THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique et Astrophysique

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche CEA, DES, ISEC, DE2D, SEVT, LCLT

Influence du magnésium sur la structure et l'altération aqueuse de verres borosilicatés : application aux verres de type AVM

par Nicolas BISBROUCK

Soutenue le 31 mars 2022

Sous la direction de Frédéric ANGELI
et Matthieu MICOULAUT

Devant le jury composé de

Laurent GAUTRON, Professeur, Université Gustave Eiffel	Rapporteur
Daniel CAURANT, Chargé de recherche CNRS HC, HDR, ENSCP	Rapporteur
Annie PRADEL, Directrice de recherche, Université de Montpellier	Présidente
Patrick GANSTER, Maître de conférence, HDR, Mines Saint-Etienne	Examinateur
Frédéric ANGELI, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Directeur de thèse
Matthieu MICOULAUT, Professeur, Sorbonne Université	Directeur de thèse
Jean-Marc DELAYE, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Invité
Thibault CHARPENTIER, Directeur de recherche, CEA Saclay	Invité
Florent TOCINO, Ingénieur-chercheur, EDF R&D	Invité

Résumé

Le magnésium, présent au sein des verres nucléaires de type AVM, peut modifier substantiellement leur structure et leur durabilité chimique comparativement aux compositions de type R7T7. Dans l'optique d'un stockage en milieu géologique profond, il est nécessaire de mieux identifier, comprendre et quantifier ces effets. Cette étude porte ainsi sur une série de verres aluminoborosilicatés à teneur variable en magnésium, parmi lesquels se trouvent un verre de référence (AVMV4) et un verre simplifié contenant ses cinq oxydes majeurs. Une étude structurale poussée a été menée par RMN multinucléaire du solide, spectroscopie Raman et diffraction de neutrons : celle-ci révèle que la présence de magnésium entraîne une forte diminution de la coordinence moyenne du bore, plus marquée qu'en présence de calcium, et tend à favoriser l'interconnexion des atomes de bore en anneaux boroxols. L'augmentation de la teneur en magnésium a également permis de mettre en évidence qu'il ne compensait que partiellement l'aluminium tétraédrique et pouvait, dans certains cas, entraîner la formation de deux sous-réseaux, notamment en générant des zones de mélange Mg–Na. Pour de fortes teneurs en alcalins, plus la concentration en magnésium diminue et plus sa coordinence moyenne baisse. Par ailleurs, la comparaison du verre AVMV4 avec son verre simplifié a montré de fortes similitudes structurales. Les simulations par dynamique moléculaire classique reproduisent qualitativement la structure des verres, notamment la décroissance de la coordinence du bore avec l'augmentation de la teneur en magnésium. La simulation atomistique révèle également qu'une augmentation de la teneur en magnésium conduit à une augmentation de sa distribution de coordinence autour d'une valeur moyenne de cinq. Les données issues d'un modèle de contraintes topologiques témoignent d'une distribution angulaire du magnésium avec ses premiers voisins mieux définie que pour le calcium. Un comportement intermédiaire entre formateur et modificateur de réseau est proposé pour le magnésium, montrant un environnement local mieux organisé en présence d'un grand nombre d'alcalins, en accord avec les données expérimentales. Enfin, les données de lixiviation obtenues à $pH^{90°C} = 9$ et $T = 90°C$ montrent que la présence de magnésium diminue la vitesse initiale d'altération d'un facteur deux environ comparativement au verre équivalent contenant du calcium. Le verre simplifié s'est aussi révélé un bon analogue du verre AVMV4 vis-à-vis du régime de vitesse initiale. Pour des teneurs plus élevées en magnésium, une augmentation de la vitesse initiale d'altération est observée, soulignant des similitudes de comportement entre le magnésium et d'autres formateurs comme l'aluminium. Les limites des modèles actuels basés sur des descripteurs structuraux pour corréler structure et réactivité chimique sont discutées.

