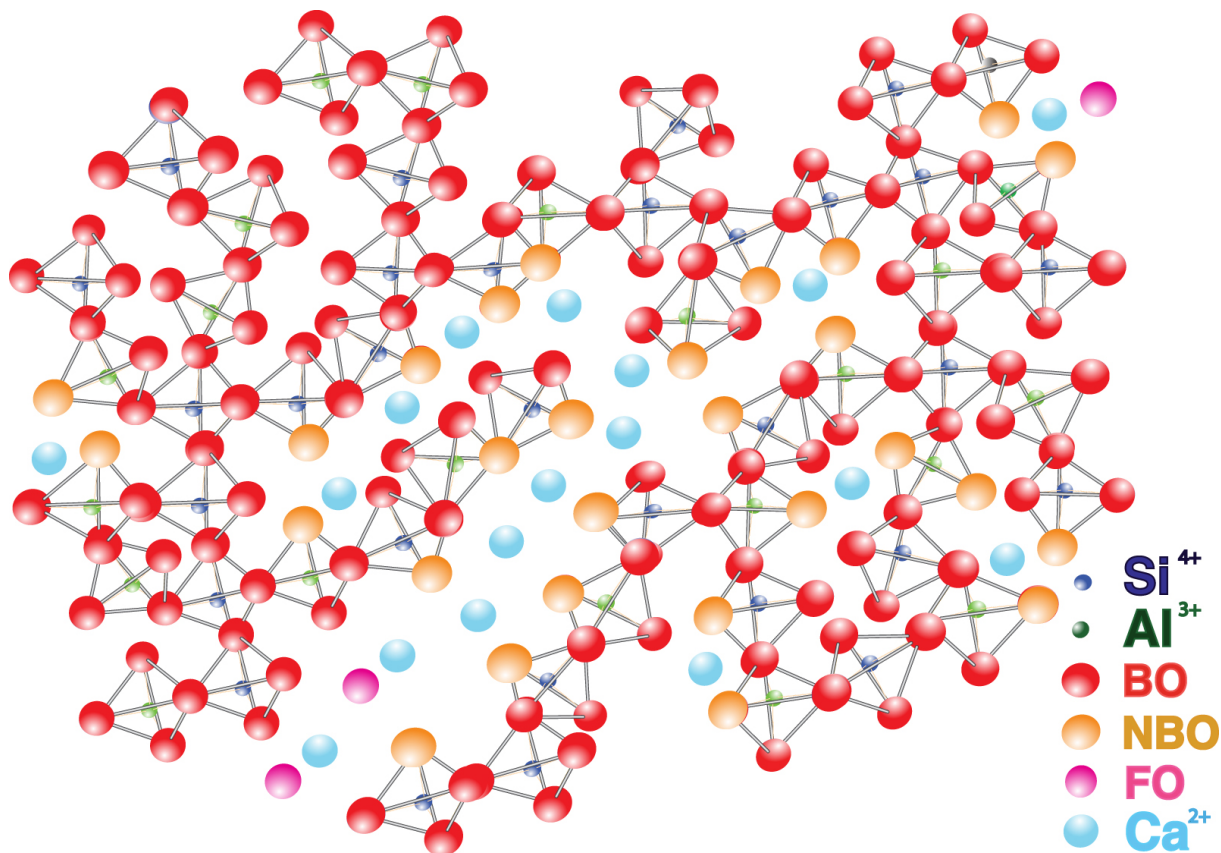


FIGURE 5 – Représentation structurale d'un verre d'alumino-silicate de calcium.

