

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/84

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1 EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

SYNTHESE DU VERRE
PAR VOIE DE GEL

Proposé par :

M. D. LIAKOV

Etudié par :

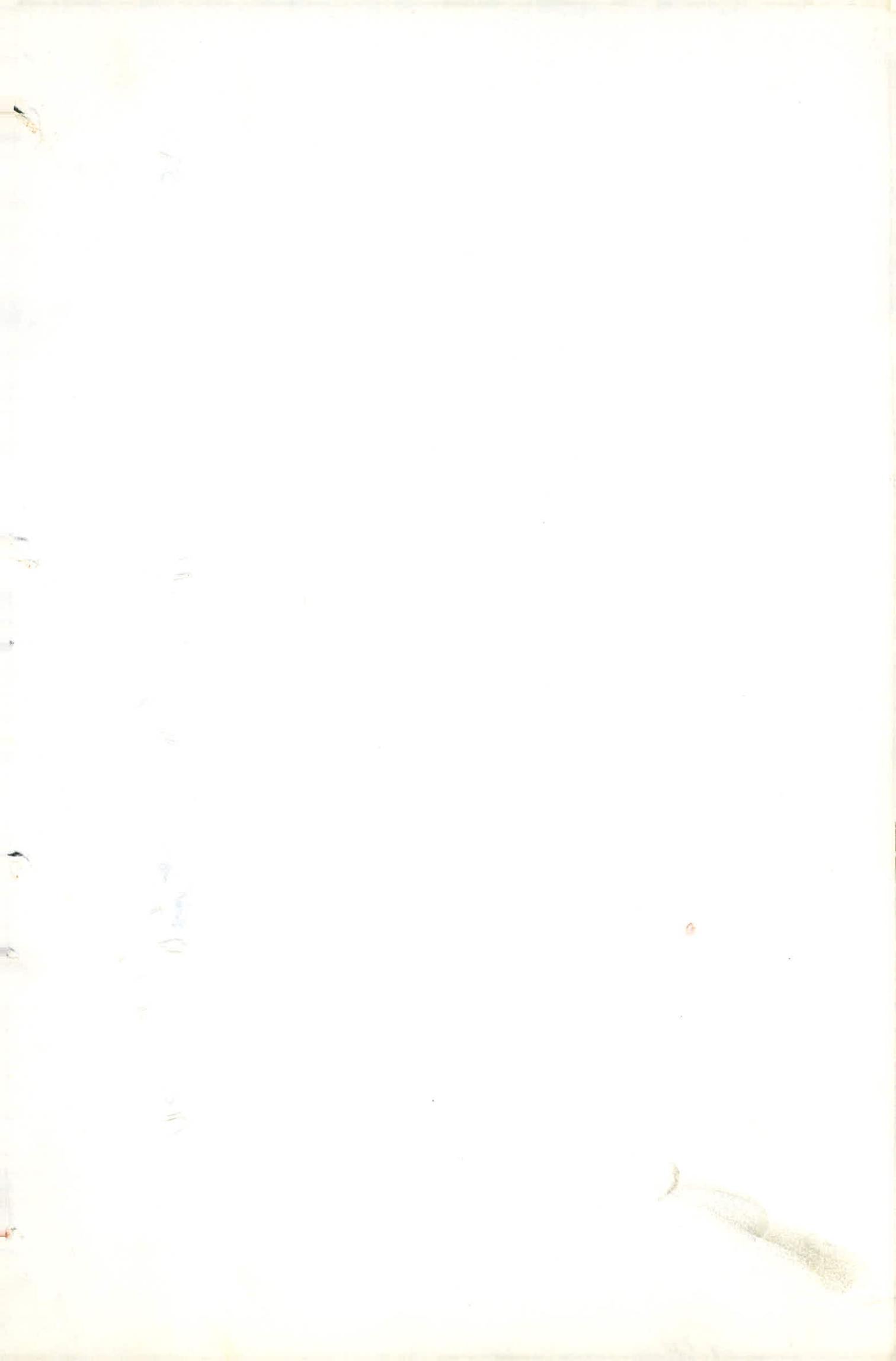
M. BIAOU DIMON

Dirigé par :

M. D. LIAKOV



PROMOTION : JANVIER 1984

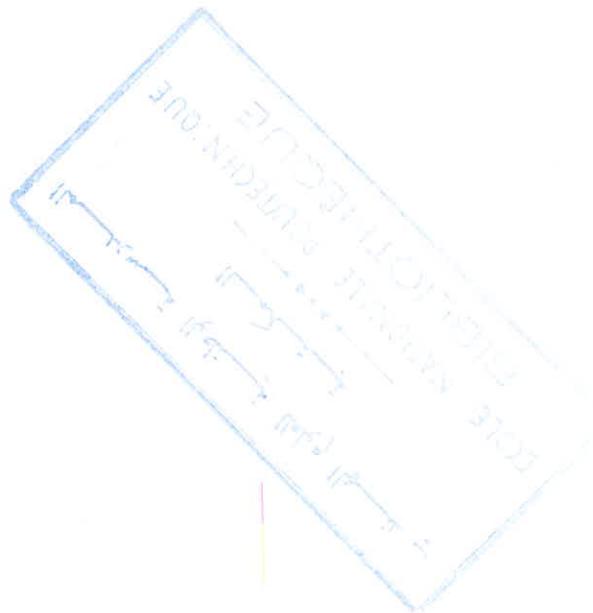


M E M B R E S D E J U R Y

Président : Monsieur Solabbes, maître de conférence à l'E.N.P.A.

Examineurs :

- Monsieur Panayotov, maître-assistant à l' E.N.P.A.
- Monsieur Bendjama, maître-assistant à l'E.N.P.A.
- Monsieur Lyakov, maître de conférence à l' E. N.P.A.
- Madame Yagoub, maître-assistante à l' E.N.P.A..



Je dédie ce modeste travail
à mes parents
à mes frères et soeurs Boniface, Juliette et autres.
à Salomé, à Yafi et à tous ceux qui me sont chers.
en témoignage de ma profonde affection.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire du département de Génie Chimique (Ecole Nationale Polytechnique d'Alger), sous la direction de Monsieur D. Lyakov, maître de conférence à l'E.N.P.A..

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma satisfaction et ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils, ses critiques constructives, son soutien matériel et moral, sa collaboration effective et la bienveillance avec laquelle il m'a dirigé tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier le Président et les membres de mon jury pour avoir accepté[?] juger ce travail.

Je prie mon collègue et ami Solofoniaina Claude Hortense, mon copain Bakary Léon, Monsieur François Verbeck et la responsable de laboratoire de la pharmacie centrale d'Alger de croire à mes sentiments de gratitude pour m'avoir apporté[?] leurs concours lors de la réalisation de ce polycopié.

Qu'enfin tous mes aînés, mes amis et copains Olivier, Fakambi et consorts trouvent en ce travail, l'un des résultats de leur contribution à ma formation, de leurs conseils et de nos riches discussions.

Alger le 20 janvier 1984.

S O M M A I R E

	Pages
R E S U M E	1
I N T O D U C T I O N	2
Présentation du sujet	3
CHAPITRE I : LE VERRE ET L' ETAT VITREUX.	4
I.1 - Généralités.	4
I.2 - Composition chimique du verre.	4
I.2.1 - Les vitrifiants.....	4
I.2.2 - Les fondants.....	5
I.2.3 - Les stabilisants.	5
I.3 - Structure de l'état vitreux.....	5
CHAPITRE II : GEL COMME METHODE DE PREPARATION DU VERRE.	7
II.1 - Généralités.	7
II.2 - Méthode de préparation de gel.....	7
II.2.1 - Destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous-forme de solution aqueuse de sel.	8
II.2.2 - Hydrolyse et polycondensation des organométalliques	8
II.2.3 - Méthodes de coprécipitation et de réactions topochimiques.....	8
II.3 - Formation de gel à base de silice.	10
II.4 - Influence des différents facteurs sur la gélification.	10
II.4.1 - Influence du pH.	10
II.4.2 - Influence de la concentration et des dimensions de particules.....	12
II.4.3 - Influence des électrolytes et des liquides organiques.....	14
II.4.4 - Influence de la température.	14
II.5 - Structure de gel.....	16
II.5.1 - Gel de silice.	16
II.5.2 - Cas général des gels.....	17
II.6 - Caractéristiques des gels.	17
II.6.1 - Séchage.....	17
II.6.2 - Porosité.	17
II.6.3 - Diffusion.....	17
II.7 - Verres à base de gels.	18

T A B L E A U X

	Pages
- Tableau 1 : Composition d'un certain nombre de gels et leur méthode de préparation.....	9
- Tableau 2 : Renseignements sur les produits chimiques utilisés.	22
- Tableau 3 : Résultats de la première série d'analyse.	25
- Tableau 4 : Résultats de la deuxième série d'analyse.	25
- Tableau 5 : Compositions des gels B pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	34
- Tableau 6 : Temps de gélification en fonction de la température.	36
- Tableau 7 : Compositions des gels B pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	42
- Tableau 8 : Résultats des calculs des compositions du verre et des masses de poudres correspondantes. Résumé des conditions expérimentales.	43
- Tableau 9 : Résultats de fusion des gels et mélanges en poudre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	44
- Tableau 10 : Compositions des gels pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	49
- Tableau 11 : Compositions des gels pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	50
- Tableau 12 : Compositions des gels AB pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	58
- Tableau 13 : Compositions des mélanges en poudre correspondantes aux compositions n°1 et n°4 du tableau 12.	57
- Tableau 14 : Compositions des gels CB pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	64
- Tableau 15 : Compositions du mélange en poudre CB-4.	65
- Tableau 16 : Compositions des gels CAB pour certaines compositions du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	68
- Tableau 17 : Compositions vitrifiables correspondant à CAB-4.	66
- Tableau 18 : Compositions des gels dans le système $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$ -et $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$	68

T A B L E D E S F I G U R E S

Pages

- Figure 1 : Représentation schématique de la différence de structure d'un cristalle de SiO_2 (a) et d'un verre (b).	6
- Figure 2 : Représentation schématique de la texture d'un verre de silicate de soude.	6
- Figure 3 : a- Etape de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels. b- Différence entre formation de gels et précipitation d'un sol c- Maturation d'OSMMD.	11
- Figure 4 : Influence du pH dans un système colloïdal silice-eau.	13
- Figure 5 : Temps de gélification en fonction de la concentration des particules de 14 nm à différentes pH.	13
- Figure 6 : Comparaison de l'influence de la concentration en électrolyte et en eau d'hydrolyse sur le volume de gel dans le système de silice.	15
- Figure 7 : Evolution du comportement des gels au-cours des trois étapes de séchage.	29
- Figure 8 : Compositions des gels de types B et P examinés dans les systèmes ternaires $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	35
- Figure 9 : Temps de gélification en fonction de la concentration en B_2O_3	37
- Figure 10 : Temps de gélification en fonction de la température.	38
- Figure 11 : pH en fonction de la concentration en B_2O_3 et de celle en P_2O_5	40
- Figure 12 : Temps de gélification en fonction du pH de gélification. .	41
- Figure 13 : Spectre IR des gels B-4.	46
- Figure 14 : Spectre IR des mélanges en poudre B-4.	47
- Figure 15 : Spectre IR des poudres purs de silice et d'alumine et de carbonate de sodium.	47'
- Figure 16 : Spectre IR des gels et mélanges en poudre B.	47''
- Figure 17 : Spectre IR des gels et mélanges en poudre P.	53
- Figure 18 : Spectre IR des gels et mélanges en poudre P.	54
- Figure 19 : Spectre IR du gel P.	55
- Figure 20 : Spectre IR du mélange en poudre P.	56
- Figure 21 : Spectre IR des gels et mélanges en poudre AB.	60
- Figure 22 : Spectre IR des gels AB-4.	62
- Figure 23 : Spectre IR des mélanges en poudre AB-4.	63
- Figure 24 : Spectre IR des gels et des mélanges en poudre CB-4.	67
- Figure 25 : Spectre IR des mélanges en poudre CB et des gels CB. ..	70

R E S U M E

R E S U M E

Les gels monolithiques ont été préparés dans les systèmes $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, et $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ par la méthode de distabilisation d'une solution de silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$). La nature, la concentration des solutions initiales et l'ordre de leur mélange influent sur la texture et le caractère monolithique des gels. Le temps de gélification varie en fonction des concentrations des solutions initiales, du pH, de la température et du $\% \text{B}_2\text{O}_3$. La conversion des gels en verre a été réalisée comparativement à la méthode conventionnelle de la fusion des mélanges en poudre de même composition et a été suivi par analyse IR, RX. La synthèse du verre à partir d'un gel s'effectue à une température inférieure à celle d'un mélange en poudre.

S U M M A R Y

Monolytic jellies have been prepared in the following systems: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ using the destabilization method of sodium silicate solution ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$). The texture and monolytic character of the jellies are influenced by the nature, concentration of initial solutions and order of their mixture. The time of formation of a jelly varies according to the concentration of the initial solutions, the pH, temperature and $\% \text{B}_2\text{O}_3$. The conversion of jellies to glass has been realized using the fusion method and compared with the fusion of powdery mixtures of same compositions, and has been followed by IR, X analysis. It is found that the synthesis of glass by the way of jellies can be carried out at a temperature lower than that of a powdery mixtures.

-o-INTRODUCTION-o-

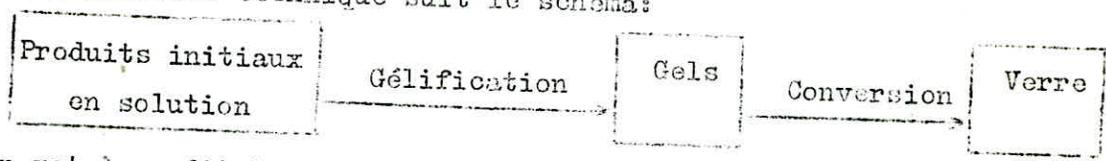
Historiquement, les verres sont préparés par solidification de mélange en poudre d'oxydes et de carbonates fondus à haute température. (1) et (17).

Récemment, il a été démontré que les verres monolithiques d'oxydes peuvent être synthétisés par conversion de gels préparés par ^{deux} ~~de~~ procédés classiques :

- destabilisation des sols à base de silice pure ou contenant d'ions d'autres métaux ajoutés sous forme de solution aqueuse de sels.
- hydrolyse et polycondensation, ou polymérisation chimique des composés organo-métalliques en solution aqueuse. (2) et (24).

Divers modes de conversion, tels que la fusion, le pressage à chaud, le frittage conventionnel ont été utilisés. (12).

Cette nouvelle technique suit le schéma:



On met à profit, le fait qu'à cause de l'excès d'énergie libre d'un gel comparativement à un verre de même composition, le gel peut être converti en verre au dessous de la température normale de fusion de cette composition. Ainsi, il serait en principe possible de convertir un gel sec en verre à une température nettement inférieure à celle du liquide.

Les verres obtenus par cette nouvelle méthode, ont les mêmes propriétés physiques et chimiques, et les mêmes structures que ceux analogues obtenus par la méthode conventionnelle de fusion (18).

La synthèse de verres par voie de gel est une technique qui offre de multitudes avantages. (2) et (24).

- 1/ Les verres peuvent être obtenus à plus basse température.
- 2/ De nouveaux verres qui ne peuvent pas être obtenus par ascendance thermique sont formés.
- 3/ La cristallisation, la séparation des phases etc., qui restreignent la formation des verres dans certains systèmes et régions peuvent être largement évitées.
- 4/ L'investigation sur la structure vitreuse est faite d'un point de vue fondamentalement différent.
- 5/ Une haute homogénéité des composants de départ est obtenue directement à l'état moléculaire et à température ambiante.
- 6/ Les verres obtenus sont très purs.

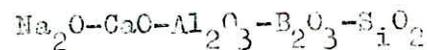
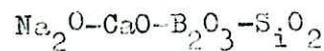
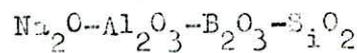
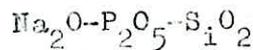
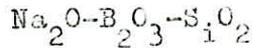
-PRESENTATION DU SUJET-

Le but de ce projet de fin d'études est de synthétiser des verres par voie de gel.

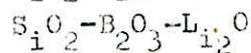
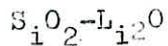
Pour cela, une analyse de silicate de sodium a été faite dans le but de préciser les compositions des gels.

Une étude des conditions de préparation des gels contenant plusieurs composants et de leur conversion en verre a été effectuée.

Les gels ont été préparés par destabilisation d'un sol de silicate de sodium en présence des sels de bore, phosphore, aluminium, calcium dans les systèmes:



et par réactions de coprécipitation, dans les systèmes:



Le facteur temps de gélification a été étudié en fonction des compositions des gels, des pH et températures de gélification dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ainsi que l'influence des concentrations des produits de départ sur la gélification.

La conversion des gels en verres a été réalisée par fusion comparative-ment à celle des mélanges vitrifiables d'oxydes de même composition. La conversion des gels et des mélanges d'oxydes a été étudiée par spectroscopie infra-rouge et dans certains cas par diffraction aux rayons X.

PARTIE

THEORIQUE

I.1 GENERALITES.

En principe, la fabrication du verre est une chose simple: il suffit d'introduire dans un creuset un mélange approprié de certaines matières et de le porter à haute température pour obtenir le produit transparent, limpide que tous connaissent.

La masse, à la température de formation du verre, est plus ou moins fluide et s'épaissit par refroidissement progressif. Quand elle atteint une consistance déterminée, elle peut être cueillie et façonnée. Après refroidissement complet, elle est rigide comme pierre et a toutes les apparences d'un corps solide.

Les conditions de la fonte sont déterminées par la composition de la masse et la température de l'opération varie avec elle. La fonte du verre est au fond très complexe: elle implique d'abord un choix judicieux et un mélange très soigné des constituants, car il importe d'obtenir une masse homogène. Or, ces constituants sont de natures très différentes. Les uns sont stables, d'autres volatils, d'autres sont décomposés par la chaleur et à des températures variables, enfin les aptitudes réactionnelles ou la solubilité réciproque des éléments ou des produits de réaction sont très différents et, il importe par un mélange très intime d'abord, par un réglage méticuleux du feu ensuite, de provoquer les réactions au moment voulu de façon à éviter la fuite intempestive de certains composants, leur séparation sous forme de croûte à la surface du bain ou leur sédimentation au fond du creuset. (5)

Parmi les composés qui entrent dans la formation des verres, on distingue: les vitrifiants, les fondants, et les stabilisants.

I.2 COMPOSITION CHIMIQUE DU VERRE

I.2.1 Les vitrifiants

Ce sont les corps qui peuvent être obtenus à l'état vitreux sans addition d'aucune substance et communiquent cette propriété aux composés qu'ils forment quand on leur ajoute, en certaines proportions, d'autres oxydes. Ce sont les anhydrides silicique, borique et phosphorique et aussi l'oxyde de germanium.

Les ions " O ", forment la base d'un réseau très compact; les ions Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} qui leur sont unis ont dans les conceptions actuelles reçu le nom de " formateur de verres ".

a/ L'anhydride silicique

L'élément formateur du verre est le silicium ion Si^{4+} . La silice SiO_2 est presque uniquement introduite dans la composition sous forme de sable. Il importe naturellement de tenir compte de l'humidité lors de la préparation des compositions. La vitesse de réaction présente également un optimum à 3-4% d'eau. L'eau agit seulement comme solvant de l'alcali.

b/ L'anhydride borique

Il est le deuxième vitrifiant; son effet cependant est tout à fait opposé quand on dépasse une certaine concentration. D'une façon générale, l'action de B_2O_3 sur toutes les propriétés changent de sens vers 10 à 15% de B_2O_3 .

Source de B_2O_3 : acide borique et borax. B^{3+} est le deuxième formateur de verre. L'anhydride borique est presque toujours employé avec la silice.

c/ L'anhydride phosphorique (P_2O_5)

Le troisième vitrifiant important est l'anhydride phosphorique. La source est la poudre d'os calcinés qui contient 60 à 80% de $Ca_3(PO_4)_2$.

I.2.2 Les fondants

La silice étant très réfractaire, il est nécessaire pour la pratique courante de lui ajouter des fondants qui favorisent son passage à l'état vitreux. Encore que d'autres oxydes puissent jouer le même rôle jusqu'à un certain point, on réserve ce nom aux alcalis. Leur introduction affaiblit le réseau de verre. Ils ne forment pas de verres par eux-mêmes et entravent même leur formation quand on les ajoute en trop grande quantité à un formateur de verre.

La quantité qu'on peut en introduire dépend du rapport de l'oxygène avec l'atome positif de formateur de verre. Dans les conditions ordinaires, ce rapport excède rarement 3,5 pour les silicates et les phosphates et 2,5 pour le borax.

Parmi les fondants, seuls les oxydes de sodium et de potassium sont utilisés en pratique, les autres étant trop coûteux à égale proportions.

I.2.3 Les stabilisants

Ce sont des corps que l'on ajoute aux deux précédents pour empêcher l'altération du verre par les agents atmosphériques. Les verres qui ne contiennent que de la silice et un fondant sont très altérables et, si la teneur en alcali devient quelque peu important, ils se dissolvent complètement dans l'eau (verre soluble). Il est donc nécessaire d'ajouter à la composition un stabilisant terreux ou alcalineux terreux.

Au point de vue structural, les stabilisants rentrent aussi dans la catégorie des modificateurs de réseaux. Les principaux sont:

CaO, MgO, ZnO, BaO, PbO et Al_2O_3 . (5)

I.3 STRUCTURE DE L'ETAT VITREUX.

Deux théories opposées de la structure réticulaire de s verres ont été développées. (6)

1/ La conception de WARREN où l'état vitreux est réalisé par un réseau continu, mais sans aucune organisation cristalline, même à l'échelle moléculaire.

2/ La conception de PORAY-KOSHITZ admet l'insertion, au milieu du désordre du réseau vitreux, d'aggrégats cristallins dont les dimensions

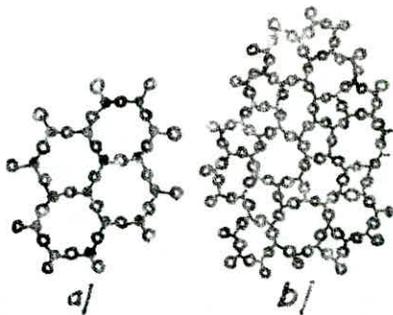
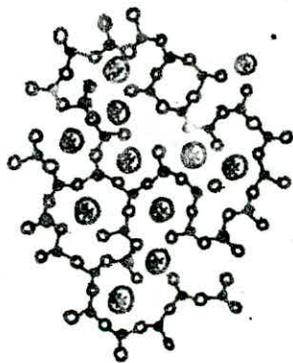


figure n°1 : représentation schématique de la différence de structure d'un cristal :
de SiO_2 (a)
et d'un verre (b) d'après ZACHARIASEN (1)



● = Si
○ = O
● = Na

figure n°2 : représentation schématique de la texture d'un verre de silicate de soude d'après WARREN et BISCOE (1)

atteindraient quelques dizaines d'angstroms. Ces petits cristaux occlus dans la matière non organisée, sont les "cristallites". Les verres pourraient ainsi contenir des cristallites de différentes espèces chimiques formées par les constituants du mélange noyés en très petite quantité dans la masse amorphe.

Représentation schématique de la différence de structure d'un cristal de SiO_2 et de verre de SiO_2 (d'après ZACHARIASEH): Fig n°1

La figure n°2 montre la représentation schématique de la texture d'un verre de silicate de soude (d'après WARREN et BISCOE)

II . GEL COMME METHODE DE PREPARATION DU VERRE

II.1 GENERALITES.

Les **circonstances** qui donnent naissance à une gelée sont très voisines de celles qui donnent naissance à des cristaux. Quand **pour une** raison quelconque, une solution devient sursaturée, la substance dissoute se sépare au moins partiellement du solvant. Suivant les cas la séparation suit des voies différentes.

- La cristallisation
- La floculation
- La **gélification**

La floculation qui est d'une manière universelle (7), le signe de la diminution de l'attraction entre le solvant et la substance colloïde, attraction attestée par la solubilité, est une forme de gélification. Très souvent, on voit désigner le résultat de la floculation sous le nom de gel (précipité gélatineux). Mais tous les auteurs ne sont pas d'accord sur cette question de nomenclature.