Abstract

As part of AVM nuclear glasses, magnesium can susbtancially impact both their structure and chemical durability when compared to R7T7 type glasses. It is therefore necessary, for deep geological repository purposes, to gain insights in identifying, understanding and quantifying these effects. As such, this study focuses on an aluminoborosilicate glass series with varying magnesium content, in which a reference AVM glass (AVMV4) and a derived composition based on its five main oxides are found. An extensive structural study through multinuclear solid-state NMR, Raman spectroscopy and neutron diffraction was performed: it revealed that magnesium drastically decreased boron mean coordination, more sharply than calcium, and tends to favour boron interconnection through boroxol rings. Increasing magnesium content highligthed its poor ability to compensate for tetrahedral aluminium units, and could lead to the formation of two subnetworks through the formation of Mg–Na mixing sites. Additionaly, high alkali concentration appears to lead to a decrease in magnesium mean coordination. Comparison between the structural features of the AVMV4 glass and its simpler counterpart revealed a high degree of similarity. Molecular dynamics simulations were found to qualitatively well reproduce the glasses structure, namely the decrease in boron coordination with increasing magnesium content, amongst others. It also revealed that increasing magnesium content in the glass series tends to increase the coordination distribution of magnesium, which centers around a mean value of five. Data obtained from topological constraints enumeration highlighted a more organised angular environment of magnesium with its first neighbours than what was observed for calcium. Additionaly, an intermediate behaviour, between network-formers and modifiers was suggested for magnesium atoms when in presence of a high alkali concentration, displaying a more organised environment, as also suggested by experimental data. Finally, leaching experiments performed at $pH^{90°C} = 9$ and $T = 90°C$ indicates that magnesium in the glass composition decreases the initial dissolution rate by a factor of two compared to an equivalent calcium–containing glass. The nuclear glass and its derived simplified composition displayed similar dissolution rates, making the simple glass a good analogue in the initial dissolution regime. Increasing magnesium content in the glass series lead to an increase in initial dissolution rate, displaying similarities in behaviour with network forming species such as aluminium. Finally, limitations of current structural descriptor–based models to link structural modifications to glass aqueous reactivity was discussed.

Remerciements

Voici la section qui, statistiquement, sera la plus lue de cette thèse [1], celle que l'on attend, que l'on lit tout sourire en se disant qu'un jour, peut-être, ce sera notre tour ou, inversement, qui nous rappelle que l'on a nous aussi été thésard. Il aura fallu un peu plus de 3 ans – merci au SARS-CoV-2 et à toute sa famille – à ce travail de thèse pour aboutir au manuscrit qui se trouve entre vos mains (ou sur votre écran). Bien que le nombre de pages allouées à cette section ne soit pas limité, je ne tiens pas à écrire de quoi faire pâlir mes autres chapitres (en volume), et ne peut donc pas exprimer tout le bien que je pense de chacun (sauf un ou une, comme dirait Jean-Louis).

Je souhaite ainsi remercier successivement Florence Bart et Frédéric Charton, chefs du SEVT, et Frédéric Angeli, chef du LCLT, de m'avoir accueilli dans leur unité et permis d'effectuer ma thèse dans les meilleures conditions. Celle-ci étant le fruit d'une collaboration entre le CEA et EDF, je tiens également à remercier Hélène Schneider et Florent Tocino pour l'intérêt porté à mes travaux et pour leurs conseils tout au long de ces derniers.

Un grand merci à Daniel Caurant (ENSCP) et Laurent Gautron (LGE) pour avoir accepté de rapporter ces travaux, ainsi qu'à Annie Pradel (ICGM) pour avoir présidé ce jury et à Patrick Ganster (Mines Saint-Etienne) pour l'examen de ce manuscrit.