## 6. Une idée universelle de la structure de verre?

Les idées développées dans les paragraphes précédents montrent qu'un verre, considéré par son réseau cationique ou anionique, a un caractère désordonné. Cependant, Greaves et al. [1981] ont montré en utilisant la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) au seuil K de Na que l'ordre à courte distance autour de Na<sup>+</sup> dans les verres de silicate était relativement bien établi. De plus, ces cations ont une distribution non aléatoire au sein du réseau silicate [Greaves 1985]. Suite à ces études pionnières, des études spectroscopiques (Structure fine par absorption des rayons X étendus, RMN, diffraction des neutrons...) ou rhéologiques (viscosité et calorimétrie) ont montré que les distances cation-oxygène et la coordination cationique sont bien définies [Taylor et Brown 1979a, 1979b; Calas et Petiau 1983; Cormier et al. 2001a, 2001b, 1998, 2022; Eckersley et al. 1988; Le Losq et al. 2017; Neuville et al. 2007; Neuville 2006; Neuville et al. 2004c, 2004a]. D'autres études ont confirmé l'existence d'ordres de moyenne portée autour des cations modificateurs dans la structuration du réseau silicate ou aluminosilicate [Gaskell et al. 1991; Greaves 1985; Cormier et al. 2001a, 2001b; Meyer et al. 2004; Greaves et Sen 2007; Kargl et Meyer 2008; Caurant et al. 2010; Le Losq et al. 2017]. Selon ces études, les cations ne sont pas simplement distribués aléatoirement au sein de la structure du verre, ce qui implique une modification du modèle classique proposé par Warren et al. [Warren 1941; Warren and Bischoe 1938]. Greaves [1985] a proposé le réseau aléatoire modifié (MRN, Modified Random Network) distribué dans des domaines enrichis en cations modificateurs, séparés des domaines enrichis en cations formateurs de réseau. Il est possible de distinguer des canaux ou des grappes, plus ou moins connectés où sont concentrés des modificateurs de réseau, des oxygènes libres et non-pontants, ainsi que des éléments volatils.

Les simulations dynamiques moléculaires sur les silicates de sodium et de potassium mettent également en évidence l'existence de telles structures à l'état liquide [Kargl et Meyer 2008; Meyer et al. 2004]. L'existence de canaux de percolation peut expliquer la diffusion rapide des ions découplée du réseau dans les verres et les liquides proches de  $T_g$  [Greaves and Sen 2007] ce qui peut aussi expliquer la nucléation et la croissance comme le proposent Neuville et Le Losq [2022]. De plus, elle est en accord avec l'observation de zones de non-mélange le long des joints binaires MO-SiO<sub>2</sub> (avec M = Mg, Ca, Na), ce qui peut s'expliquer par l'immiscibilité entre les couples M-Q<sup>3</sup> et les espèces Q<sup>4</sup> [Neuville 2006].

Greaves et Ngai ont proposé une version "modifiée" du modèle MRN pour les tectosilicates vitreux [Greaves et Ngai 1995] : le modèle CCRN (Compensated Continuous Random Network), ou modèle aléatoire continu compensé, prédit que des cations compensateurs de charge sont également présents dans les canaux mais aux limites et à proximité d'éléments ou d'entités tels que (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> ou (BO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> qui nécessitent une compensation de charge. L'existence de sous-réseaux, l'un enrichi en formateurs de réseau et l'autre en modificateurs de réseau est en accord avec les simulations de Shintani et Tanaka [2006], qui suggèrent que des structures montrant un ordre quasi-cristallin existent dans le liquide surfondu proche de  $T_g$  et influencent fortement la dynamique du système. Il existe donc probablement un lien entre les hétérogénéités structurales et compositionnelles [Moesgaard et al. 2010]. Ces canaux de percolation enrichis en éléments modificateurs de réseau peuvent également être les points de départ de zones de non-mélange et/ou de nucléation [Dargaud et al. 2011, 2012]. Cette image d'un verre et d'une masse fondue organisés en canaux de percolation est maintenant reconnue comme une approche universelle de la structure des verres d'oxydes et aussi des verres de chalcogénures.

## 7. Conclusion

Que ce soit par sa structure ou ses propriétés, un verre avec une composition chimique donnée est un matériau unique. Les verres les plus anciens de notre système solaire ont plusieurs milliards d'années et pourraient être observés à la surface de la Lune (4,53 milliards d'années). Sur Terre, les verres naturels les plus anciens sont plus jeunes, car le verre est un matériau hautement modifiable en présence d'eau, ce qui provoque son altération en quelques millions d'années : il est donc difficile sur Terre de trouver des verres de plus de quelques centaines de millions d'années.