On désigne sous le nom de gels à base de silice l'ensemble des solides que l'on obtient directement ou indirectement par gélification puis déshydratation d'un sol de silice. Ces corps sont donc essentiellement composés de silice plus ou moins hydratés et présentent un système poreux très développé (3)

II.2 METHODE DE PREPARATION DE GEL.

Il existe deux méthodes classiques de préparation de gel à base de silice (2).

1/ La destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de sels.

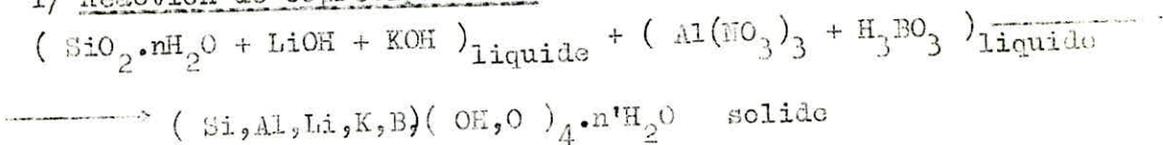
2/ Hydrolyse et polycondensation des composés organo-métalliques en présence d'une quantité limitée d'eau.

Les gels préparés par ces méthodes seront appelés "GEL I" et "GEL II" respectivement.

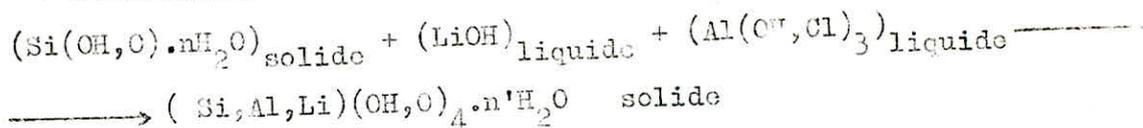
Les deux méthodes conduisent à des matériaux non cristallins contenant une substantielle quantité d'eau et (ou) des résidus organiques

qui peuvent être éliminés par un traitement convenable de séchage. Pour formation de verres à basse température dans les systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sont connus les méthodes de coprécipitation et des réactions topochimiques: (25)

1/ Réaction de coprécipitation



2/ Réactions topochimiques



$\text{Al}(\text{OH, Cl})_3$ = hydroxyle chlorure d'aluminium

Pourcentage en poids

SiO_2 : 68,7

Al_2O_3 : 12,3

Li_2O : 19,0

II.2.1 Destabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de gel.

C'est une méthode utilisée par plusieurs chercheurs pour préparer le gel à base de silice .

On traite en général le silicate de soude de commerce par un excès de HCl et l'on dialyse pour enlever à la fois cet excès et le chlorure de sodium formé. On obtient un liquide qui est au début parfaitement transparent mais qui subit une évolution assez rapide. Au bout d'un certain temps, il devient opalescent, puis il se transforme en un gelée translucide. Cette gelée divisée en petits morceaux et séchée constitue un produit industriel connu sous le nom de silica Gel (7).

II.2.2 Hydrolyse et polycondensation des organo-métalliques:

exemple de préparation de certains gels du système

$\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ par cette méthode.

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ et $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ sont utilisés comme produits de départ; lesquels sont mélangés en proportions fixées avec un demi-volume d'alcool éthylique et laissés en agitation pendant 4 heures à 60°C pour assurer la copolymérisation. La quantité d'eau théoriquement requise pour assurer l'hydrolyse était additionnée et l'agitation maintenue pendant 4 heures. La solution est ensuite éliminée de gel qui fait prise entre 6 à 36 heures selon la proportion de B_2O_3 . (4)

II.2.3 Méthodes de coprécipitation et des réactions topochimiques

a/ Méthode de coprécipitation

On mélange une solution aqueuse de LiOH, (LiOH + K₂CO₃) avec du gel de silice. On attend la dissolution totale du gel. Ensuite, lentement on ajoute cette solution alcaline avec agitation dans la solution de Al(NO₃)₃ + H₃BO₃ en rapport désiré.

b/ Méthode des réactions topochimiques.

On part de l'acide silicique solide obtenu à partir de méthasilicate de sodium traité par H₂SO₄ ou HNO₃. L'absorption de Li⁺ et Al³⁺ par l'acide silicique solide se fait.

Les solutions de LiOH et d'hydroxyle chlorure d'aluminium sont prises telles que (OH/Al = 1,5 à 2,0).

La présence de Li⁺ et Al³⁺ dans la phase solide est réglée par le temps de contact, rapport solide/liquide, concentration des solutions.

Nous avons résumé dans le tableau suivant, la composition d'un certain nombre de gels et leur méthode de préparation.

<u>Composition des gels</u>	<u>Observations</u>
<u>Première méthode</u>	
10 Na ₂ O-90 SiO ₂ (11)	Le sodium est introduit dans la solution colloïdale de silice sous forme de nitrate. Les pH de gélification ont été ajustés respectivement à 5,6 ÷ 6,2 et 7,2 par ajout d'une solution diluée d'acide nitrique.
1 Na ₂ O- 11 B ₂ O ₃ -88 SiO ₂ (11)	Le sodium a été introduit sous forme de nitrate. Le bore sous forme de borate d'ammonium. La gélification a eu lieu à 85°C et à pH 8,5.
2,8 Na ₂ O-10,8 B ₂ O ₃ -86,4SiO ₂	
5 B ₂ O ₃ -95 SiO ₂	
10 B ₂ O ₃ -90 SiO ₂	Pour la préparation de gels et des verres par la méthode de pressage à chaud.
15 B ₂ O ₃ -85 SiO ₂	
20 B ₂ O ₃ -80 SiO ₂ (11)	
P ₂ O ₅ - SiO ₂ (composition non précisée) (12)	Destabilisation d'une solution colloïdale de silice dans laquelle avait été introduite une solution d'acide phosphorique ou de phosphate d'ammonium.

Suite du Tableau n°1

Composition des gels méthode II	Observations
0-4 Na ₂ O-99,6 SiO ₂	Le composé organo-métallique utilisé est le tétraméthoxysilane.
10 Na ₂ O-90 SiO ₂	Le sodium est ajouté sous forme de méthylate dilué dans un méthanol (30%Vol)
27 Li ₂ O-3Al ₂ O ₃ -70SiO ₂ (11)	le lithium et l'aluminium sont introduits sous forme de nitrate.
SiO ₂ -TiO ₂ (composition non précisée)	La synthèse du gel s'effectue par hydrolyse et polycondensation des composés tétraéthoxysilane et tétraéthylthoxytitanate. L'alcool propylique est le solvant utilisé; l'hydrolyse est effectuée avec une quantité stoechiométrique d'eau.

II.3 FORMATION DE GEL A BASE DE SILICE.

La formation d'un gel à base de silice pure évoque un mécanisme de polymérisation dans lequel trois étapes essentielles peuvent être distinguées (Figure n°3, a, b, c).

- 1/ Polymérisation des monomères pour former des particules préliminaires.
- 2/ Croissance de ces particules
- 3/ Association de ces particules pour former de chaînes, puis ensuite un réseau tridimensionnel.

La réaction de polymérisation est fondée essentiellement sur la condensation des groupes silanols.



Cette réaction intervient aussi bien lors de la formation des particules préliminaires que de leur croissance et association subséquente

(3).

II.4. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA GELIFICATION (10)

II.4.1 Influence du pH

L'étape fondamentale dans la formation de gel, est la collision des deux particules de silice très faiblement chargées qui dès leur entrée en contact forment les chaînes siloxanes qui les maintiennent irrévér- siblement ensemble. La formation de ces liaisons réquiert l'action catalytique des ions hydroxyles. Ceci est mis en évidence par le fait que la vitesse de formation de gel à pH compris entre 3 et 4 augmente

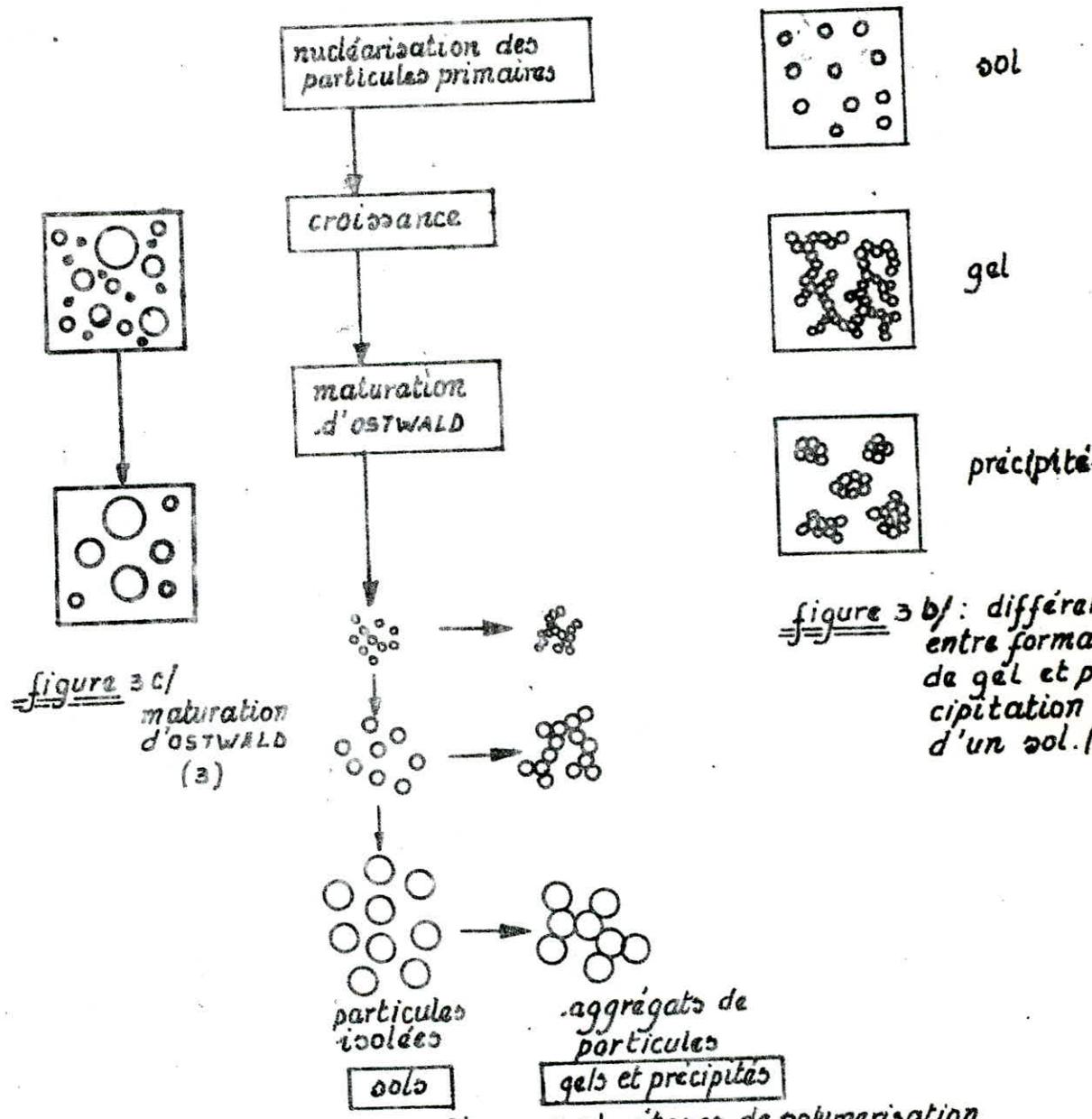


figure 3 b/ différence entre formation de gel et précipitation d'un sol. (3)

figure 3 a/ étapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels. (3)

avec le pH et proportionnelle à la concentration en ion hydroxyle. Au dessus du pH = 6, la rareté des ions hydroxyles n'est pour autant le facteur limitant la vitesse de gélification. Pourtant la vitesse de l'aggrégation diminue à cause des faibles collisions entre particules dues à la diminution de la charge de ces dernières, et ainsi, diminue à un pH élevé. Les courbes de la figure n°4 représente, schématiquement l'augmentation de l'effet catalytique des ions OH^- avec l'augmentation de pH, et la diminution en nombre de collisions effectives entre particules, avec une diminution de pH et de particules chargées. Le résultat net de ces deux effets est le maximum de la vitesse de gélification qui se situe autour du pH = 5. Entre pH 8 à 10, les sols sont généralement stables en l'absence de sels.

Il y a aussi une région de stabilité temporaire aux environs de pH=1,5. Au dessous de pH = 1,5, des traces d'acide fluorhydrique catalyse l'aggrégation et la gélification. Dans tous les silicates en général, des traces d'ions fluorhydriques, même moins d'un p.p.m, sont présents ; si bien que la concentration en HF diminue avec la baisse de l'acidité. L'effet de F^- est influencé par l'aluminium présent sous forme d'impureté, à partir de certains ions fluorhydriques en formant des ions complexes tels AlF_6^{3-} et consorts. Toutefois, la vitesse de gélification diminue quand le pH tombe au dessous de 3 en absence de la fluorine. Une fois les chaînes siloxanes formées entre les particules, il y a dépôt de silice au point de contact dû au rayon négatif de courbure ; ceci arrive rapidement au dessus de pH = 5 et est lent à pH=3,5.

II.4.2 Influence de concentration et de dimension de particules.

Ces deux facteurs sont intimement liés. La vitesse de gélification paraît être proportionnelle à l'aire de silices présentes dans un volume donné de sol. Comme la surface spécifique de silice varie d'une manière inversement proportionnelle au diamètre des particules, les sols ayant le même rapport en concentration des diamètres de particules gèlent avec environ la même vitesse. Ainsi, dans des conditions équivalentes, un sol de 10% ayant des particules de 10nm doivent normalement gèler à la même vitesse qu'un sol de 20% ayant des particules de 20nm.

Avec des particules d'une dimension donnée (14nm) à 25°C et en présence de 0,1N NaCl, la relation entre le temps de gélification et la concentration en silice n'est pas simple. Comme le montre la figure n°5, l'influence de la concentration en silice sur le temps de gélification n'est pas la même aux variations des valeurs de pH.

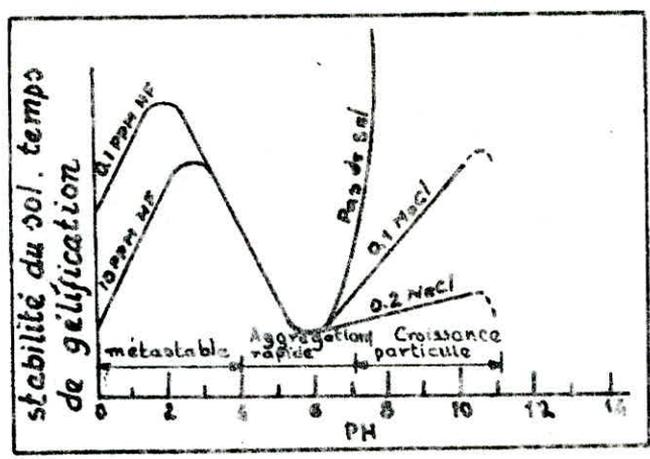


figure n° 4 : Influence du pH dans un système colloidal silice-eau

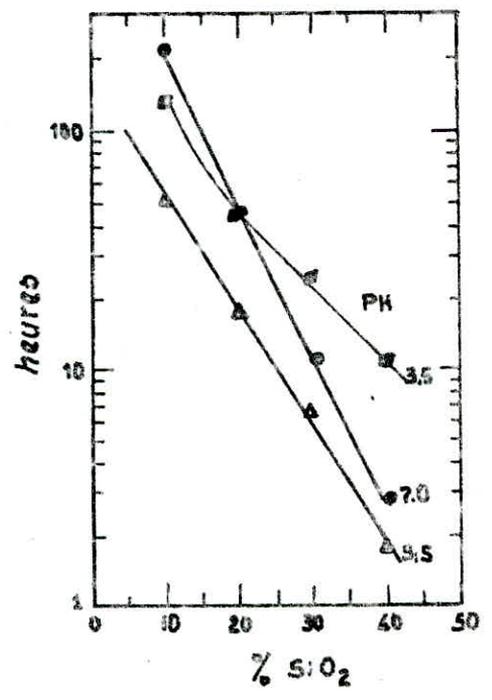


figure n° 5 : temps de gélification en fonction de la concentration des particules de 14 mm à différents PH

II.4.3 Influence des électrolytes et des liquides organiques.

Au dessous de $\text{pH} = 3,5$ les sels ont une faible influence sur la vitesse de gélification alors que les liquides organiques solubles dans l'eau comme l'alcool retardent la gélification.

Au dessus de $\text{pH} = 3,5$ où la silice commerciale commence à porter une charge négative, l'addition de sel réduit l'effet du surplus net de répulsion; et la coagulation, et la gélification sont fortement accélérées. L'addition de sel à un sol dilué provoque une coagulation et une précipitation, alors que dans un sol concentré, le gel initial ou le précipité peut se reconvertir en sol s'il est immédiatement dilué ou acidifié, mais moins de quelques secondes, le gel devient irréversible.

Les liquides organiques solubles dans l'eau ont quelque peu le même effet de destabilisation sur les sols d'alcalis stabilisés que l'ajout d'un électrolyte. Probablement parce que la constante diélectrique du milieu est réduite. La figure n°6 montre la comparaison de l'influence de la concentration d'électrolyte et de la concentration d'eau d'hydrolyse sur le volume de gélification dans le système SiO_2 . (13)

II.4.4 Influence de la température

Comme il faut s'y attendre, étant donné que l'aggrégation entraîne un phénomène cinétique, la vitesse de gélification augmente avec la température. Cela n'est toujours pas vrai s'agissant d'une floculation où une liaison hydrogène-molécule organique est impliquée, mais lors de la formation des gels, il y a un coefficient prononcé de température de vitesse de formation de ponts siloxanes entre particules. L'énergie d'activation de gélification a été mesurée dans le cas de l'acide polysilicique, mais il y a peu de données sur la conversion en gels des sols ayant des particules de dimensions connues. Au dessous de $\text{pH} = 2$ où la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en ion H^+ (HF catalyseur), l'énergie d'activation est autour de $9,5 \text{ kcal mole}^{-1}$.

A $\text{pH} = 4,5$ où la réaction est catalysée par l'ion OH^- elle est de l'ordre $16,1 \text{ kcal mole}^{-1}$ selon PEINER. Une forte valeur similaire de $15,5 \text{ kcal mole}^{-1}$ est mesurée par BRODE, BROWN et HOFF à $\text{pH} = 5,5$; à $\text{pH} = 8,5$ ils ont trouvé une faible valeur de $9,6$ alors que, à $\text{pH} = 10,5$ en présence du KCl c'était $14,6 \text{ kcal mole}^{-1}$. Il est donc évident que le coefficient de température de la vitesse de gélification doit dépendre aussi de la variation des constantes d'ionisation des matériaux entraînés avec l'augmentation de température.

Les travaux de EARLIER sur le mécanisme de gélification ont été résumés par ILER.

Dans de nombreuses investigations sur la gélification de très petites particules d'acide polysilicique, les mesures étaient confuses par le

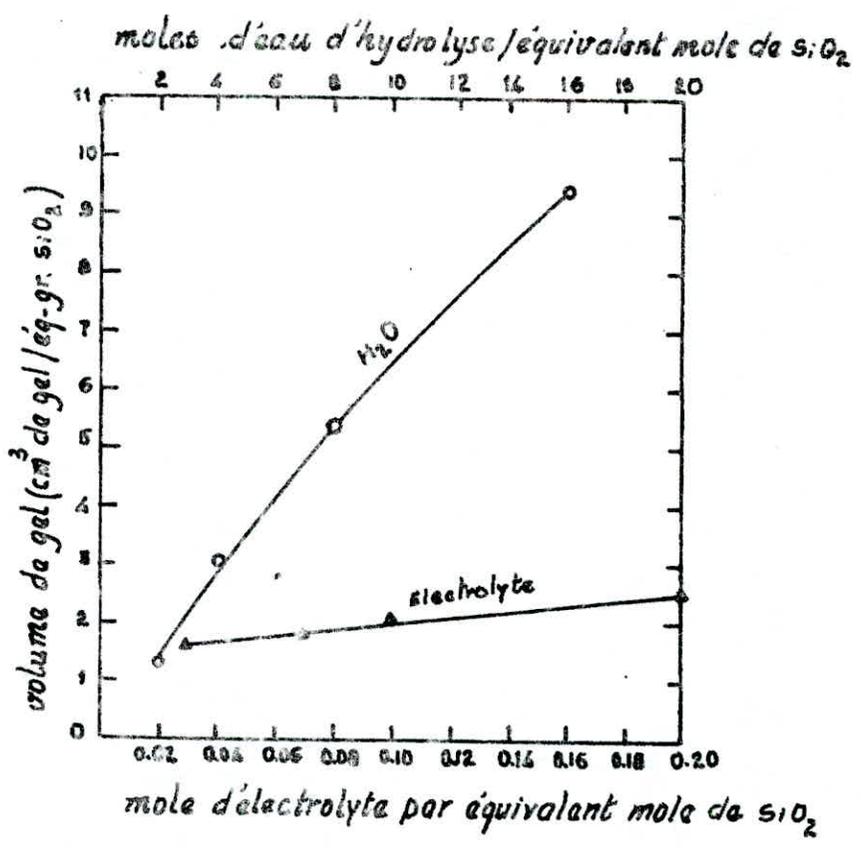


figure n° 6 : Comparaison de l'influence de la concentration en électrolyte et de la concentration en eau d'hydrolyse sur le volume de gel dans le système de silice

fait que lorsque la température s'élève, les particules augmentent de dimensions.

Des données significatives concernant l'énergie d'activation de l'aggrégation, peuvent être obtenues seulement quand les particules ont déjà pris de volume et sont stables à une température plus élevée que celle utilisée en expérience. De même, l'énergie d'activation varie non seulement avec le pH qui contrôle la charge des particules mais aussi avec les concentrations en silice et en électrolyte. (10)

II.5 STRUCTURE DE GEL.

La structure d'une gelée n'est pas exactement connue au point où il est difficile d'affirmer qu'elle soit toujours la même. (7)

II.5.1 Gel de silice

Pour ce qui concerne le gel de silice, de nombreuses méthodes tant physiques que chimiques, ont permis de mettre en évidence des radicaux hydroxyles à la surface des gels. Pour certains auteurs, comme J.H. de BOER et J.M. VLEESKENS, la structure superficielle des gels serait constituée par des groupements $-\text{Si}-\text{OH} \dots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}}$ et des groupements silanols $-\text{Si}-\text{OH}$, les premiers donnant progressivement naissance aux seconds au fur et à mesure que l'on chauffe le gel. L'eau moléculaire ne disparaîtrait alors complètement que pour des températures de l'ordre de 500 à 600°C. Les radicaux silanols se condenseraient ensuite deux à deux avec élimination d'eau et formation de groupements $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Si}$ et de ponts siloxanes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$.

Par contre, pour d'autres chercheurs (C. NACCACHE et B. IMELIK), l'eau moléculaire serait absente de la surface dès 150-200°C. Seuls subsisteraient à cette température des groupements silanols qui se transformeraient progressivement jusqu'à 1150°C en groupements $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Si}$ et en ponts siloxanes par le processus de condensation précédent.

Pour aplanir ces divergences, MICHEL BAVEREZ a entrepris ses travaux de recherche sur les groupements superficiels de gels de silice; a abouti aux conclusions suivantes:

Quatre catégories d'hydroxyles sont présentes sur le gel de silice qui ont subi une déshydratation sous vide à 150-200°C.

-la première catégorie (bande I.R.-3550 cm^{-1}) est constituée par de l'eau moléculaire qui est probablement située dans la masse même du gel.

-la deuxième (absorptions s'étendant de 3748 à 3300 cm^{-1}) comprend des groupements silanols superficiels, liés les uns aux autres par des ponts hydrogènes.

-la troisième (bande 3748 cm^{-1}) est composée des groupements silanols superficiels "libres" c'est à dire indépendants les uns des autres.

-des hydroxyles d'un 4^e type (bande 3680cm^{-1}) peuvent être qualifiés d'internes car ils échappent à l'action des réactifs chimiques. (8)

II.5.2 Cas général des gels.

D'après J.ZARZYCKI (2), le gel amorphe et sec diffère d'un verre par sa texture. Le gel est essentiellement un agglomérat des particules élémentaires dont l'ordre de grandeur peut être estimé à 100Å si elles sont arrangées d'une manière compacte. L'espace résiduel représente les pores qui peuvent être fermés ou ouverts.