Cette fois-ci, c'est en sa qualité de directeur de cette thèse que je tiens à remercier Frédéric Angeli : merci de m'avoir accordé ta confiance pour répondre – au moins partiellement – aux multiples questions soulevées durant ma thèse, de ta disponibilité de tous les instants face à mes interrogations incessantes et mes doutes, de m'avoir permis d'effectuer les visites du laboratoire et tant d'autres choses encore. À mon co-directeur de thèse, Matthieu Micoulaut (LPTMC) : merci également de m'avoir accordé ta confiance pour ce sujet de thèse, néophyte balbutiant que j'étais vis-à-vis de la DM, et encore plus du modèle de contraintes. Merci pour tes conseils et tes relectures avisées, pour tous nos échanges et nos sessions d'une grande productivité lors de mes visites parisiennes, et pour m'avoir appris à prendre le recul nécessaire sur mes résultats.

Je remercie également Jean-Marc Delaye pour avoir encadré cette thèse et pour toute l'aide apportée, particulièrement pour le temps passé à m'apprendre les bases de la DM (et du Fortran). J'espère qu'en retour, je t'ai convaincu de tout ce qu'on pouvait faire avec OVITO ! Que Stéphane Gin soit aussi remercié d'avoir suivi avec attention ma thèse et de m'avoir permis quelques petits apartés, qui se sont toutefois avérés fort utiles pour mes travaux !

1. Étude interne réalisée sur un panel de thésards, stagiaires et chercheurs.

Un immense merci à Thibault Charpentier pour les (très) nombreuses heures d'acquisition de RMN et pour les expériences menées au LLB, et sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi complète. Merci pour tous nos échanges, et de m'avoir donné le droit de dire que j'étais RMNiste ! Je remercie aussi Marco Bertani de toute l'aide apportée pour la RMN ainsi que pour les simulations de spectres associées. Je souhaite également remercier Dominique de Ligny de son soutien pour les acquisitions Raman et leur exploitation : j'ai beaucoup appris ! Merci à Laurent Duffours et Pascale Colombel de PrimeVerre pour les mesures BET et les préparations d'échantillons, et merci à Martiane Cabie (CP2M) pour les observations MET que nous avons effectuées.

Que Patrick Jollivet trouve ici mon éternelle gratitude pour le temps passé à ma formation lors de mon arrivée en stage au LCLT, qui m'a servi tout au long de ma thèse. Je te remercie de ta bienveillance, et de m'avoir transmis – entre autres choses – les secrets de la préparation des verres ^{17}O.

Faute d'un mot pour chacun – sinon vous allez me dire que je parle trop – je tiens à remercier les membres du LCLT pour m'avoir accueilli presque 4 ans parmi eux. Je ne saurais exprimer tout le plaisir qui a été le mien de travailler à vos côtés, et de profiter des questions matinales et discussions autour d'un bon café en votre compagnie. Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est aujourd'hui sans vous. Que soient ainsi remerciés Nicole, Marie F., Myriam, Géraldine, Pierre, Yves, Lionel, Emmanuelle et Christophe pour les « permanents » non-cités précédemment, sans oublier Loïc, Florence, Céline M. et Jean-Pierre. D'un point de vue technique, un immense merci à Géraldine pour les milliers d'analyses ICP réalisées, et à Marie F. pour les observations MEB. Milles mercis à vous tous !!

Je tiens également à remercier Manon D. d'avoir toujours passé l'éponge quand j'oubliais de remettre la climatisation après mes expériences, et de m'avoir facilité la vie au laboratoire au quotidien. Un grand merci à Pierrette pour sa bonne humeur inaltérable et pour avoir pris soin de mes plantes.

Un très, très grand merci à Manon T. pour son aide précieuse la dernière année de ma thèse, notamment pour les expériences d'altération, ou encore les heures passées à l'UV. On en aura préparé des échantillons, mais ça valait le coup ! Je remercie également mes stagiaires, Robin et François R., pour leur aide les deux premières années.

Je remercie chaleureusement tous les membres du LDMC pour les formations dispensées et les discussions enrichissantes tout au long de ma thèse : merci à tous pour votre soutien et vos sourires au détour d'un couloir ! Plus largement, je souhaite remercier l'ensemble des membres du SEVT que j'ai eu la chance de côtoyer.