Indépendamment du lieu et du moment de fabrication, qu'ils soient naturels ou artificiels, si la composition chimique et les conditions de formation sont identiques, les verres fabriqués seront identiques en termes de structure et de propriétés. La composition chimique et les conditions de formation sont donc les critères qui détermineront le type de verre à obtenir. Il est important de souligner que le verre n'est pas l'addition de plusieurs oxydes mais un nouveau matériau résultant de la réaction du mélange de matières premières.

Dans cette brève introduction, nous avons montré que le verre est un matériau à structure désordonnée, caractérisé par l'absence d'ordre à longue distance, et présentant un phénomène de transition vitreuse. Le rôle structural des éléments chimiques dans un verre est relativement restreint entre le formateur de réseau, le modificateur de réseau, le compensateur de charge, les éléments intermédiaires et de transition. Le rôle des éléments peut varier en fonction de leur concentration et des conditions de formation (pression, température, fugacité d'oxygène, etc.). Toutes ces caractéristiques font du verre un matériau unique et omniprésent.

## 8. Conflits d'intérêts

L'auteur n'a aucun conflit d'intérêt à déclarer.

## 9. Remerciements

Un grand merci à François Chabaud qui m'a donné l'occasion de faire ce numéro sur le verre dans le cadre de l'année internationale du verre et merci aussi à tous les auteurs qui ont fait de très beaux articles qui permettent de montrer l'universalité du verre. Les dialogues amicaux en cours avec Laurent Cormier, Annie Pradel, Delia Brauer et Roberto Moretti sont très appréciées.