En définitive, on peut admettre comme J.ZARZYCKI, M.PRASSAS, J.PHALIPPOU (3) que ce sont les conditions de préparation de gel qui déterminent la structure du gel humide qui subira par la suite des modifications pendant l'étape de maturation^{et} de séchage.

II.6 CARACTERISTIQUES DES GELS.

II.6.1 Séchage

Il consiste à l'élimination du liquide interstitiel. Quand un gel humide est séché, la séquence des événements suivants est en général observée à l'échelle macroscopique.

- Un rétrécissement et durcissement progressifs;
- Développement d'une contrainte.
- Fragmentation. (3)

II.6.2 Porosité

Toutes les gélées sont poreuses c'est à dire qu'elles se laissent traverser par le liquide qui les imbibe. Mais le passage est le plus souvent très lent. On admet que les gélées sont percées de canaux de formes régulières et isolés les uns des autres. C'est une image très imparfaite, et certainement, les gélées ressemblent beaucoup plus à une éponge, dans laquelle tous les canaux sont tellement anastomosés qu'il est impossible de définir un canal et plus encore d'évaluer son diamètre.

II.6.3 Diffusion

La porosité des gélées, qui permet la perméabilité, permet aussi la diffusion des substances dissoutes dans le liquide d'imbibition.

Dans les gels riches en eau (plus généralement en solvant) la diffusion des petites molécules se fait à peu près avec la même vitesse que dans le solvant pur. La diffusion des grosses molécules est d'autant plus retardée que la molécule a une grande dimension. Si la teneur de la gélée en solvant diminue ou en d'autre terme si elle durcit la vitesse de diffusion de toutes les molécules diminue d'autant plus vite qu'elles sont plus grosses et devient rapidement inappréciable.

II.7 VERRES A BASE DE GEL .

Le processus de transformation de gel en verre a été appliqué à un nombre de systèmes binaires et ternaires où il y a présence de SiO_2 . Les principaux exemples sont résumés ci-dessous.

<u>Binaires</u>	<u>Ternaires</u>
$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$
$\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2 - \text{SrO}$	$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2 - \text{CaO}$	$\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	

La conversion d'un gel en verre ou densification du gel est fondamentalement un processus de frittage par lequel les pores des gels séchés sont éliminés et le matériau converti en un verre massif et transparent. La force motrice de ce processus provient de l'énergie qui ^{est} à la surface des gels poreux. Elle tend à éliminer les pores en diminuant les interfaces. Cette élimination des pores est régie dans le cas des verres par l'écoulement visqueux newtonien. Une pression externe, comme dans les techniques à pressage à chaud, peut être appliquée pour accélérer le processus. Le gel bien qu'étant densifié, pourra simultanément tendre vers une dévitrification. Le succès de la conversion d'un gel en verre dépend de la compétition entre les phénomènes qui conduisent à la vitrification et ceux qui provoquent la cristallisation. (3)

Lors de la conversion en verre, la formation du verre par frittage ou par fusion doit être totale avant l'amorce de la cristallisation. (2) De nombreux auteurs ont effectué d'importants travaux sur les gels et la préparation des verres par voie de gel. Nous allons passer en revue

diffraction au rayon X montre que le gel contenant 15 molaire de Na_2O cristallise faiblement alors que ceux contenant plus cristallisent complètement.

Gels du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (11)

Préparés par les deux méthodes, ils cristallisent au cours de déshydratation à basse température (80°C).

Gels du système $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ - déshydratés à 200°C (12)

Les spectres I.R des gels du système $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ montrent que lors de la préparation de gel, des liaisons Si-O-Ti s'établissent. Le pressage à chaud du gel utilisé pour l'obtention du verre, n'entraîne aucune modification structurale.

Gels du système $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ (12)

Encore les spectres I.R des gels de ce système sont rigoureusement identiques à ceux des verres obtenus par pressage à chaud. On peut remarquer que la seule bande supplémentaire par rapport au spectre du gel de silice est située à 1330cm^{-1} et provient de la vibration d'allongement de la liaison P-O. La spectroscopie I.R est impuissante à déceler les liaisons Si-P.

Aérogels monolithiques des systèmes $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$,

$\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$. (19)

Les gels des systèmes binaires et ternaires sus-cités étaient préparés par hydrolyse et polycondensation des composés organo-métalliques. Le temps de gélification varie en fonction du pourcentage molaire du SiO_2 .

Le solvant était évacué dans des conditions hypercritiques dans une autoclave afin d'obtenir des aérogels sans failles. La monolithicité des aérogels est influencée par leur méthode de préparation. La cristallisation de BPO_4 avait été observée seulement dans les systèmes ternaires. Ces matériaux peuvent être convertis en verres par traitement thermique. L'évolution structurale avait été suivie par spectroscopie infra rouge et l'évolution texturale par mesure dilatométrique.

Préparation des gels du système $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ des alkoxydes des métaux. (20)

Les xérogels du système $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ont été préparés par réaction d'hydrolyse et de polycondensation des alkoxydes des métaux. Les paramètres qui régissent l'homogénéité de la gélification ont été déterminés dans une plage de compositions. L'évolution structurale des gels comme une fonction de la température a été étudiée par D.T.A, diffraction au rayon X et spectroscopie I.R. Pour la transformation gel-verre, la conversion a été faite par pressage à chaud.

Le gonflement des échantillons a été observé par dilatométrie et microscope électronique à balayage.

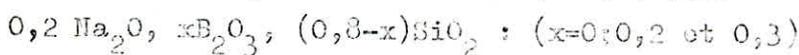
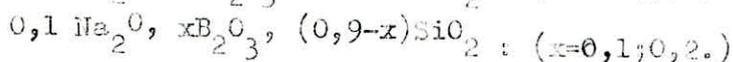
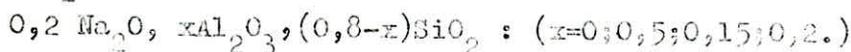
Homogénéité des gels et des verres dérivés de gels du système



L'importance et les implications des procédures de préparation de gels en contrôlant l'homogénéité des gels à plusieurs composants d'oxydes. Le rôle des facteurs physico-chimiques tels que la structure et les réactivités chimiques des alkoxydes, la formation de double alkoxydes des métaux, et la nature du solvant dans le contexte de l'homogénéité des gels lors de la gélification sont analysés.

Les verres des ternaires $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et du binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (15)

Ils étaient préparés par des réactifs du genre Na_2CO_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Les compositions limites étaient:



Après que les composés appropriés ~~aient~~ été mélangés, 300g étaient fondus dans un four électrique à une température variant entre 1000 et 1500°C.

Verres du système $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ préparés à partir des alkoxydes des métaux (26) et (27).

La méthode de préparation des verres à partir des alkoxydes des métaux a été appliquée aux verres monolithiques du système $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ à la base de certaines considérations. Les verres du système $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ contenant environ 10% en poids de TiO_2 sont connus pour leur très lente expansion thermique. Avec une température de fusion très élevée (1700°C) il faut avoir recours à des appareils spéciaux pour prétendre préparer ces verres par fusion. Depuis que la formation des verres se fait par polymérisation chimique à basse température, les réactions à haute température telles que cristallisations et séparation de phases etc, qui restreignent la formation des verres peuvent être entièrement évitées dans le cas des binaires $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$.

Préparation des fibres de verres des systèmes $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ et

$\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ des alkoxydes des métaux et leur résistance à une solution alcaline.

Les fibres des verres des systèmes $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ qui contiennent jusqu'à 33% en poids de ZrO_2 sont préparées par une technique de non fusion en utilisant le n-propoxyde Zirconium, le métho-

oxyde de sodium et le tétraéthoxyde du silicium comme matières premières. Les solutions de ces divers alkoxydes sont exposées à l'air humide pour l'hydrolyse. Les gels fibreux sont retirés de ces solutions pendant l'hydrolyse et sont transformés en oxyde correspondant de fibres de verres en chauffant à une température de 500-700°C. On a trouvé que la durabilité chimique de ces fibres à l'égard d'une solution basique augmente avec la présence de ZrO_2 . La quantité perdue due à la corrosion par une solution de 2N NaOH à 96°C pendant 4 heures est environ 14 mg/dm^2 pour les fibres contenant 17-26% en poids de ZrO_2 , ce qui est comparable aux verres résistant à l'alcali qu'on obtient jusqu'ici par la technique conventionnelle de fusion. Les fibres de verres contenant 33% en poids de ZrO_2 montrent une plus grande résistance.

(23)

Préparation des verres du système CaO-SiO₂ par la méthode de gel (22)

La formation des verres du système CaO-SiO₂ qui n'ont pas pu être préparés par la technique conventionnelle de fusion de verre à cause d'une zone d'immiscibilité stable liquide, a été étudiée par la méthode de gel. Les verres monolithiques transparents de composition CaO.9SiO₂ et CaO.4SiO₂ sont obtenus en chauffant lentement jusqu'à 800°C les gels transparents formés par l'hydrolyse avec l'air humide. Dans ce système binaire, la promotion de l'hydrolyse par l'addition de l'eau n'est pas tellement favorable car elle provoque la précipitation d'un produit de l'hydrolyse, c'est à dire le $Ca(OH)_2$; et donc les gels obtenus sont translucides ou opaques. Les valeurs de la densité vraie et de l'indice de réfraction mesurées pour les verres transparents sont comparables à celles calculées à partir des compositions correspondantes. La cristallisation se passe pendant le chauffage au dessus de 800°C.

Les verres du borate d'étain (14)

Les spectres I.R des verres du borate d'étain sont similaires à ceux des verres des binaires du borate d'alcali où de faible addition de SnO font apparaître le B^{4+} avec des bandes d'absorption autour de 1428 cm^{-1} ; avec plus de 20% molaire de SiO, des oxygènes liés non groupés $\begin{matrix} O \\ | \\ O^- - B - O^- \\ | \\ O \end{matrix}$. $1/2 \text{ Sn}^{2+}$ se forment avec des bandes autour de 9,5 et 11,3 μ . SnO est connu pour sa basicité dans les solutions de silicate, à telle enseigne que la formation du bore tétraédrique dans le binaire SiO-B₂O₃ fondu est prévisible.

PARTIE
EXPERIMENTALE.

I. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES .

Ils sont résumés dans le tableau n°2 avec tous les renseignements fournis par les fabricants:

Tableau n°2 : Renseignements sur les produits chimiques utilisés.

Nom	Formule chimique	Poids moléculaire	Densité (g/cm ³)	Pureté (% poids)	Origine produits
Silicate de sodium	$\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$	1,37	-	MERCK
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	1,84	95-97	R.F.A
Acide chlorhydrique	HCl	36,45	1,19	37	PROLABO
Acide phosphorique	H_3PO_4	98,00	1,71	84 -37	PROLABO
S o l u t i o n					
Acide borique	H_3BO_3	61,83	-	99,5	PROLABO
Diacétate de calcium	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	158,17	-	-	-
Silice	SiO_2	60,09	-	pure	PROLABO
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	-	99,9	B D H
Alumine	Al_2O_3	101,96	-	pure	MERCK
Hydroxyde de lithium	LiOH	23,25	-	98,00	MERCK
Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	55-68	B D H
P o u d r e					

II. ANALYSE DE LA SOLUTION DE SILICATE DE SODIUM .

II.1 INTRODUCTION

Le verre n'est pas une combinaison chimique, mais se compose d'une pluralité, en général de trois groupes d'oxydes qui conditionnent par leurs genres et leurs quantités les propriétés caractéristiques du verre. (1) Or, nous nous proposons d'obtenir du verre à partir du gel mixte obtenu par destabilisation d'une solution aqueuse de silicate de sodium à laquelle on ajoute dans des rapports déterminés d'autres oxydes sous forme de solution de sels.

Il est donc nécessaire afin de connaître la composition du verre qu'on obtiendra, de savoir le pourcentage de l'oxyde de sodium et celui de la silice contenu dans le silicate; à cette fin, nous avons procédé à son analyse. Nous avons utilisé une méthode chimique.

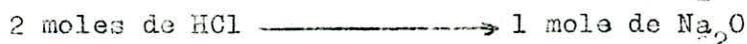
II.2 PRINCIPE.

Il est fondé sur le titrage de la solution de silicate par 1N HCl. L'indicateur est le méthyl-orange et l'eau le diluant. L'acide chlorhydrique remplace l'acide silicique dans le silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), l'acide silicique devient libre et est recueilli sous forme de précipité .

On profite de l'équation :



Connaissant le titre de l'acide chlorhydrique et le volume ayant servi à la titration, on déduit la masse de Na_2O .



On élimine par la suite le NaCl du précipité par lavage à l'eau chaude; ce dernier est porté ensuite à 900°C température à laquelle ne subsiste que du SiO_2 . On détermine sa masse et calcule son pourcentage ainsi que celui de Na_2O .

II.3 MODE OPERATOIRE .

On prend une quantité de masse connue de solution dans un becher. On la titre par 1N HCl jusqu'au virage de l'indicateur méthyl-orange du jaune orange au rouge. L'agitation très vigoureuse, est assurée par un agitateur magnétique. Il se forme un précipité. Le volume de l'acide utilisé est noté. Tout le précipité auquel on ajoute 1 à 2ml de HCl (pour s'assurer qu'il y a excès de HCl) est transféré dans un récipient en porcelaine que l'on met dans un bain-marie pour évaporation. Cette évaporation cesse quand l'odeur du chlore finit de se dégager du précipité. Le reste, sec et une fois encore mouillé à l'acide chlorhydrique concentré puis à l'eau distillée chaude. Le tout est ensuite

lavé par l'eau distillée chaude et filtré jusqu'à la disparition de l'ion Cl^- (on teste le filtrat au nitrate d'argent AgNO_3); le papier filtre et le précipité sont transmis dans un creuset en porcelaine bien nettoyé et préalablement chauffé à 900°C et pesé.

Le papier filtre et le précipité sont ensuite grillés dans un four à 900°C jusqu'à ce que le poids du creuset plus produit soit constant. On détermine alors le poids du SiO_2 qui n'est rien d'autre que celui du précipité grillé.

II.4 PRINCIPE DES CALCULS .



2 moles de HCl neutralisent 1 mole de Na_2O

soit 72,93g de HCl neutralisent 61,99g de Na_2O

ou encore G g de HCl neutralisent m g de Na_2O

Calcul de la masse de Na_2O ($m_{\text{Na}_2\text{O}}$) en grammes

$$m_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{G \cdot 61,99}{72,93}$$

$G = T_r \cdot V_{\text{HCl}}$ = masse de l'acide chlorhydrique (en grammes)
ayant servi à la titration.

T_r = titre de HCl = 36,453 g/litre

V_{HCl} = volume de l'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur (en ml)

Si on appelle m_{SiO_2} et si on désigne par M la masse de la solution de silicate analysée, les pourcentages de Na_2O et SiO_2 contenus dans cette solution seront tels que:

$$\text{pourcentage } \text{Na}_2\text{O} = (m_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 100) / M$$

$$\text{pourcentage } \text{SiO}_2 = (m_{\text{SiO}_2} \cdot 100) / M$$

II.5 RESULTATS DES OPERATIONS.

a/ Première série d'analyses -indicateur méthylorange.

(voir Tableau n°3) ^{série}

A la suite de cette première série d'analyses, on a eu des difficultés pour apprécier exactement la couleur du méthylorange lors de son passage du jaune orange au rouge. C'est pour cela que varie les résultats des pourcentages Na_2O . On n'a pas pu éviter aussi des pertes de silice dues à la manipulation; cela est prouvé par les différences dans les résultats de % SiO_2 (voir Tableau n°3). Pour pallier à tout cela, on a changé l'indicateur méthylorange par la phénolphtaléine et l'on a augmenté les précautions pour limiter les pertes de SiO_2 . On a alors tenté une autre série d'analyses dont les résultats sont mentionnés dans le Tableau n°4.

Tableau n°3: Résultats de la première série d'analyses.

Numéros d'analyses	Masse de solution de silicate(g)	Volume de HCl(ml)	Masse de SiO ₂ (g)	% Na ₂ O (%)	% SiO ₂ (%)
I	11,13	33,05	3,19	8,73	27,20
II	06,04	16,10	1,52	8,26	25,17
III	10,92	28,10	2,76	7,97	25,27
IIII	10,91	29,85	2,77	8,56	25,62
IIIII	10,39	27,25	2,55	8,13	24,54
IIIIII	09,57	2,70	2,47	8,32	25,91

b/ Deuxième série d'analyses : Indicateur phénolphaléine

Tableau n°4 : Résultats de la deuxième série d'analyses.

Numéros d'analyses	Masse de solution de silicate(g)	Volume de HCl(ml)	Masse de SiO ₂ (g)	% Na ₂ O (%)	% SiO ₂ (%)
I	10,69	28,53	2,83	8,27	26,51
II	10,19	27,66	2,71	8,41	26,58
III	09,60	25,68	2,56	8,29	26,65

Cette fois, le passage de la couleur violette à l'incolore de l'indicateur phénolphthaléine est net; mais quelque moment après il y a rechute de la couleur violette, cela prouve un sous dosage que l'on évite en versant l'acide goutte à goutte jusqu'à la disparition totale de la couleur violette. On a aussi réussi à limiter les pertes de silice; les résultats de la dernière série d'analyses l'attestent.

Nous avons adopté comme résultat final fiable:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 8,3\%$$

$$\% \text{SiO}_2 = 26,6\%$$

$$\%(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,2\%$$

Ce sont ces valeurs qui sont considérées par la suite, ^{dans} nos travaux.

Conclusion .

Il est préférable d'utiliser pour effectuer cette analyse la phénolphthaléine comme indicateur; mais il est nécessaire de s'assurer que le point de neutralisation a été atteint avant d'arrêter le dosage. Cela suppose qu'on ne cesse pas d'ajouter l'acide chlorhydrique dès la première disparition de la couleur violette; on n'arrêtera l'opération que lorsque la rechute de la couleur aura cessé.

Il est aussi souhaitable d'arranger la concentration de la solution de silicate de manière à avoir un gel au lieu d'une précipitation simultanée. Le gel permet de par l'évolution de la solution avant la gelification de s'assurer que le point de neutralisation est atteint.

Pour éviter les pertes de silice, il est important de limiter le transfert des produits de creuset en creuset. Lors du grillage de la silice à 900°C, il est nécessaire de s'assurer la stabilité de la masse du creuset. Pour cela, il faut attendre quelques jours, réchauffer le creuset contenant l'échantillon et le repérer.

III PREPARATION DES GELS PAR DESTABILISATION DE SILICATE DE SODIUM.

L'intérêt de la méthode des gels provient du fait que l'homogénéité du matériau peut être réalisée à température ambiante; il faut toutefois s'assurer que la gélification s'est effectuée dans des conditions assurant une homogénéité à l'état moléculaire des composants de départ. (12)

Nous nous proposons un nombre de compositions de verre que nous désirons obtenir par fusion de gels. A cet effet, nous garderons constant le rapport d'oxyde de silice et de sodium tel qu'il existe dans le silicate de sodium et ferons varier tous les autres oxydes au cours de diverses expériences. Nous préparerons alors les gels et tenterons d'étudier les divers facteurs qui peuvent influencer l'obtention des gels homogènes. Nous procéderons ensuite à des mélanges d'oxydes en poudre de manière à obtenir des compositions de verres analogues à celles que donneront ces gels. Nous ferons subir à ces derniers et aux mélanges d'oxydes en poudre de même composition, des traitements thermiques qui peuvent conduire à la fusion puis analyserons les produits issus de ces traitements.

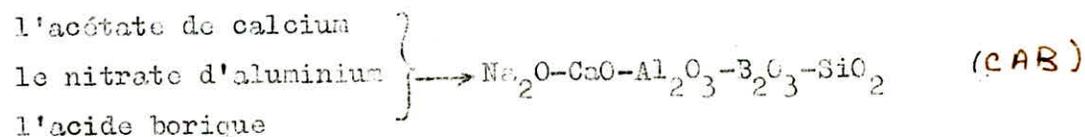
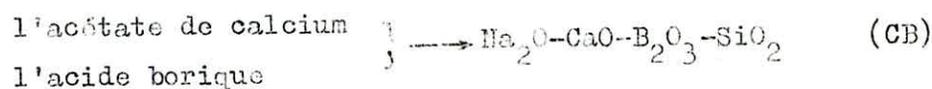
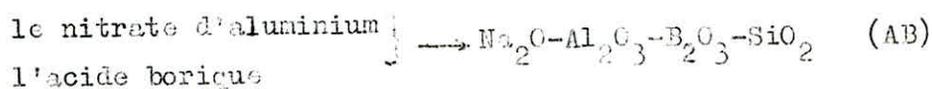
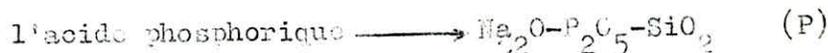
Le même plan de travail sera adopté pour tous les gels objet de nos études.

PREPARATION DES GELS.

Tous les gels ont été élaborés par destabilisation de la solution de silicate de sodium dans laquelle ont été introduites les solutions d'acide, de nitrate ou d'acétate.

La nature des solutions d'acide ou d'oxyde introduites dépend de la nature du système que nous voulons obtenir.

Nous avons utilisé:



Nous prenons une quantité donnée de silicate de sodium que nous diluons de manière à obtenir une concentration qui favorise une bonne gélification. Nous versons la solution dans un béccher et ajoutons une

solution d'acide, de nitrate et (ou) d'acétate tout en agitant magnétiquement. Le gel se forme bien ou mal ou même pas quelques instants après, suivant que nous avons réussi à ajuster les concentrations de la solution de silicate de sodium et de nitrate ou acétate qui ont servi à les destabiliser.

Le gel est bien formé quand la solution destabilisée suit les transitions nécessaires avant la formation du gel. La solution est d'abord bien limpide, puis progressivement devient opalescente; cette opalescence évolue en augmentant d'ampleur jusqu'à ce que le liquide commence par se gélifier. Le gel est d'abord tremblotant puis se durcit progressivement.

Les difficultés de la réussite de la formation du gel, proviennent surtout des difficultés d'ajuster les concentrations des réactifs. Il peut arriver qu'au lieu d'un gel, d'obtenir simultanément un précipité. Dans ces conditions, il est souhaitable de revoir les concentrations des réactifs.

Il faut noter aussi que nous n'avons pas réussi à préparer du bon gel avec du borate d'ammonium à la place de l'acide borique. Tout de suite le gel se forme et se durcit, ce qui laisse penser à une précipitation. La nature des réactifs joue aussi donc dans le bon déroulement de la gélification. Enfin, la température ralentit la gélification quand elle est au-dessous de 20°C; nous avons effectué toutes nos expériences à 23°C ou plus.

IV SECHAGE DES GELS.

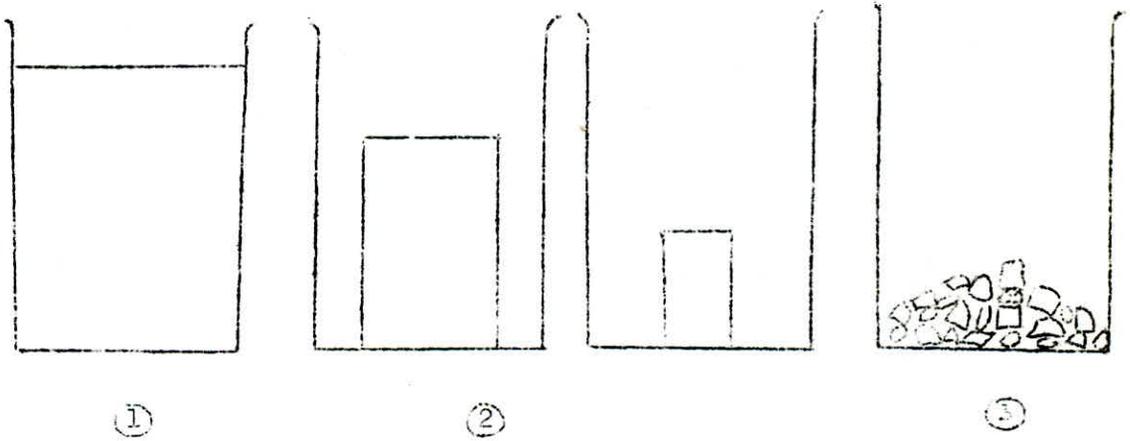
Nous avons séché tous nos gels de la même manière. Le séchage se fait en trois étapes :

1/ Nous laissons séjourner les gels dans les béciers pendant 48 heures à la température ambiante du laboratoire. Les gels gagnent en maturité et se durcissent.