Un grand merci aux enseignants qui m'ont donné le goût de la recherche depuis l'université. Je tiens à remercier tout particulièrement Stéphanie Rossano de m'avoir initié au monde merveilleux des matériaux vitreux et de m'avoir donné envie de continuer dans cette voie. Merci d'avoir accepté de participer à mes CSI aux côtés de Laurent Cormier, que je tiens à remercier à son tour. Je souhaite aussi remercier à nouveau Laurent Gautron pour tout l'intérêt qu'il a porté à mon parcours depuis la licence, et pour la confiance qu'il m'a accordée toutes ces années.

J'en profite pour remercier également Isabelle Giffard pour la relecture de ce manuscrit et la correction des fautes diverses et variées qui s'y étaient glissées, et ce en un temps record !

J'ai une pensée particulière pour mes compagnons d'infortunes depuis le 438. Merci à Marie C., Thibault, Trilce, Leïla, Sathya, Mathilde, Maxime F. et Céline G., pour la première édition de nos merveilleux week-ends et tous ceux qui en ont découlé. Merci pour votre soutien sans faille, votre amitié et vos encouragements. Un immense merci à Léa, Loryelle, Manon T. et Célia pour m'avoir aidé à surmonter cette dernière année, et ce à bien des niveaux. Vous êtes incroyables ! Je n'oublie évidemment pas Amreen, Sophie, Cloé, Erik, Norma, Jeanini, Hélène, François P., Luiz, – tous docteurs, certains depuis plus longtemps que d'autres – Raphaël, Kamalesh, Alexis, Jean-Vincent, Gauthier, Maxime D., – bientôt docteurs, certains dans moins longtemps que d'autres – Morgane, Marie M., Théo, Emma, Alexandre ... La liste commence à être très longue, et j'ai peur d'avoir oublié du monde ! Merci à tous pour nos sorties, nos discussions plus ou moins scientifiques, et de façon générale d'avoir été les personnes formidables que vous êtes. Vous avez tous contribué, d'une manière ou d'une autre, à faire de moi ce que je suis aujourd'hui.

Je dédie ce manuscrit à ma famille pour son indéfectible soutien. Merci d'avoir cru en moi, et de m'avoir supporté depuis toujours. Marc, je ne te remercierai jamais assez, ça n'aurait pas été possible sans toi. Mélanie, merci pour ton soutien durant toutes ces années. Merci pour ton aide quotidienne, et pour m'avoir accompagné depuis la licence : je te dois beaucoup et n'en serais pas là sans toi. Enfin, ne sachant comment le formuler d'une plus belle manière, je vais devoir citer un ami : « Que mes parents trouvent dans l'aboutissement de ces travaux la récompense des sacrifices consentis pour me permettre de poursuivre mes études dans les meilleures conditions ».

Pour ceux qui s'intéressent particulièrement aux résultats scientifiques, je vous souhaite une agréable lecture. Pour les autres – statistiquement plus nombreux –, j'espère que vous avez été divertis, ou que vous lirez ces mots avec une certaine nostalgie.

Table des matières

Résumé **iii**

Abstract **v**

Remerciements **vii**

Introduction **1**

1 État de l'art **5**
1.1 Structure des verres silicatés 7
1.1.1 Généralités 7
1.1.2 Topographie d'un réseau aluminoborosilicaté 8
1.1.2.1 Verres silicatés et environnements du silicium 8
1.1.2.2 Effet de l'aluminium dans les verres aluminosilicatés . . . 11
1.1.2.3 Verres borosilicatés et aluminoborosilicatés 12
1.1.2.4 Et le magnésium dans tout ça ? 15
1.2 Apport de la dynamique moléculaire 19
1.2.1 Principe 19
1.2.2 Paramètres 20
1.2.2.1 Ensembles thermodynamiques 20
1.2.2.2 Potentiels interatomiques 20
1.2.2.3 Autres paramètres clés et limitations 21
1.2.3 Outils et applications 23
1.2.3.1 Fonction de distribution de paire 23
1.2.3.2 Fonction de distribution radiale 24
1.2.3.3 Facteur de structure 24
1.2.3.4 Taille d'anneaux 25
1.2.4 Modèle de contraintes topologiques 25
1.2.4.1 Théorie de la rigidité 25
1.2.4.2 Dénombrement des contraintes 26
1.2.4.3 Exemples d'applications 29
1.3 Phénoménologie de l'altération de verres borosilicatés 31
1.3.1 Mécanismes d'altération des verres 31
1.3.1.1 Interdiffusion 31
1.3.1.2 Hydrolyse 31
1.3.1.3 Formation du gel et des phases secondaires 32
1.3.2 Cinétiques d'altération 33
1.3.2.1 Coefficient d'interdiffusion 33
1.3.2.2 Vitesse initiale 34
1.3.2.3 Chute de vitesse, vitesse résiduelle et reprise d'altération . 34