## Références

- Allwardt, J. R., Poe, B. T., and Stebbins, J. F. (2005). The effect of fictive temperature on Al-coordination in high-pressure (10 GPa) Na aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.*, 90, 1453–1457.
- Allwardt, J. R., Stebbins, J. F., Terasaki, H., Du, L. D., Frost, D. J., Withers, A. C., Hirschmann, M. M., Suzuki, A., and Ohtani, E. (2007). Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts :  $^{27}\text{Al}$  NMR, glass densities, and melt viscosities. *Am. Mineral.*, 92, 1093–1104.
- Blanc, W., Schenato, L., Molardi, C., Palmieri, L., Galtarossa, A., and Tosi, D. (2022). Distributed fiber optics strain sensors : from long to short distance. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 121–143.
- Brauer, D. S. and Hupa, L. (2022). Glass as a biomaterial : strategies for optimising bioactive glasses for clinical applications. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 185–197.
- Calas, G. and Petiau, J. (1983). Structure of oxides glasses. Spectroscopic studies of local order and crystallochemistry. Geochemical implications. *Bull. Mineral.*, 106, 33–55.
- Caurant, D., Majèrus, O., Fadel, E., Quintas, A., Gervais, C., Charpentier, T., and Neuville, D. R. (2010). Structural investigation of borosilicate glasses containing  $\text{MoO}_3$  by MAS NMR and Raman spectroscopy. *J. Nucl. Mater.*, 396, 94–101.
- Champion, Y. (2022). Entropy of metallic glasses and the size effect on glass transition. *C. R. Phys.*, 24. Forthcoming.
- Cormier, L., Calas, G., and Gaskell, P. H. (2001a). Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Chem. Geol.*, 174, 349–363.
- Cormier, L., Galois, L., and Calas, G. (1999). Evidence of Ni-containing ordered domains in low alkali borate glasses. *Europhys. Lett.*, 45, 572–578.
- Cormier, L., Galois, L., Delaye, J.-M., Ghaleb, D., and Calas, G. (2001b). Short- and medium-range structural order around cations in glasses : a multidisciplinary approach. *C. R. Acad. Sci. Sér. IV*, 2, 249–262.
- Cormier, L., Gaskell, P. H., Calas, G., and Soper, A. K. (1998). Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Phys. Rev. B*, 58, 11322–11330.
- Cormier, L., Hennet, L., Lelong, G., Cuello, G., and Bytchkov, A. (2022). Structure from glass to melt : a case study along the  $\text{MgSiO}_3$ – $\text{CaSiO}_3$  join using neutron and X-ray diffraction. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 15–34.
- Cormier, L. and Neuville, D. R. (2022). Les verres, quel désordre? *Reflets Phys.* (in press).
- Dargaud, O., Cormier, L., Menguy, N., and Patriarche, G. (2012). 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), 1257–1262.
- Dargaud, O., Cormier, L., Menguy, N., Patriarche, G., and Calas, G. (2011). Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 99(2), article no. 021904.
- de Ligny, D. and Möncke, D. (2019). Colors in glasses. In Musgraves, J. D., Hu, J., and Calvez, L., editors, *Springer Handbook of Glass, Springer Handbooks*, pages 297–342. Springer International Publishing, Cham.
- Descamps, M. (2017). États amorphe et vitreux des composés moléculaires et pharmaceutiques - Propriétés générales. *Tech. Ing.*, article no. PHA2030.
- Drewitt, J. W. E., Barnes, A. C., Jahn, S., Kohn, S. C., Walter, M. J., Novikov, A., Neuville, D. R., Fischer, H. E., and Hennet, L. (2017). Structure of liquid tri-calcium aluminate. *Phys. Rev. B*, 95, 064203–064214.
- Drewitt, J. W. E., Hennet, L., and Neuville, D. R. (2022). From short to medium range order in glasses and melts by diffraction and Raman spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.*, 87, 55–103.
- Drewitt, J. W. E., Hennet, L., Zeidler, A., Jahn, S., Salmon, P. S., Neuville, D. R., and Fischer, H. E. (2012). Structural transformations on vitrification in the fragile glass forming system  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 109, 235501–235506.
- Eckersley, M. C., Gaskell, P. H., Barnes, A. C., and Chieux, P. (1988). Structural ordering in a calcium silicate glass. *Nature*, 335, 525–527.
- Eden, M. (2012). NMR studies of oxide-based glasses. *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, 108, 177–221.
- Galois, L., Calas, G., Cormier, L., Marcq, B., and Thibault, M. H. (2005). Overview of the environment of Ni in