2/ Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 50-60°C pendant 2 jours au cours desquels, les gels diminuent de volume, se rétrécissent et deviennent plus durs.

3/ On élève la température jusqu'à 80-90°C pendant 2 jours encore. Les gels se fragmentent en plusieurs morceaux et deviennent très secs. Cette évolution est montrée dans la figure suivante :

Figure n°7: Evolution du comportement des gels au cours des trois étapes de séchage.



Pour ce séchage, nous avons utilisé une étuve de marque HERAUX à convection forcée. L'air chaud circulant dans l'étuve balaie les gels; il y a alors échange de chaleur entre l'air chaud et les gels. La température est lue à l'aide d'un thermomètre incorporé à l'étuve, un système de régulation permet de maintenir la température plus ou moins constante à une valeur voulue.

V. CONVERSION DES GELS EN VERRES PAR FUSION.

V.1 TECHNIQUE DE FUSION.

V.1.1 But:

Il s'agit de convertir en verres les gels secs et les mélanges en poudre de compositions similaires à celles du gel, puis comparer les résultats obtenus par les deux méthodes. Notre essai de fusion ayant nécessité de nombreuses expériences, nous nous sommes souvent placés dans des conditions identiques.

Nous avons utilisé un four électrique à moufle marque HERAUX; sa température maximale est de 1200°C. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple platine-rhodium lié à un galvanomètre. On les contrôle extérieurement à l'aide d'un thermocouple chromel-plumel lié lui à un voltmètre.

Des échantillons sont laissés pendant une durée déterminée à la température choisie, puis sont sortis du four et refroidis pour les traitements ultérieurs.

V.1.2 Mode opératoire

Le four est allumé et réglé à la température choisie. Les échantillons de gels secs destinés à la fusion sont intimement broyés dans un mortier et distribués dans des creusets en céramique numérotés ou transformés en pastilles. Les mélanges en poudre sont ensuite préparés en fonction des compositions des gels, par pesée et mélange de composants en poudre correspondant. Ces échantillons, intimement malaxés dans un mortier sont ensuite partagés dans des creusets numérotés de façon à reconnaître les gels et mélanges en poudre de même composition ou transformés aussi en pastilles. Les creusets ou pastilles sont engagés dans le four deux à deux, gels à gauche, mélange de poudre correspondant à droite, à égale distance des parois du four et sur la même horizontale de façon que les températures des deux échantillons soient égales à tout instant. On ferme le four et attend que le voyant lumineux qui signale que la température désirée est atteinte, s'éteigne avant de mettre le chronomètre en marche. Dès que le temps voulu s'écoule, on arrête le chronomètre et sort les deux échantillons.

V.2 ANALYSE DES ECHANTILLONS.

Il s'agit de connaître les transformations subies par les échantillons lors des essais de fusion. Pour cela, nous avons eu recours à l'analyse par spectroscopie infra-rouge et par l'analyse au rayon X.

V.2.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Principe (16)

Il se fonde sur un faisceau de lumière infra-rouge qui traverse un échantillon à étudier. La lumière transmise par une cellule contenant l'échantillon est dispersée par un prisme ou un réseau qui est l'élément essentiel du monochromateur. Un détecteur, qui est un thermocouple, transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement. Le signal est amplifié électroniquement. Enfin un dispositif permet d'enregistrer le spectre d'absorption sur un papier qui se déroule. Le déroulement est synchronisé avec le changement de longueur d'onde à la sortie du monochromateur.

Mode opératoire.

On réduit notre échantillon en très petites particules qui sont diluées dans une pastille d'halogénures alcalins, ici le bromure de potassium (KBr) que l'on place dans la cellule du spectrophotomètre et qui est traversée par le faisceau de lumière infra-rouge.

Dilution de l'échantillon et formation de pastilles comprimées. (16)

On broie intimement l'halogénure alcalin avec l'échantillon solide comme pour la préparation d'une suspension. En général, on utilise 1mg de solide pour 100mg d'halogénure alcalin pour des substances de poids moléculaire voisin de 200 et on augmente la concentration avec le poids moléculaire.

Nous avons effectué pour des facilités de formation de pastilles et une efficacité pratique le mélange dans un rapport volumique de trois. (3 volumes de KBr pour 1 volume d'échantillon).

On comprime le mélange à la température ordinaire sous vide à l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide. On obtient une pastille solide, circulaire et transparente. La pastille est ensuite fixée sur un support, et placée sur le faisceau infra-rouge. Le KBr utilisé pour la confection des pastilles est séché avant l'emploi à l'étuve afin d'éviter l'apparition dans le spectre de larges absorptions dues à l'eau, vers 3700cm^{-1} et vers 1600cm^{-1} . L'appareil utilisé est de fabrication PERKING ELMER, marque SP₃ - 300.

V.2.2. Analyse par diffraction au rayon X.

But: Nous voulons vérifier l'intrusion de la cristallisation au niveau de certains échantillons qui n'ont pas fondu à température élevée.

Principe: Lorsque les rayons X arrivent sur un cristal, ils provoquent une accélération du mouvement des électrons. Ces derniers, à l'image d'une antenne, émettent un rayonnement incident; si λ est la longueur d'onde du rayonnement, d la distance inter-réticulaire des plans, les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'an-

gle du rayon incident avec les plans réticulaires vérifie la relation de BRAGG.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, n = \text{entier}$$

Mode opératoire.

La technique expérimentale consiste en la mesure de l'angle de diffraction du rayon incident dont la connaissance permet de calculer la distance inter-réticulaire des plans (d) par la relation de BRAGG.(8)
Nos échantillons étaient analysés sur commande par la SONAREM. Seuls les résultats nous ont été communiqués.

VI ETUDE SUR LES GELS A BASE DE SILICATE DE SODIUM ET LEUR CONVERSION EN VERRES.

VI.1 SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Première série d'expériences

Tableau des valeurs (voir tableau n°5).

Il comporte outre les compositions des verres et les quantités des composants de départ, les temps et pH de gélification.

VI.1.1 Formation des gels.

Toutes les compositions préparées ont formé de gels; mais l'aptitude à cette gélification a varié en fonction de la concentration en B_2O_3 . C'est ainsi que le gel de l'expérience n°1 s'est formé 5 jours après avoir ^{été} préparé, encore qu'au 5^e jour il a présenté un aspect très tremblotant, alors que certains ont fait prise en quelques minutes et même moins. La résistance au toucher de ces gels augmente suivant qu'ils ont été vite formés. On a présenté dans un diagramme ternaire les points de compositions de gels étudiés (Figure n°8).

Conclusion

Ces expériences nous laissent soupçonner l'existence des domaines de compositions où la formation d'un gel est difficile voire impossible. Il serait alors souhaitable de connaître pour un système donné, les limites de ces compositions afin d'éviter de tomber dans des cas qui nous éloignent de notre but.

VI.1.2 Temps de gélification en fonction de la concentration en B_2O_3 .

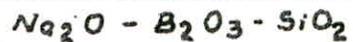
Les quantités de Na_2O et SiO_2 étant maintenues constantes dans les compositions, nous avons estimé que l'élément qui joue sur la formation des gels est la concentration en B_2O_3 ; aussi avons-nous jugé nécessaire de suivre la variation du temps de gélification pour différentes compositions.

Toutes les opérations ont été effectuées dans un bain-marie entre 28-30°C.

Les solutions de l'acide borique et de silicate de sodium utilisées ont été diluées respectivement jusqu'à 5% et 50% en poids .

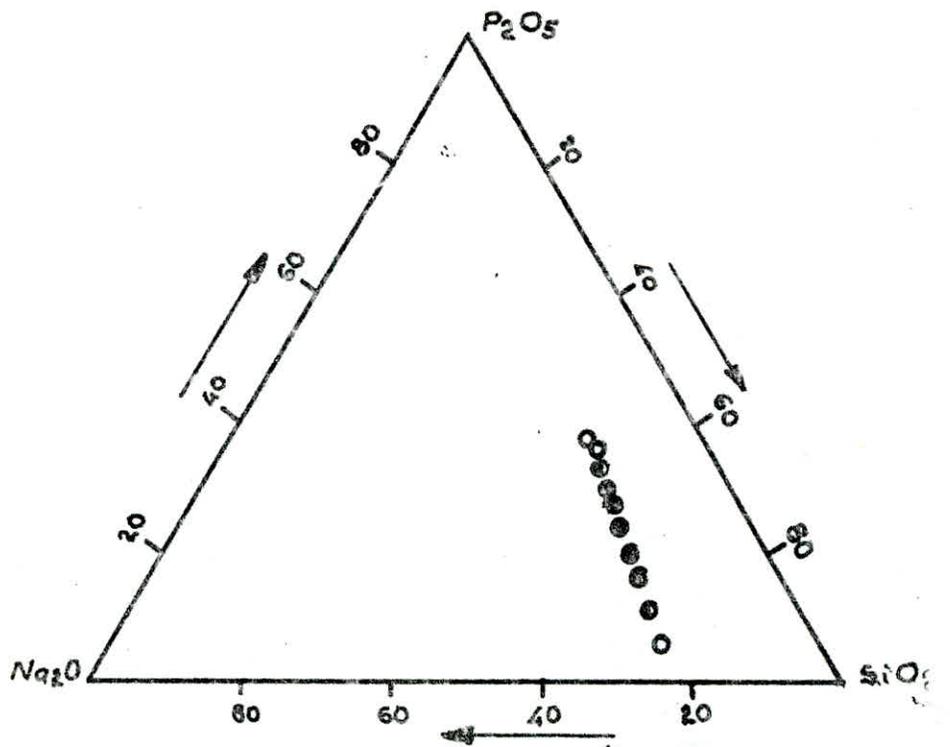
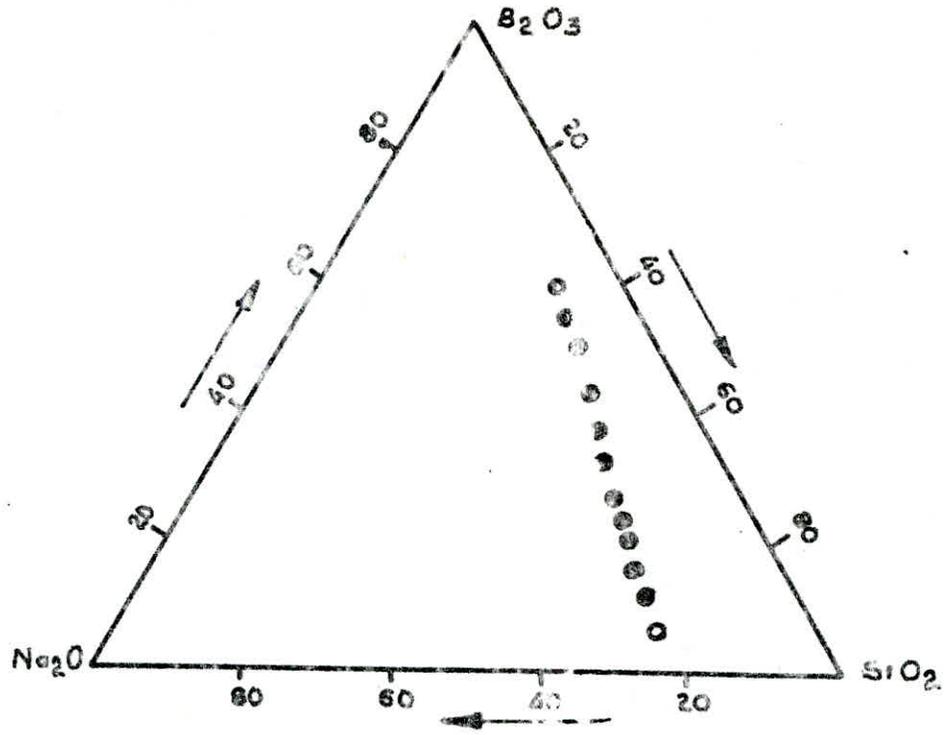
L'agitation a été assurée par un barreau magnétique. Le temps de gélification a été considéré comme le temps qui s'écoule entre l'instant où l'élément destabilisant (ici l'acide borique) est versé dans la solution de silicate de sodium et celui où le gel fait prise.

34. tableau n° 5: Compositions des gels „B” pour certaines compositions du verre dans le système



N°s des expériences		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
composition chimique du verre	Na_2O (%P)	22.49	21.29	20.22	19.24	18.36	17.55	16.14	14.93	13.90	12.20	10.87	9.81
	B_2O_3 (%P)	5.62	10.65	15.16	19.24	22.95	26.33	32.28	37.33	41.69	48.80	54.37	58.84
	SiO_2 (%P)	71.89	68.06	64.62	61.51	58.69	56.11	51.59	47.73	44.42	39.00	34.76	31.35
	Na_2O (g)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	B_2O_3 (g)	0.29	0.57	0.86	1.14	1.43	1.71	2.28	2.85	3.42	4.56	5.70	6.84
	SiO_2 (g)	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
	solution de silicate de sodium (g)	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70	13.70
	H_2O (ml)	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30
	concentration de silicate de sodium %	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	H_3BO_3 (g)	0.53	1.06	1.60	2.13	2.66	3.19	4.25	5.32	6.39	8.50	10.63	12.76
	H_3BO_3 10% (ml)	5.31	10.63	15.95	21.26	26.58	31.89	42.52	53.15	63.78	85.04	106.31	127.57
	PH	12.00	11.00	10.50	10.00	9.50	9.00	8.50	8.00	7.00	6.00	5.50	5.00
temps de gélification „T ₉ ” (min)	5 JOURS	2.37	0.33	0.25	0.33	0.63	4.10	15.28	32.00	190.40	2 JOURS	2 JOURS	

— figure n° 8 : Compositions des gels de types „B” et „P” examinés dans les systèmes ternaires $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ —



- points de compositions gélifiées en moins de 24 heures
- points de compositions gélifiées après 24 heures
- points de compositions non gélifiées.

Cet intervalle de temps est suivi grâce à la présence d'un tourbillon provoqué par l'agitation; ce tourbillon disparaît progressivement et au fur et à mesure que le mélange liquide s'alourdit et s'épaissit; il disparaît complètement quand le mélange liquide se fige c'est à dire quand le gel fait prise.

Les valeurs expérimentales sont consignées dans le tableau n°5.

Le graphique de cette variation de temps en fonction des concentrations en B_2O_3 a donné l'allure indiquée par la figure n°9; ^{c'est une} cette branche parabolique présentant un minimum entre 15-20% en poids de B_2O_3 avec un temps de gélification compris entre 20-15 secondes respectivement.

Conclusion

Il est plus intéressant pour l'obtention des verres, d'avoir des gels qui assurent une bonne distribution de leurs composants. Pour cela, il faut éviter une gélification spontanée en jouant sur les concentrations en élément destabilisant. Il ne faut surtout pas choisir des concentrations pour lesquelles on peut avoir un temps minimum de gélification.

VI.1.3 Effet de la température sur la gélification.

Nous avons vécu des cas où la concentration est telle qu'à température ambiante, le gel ne se forme pas dans un délai raisonnable; ce délai s'améliore quand on augmente la température; cela atteste que la température a d'effet notable sur la formation de gel.

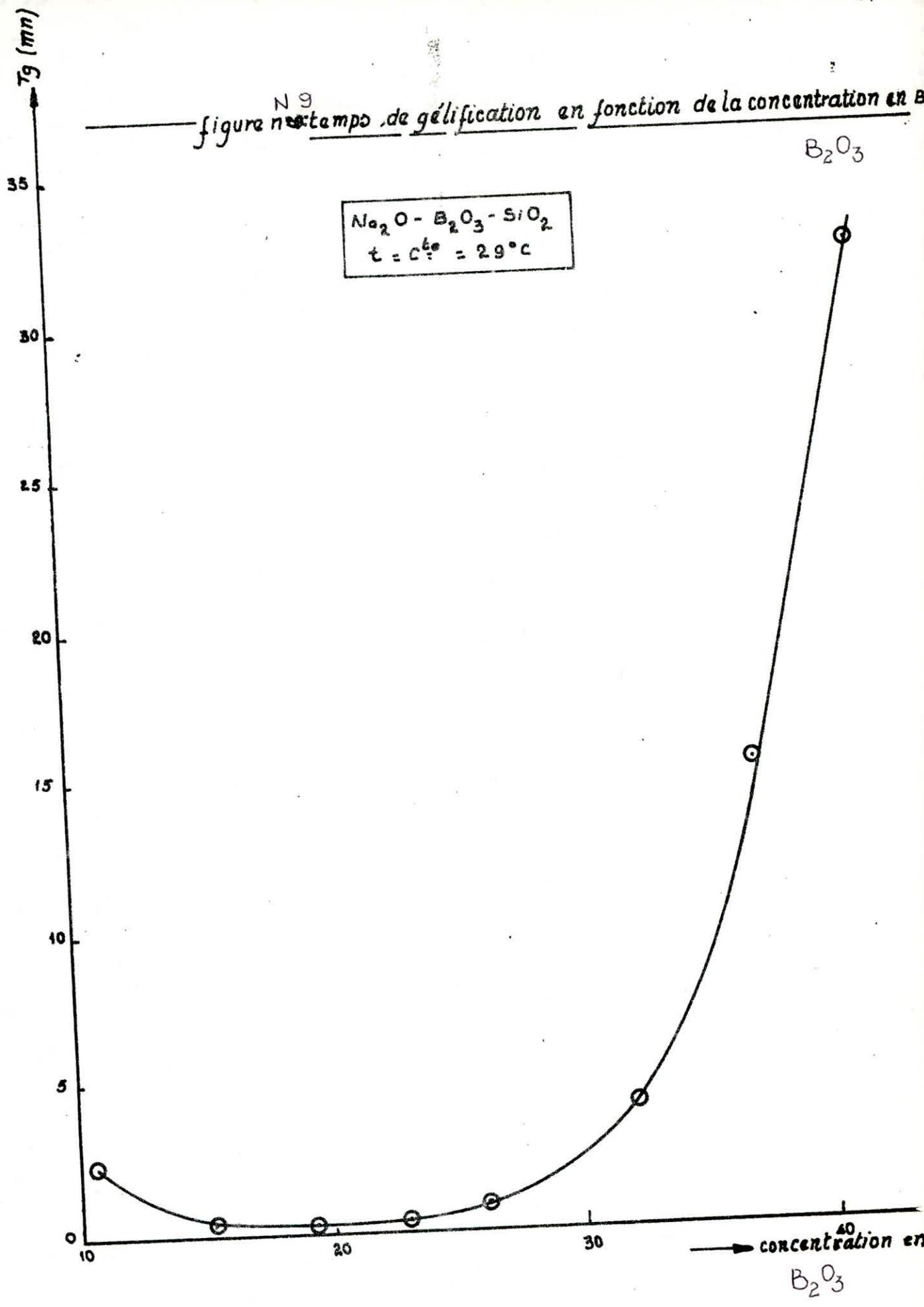
Nous avons alors suivi pour une concentration donnée en B_2O_3 , les temps de gélification en variant la température. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau n°6: Temps de gélification en fonction de la température

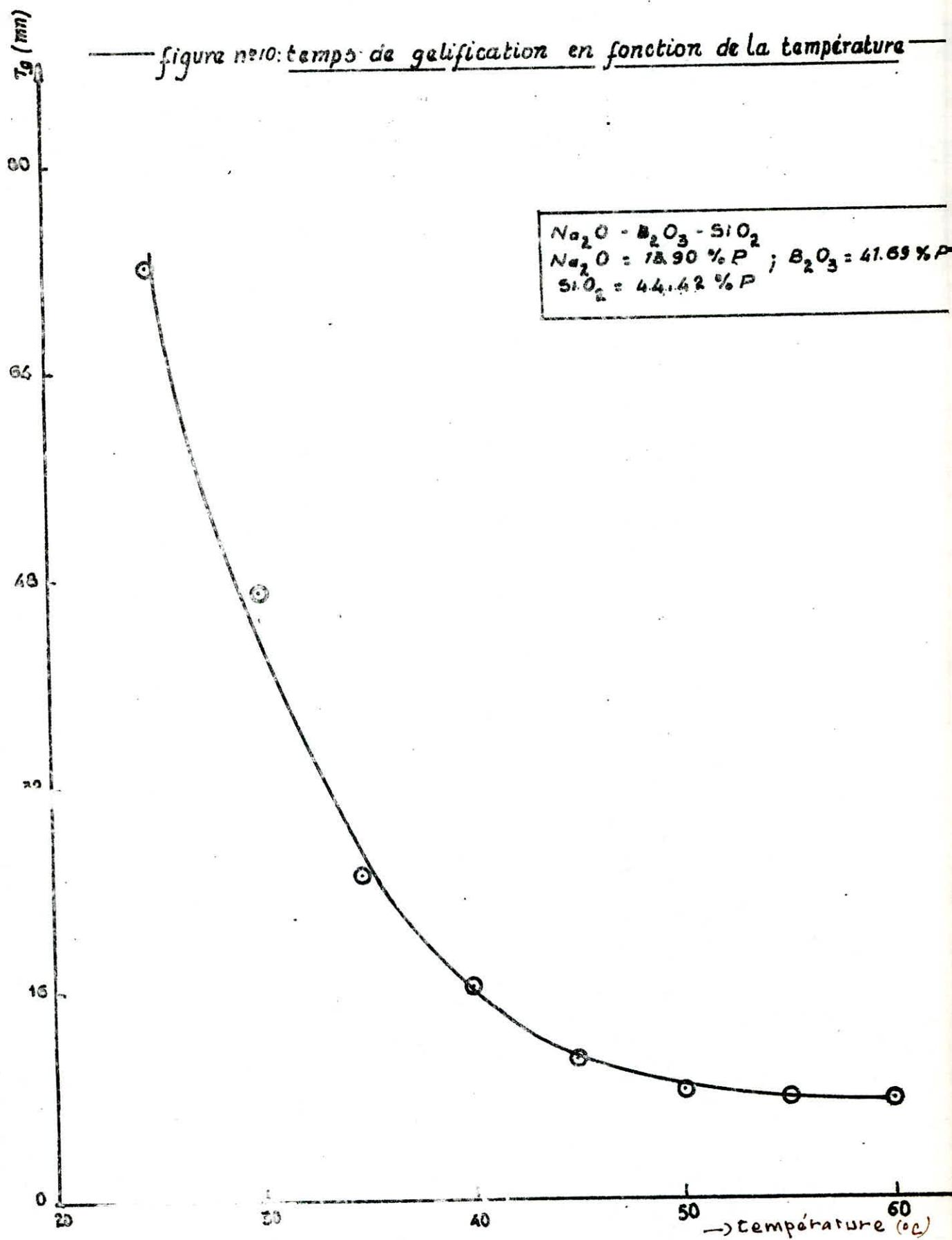
Température (°C)	25	30	35	40	45	50	55	60
Temps de gélification (mn)	72,3	47,3	25,7	16,3	10,5	8,3	7,8	7,2

Le tracé de cette courbe a donné (Figure n°10) une branche hyperbolique présentant un palier à partir de 50°C pour la composition choisie, et le temps de gélification tend à se stabiliser autour de 7 minutes. On remarque pour cette composition qu'au dessous de 25°C le temps de gélification croît rapidement; c'est donc mieux de mettre en route les expériences entre 30 et 60°C.

figure n° 9 temps de gélification en fonction de la concentration en B₂O₃



— figure n°10: temps de gelification en fonction de la température —



VI.1.4 pH de gélification en fonction de la concentration en B_2O_3

Cette étude a été faite d'abord à température constante puis en variant les températures. Les résultats ont été identiques dans les deux cas. Les pH ont été mesurés par des papiers pH universels MERCK. Nous plongeons le papier juste à l'instant où le gel se forme et le laissons séjourner pendant un bon moment; nous le retirons et comparons les couleurs observées à certaines couleurs de référence offertes par les fabricants de ces papiers. Les résultats enregistrés dans le tableau n°5 prouvent que le pH de gélification varie en fonction de la concentration en B_2O_3 . Le graphe de cette variation est montré dans la figure n°11. Cette droite de pente 0,13 et d'ordonnée à l'origine égale à 12,53.

VI.1.5 Temps de gélification en fonction des pH de gélification.