1.3.3 Paramètres influençant la vitesse initiale . . . 35
1.3.3.1 Paramètres intrinsèques . . . 35
1.3.3.2 Paramètres extrinsèques . . . 38
1.3.3.3 Et le magnésium dans tout ça ? (bis) . . . 41
Bibliographie . . . 44

2 Plan d'action **61**
2.1 Choix des compositions d'étude . . . 62
2.1.1 Formulation . . . 62
2.1.2 Élaboration . . . 64
2.1.3 Préparation des échantillons . . . 65
2.2 Caractérisations structurales . . . 65
2.3 Expériences de lixiviation . . . 66

3 Étude structurale par RMN du solide et spectroscopie Raman **67**
3.1 Résumé du chapitre . . . 68
3.2 Article : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study . . . 68
Abstract . . . 68
3.2.1. Introduction . . . 68
3.2.2. Materials and methods . . . 71
3.2.2.1. Glass synthesis and composition analysis . . . 71
3.2.2.2. Structural characterization . . . 72
3.2.3. Results . . . 73
3.2.3.1. Solid-state NMR . . . 73
3.2.3.2. Raman spectroscopy . . . 79
3.2.4. Discussion . . . 82
3.2.4.1. Impact of magnesium on the structure . . . 82
3.2.4.2. Magnesium environment in the studied glasses . . . 83
3.2.5. Conclusion . . . 84
References . . . 85

4 Étude structurale par DM classique et diffraction de neutrons **89**
4.1 Résumé du chapitre . . . 90
4.2 Article : Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments . . . 90
Abstract . . . 90
4.2.1. Introduction . . . 90
4.2.2. Methods . . . 92
4.2.2.1. Glass composition . . . 92
4.2.2.2. Simulation methods . . . 92
4.2.2.3. Neutron diffraction experiments . . . 94
4.2.3. Results . . . 95
4.2.3.1. Neutron scattering and comparison with MD . . . 95
4.2.3.2. Structural contributions from MD . . . 96
4.2.4. Discussion . . . 102
4.2.4.1. Accuracy of the simulated systems . . . 102
4.2.4.2. Magnesium environment and medium-range order . . . 103

4.2.5. Conclusion . . . 103
References . . . 104

5 Altération de verres magnésiens : liens structure–composition–propriétés 107
5.1 Résumé du chapitre . . . 108
5.2 Article : Structure–property relationship and chemical durability of magnesium containing borosilicate glasses : insight from topological constraints 108
Abstract . . . 108
5.2.1. Introduction . . . 108
5.2.2. Results and discussion . . . 110
5.2.2.1. Experimental results . . . 110
5.2.2.2. TCT model and calculation . . . 112
5.2.3. Materials and methods . . . 117
5.2.3.1. Glasses composition . . . 117
5.2.3.2. Glass alteration . . . 117
5.2.3.3. Simulation methods . . . 117
5.2.3.4. Topological constraints enumeration . . . 118
References . . . 120

Conclusion 121
Bibliographie . . . 132

A Supplementary Information : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study 135

B Supplementary Information : Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments 147