- oxide glasses in relation to the glass colouration. *Phys. Chem. Glass.*, 46, 394–399.
- Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., and Chieux, P. (1991). Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature*, 350, 675–677.
- Goldstein, M. (1969). Viscous liquids and the glass transition : a potential energy barrier picture. *J. Chem. Phys.*, 51, 3728–3739.
- Goldstein, M. (1976). Viscous liquids and the glass transition. V. Sources of the excess specific heat of the liquid. *J. Chem. Phys.*, 64, 4767–4774.
- Goldstein, M. (2011). On the reality of the residual entropy of glasses and disordered crystals : The entropy of mixing. *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 463–465.
- Greaves, G. N. (1985). EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 71, 203–217.
- Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., and Gurman, S. J. (1981). Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293, 611–616.
- Greaves, G. N. and Ngai, K. L. (1995). Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Phys. Rev. B*, 52, 6358–6380.
- Greaves, G. N. and Sen, S. (2007). Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Adv. Phys.*, 56, 1–166.
- Hench, L. L., Splinter, R. J., Allen, W. C., and Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. Biomed. Mater. Res.*, 5, 117–141.
- Hunault, M., Calas, G., Galois, L., Lelong, G., and Neville, M. (2014). Local ordering around tetrahedral  $\text{Co}^{2+}$  in silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 60–62.
- Hunault, M. O. J. Y., Bauchau, F., Boulanger, K., Hérol, M., Calas, G., Lemasson, Q., Pacheco, C., and Loisel, C. (2022). The rose of the Sainte-Chapelle in Paris : sophisticated stained glasses for late medieval painters. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 101–120.
- Hunault, M. O. J. Y., Galois, L., Lelong, G., Neville, M., and Calas, G. (2016). Effect of cation field strength on  $\text{Co}^{2+}$  speciation in alkali-borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 451, 101–110.
- Iuga, D., Morais, C., Gan, Z., Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D. (2005). NMR heteronuclear correlation between quadrupolar nuclei in solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11540–11541.
- Kargl, F. and Meyer, A. (2008). Na-relaxation and intermediate range structure in sodium-potassium silicate melts. *Chem. Geol.*, 256, 278–285.
- Kashio, S., Iguchi, I., Goto, T., Nishina, Y., and Fuwa, T. (1980). Raman spectroscopic study on the structure of silicate slag. *Trans. Iron Steel Inst. Japan.*, 20, 251–253.
- Kusabiraki, K. and Shiraishi, Y. (1981a). Infrared emission spectra of molten alkaline metal silicates. *J. Japan. Inst. Metals*, 45, 250–258.
- Kusabiraki, K. and Shiraishi, Y. (1981b). On the infrared emission of the molten  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *J. Japan. Inst. Metals*, 45, 888–895.
- Le Losq, C., Mysen, B., and Cody, G. (2022). Water solution mechanism in calcium aluminosilicate glasses and melts : insights from *in* and *ex situ* Raman and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 199–225.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., and Massiot, D. (2014). Role of  $\text{Al}^{3+}$  on rheology and nano-structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 126, 495–517.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Massiot, D., Zhou, Z., Chen, W., and Greaves, N. (2017). Percolation channels : a universal idea to describe the atomic structure of glasses and melts. *Sci. Rep.*, 7, article no. 16490.
- Licheron, M., Montouillout, V., Millot, E., and Neuville, D. R. (2011). Raman,  $^{27}\text{Al}$  NMR structure investigations of aluminate glasses :  $(1 - x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{MO}$ , with  $\text{M} = \text{Ca Sr, Ba}$  and  $0.5 < x < 0.75$ . *J. Non-Cryst. Solids*, 257, 2796–2801.
- Liu, H., Zhao, Z., Zhou, Q., Chen, R., Yang, K., Wang, Z., Tang, L., and Bauchy, M. (2022). Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses : a review. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 35–77.
- McCloy, J. S. and Schuller, S. (2022). Vitrification of wastes : from unwanted to controlled crystallization, a review. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 145–184.