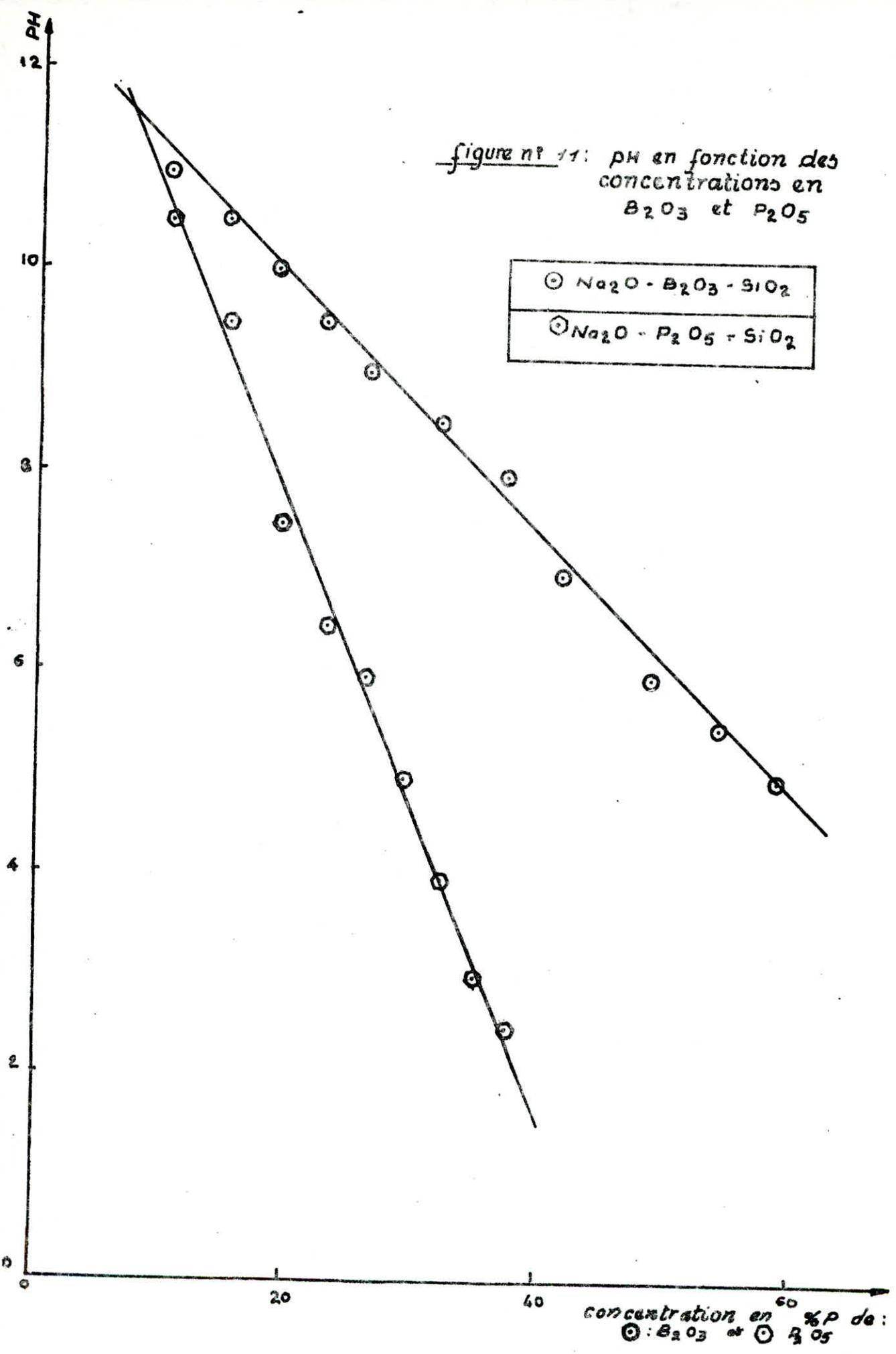
On a essayé de porter sur un graphe le temps de gélification en fonction des pH de gélification (voir figure n°12). Nous trouvons une branche parabolique ayant un minimum entre pH=9,5 et pH=10 où la gélification est presque spontanée; alors qu'autour de pH=6, le temps de gélification approche 3 heures.

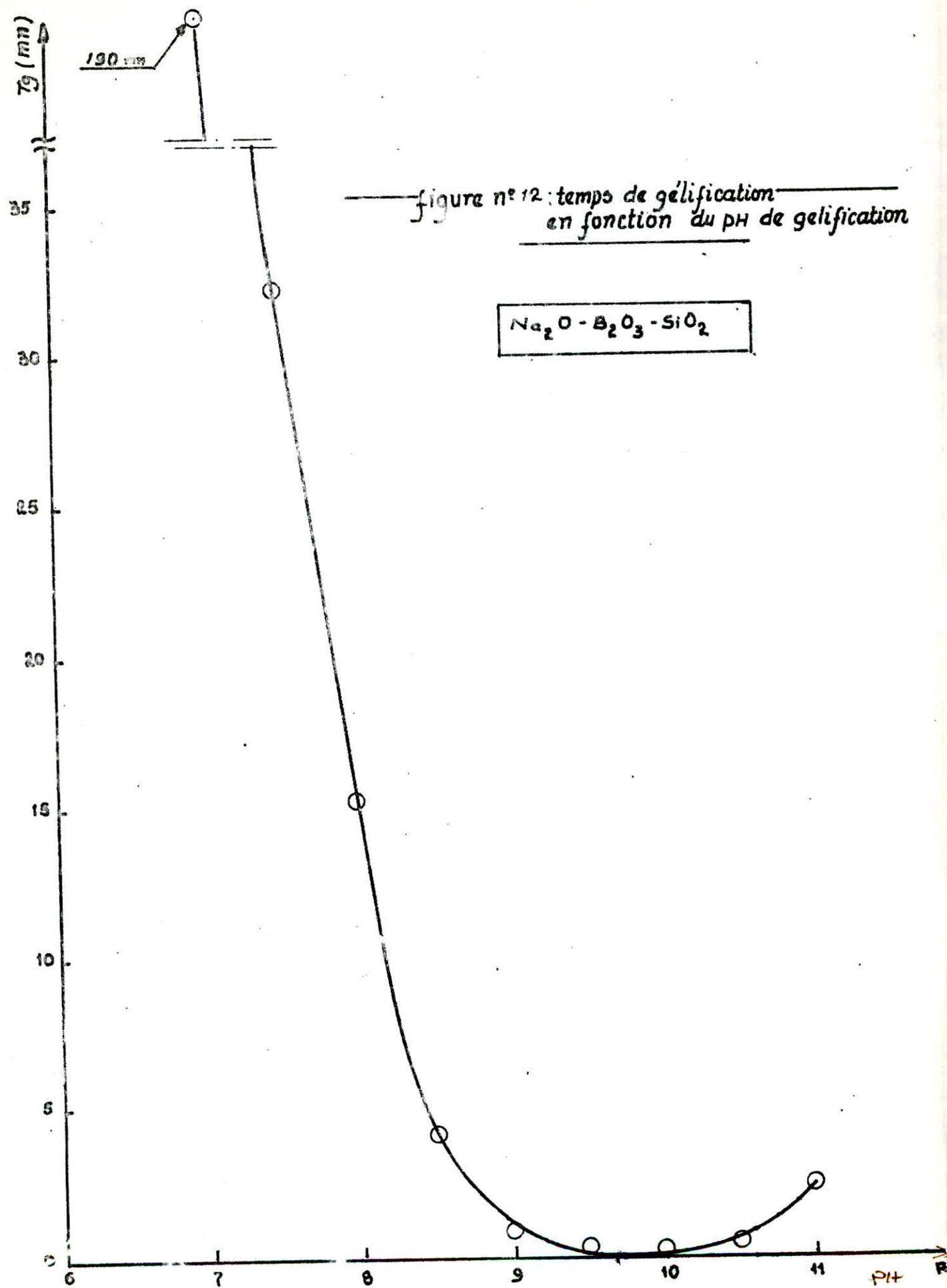
VI.1.6 Essais de fusion.

Pour tenter cette fusion, nous avons entrepris une nouvelle série d'expériences; nous avons gardé identiques les compositions chimiques des verres de la première série et fait varier la concentration de la solution de silicate de sodium; de manière à ce que la gélification se fasse dans un délai raisonnable, et que toutes les compositions forment du gel.

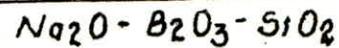
Le tableau n°7 indique pour chaque composition de verre, les compositions de gel correspondant. Les gels obtenus ont été séchés. Les mélanges en poudre de compositions analogues aux gels ont été préparés. Les résultats de calcul des compositions des verres et des masses de poudre correspondantes ainsi que les conditions expérimentales sont résumés dans le tableau n°8.

figure n° 11: pH en fonction des concentrations en B_2O_3 et P_2O_5





42
 tableau n° 7 : composition des gels "B" pour certaines compositions du verre dans le système



N°s des expériences		1	2	3	4	5	6	7	8
composition chimique du verre	Na_2O (%P)	21.29	20.22	19.24	17.55	16.11	14.93	13.90	12.20
	B_2O_3 (%P)	10.65	15.16	19.24	26.33	32.28	37.33	41.69	48.80
	SiO_2 (%)	68.06	64.62	61.51	56.11	51.59	47.73	44.42	39.00
	Na_2O (g)	01.14	01.14	01.14	01.14	01.14	01.14	01.14	01.14
	B_2O_3 (g)	0.57	0.86	01.14	01.71	02.28	02.85	03.42	04.56
	SiO_2 (g)	03.64	03.64	03.64	03.64	03.64	03.64	03.64	03.64
	silicate de sodium (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	H_2O (ml)	86.30	86.30	86.30	128.00	172.00	172.00	214.00	214.00
	H_3BO_3 (g) 15% pastes	01.16	01.74	02.32	02.49	04.65	05.81	06.98	09.30
	silicate de sodium (%P)	14.00	14.00	14.00	10.00	07.50	07.50	06.00	06.00

Tableau n°8: Résultats des calculs des compositions de verres et des masses de poudres correspondantes. Résumé des conditions expérimentales.

Numéros de compositions.		1	2	4	5	6	7	8
Compositions des verres exprimées en %	Na_2O	21,29	20,22	17,55	16,14	14,93	13,90	12,20
	B_2O_3	10,65	15,16	26,33	32,28	37,33	41,69	48,80
	SiO_2	68,06	64,62	56,11	51,59	47,73	44,42	39,00
Masses des poudres mélangées exprimées en g.	Na_2CO_3	-	1,73	1,50	2,76	2,56	1,19	-
	H_3BO_3	-	1,35	2,34	5,73	6,63	3,70	-
	SiO_2	-	3,23	2,81	5,16	4,77	2,22	-
Conditions de fusion	Température (°C)	1150	900	900 700 500	900 900	900 800 700	900	1150
	Temps (mn)	30	30	30 30 30	15 30	30 30 30	30	30
Masse de verre (g)		-	5	5	10	10	5	-

Le tableau n°9 résume les résultats de fusion.

Tableau n°9: Résultats de fusion des gels et mélanges en poudre
dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Numéros de compositions	Conditions opératoires		Résultats de fusion		
	Température (°C)	Temps (mn)	Gel	Poudre	
1	1150	30	F _p	-	
2	900	30	F _p	F _i	
4	a	900	30	F _p	F _i
	b	700	30	N	N
	c	500	30	N	N
5	a	900	30	F _p	F _i
	b	900	15	F _p	F _i
6	a	900	30	F _p	F _i
	b	800	30	F _i	F _{ii}
	c	700	30	N	N
7	900	30	F _p	F _i	
8	1150	30	F _p	-	

F_p : Fusion parfaite

F_i : fusion imparfaite; présence de grumeaux.

F_{ii} : fusion très imparfaite; abondance de grumeaux et présence de particules non fondues par endroits.

N : non fondue

Conclusion.

On remarque déjà une différence d'aptitude à la fusion attestée par la présence de grumeaux dans les échantillons de mélanges en poudre. On peut déjà affirmer qu'au dessous de 800°C, il serait difficile dans nos conditions de travail de réussir à faire la fusion de gels et de mélanges en poudre.

VI.1.7 Analyse infra-rouge des échantillons traités et non traités

Les spectres I.R montrant l'évolution de la structure d'un gel B-4 et des mêmes compositions de mélanges en poudre qui ont subi des essais de fusion jusqu'à 900°C sont représentés respectivement dans la figure n°13 et celle n°14 dans les régions de 200 à 2000 cm^{-1} .

Les spectres initiaux des échantillons non traités sont aussi présentés dans les mêmes figures; ils sont assez différents l'un par rapport à l'autre.

Le spectre initial des gels non traités, présente une large bande entre 1000 et 1100 cm^{-1} qui se rétrécit en fonction de la température, jusqu'à celle de fusion, et atteint un maximum à 1040 cm^{-1} attribué à la liaison Si-O.

Ce maximum d'absorption de la bande se déplace de 1000 à 1040 cm^{-1} . Ce déplacement vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température, suggère que la liaison Si-O dans le tétraèdre SiO_4 est raffermie. L'absorption à 400-440 cm^{-1} , attribuée à Si-O-Si reste présente jusqu'à la fusion du gel à 900°C.

La bande à 1640 cm^{-1} dans le spectre du gel non traité due à la vibration de déformation de l'eau moléculaire, diminue avec l'augmentation de la température et disparaît à la fusion.

Dans le spectre initial de mélanges en poudre non traités, apparaissent les bandes d'absorption de silice pure qui sont mentionnées dans la figure n°15. Il s'agit des bandes qui sont situées à 360, 440, 690, 800 et 1080 cm^{-1} .

La bande 800 cm^{-1} est attribuée au tétraèdre SiO_4 isolé présentant une forme de cycle; son intensité diminue à 600°C pour disparaître à partir de 750°C.

La bande 690-790 est attribuée au même SiO_4 tétraédrique; elle diminue aussi progressivement pour disparaître à 750°C. Les liaisons Si-O sont à l'origine de l'absorption à 1080 cm^{-1} . Cette bande très évasée dans les échantillons non traités, diminue de largeur pour devenir pointue à 900°C.

La bande 450 cm^{-1} est affectée aux liaisons Si-O-Si et l'absorption à 360 cm^{-1} persiste jusqu'à 900°C.

La bande à 950 cm^{-1} est due au groupement hydroxyle qui disparaît avec

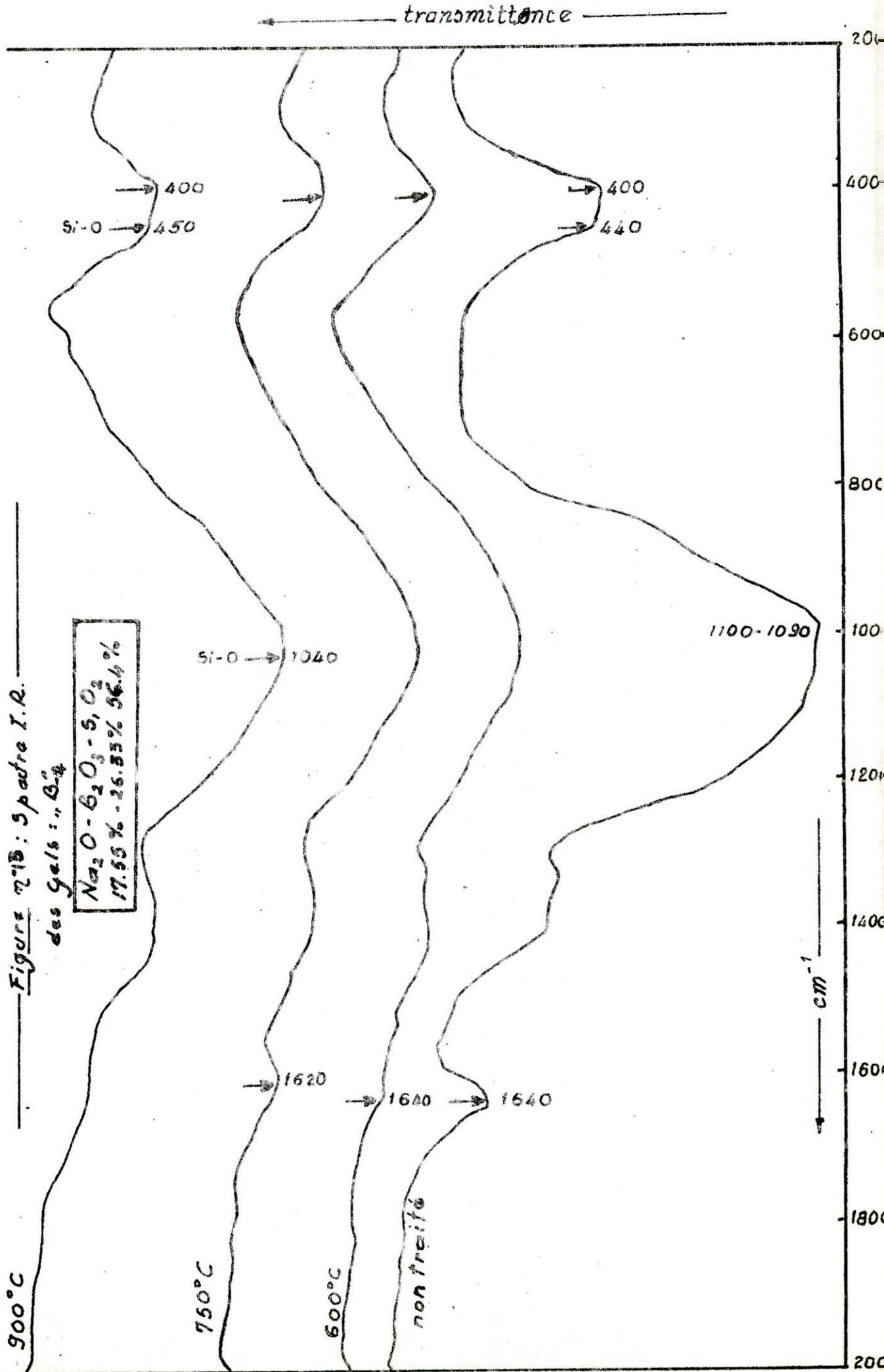
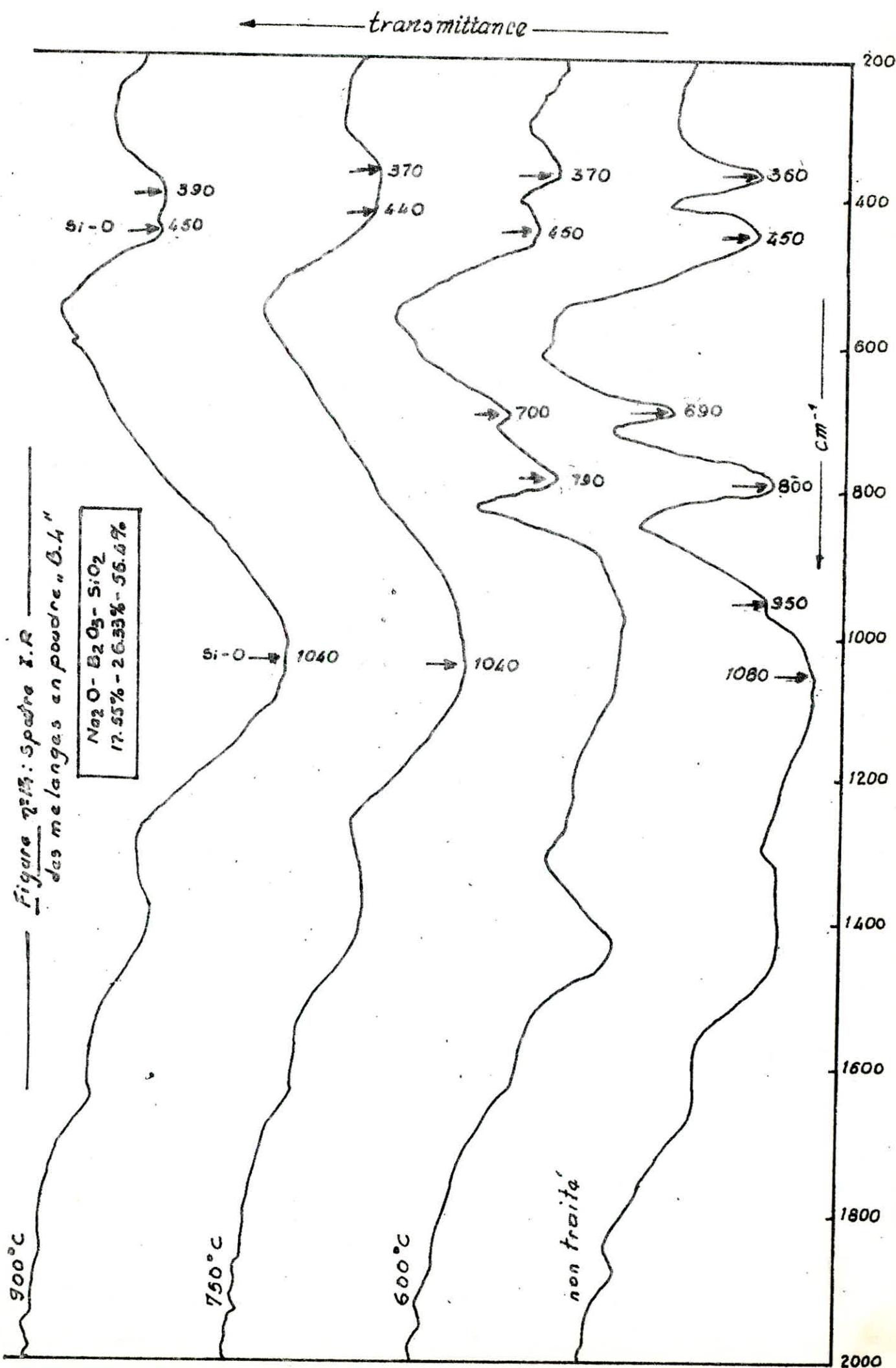


Figure n°18: Spectre I.R. des Gels : "B"



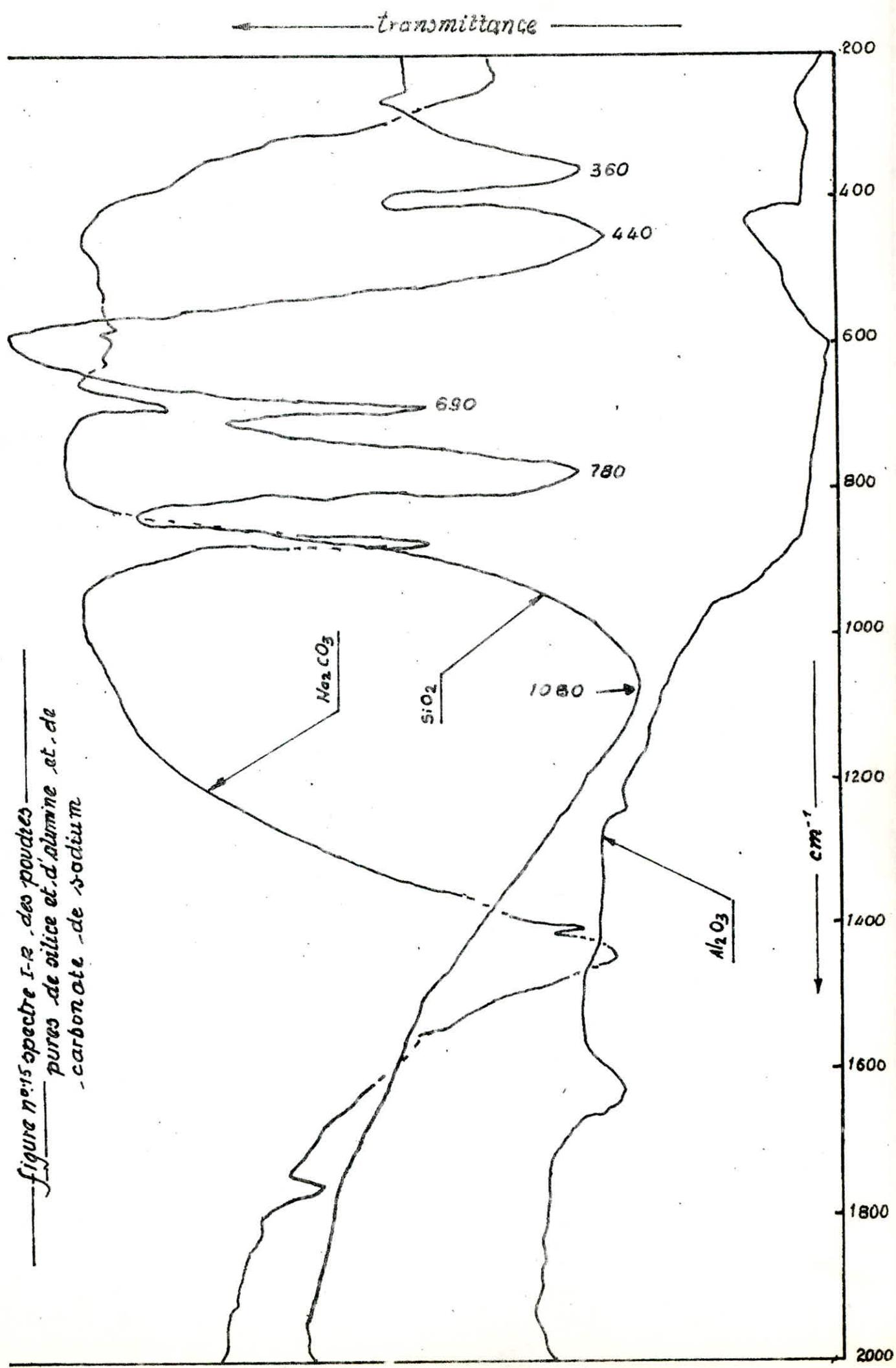


Figure n°15 spectre I-2 des poudres
pures de silice et d'alumine et de
carbonate de sodium

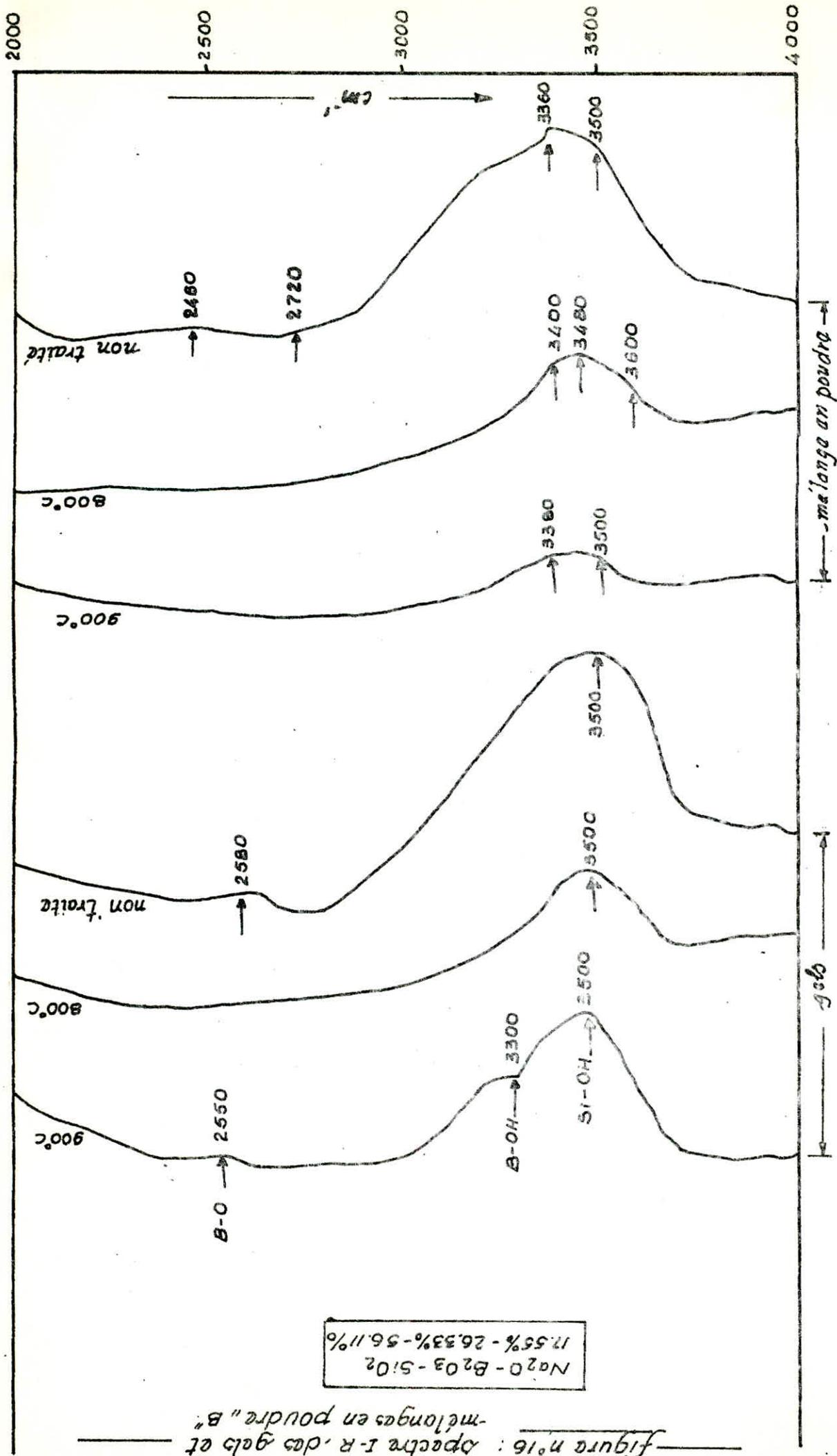


figure n°16 : spectre I-R, des gels et mélanges en poudre "B"

la température de traitement en créant de nouveaux ponts siloxanes Si-O-Si.

Les spectres de mêmes compositions de gel et de mélange en poudre couvrant la région de 2000 à 4000 cm^{-1} sont montrés dans la figure n°16. L'absorption aux environs de 3500 cm^{-1} est due à la vibration des groupements silanols Si-OH qui restent même comme eau résiduelle sous différentes formes dans le verre fondu à 900°C. Cette bande diminue et se rétrécit au fur et à mesure que la température augmente. On aperçoit deux bandes dans le verre à 2500 cm^{-1} qui sont liées aux vibrations harmoniques de liaisons B-O et à 3300 cm^{-1} qui sont probablement dues à la vibration de groupe B-OH.

Conclusion

Les spectres initiaux des mélanges en poudre et des gels sont différents. Mais au cours du traitement thermique, ils se rapprochent pour devenir identiques à la fusion totale à 900°C. En considérant l'évolution des spectres au cours des traitements thermiques, on peut dire que la transformation en verre des gels se fait plus vite que celle des mélanges en poudre. Dans le verre à base de gel et même de mélange en poudre, l'eau résiduelle est sous forme de Si-OH et B-OH.

VI.2 SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

- Première série d'expérience.

Dans cette série, le sel de silicate de sodium utilisé a été dilué jusqu'à 15%. La concentration de l'acide phosphorique a été de 20%. Le tableau n°10 résume tous les calculs des compositions de gels pour certaines compositions de verre. Les opérations ont été effectuées à température ambiante. Tous les gels ont été formés simultanément. Nous avons alors estimé que les composants n'ont pas été distribués homogènement dans les gels faute d'une agitation bien assurée avant la gélification. Nous avons alors entamé une deuxième série d'expériences.

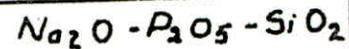
- Deuxième série d'expériences.

Nous avons utilisé cette fois, l'acide phosphorique à 10% et le sel de silicate de sodium à 10%. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau n°11.

VI.2.1 Formation des gels.

Les gels de compositions n°2 et n°8 (voir tableau n°11) sont formés après deux jours. Ceux des compositions n°3 et n°7 sont formés dans les 2 heures qui ont suivi leur préparation. Les n°9, 10, et 11 n'ont rien donné comme résultat intéressant. La solution n°1 est toujours demeurée limpide. Les 9 et 10 ont formé au fond des béchers des précipités.

49
 tableau n° 10: Compositions des gels "P" pour certaines compositions du verre dans le système



N° des expériences		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
composition chimique du verre	Na_2O (% P)	22.49	21.29	20.22	19.24	18.36	17.55	16.82	16.14	15.51	14.93
	P_2O_5 (% P)	5.62	10.65	15.16	19.24	22.95	26.33	29.43	32.28	34.90	37.33
	SiO_2 (% P)	71.89	68.06	64.62	61.51	58.69	56.11	53.75	51.59	49.58	47.73
	Na_2O (g)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	P_2O_5 (g)	0.29	0.57	0.86	1.14	1.43	1.71	2.00	2.28	2.57	2.85
	SiO_2 (g)	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
	silicate de sodium (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	H_2O (ml)	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30	81.30
	concentration de silicate de sodium	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	H_3PO_4 20% (ml)	1.97	3.93	5.90	7.86	9.83	11.79	13.76	15.72	17.69	19.65
pH	11.50	10.50	9.00	7.50	6.50	6.00	5.50	4.00	3.00	2.50	

tableau n° 11 : Compositions des gels „P” pour certaines compositions du verre dans le système



N° des expériences		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
composition chimique du verre	Na_2O (%P)	22.49	21.29	20.22	19.24	18.36	17.55	16.82	16.14	15.51	14.93
	P_2O_5 (%P)	5.62	10.65	15.16	19.24	22.95	26.33	29.43	32.28	34.90	37.33
	SiO_2 (%P)	71.89	68.06	64.62	61.51	58.69	56.11	53.75	51.59	49.59	47.73
	Na_2O (g)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	P_2O_5 (g)	0.29	0.57	0.86	1.14	1.43	1.71	2.00	2.28	2.57	2.85
	SiO_2 (g)	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
	silicate de sodium (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	H_2O (ml)	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127
	concentration de silicate de sodium %P	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	H_3PO_4 10% (ml)	3.93	7.86	11.79	15.72	19.65	23.58	27.51	31.44	35.37	39.30
pH	11.50	10.50	9.50	7.50	6.50	6.00	5.00	4.00	3.00	2.50	

Les points des compositions gélifiées ou non sont portés sur un diagramme ternaire (voir figure n°8).

Nous remarquons bien qu'il y a toujours des gels qui ne se forment pas pour certaines compositions désirées de verre; le problème est de savoir sur quels facteurs jouer pour réussir les gels de ces compositions. Nous avons relevé les pH de gélification pour les deux séries d'expériences; les résultats ont été identiques. Ces pH ont été portés en fonction des concentrations en P_2O_5 sur un graphe (voir figure n°11). La variation a été linéaire. Nous avons obtenu une droite de pente négative égale à $-0,29$. A concentration en P_2O_5 nulle, le pH est de 13,3.

Conclusion.

A part les concentrations en éléments destabilisant, les concentrations des produits de départ jouent sur la formation d'un gel pour une composition donnée.

VI.2.2 Essai de fusion des gels comparativement au mélange en poudre de composition correspondante.

Nous avons essayé la fusion de la composition n°2 (voir tableau n°11). La composition correspondante du mélange en poudre pour 10g de verre est:

Na_2CO_3 : 4,34g
 H_3PO_4 : 1,057ml
 SiO_2 : 6,81g

Les températures de fusion ont été (500°C, 700°C, 900°C, 1150°C) pendant 30 minutes et 1300°C pendant 2 heures.

Les résultats de la fusion ont été négatifs dans les deux cas. Il n'y a pas eu fusion.

Nous avons préparé l'échantillon du mélange en poudre en versant goutte à goutte 1,057ml d'acide orthophosphorique concentré dans le mélange des poudres de silice pure et de carbonate de sodium qui étaient préalablement broyées dans un mortier. Par la suite les trois produits ont été homogénéisés dans le même mortier.

Conclusion

On peut expliquer la non fusion des gels et mélange en poudre du système par une éventuelle cristallisation qui aurait empêché la vitrification. Pour pouvoir confirmer cette conclusion, on a procédé à l'analyse à l'infra-rouge et à la diffraction au rayon X des échantillons traités à 1300°C.

VI.2.3 Analyse des échantillons

Le traitement thermique du mélange en poudre et de gel de composition $Na_2O = 21,29\%$, $P_2O_5 = 10,65\%$, $SiO_2 = 71,89\%$ jusqu'à 1300°C n'a

pas abouti à une fusion.

On a fait l'analyse I.R des échantillons non traités et traités à 1150 et 1300°C. Les spectres I.R couvrant les régions de 100-2000 cm^{-1} sont montrés dans la figure n°17. Les spectres des échantillons non traités sont différents. Dans les spectres de mélange en poudre sont présentes toutes les bandes de silice et des composants du mélange. Les spectres finaux où sont présentes les bandes 450-460 cm^{-1} , 780-800 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} respectivement attribués aux liaisons Si-O-Si, SiO_4 tétraédrique à structure cyclique et Si-O, sont pareils.

Dans les deux cas (gel et mélange en poudre), on assiste à une absorption massive avec un maximum à 1100-1400 cm^{-1} dans les échantillons non traités.

La présence de phosphore dans les échantillons se manifestent entre 2000-4000 cm^{-1} (voir figure n°18). On observe une bande assez évasée avec un maximum à 3300 cm^{-1} attribuée à l'absorption de P-OH et Si-OH superposées.

Pour caractériser les produits obtenus après traitement à 1300°C, on a effectué une analyse au rayon X. Les clichés sont présentés dans les figures n°19 (gel) et n°20 (mélange en poudre). Dans les deux cas les clichés montrent qu'il y a cristallisation et les produits dérivés sont la cristobalite et la tridinite.

Conclusion .

La température de 1300°C, n'est pas suffisante pour convertir le gel en verre pour les compositions étudiées. Cela fait que dans les deux cas, on arrive à un état de frittage accompagné de cristallisation.

← transmittance →

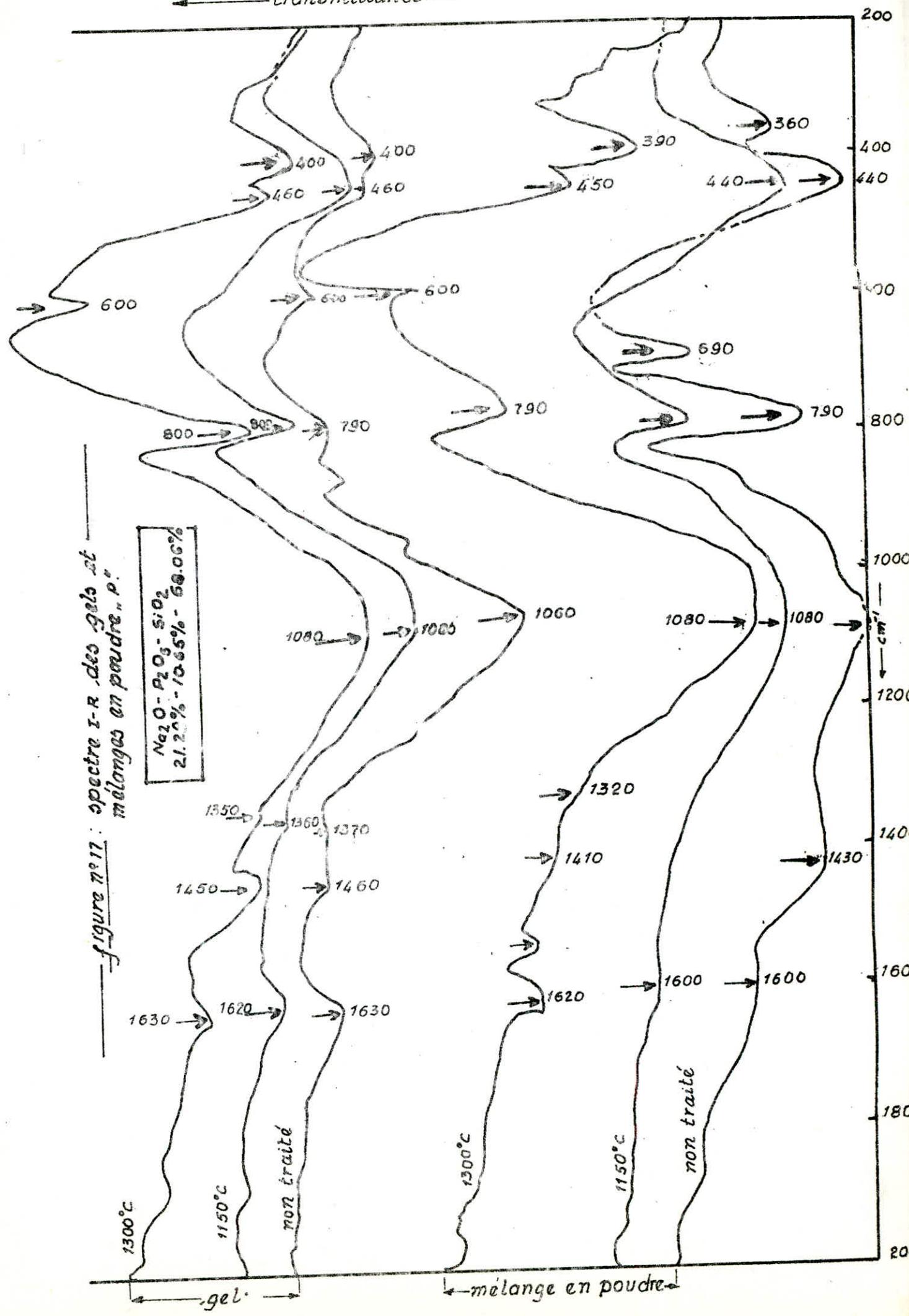


figure n° 17 : spectre I-R des gels et mélanges en poudre "P"

$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$
 21.26% - 10.65% - 68.06%

1300°C

1150°C

non traité

1300°C

1150°C

non traité

gel

mélange en poudre

200

400

440

600

800

1000

1200

1400

1600

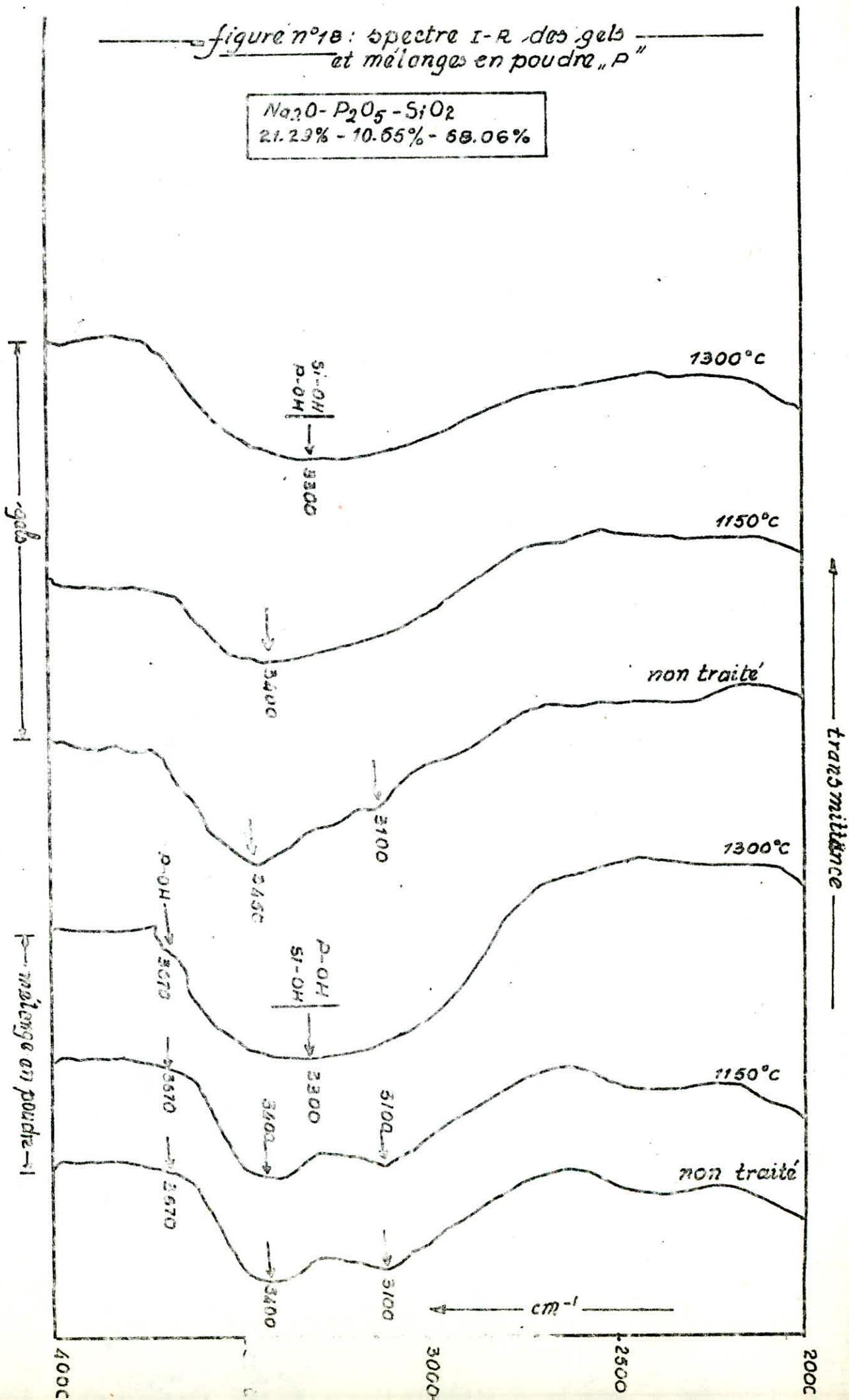
1800

2000

cm⁻¹

figure n°18 : spectre I-R des gels
et mélanges en poudre "P"

$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$
21.23% - 10.65% - 68.06%



— *figura n°19 spectre R-x du gal „P”* —

$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$
21.29% - 10.65% - 68.06%

20°58.d= 4.3182

21°55.d= 4.1201

21°35.d= 4.0642

23°00.d= 3.8635

23°42.d= 3.7951

28°18.d= 3.1840

29°52.d= 3.0233

30°05.d= 2.9712

31°25.d= 2.8598

34°00.d= 2.6345

36°00.d= 2.4926

15

20

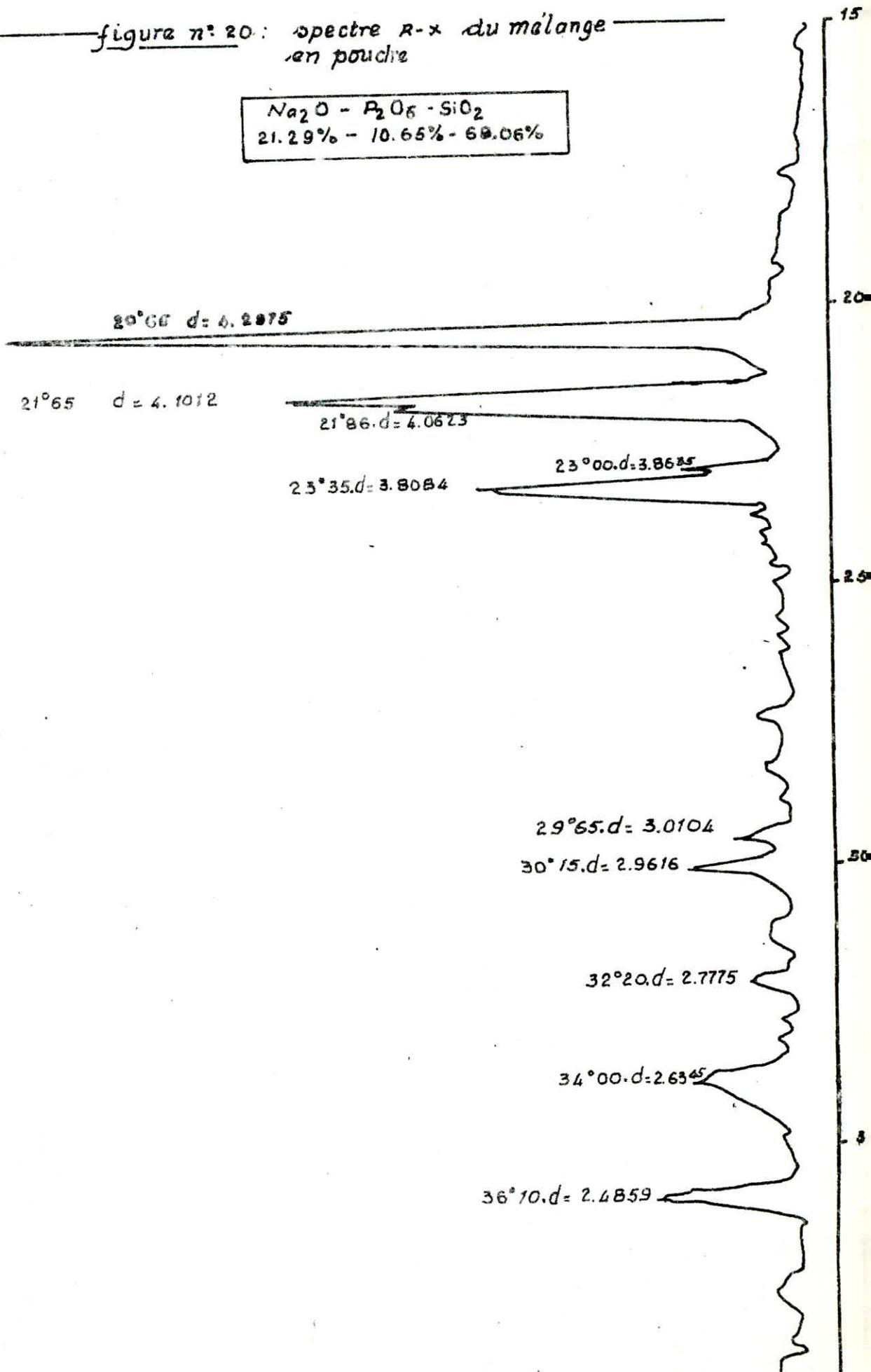
25

30

35

figure n° 20: spectre R-x du mélange
en poudre

$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$
21.29% - 10.65% - 68.06%



VI.3 SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.VI.3.1 Préparation des gels.