- Meyer, A., Horbach, J., Kob, W., Kargl, F., and Schober, H. (2004). Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 93, article no. 027801.
- Moesgaard, M., Keding, R., Skibsted, J., and Yue, Y. (2010). Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses. *Chem. Mater.*, 22, 4471–4483.
- Moretti, R. (2005). Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts. *Ann. Geophys.*, 48, 583–608.
- Moretti, R. (2022). Redox behavior of degassing magmas : critical review and comparison of glass-based oxybarometers with application to Etna volcano. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 249–279.
- Moynihan, C. T., Easteal, A. J., Tran, D. C., Wilder, J. A., and Donovan, E. P. (1976a). Heat capacity and structural relaxation of mixed-alkali glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 137–140.
- Moynihan, C. T., Sasabe, H., and Tucker, J. (1976b). Kinetics of the glass transition in a calcium-potassium nitrate melt. *Proc. Electrochem. Soc.*, 6, 182–194.
- Musgraves, J. D., Hu, J., and Calvez, L., editors (2019). *Springer Handbook of Glass, Springer Handbooks*. Springer, Cham.
- Napolitano, A., Macedo, P. B., and Hawkins, E. G. (1965). Viscosity and density of boron trioxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 613–616.
- Neuvill, D. R. (2006). Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.*, 229, 28–42.
- Neuvill, D. R. and Cormier, L. (2022). Le verre : un matériau d'hier, d'aujourd'hui et de demain. *Matér. Tech.*, 110(4), article no. 404.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Flank, A. M., de Ligny, D., Roux, J., and Lagarde, P. (2008a). Environment around Al, Si and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *Am. Mineral.*, 93, 228–234.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Flank, A. M., Lagarde, P., and Massiot, D. (2004a). Aluminum X-ray absorption near edges structure in minerals and glasses. *Chem. Geol.*, 213, 153–163.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., and Massiot, D. (2004b). Role of aluminium in peraluminous region in the CAS system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 5071–5079.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., and Massiot, D. (2008b). Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses :  $^{27}\text{Al}$  NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Mineral.*, 83, 1721–1731.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., and Massiot, D. (2007). Local environment of Al in aluminosilicate glasses : a NMR point of view. *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 180–185.
- Neuvill, D. R., Cormier, L. R., Flank, A. M., Prado, R. J., and Lagarde, P. (2004c). Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses. *Eur. J. Mineral.*, 16, 809–816.
- Neuvill, D. R., Henderson, G. S., Cormier, L., and Massiot, D. (2010). Structure of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  crystal, glasses and liquids, using X-ray absorption at Al L and K edges and NMR spectroscopy. *Am. Mineral.*, 95, 1580–1589.
- Neuvill, D. R. and Le Losq, C. (2022). Link between Long range order to macroscopic properties of silicate glasses. In Neuvill, D. R., Henderson, G. S., and Dingwell, D. B., editors, *Magmas, Melts, Liquids and Glasses : Experimental Insights. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. GeoScienceWorld, McLean, VA.
- Neuvill, D. R. and Mysen, B. O. (1996). Role of aluminium in the silicate network : *in situ*, high-temperature study of glasses and melts on the join  $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1727–1737.
- Parks, G. S. and Huffman, H. M. (1926). Glass as a fourth state of matter. *Science*, 64, 363–364.
- Parks, G. S. and Huffman, H. M. (1927). Studies on glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compound. *J. Phys. Chem.*, 31, 1842–1855.
- Patrick Royall, C., Williams, S. R., Ohtsuka, T., and Tanaka, H. (2008). Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest. *Nat. Mater.*, 7(7), 556–561.
- Pradel, A. and Piarristeguy, A. (2022). Thio and selenosilicates, sulfide and selenide counterparts of silicates : similarities and differences. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 79–99.
- Shintani, H. and Tanaka, H. (2006). Frustration on the way to crystallization in glass. *Nat. Phys.*, 2, 200–206.
- Sipp, A., Neuvill, D. R., and Richet, P. (1997). Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of

- borosilicate melts. *J. Non-Cryst. Solids*, 211, 281–293.
- Stebbins, J. F. (2008). Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configurational heat capacity. *Chem. Geol.*, 256, 80–91.
- Stebbins, J. F. and Farnan, I. (1992). Effects of high temperature on silicate liquid structure : a multinuclear NMR study. *Science*, 255, 586–589.
- Stebbins, J. F., Farnan, I., and Xue, X. (1992). The structure, dynamics of alkali silicate liquids : a view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.*, 96, 371–385.
- Stebbins, J. F. and Xu, Z. (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390, 60–62.
- Stebbins, J. F., Zhao, P., Lee, S. K., and Oglesby, J. V. (2001). Direct observation of multiple oxygen sites in oxide glasses : recent advances from triple-quantum magic-angle spinning nuclear magnetic resonance. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295, 67–73.
- Taylor, M. and Brown, G. E. (1979a). Structure of mineral glasses : I. The feldspar glasses  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 61–75.
- Taylor, M. and Brown, G. E. (1979b). Structure of mineral glasses. II. The  $\text{SiO}_2$ - $\text{NaAlSiO}_4$  join. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1467–1475.
- Tool, A. Q. and Eichlin, C. G. (1931). Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 14(4), 276–308.
- Vetere, F., Iezzi, G., Perugini, D., and Holtz, F. (2022). Rheological changes in melts and magmas induced by crystallization and strain rate. *C. R. Géosci.*, 354(S1), 227–248.
- Warren, B. E. (1941). Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 24, 256–261.
- Warren, B. E. and Biscoe, J. (1938). Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 259–265.
- Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 3841–3851.