La caractéristique fondamentale de ces gels réside en la difficulté de coexistence de B_2O_3 et de Al_2O_3 pour former le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Individuellement et à faible concentration (10%), l'acide borique et le trinitrate d'aluminium provoquent une gélification plus ou moins spontanée pour une concentration de solution de silicate variant entre 10-20%. En association et pour les mêmes concentrations le mélange provoque simultanément une précipitation. Au départ, on avait pensé que c'était l'acide borique qui n'était pas adéquat, on l'a remplacé par le borate d'ammonium; non seulement la précipitation était spontanée mais aussi importante. Ensuite, nos soupçons avaient été portés sur notre manière de mélanger les solutions et surtout sur l'ordre du versement de l'acide borique et de nitrate d'aluminium à la solution de silicate. On a d'abord commencé par verser l'acide borique, puis le nitrate. On a changé l'ordre; d'abord le nitrate puis l'acide borique. Par la suite la solution de silicate de sodium a été versée lentement et goutte à goutte au mélange de nitrate et d'acide borique. De toutes les manières, les résultats dans les trois cas ont été identiques et la précipitation spontanée et massive. Il a fallu près d'un mois de travail à tâtons pour découvrir qu'il suffit de jouer à la fois sur les concentrations du H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de la solution de silicate pour éviter une gélification spontanée et une précipitation gênante. Pour des compositions fixées des verres, les compositions des gels correspondantes et les concentrations des solutions qui permettent d'obtenir des gels passant par toutes les étapes sont mentionnées dans le tableau n°12.

Tous les gels ont été formés dans un délai raisonnable, en tout cas en moins de trois jours.

VI.3.2 Essais comparatifs de fusion des gels et mélange en poudre

Nous avons fait la fusion des compositions n°1 et n°4 du tableau n°12.

Les compositions des mélanges en poudre correspondantes sont:

Tableau n°13: Compositions des mélanges en poudres correspondantes

Nom des gels	Na_2CO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	H_3BO_3 (g)	SiO_2 (g)
AB -1	1,94	-	5,23	3,64
AB -4	1,94	0,38	4,52	3,64

AB -1: Na_2O : 15% ; B_2O_3 : 37% ; SiO_2 : 48%

AB -4: Na_2O : 15% ; Al_2O_3 : 5% ; B_2O_3 : 32% ; SiO_2 : 48%

Premier essai: Conditions opératoires.

Temps: 30 mn

Température: 900 °C

Les échantillons sont fondus dans de creusets

Résultats de fusion:

AB -1 gel : fusion parfaite

AB-1 poudre : fusion avec grumeaux

AB-4 gel : fusion parfaite, verre brillant et sans grumeaux

AB-4 poudre: fusion avec grumeaux

Deuxième essai : Conditions de fusion

temps : 5mn

Température: 800 °C

Les échantillons sont introduits dans le four de fusion sous forme de pastilles cylindriques d'environ 5mm de hauteur et le diamètre 10mm. Les pastilles sont fabriquées à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de 10KN/cm².

Résultats de fusion.

AB-1 gel : fusion imparfaite

AB-1 poudre : fusion imparfaite. La différence entre les deux fusions n'a pas été nette.

AB-4 gel: fusion parfaite à la périphérie, imparfaite au milieu.

AB-4 poudre: fusion imparfaite.

Troisième essai: Conditions de fusion

Temps : 5mn

Température : 600 °C

Les échantillons sont sous forme de pastilles.

Résultats de fusion.

Les deux échantillons n'ont pas fondu, ils sont tous demeurés à l'état poudre, présentant un aspect d'un bloc solide fragile et facile à broyer.

VI.3.3 Analyse infra-rouge:

Les spectres I.R des compositions AB-1 (Figure n°21) sont identiques à ceux des figures n°13 et 14. Cela se comprend, car les compositions AB-1 et B-4 sont égales aux composants près.

Les échantillons des gels et des mélanges en poudre de mêmes compositions AB-4 avaient été traités à 600 °C, 800 °C et 900 °C dans le but d'avoir leur conversion en verre. Les spectres I.R de ces échantillons

transmittance

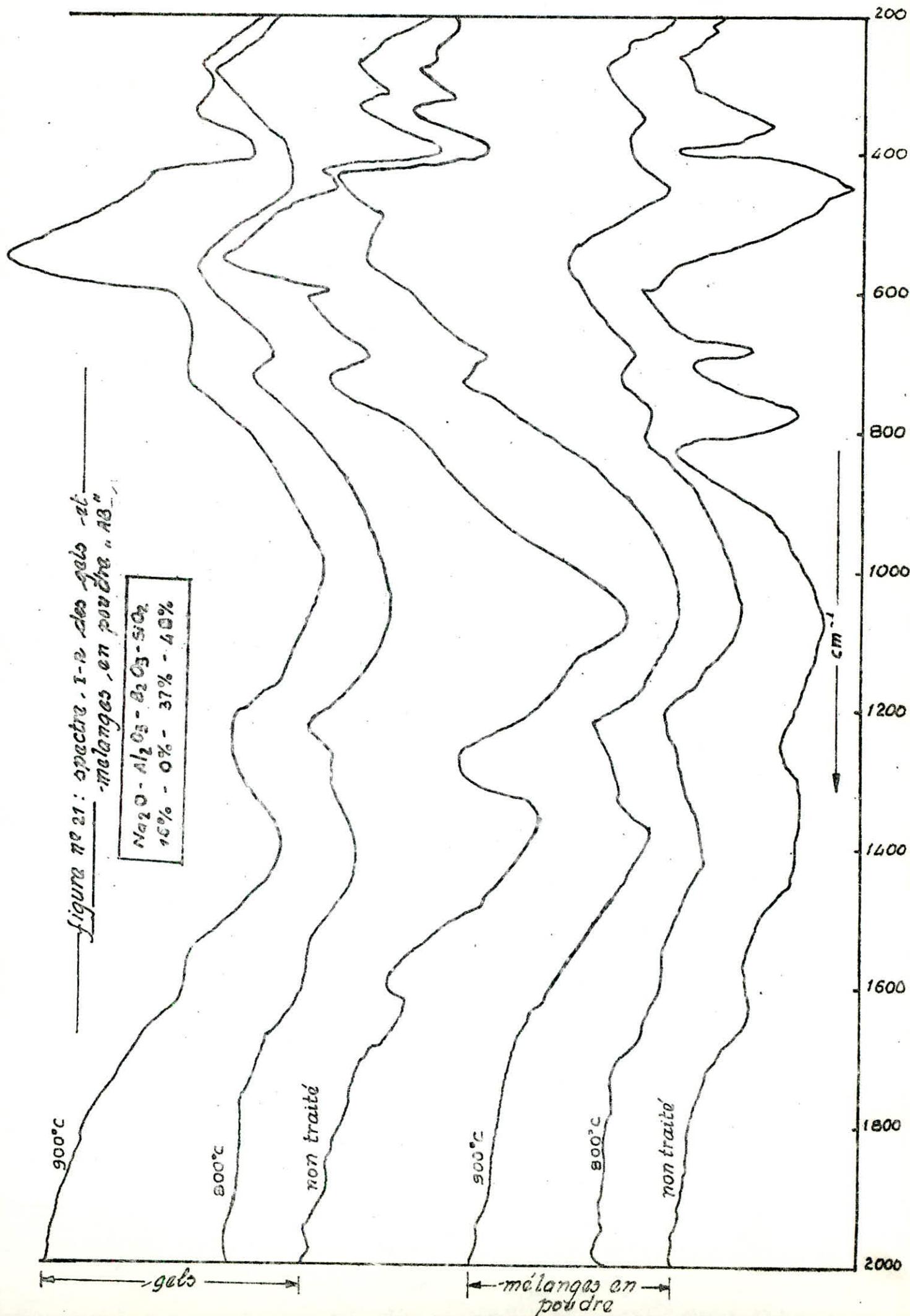


Figure no 21: spectre, i-r des gels et mélanges, en poudre, n. 13.

sont présentés dans les figures n°22 (gel) et n°23 (mélange en poudre).

Les spectres des échantillons non traités sont différents. Dans le cas des gels, il existe une bande d'absorption bien exprimée en 1380 cm^{-1} due à la présence de l'ion complexe (NO_3^-) qui existe même à 600°C et qui disparaît à 800°C . Cet ion complexe provient du nitrate d'aluminium utilisé comme produit initial pour introduire l'alumine comme composant dans le gel.

Dans l'échantillon non traité du mélange en poudre, il existe des bandes à $360, 440, 680, 770, 1080$ et 1620 cm^{-1} qui caractérisent la silice en poudre (voir Figure n°15) qui est l'un des composants du mélange, et des bandes à 1400 et 1880 dues à la présence de carbonate. Les spectres finaux des gels et mélange en poudre sont identiques. Cela s'explique par le fait que les deux échantillons ont été convertis en verre à 900°C . Le spectre du gel à 800°C est pareil à celui à 900°C . On peut dire que le gel est presque converti en verre à cette température, ce qui n'est pas le cas pour le mélange en poudre. Dans les gels, la bande 790 cm^{-1} due à la présence de ce tétraèdre SiO_4 triplement dégénéré a disparu à 600°C . Alors que dans le mélange en poudre, cette bande disparaît à la température de fusion 900°C ; cette disparition est retardée à cause de la présence des résidus de silice en poudre pour laquelle cette bande est importante.

(voir figure n°15)

Conclusion

La conversion d'un gel en verre se réalise à température plus basse que celle des mélanges en poudre; cela est confirmé par l'évolution des spectres dans les deux cas.

VI.4 SYSTEME $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

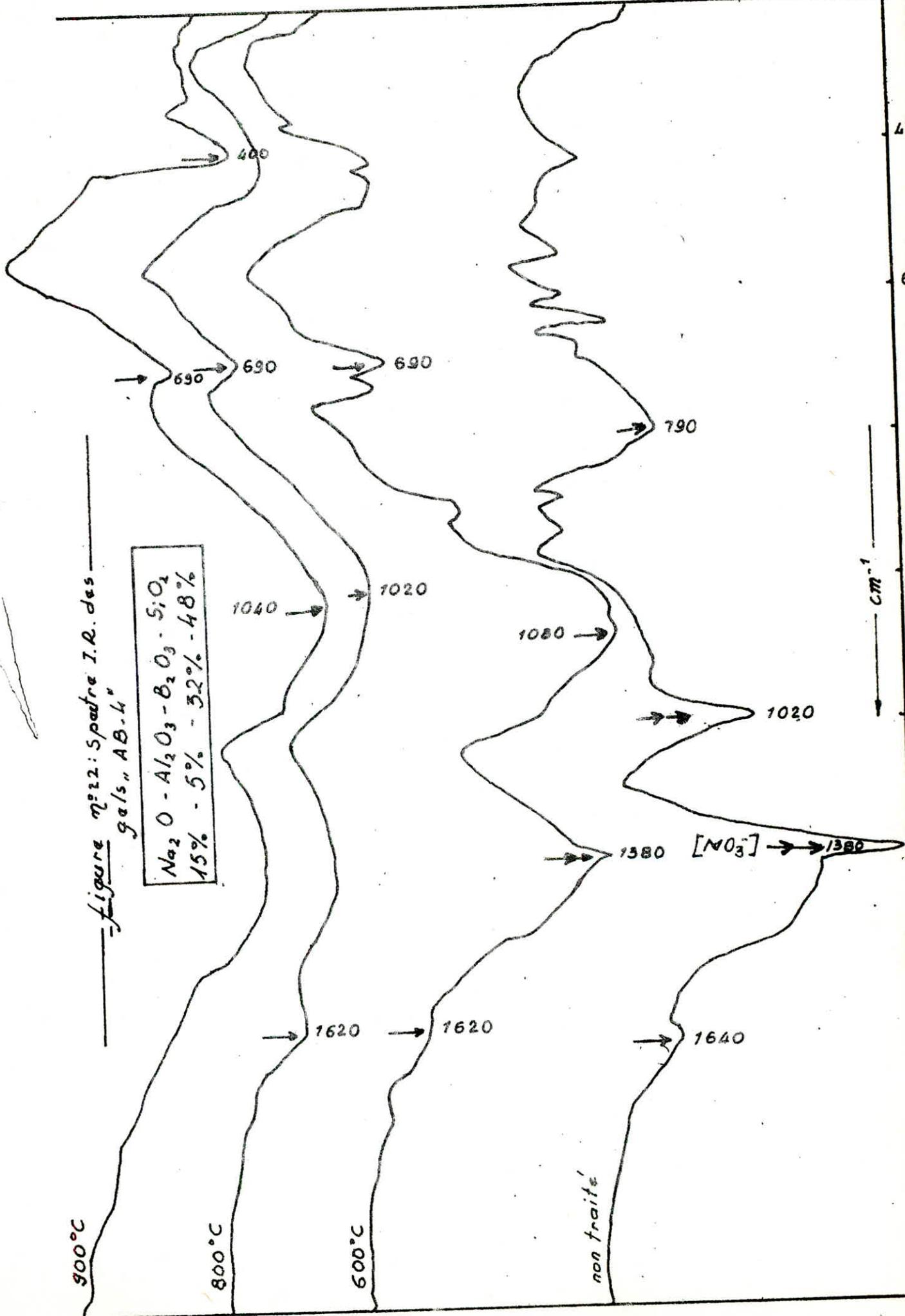
VI.4.1 Préparation des gels:

Les mêmes difficultés ont été rencontrées lors de la préparation des gels AB; finalement, les gels ont formé avec un mélange d'acide borique 5% et de diacétate de calcium 20%. La concentration de la solution de silicate a été de 20% pour certaines compositions et de 10% pour d'autres. Tous les gels ont été formés dans un délai réglementaire. Ils ont passé 48 heures nécessaires pour leur maturation dans les bûchers avant d'être déshéchés à $40-50^\circ\text{C}$ puis à 80°C pendant 48 heures. Toutes les compositions sont consignées dans le tableau n°14.

VI.4.2 Essais comparatifs de fusion des gels et mélanges en poudre CB.

C'est la composition du gel n°4 qui a été essayée. La composition

← transmittance →



transmittance

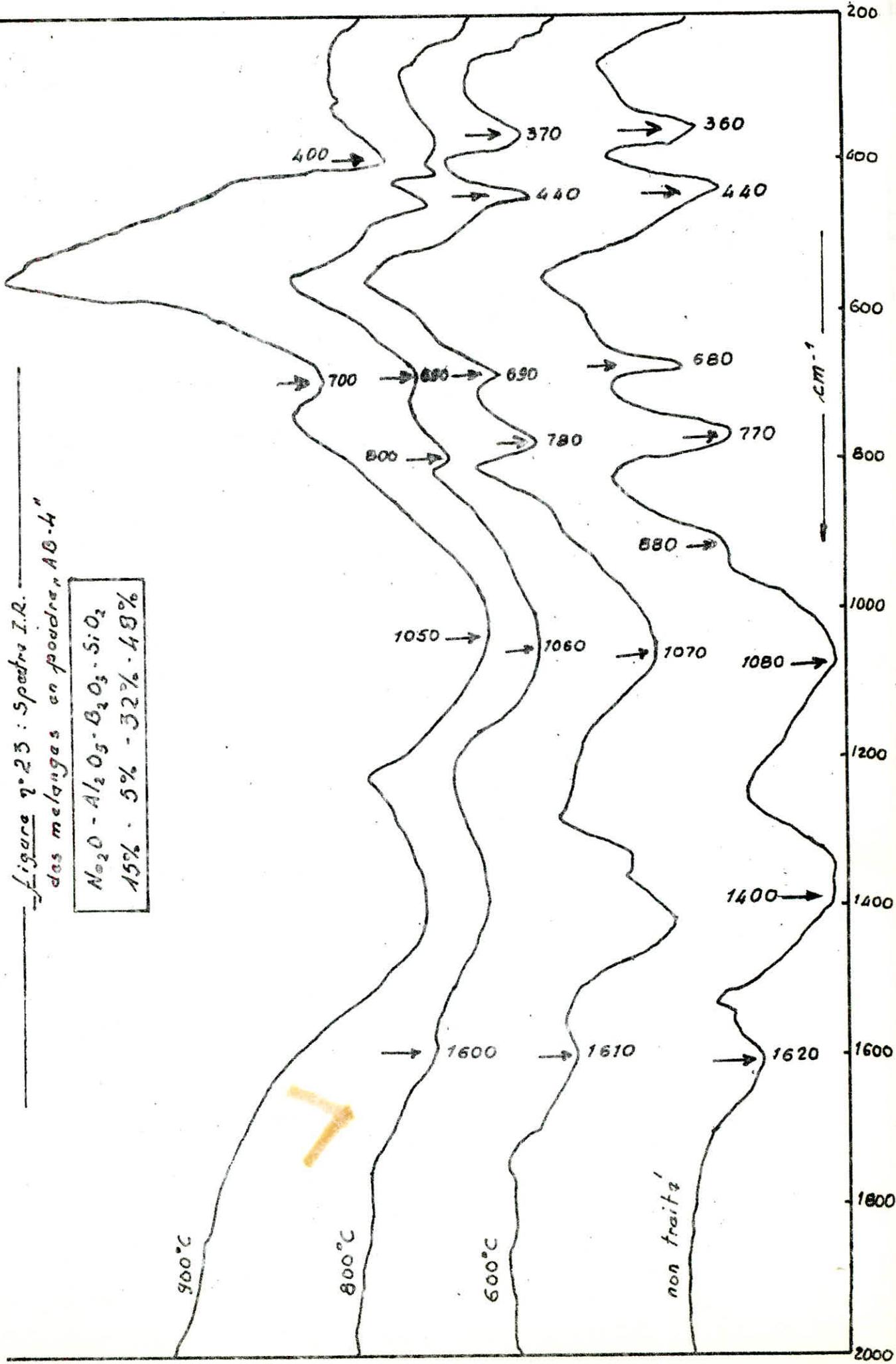
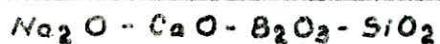


tableau n° 14: Compositions des gels "CB" pour certaines compositions du verre dans le système



N°s des expériences		1	2	3	4	5
composition chimique du verre	Na_2O (% P)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	CaO (% P)	0.00	1.00	3.00	5.00	10.00
	B_2O_3 (% P)	37.00	36.00	34.00	32.00	27.00
	SiO_2 (% P)	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
	Na_2O (g)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	CaO (g)	0.00	0.08	0.23	0.38	0.76
	B_2O_3 (g)	2.80	2.73	2.58	2.43	2.05
	SiO_2 (g)	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
	H_3BO_3 (g)	5.23	5.08	4.81	4.52	3.82
	H_3BO_3 5% P (ml)	104.60	101.60	96.10	90.70	76.30
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	0.00	0.21	0.64	1.07	2.14
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20% P (ml)	0.00	2.15	6.40	21.40 (5%)	21.40
	concentration de silicate de sodium % P	20.00	20.00	20.00	10.00	10.00
* solution de silicate de sodium (ml)	64.80	64.80	64.80	133.33	133.33	

* ml de silicate de sodium (10 ml) + ml de H_2O distillée

du mélange en poudre correspondant au verre de ce N° d'expérience
Tableau n°15: Compositions de mélange en poudre CB-4

	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	Na_2CO_3 (g)	H_3BO_3 (g)	SiO_2 (g)
CB-4	1,0689	1,9439	4,5237	3,6400

Essai n°1:

Conditions de fusion:

Temps de fusion : 30 mn

Température de fusion: 900°C

Les échantillons ont été fondus dans des creusets en porcelaine

Résultats de fusion:

CB-4 gel : intérieur cristallisé, couleur noire, masse compacte recouverte d'une mince pellicule de verre brillant. Surface bien lisse.

CB-4 poudre: masse noire et gonflée; surface rugueuse parsemée de grosses particules. Aspect d'une poudre très calcinée.

Essai n°2:

Conditions de fusion:

Temps de fusion: 5mn

Température de fusion: 800°C

Les échantillons sont sous forme de pastilles.

Résultats de fusion:

Les deux échantillons ont même aspect ; tous les deux sont gonflés et noirs.

Essai n°3

Conditions de fusion:

Temps de fusion : 5mn

Température de fusion: 600°C

Les échantillons sont sous forme de pastilles.

Résultats de fusion:

Fusion négative dans les deux cas ; les pastilles n'ont pas changé de forme mais sont devenues plus dures.

Conclusion.

La présence du calcium peut être responsable de la calcination des échantillons portés à 800-900°C. Malgré cette calcination on a observé une nette différence entre les comportements des gels et des mélanges en poudre portés à 900°C.

VI.4.3 Analyse I.R des échantillons.

Les spectres I.R de la figure n°24 des échantillons traités à 900°C sont différents. Cela atteste la différence observée au niveau des produits; mais nous n'avons pas pu attribuer les bandes à tels ou tels groupements faute de références bibliographiques.

VI.5 SYSTÈME $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

VI.5.1 Préparations des gels.

Tous les gels ont été formés dans les deux heures qui suivent leur préparation. La destabilisation de la solution de silicate de sodium a été faite par un mélange de solutions d'acide borique 5%, de trinitrate d'aluminium 5%, et de diacétate de calcium 20%. La concentration de la solution de silicate de sodium a été de 20% pour certaines compositions de verre et de 10% pour d'autres. Tous les gels ont fait 48 heures à l'air ambiant avant d'être séchés à l'étuve pendant 2 jours à 80°C. Les compositions des verres désirées, les compositions des gels et les concentrations des solutions de départ sont résumées dans le tableau n°16.

VI.5.2 Essais comparatifs de fusion des gels et mélange en poudres CAB

Les essais ont été réalisés avec la composition de l'expérience n°4. La composition vitrifiable en poudre correspondant à ce numéro est la suivante .

Tableau n°17: Composition vitrifiable correspondant à CAB-4

	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	Na_2CO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	H_3BO_3 (g)	SiO_2 (g)
CAB-4	1,0689	1,9439	0,2274	4,0996	3,6400

Essai n°1: Conditions expérimentales

Temps de fusion : 30mn

Température de fusion: 900°C

Les échantillons engagés dans le four sont contenus dans des creusets

Résultats de fusion

CAB-4 gel : fusion parfaite, verre brillant.

CAB-4 poudre : imparfaitement fondu, particules non fondues éparpillées dans une masse noire laissant soupçonner une cristallisation.

La différence a été très nette entre ces deux fusions comparativement aux autres.

Essai n°2: Conditions expérimentales

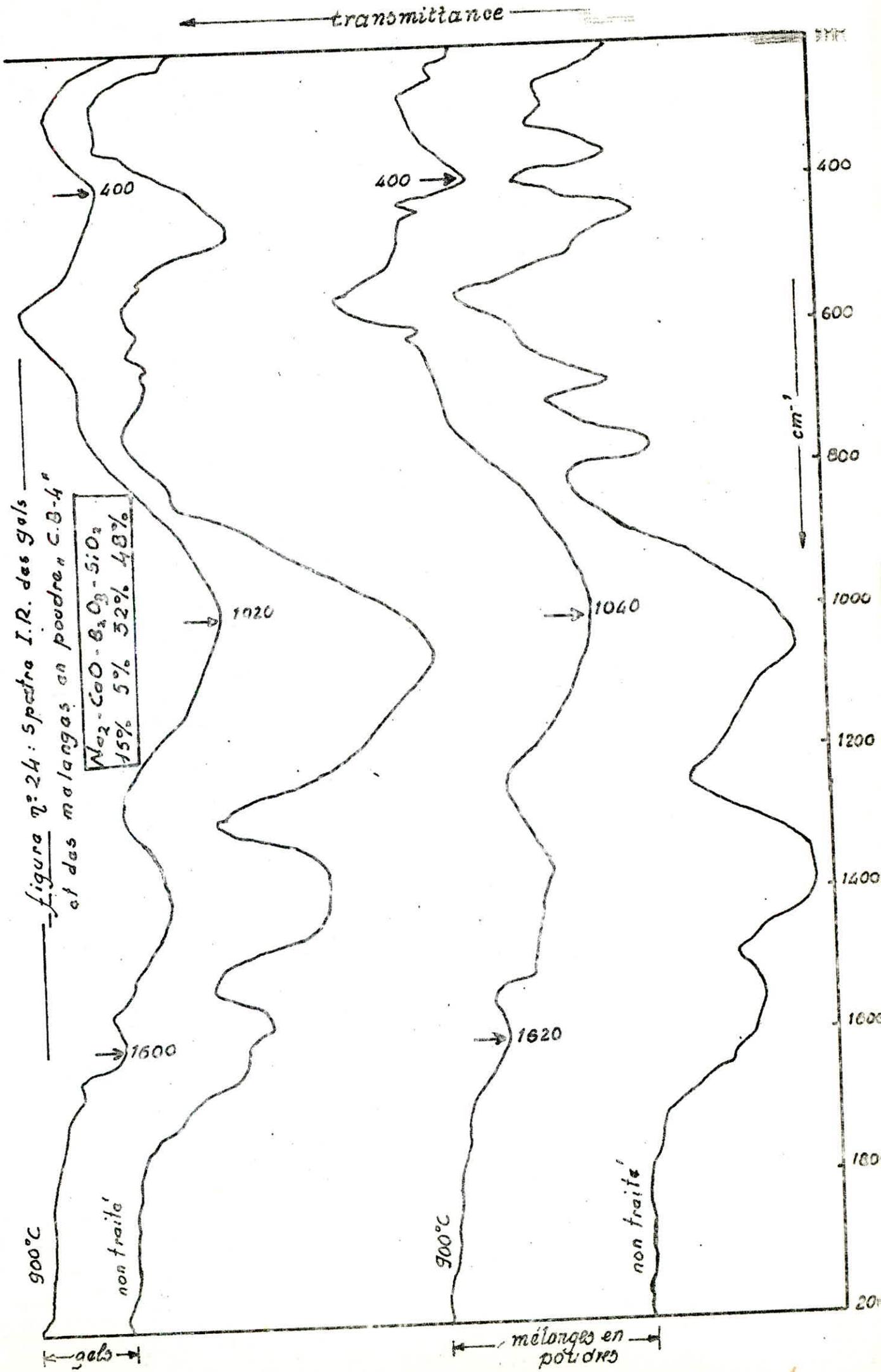
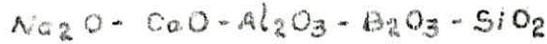


Tableau n° 16: Compositions des gels "CAB" pour certaines compositions du verre dans le système



N°s des expériences		1	2	3	4	5	6
composition chimique du verre	Na_2O (% P)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	CaO (% P)	0.00	1.00	3.00	5.00	7.50	10.00
	Al_2O_3 (% P)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	B_2O_3 (% P)	34.00	33.00	31.00	29.00	26.50	24.00
	SiO_2 (% P)	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
	Na_2O (g)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	CaO (g)	0.00	0.08	0.23	0.38	0.57	0.76
	Al_2O_3 (g)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	B_2O_3 (g)	2.58	2.50	2.35	2.20	2.10	1.82
	SiO_2 (g)	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (g)	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 5% (ml)	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20
	H_3BO_3 (g)	4.81	4.66	4.38	4.10	3.74	3.31
	H_3BO_3 5% (ml)	96.20	93.20	87.60	82.00	74.80	66.20
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	0.00	0.21	0.64	1.07	1.60	2.14
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10% (ml)	0.00	2.15	6.40	10.70	16.00	21.40
	solution de silicate de sodium (concentration)%	20.00	20.00	20.00	20.00	10.00	10.00
	* solution de silicate de sodium (ml)	64.80	64.80	64.80	64.80	135.30	135.30

* ml de silicate de sodium (10 ml) + ml de H_2O distillée.

Temps de fusion: 5mn

Température de fusion: 800°C

Les échantillons engagés dans le four sous forme de pastilles.

Résultats de fusion.

CAB-4 gel: fusion imparfaite, monticule noir recouvert d'une mince pellicule de verre. Surface très lisse.

CAB-4 poudre: monticule noir, fusion imparfaite. Surface rugueuse attestant une certaine hétérogénéité.

Essai n°3 : Conditions expérimentales

Temps de fusion: 5mn

Température de fusion: 600°C

Les échantillons engagés sont sous forme de pastilles.

Résultats de fusion

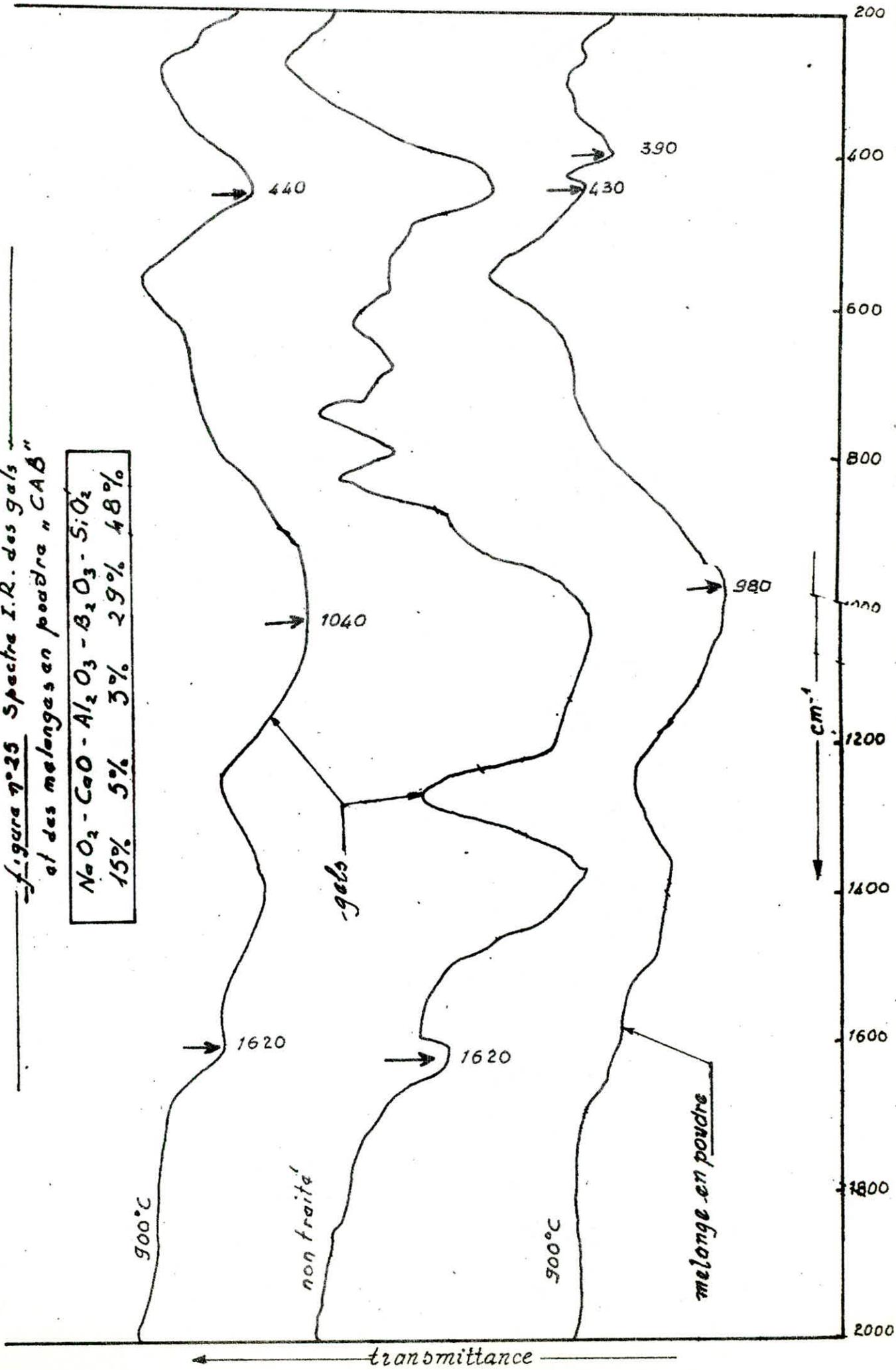
Les deux pastilles ont gardé leur forme géométrique, aucune déformation n'est remarquée.

VI.5.3 Spectres I.R des échantillons

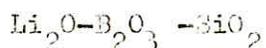
Ils sont montrés dans la figure n°25. Les échantillons traités à 900°C ont des spectres différents. Par défaut de références bibliographiques, on n'a pas pu attribuer les bandes d'absorption.

Figura n° 25 Spectre I.R. des gels et des melanges en poudre n° CAB

Na_2O_2	-	CaO	-	Al_2O_3	-	B_2O_3	-	SiO_2
15%		5%		3%		29%		48%



VII. PREPARATION DE GELS DANS LES SYSTEMES $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ET



Nous avons utilisé pour ces gels une nouvelle méthode de préparation en deux étapes: nous avons d'abord préparé le gel de silice, dissous ensuite ce gel dans une solution d'hydroxyde de lithium pour obtenir une solution colloïdale composée de silice et de Li_2O , et provoqué la destabilisation de cette solution colloïdale.

VII.1 PREPARATION DU GEL DE SILICE

VII.1.1 Principe.

Il est fondé sur la destabilisation du sol de silicate de sodium par l'acide chlorhydrique pour obtenir un gel de silice, et lavage de ce gel pour avoir un gel pur.

VII.1.2 Mode opératoire

Nous versons 450ml de solution de silicate de sodium 10% dans un bécher de 600ml, nous y ajoutons quelques gouttes de phénolphtaléine et la titrons par une solution d'acide chlorhydrique 10% tout en agitant jusqu'au virage de l'indicateur du violet à l'incolore. Quelques instants après le gel se forme. Ce gel est récupéré et mouillé par l'acide chlorhydrique en attendant d'être étalé sur papier filtre et séché à la température ambiante pendant 48 heures.

Remarque : Le gel séché à 60°C ne dissout pas dans la solution de LiOH .

VII.2 LAVAGE DE GEL DE SILICE.

Le but de ce lavage est d'éliminer les impuretés que contient le gel de silice en particulier le NaCl .

Méthode. Le gel séché préalablement à l'air atmosphérique est mis en petits grains pour augmenter sa surface de contact avec l'eau. Il est ensuite versé dans un bûchez pour des lavages répétés à l'eau chaude jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif. Le gel, alors pur est de nouveau étalé à l'air ambiant pendant 3 jours et rangé dans un dessiccateur pendant assez longtemps pour permettre une stabilisation de l'humidité.

VII.3 PERTES EN EAU DU GEL DE SILICE.

Dans le but de déterminer avec précision la masse de gel nécessaire pour une quantité de silice pure désirée et pour une composition donnée des gels des systèmes $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$, il importe de connaître le pourcentage de l'eau contenue dans le gel de silice à utiliser.

VII.3.1 Principe

On prélève une certaine quantité de gel de silice et l'on détermine sa masse; on le porte à une température élevée pendant une durée donnée, le repèse pour déterminer sa nouvelle masse. On détermine alors la perte en eau du gel par la formule suivante:

$$P_e = (m_i - m_f) / m_i$$

m_i = masse initiale de l'échantillon
 m_f = masse finale après traitement

VII.3.2 Mode opératoire.

Un creuset propre, initialement porté à température élevée (900-1100°C) est pesé à vide après refroidissement. On le remplit au 3/4 de gel et le repèse de nouveau afin de déterminer la masse initiale m_i de l'échantillon ainsi constitué. Le creuset plein au 3/4 est de nouveau porté à 900-1100°C pendant un temps fixé, il est ensuite retiré et pesé. Ainsi la masse finale m_f de l'échantillon est déterminée.

VII.3.3 Résultats des expériences

Expérience n°1. Gel de silice lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée et séché à température ambiante pendant une semaine.

Température du four: 900-950°C.

Durée dans le four: 4 heures

$$m_i = 2,5110g$$

$$m_f = 0,3347g$$

$$Perte\ en\ eau = P_e = 86,67\%$$

Expérience n°2. Deux essais ont été engagés à la fois.

Gel de silice lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée, séché à une température ambiante pendant une semaine et ayant passé une semaine dans un dessiccateur.

Température du four: 900-1000°C

Durée dans le four: 1 h 30

Le gel a été réchauffé le lendemain à 900°C afin d'assurer la stabilité de la masse de l'échantillon.

Premier essai: $m_{1i} = 2,0196g$

$$m_{1f} = 0,2649g$$

$$P_{e1} = 85,89\%$$

Deuxième essai: $m_{2i} = 1,7179g$

$$m_{2f} = 0,2530g$$

$$P_{e2} = 85,27\%$$

Résultat final: $P_e = (P_{e1} + P_{e2}) / 2$

Remarque: La différence entre la première et la deuxième expérience provient du fait que l'eau superficielle n'a pas disparu du premier gel à cause du bref temps qui a séparé sa préparation et l'expérience. Dans la deuxième expérience, non seulement les gels ont fait deux semaines mais aussi ils ont passé une semaine dans le dessiccateur avant l'expérience. On a considéré ces deuxièmes résultats pour la suite de calculs.

VII.4. PREPARATION DU GEL DANS LE SYSTEME SiO_2 - Li_2O

On a dissous du gel de silice dans une solution aqueuse de LiOH de manière à avoir plusieurs compositions de gel contenant Li_2O et SiO_2 dans des rapports $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ variant de 1/1 à 1/6. On a attendu deux semaines pour permettre la dissolution totale du gel qui ne s'est réalisée que pour les compositions de rapport 1/1 à 1/4.

On a provoqué ensuite la destabilisation de cette solution colloïdale par l'acide sulfurique 10%. La phénolphtaléine a été utilisée comme indicateur. Le tableau n°18 résume les compositions des gels et le temps de gélification.

VII.5. PREPARATION DU GEL DANS LE SYSTEME SiO_2 - B_2O_3 - Li_2O .

Le gel de silice a été dissous dans une solution aqueuse de 2,4N LiOH dans les rapports 1/1 à 1/6. La destabilisation a été provoquée dans un premier temps par l'acide borique 5%; il a fallu 5g de B_2O_3 pour réussir à former les gels de la première composition qui contient Li_2O , SiO_2 dans le rapport 1/1. On a estimé la quantité de B_2O_3 trop grande. On a changé de méthode, en destabilisant les compositions suivantes par un mélange de 400ml d'acide borique 5% et de 100ml de H_2SO_4 10%, alors les gels sont formés dans un délai raisonnable et avec des quantités acceptables de B_2O_3 .

Les résultats sont consignés dans le tableau n°18.

Conclusion

La silice dissoute dans la base de lithium (5% et 2,4%) (2,4 N et III) dans une plage de rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ peut servir à avoir des solutions colloïdale de silice en solution de base alcaline qui peuvent être converties en gels par n'importe quel acide. Exemple H_2SO_4 .

Au cours de la destabilisation de cette solution colloïdale, on peut introduire d'autres composants par exemple l'oxyde de bore en additionnant au préalable et en rapport désiré l'acide borique à l'acide sulfurique.

Tableau n° 18: Composition des gels dans les systèmes

$\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

N° des expériences	1	2	3	4	5	6
rapport $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
gel (85.5% d'eau) (gr)	3.45	6.90	10.35	13.80	17.25	20.70
SiO_2 (-gr)	0.50	1.00	1.50	2.00	2.35	2.85
LiOH (-gr)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Li_2O (-gr)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
$\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$						
LiOH 22% (ml)	33.47	33.47	33.47	33.47	33.47	33.47
H_2SO_4 10% (ml)	0.00	2.35	7.75	6.75	6.45	5.95
temps de gélification (mn)	0.00	8.57	1.17	0.47	0.25	0.25
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$						
LiOH 5% (ml)	0.00	33.47	33.47	33.47	33.47	33.47
mélange $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{BO}_3$ (ml)	0.00	29.95	29.80	27.55	27.20	0.00
H_3BO_3 (-gr)	0.00	1.20	1.19	1.10	1.08	0.00
B_2O_3 (-gr)	0.00	0.675	0.671	0.620	0.608	0.00
temps de gélification (mn)	0.00	22.13	2.60	0.58	0.58	0.00

- oo CONCLUSION GENERALE oo -

Notre but a été de synthétiser du verre par la voie de gel. Le succès de cette opération exige d'abord l'obtention des gels monolithiques qui sont ensuite convertis en verres.

Pour apprécier le caractère de ces gels, il a fallu les préparer et étudier les facteurs qui régissent cette gélification. Les gels monolithiques ont été préparés dans les systèmes ternaires $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, dans les systèmes quaternaires $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et dans le système à cinq composants $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ par la méthode de destabilisation des solutions de silicate de sodium.

Pour connaître les compositions de ces gels et des verres qui en sont issus, une analyse chimique du sol de silicate de sodium utilisé a été faite; elle révèle qu'il contient du SiO_2 et du Na_2O dans un rapport tel que $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$.

Les facteurs de gélification qui ont attiré notre attention ont été les suivants: les concentrations des solutions de silicate de sodium, la nature et la concentration des réactifs qui ont servi comme agent destabilisant, l'ordre des mélanges de ces réactifs à la solution de silicate de sodium, le pH de formation de gel et la température.

- Les variations des concentrations des solutions initiales influent sur le temps de gélification et la texture des gels obtenus.
- L'ordre du mélange des réactifs joue sur le monolithisme des gels.
- La formation des gels n'est possible que dans une certaine région de pH comprise entre 4 et 10,5 pour le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ et pH entre 5 et 11 pour le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; le temps de gélification en fonction de pH passe par un minimum situé entre pH=9 et pH=10 pour le gel du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
- La température favorise la formation des gels. Le temps de gélification diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 50°C et atteint une valeur presque constante manifestée sur le graphe $t_g = f(t)$ par un palier.

La transformation des sols en gels monolithiques passe par les étapes suivantes:

- mélange en solution parfaite de tous les réactifs
- augmentation progressive de la viscosité de cette solution consécutivement à l'apparition d'une opalescence.
- formation, maturation et durcissement des gels.

La conversion des gels en verres a été étudiée par traitement thermique à différentes températures à partir de 600°C comparativement

à des mélanges en poudre de compositions correspondantes.
Cette conversion a été suivie par analyses à l'infra-rouge, au rayon X.

Il en découle que la transformation du gel en verre peut s'effectuer à une température plus basse par comparaison à la méthode conventionnelle qui utilise les mélanges en poudre. Cette conclusion est confirmée par le retard qu'accusent les mélanges en poudres à se convertir en verre et illustrée par les spectres I.R. .

Les gels des systèmes $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ ont été préparés par dissolution des gels de silice qui n'ont subi aucun traitement thermique dans une base de lithium et destabilisation de la solution colloïdale obtenue par l'acide sulfurique; ceux du système $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ par codestabilisation (coprécipitation) des solutions colloïdales des gels de silice dissous dans la base de lithium par l'acide sulfurique en présence de l'acide borique.

- oo REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES oo -

- 1/ Dr. Ing. Karl WINNACKER et Dr. Léopold KUCHELER
Traité de Chimie Appliquée tome 4
- 2/ J. ZARZYCKI, GEL glass transformation
Journal of non crystalline solids 48(1982) 105-116
- 3/ J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU
Synthesis of glasses from gels. the problem of monolithic gels
(journal of materials science 17(1982) 3371-3379)
- 4/ M. DECOTTINGHIES, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI
Synthesis of glasses by hot pressing of gels;
(journal of Materials Science 13(1978) 2605-2618
- 5/ P. GILARD.
Traité de physico-chimie des silicates ; tomes I, II, III
Editions Publicité-Impression BRUXELLES 1947.107.91.92
- 6/ GUY YUILLARD
Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation
des solutions aqueuses : PARIS - MASSON
- 7/ DUCLAUX
Colloïdes et Gels : thèse (Université de Lyon 1968)
- 8/ M. BAVEREZ
Contribution à l'étude des groupements superficiels des gels
de silice: thèse, ENSIC, 1966, 47-52, 56, 57.
- 9/ J. P. GOIFFON
Influence de la texture et de structure superficielle des gels de
silice sur l'absorption du benzène en phase liquide.
(Université de Languedoc 1974)
- 10/ RALPH K. ILLER
The Chemistry of silica
Solubility, Polymerisation, Colloid and
Surface Properties, and Biochemistry
A Wiley-Interscience Publication, Copyright © 1979 by John Wiley
- 11/ J. PHALIPPOU, M. PRASSAS and J. ZARZYCKI
Crystallisation of Gels and glasses made From Hot-Pressed Gels
Journal of non crystalline solids 48(1982) 17-30
North-Holland publishing Company
- 12/ R. JABRA, J. PHALIPPOU, M. PRASSAS S, J. ZARZYCKI
Mise en évidence des liaisons mixtes dans les gels et les verres
des systèmes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$
Journal de Chimie physique 1981, 78, N°10

- 13 - D.P. PARTLOW and B.E. YOLDAS
Colloidal versus polymer gel and monolithic transformation in glass-forming systems. *Journal of non-crystalline solids*. 46 (1981), 153-161.
- 14 - A. PAUL, J.D. DONALDSON, M.T. DONOGHUR and M.J.K. THOMAS.
Infrared and 119 Sn MOSSBAUER spectra of tin borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. Vol. 18, N°6, 1977.
- 15 - B.M.J. SMETS and T.P.A. LOMMEN.
The incorporation of aluminium oxide and boron oxide in sodium silicate glasses studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal - Physics and Chemistry of Glasses*. Vol. 22, 6, 1981.
- 16 - A.D. CROSS.
Introduction à la pratique de la spectroscopie Infrarouge. Azoulay, 1967.
- 17 - J. ZARZYCKY.
Les verres et l'état vitreux. Masson, 1982.
- 18 - R. ROY.
Journal of American ceramic society. 52 (1970) 344.
- 19 - T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU and J. ZARZYCKI.
Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. II^o International Workshops glasses and glass ceramics gels. July 1983, Wurtsbourg, R.F.A..
- 20 - F. PANCAZZI, J. PHALIPPOU, F. SORRENTINO, J. ZARZYCKI.
Preparation of gels in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system from metal alkoxides II^o International workshop glasses and glass ceramics gels. July 1983; Wurtsbourg, R.F.A..
- 21 - SHYAMA P. MUKHERJEE.
Homogeneity of gels and gel-derived glasses. II International workshop glasses and glass ceramics gels. July 1983, Wurtsbourg, R.F.A..
- 22 - TAKASHI HAYASHI, HAJIME SAITO.
Preparation of CaO-SiO_2 glasses by the gel method. *Journal of materials science*, 15 (1980) 1971-1977.
- 23 - K. KAMIYA, S. SAKKA, Y. TATEMACHI.
Preparation of glass fibres of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ systems from metal alkoxides and their resistance to alkaline solution. *Journal of materials science*. 15 (1980) 1978-1986.

24 - B. E. YOLDAS.

Monolithic glass formation by chemical polymerization. *Journal of materials science*. 14(1979)1843-1849.

25 - V. BLINOV, V. SAHAROV, M. CHOÏTOV, I. PANTALEEVA.

Formation de verre à partir des phases amorphes obtenues par interaction chimique des composants à basse température. *Physique et Chimie du verre*. 1, 1975, 6, 504-507.

26 - X.M. GUAN, H.Q. YE.

TiO₂-SiO₂ glasses prepared from metal alkoxydes. *Journal of materials science*. 15(1980). LETTERY.

27 - BULENT E. YOLDAS.

Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization. *Journal of non-crystalline solids*. 38 and 39(1980) 81-86.

28 - V. TICHONOV et al.

Manuel de chimie de silicium et chimie-physique de silicates. Université de LVOV, 1965, 140-142.