C Données structurales complémentaires : AVMV4 155

Introduction

Écrire l'histoire du verre implique, par essence, de la faire débuter bien avant notre ère, sa formation pouvant résulter de processus entièrement naturels tels que la trempe de magma, conduisant à la formation de verres basaltiques ou d'obsidiennes. Ces dernières ont trouvé une utilité pour l'être humain dès la préhistoire, façonnées en outils pour leur tranchant et leur dureté, ou à des fins esthétiques en tant qu'objets d'apparat. Cette dépendance à l'égard de « gisements » verriers perdure durant plusieurs millénaires avant d'assister à la première synthèse artificielle de verre, vraisemblablement fortuite. Dès lors, le perfectionnement continu des méthodes de production permet entre autres le modelage et la coloration des verres à des fins aussi bien fonctionnelles qu'esthétiques, parmi lesquels se trouvent notamment les vitraux ornant les édifices religieux à partir du Moyen-Âge. La transmission souvent orale des secrets de ce savoir-faire et des techniques associées conduit inévitablement à des périodes successives d'essor et de déclin de l'art verrier. La révolution industrielle, marquant un nouveau tournant dans l'histoire du verre, est porteuse d'immenses progrès des outils de production, contribuant à la diffusion mondiale et à l'utilisation quotidienne d'objets en verre. Ce matériau, ayant ainsi accompagné notre espèce au fil des âges, demeure central dans notre société : son incroyable capacité à faire montre de propriétés physico-chimiques diverses en fait un matériau de choix pour nombre d'applications techniques et technologiques, tant et si bien que la notion d'âge du verre a été proposée récemment [2] et que l'Organisation des Nations unies a proclamé l'année 2022 comme année internationale du verre.

Ces avancées considérables ont été rendues possibles grâce à l'exploitation de diverses sources d'énergie, principalement fossiles comme le charbon ou le pétrole autour duquel gravite notre civilisation moderne. L'utilisation croissante de ces énergies, aux sources par ailleurs tarissables, conduit inévitablement à des perturbations de notre écosystème, ce qui n'est pas souhaitable. Bien qu'un certain nombre d'alternatives renouvelables existent (photovoltaïque, éolienne, etc.), leur nature intermittente entraîne un manque de continuité dans la production énergétique, problématique d'un point de vue industriel. Par ailleurs, la surface nécessaire à ces infrastructures est à l'heure actuelle souvent trop importante par rapport à la quantité d'énergie produite. À défaut de pouvoir être considérée comme renouvelable, l'énergie obtenue par fission nucléaire, en plus d'être colossale, présente l'avantage d'être sur l'ensemble de son cycle peu émettrice de CO_2. Elle présente toutefois un inconvénient, intrinsèque à la méthode de production énergétique : elle est génératrice de déchets plus ou moins radioactifs nécessitant une gestion particulière afin d'en limiter les risques associés. Bien qu'en France le combustible usé soit dans sa très grande majorité recyclable ($\approx 96\%$), les produits de fission et actinides mineurs générés,

2. Morse, D.L. and Evenson, J.W. (2016), Welcome to the Glass Age. Int J Appl Glass Sci, 7: 409-412.

concentrant la majorité de la radioactivité, ne sont pas valorisables et sont donc considérés comme déchets ultimes. Si le processus de retraitement du combustible permet déjà une réduction de la radiotoxicité des déchets ultimes, la durée de vie des radionucléides les composant nécessite de les immobiliser de manière durable, sur des échelles de temps dépassant notre condition humaine. Cette immobilisation est effectuée par le biais de la vitrification des déchets, c'est-à-dire leur incorporation au sein d'une matrice vitreuse stable, permettant par ailleurs de réduire le volume des déchets.

Cette étape de vitrification est conçue comme préalable à la solution de gestion à très long terme des colis de déchets qui fait aujourd'hui l'objet d'un consensus international : le stockage en couche géologique profonde. Ce scénario permettrait d'assurer aussi bien la protection de la biosphère en surface vis-à-vis de la radioactivité que celle des colis de déchets face à une intervention humaine ou d'éventuelles catastrophes naturelles pouvant détériorer leur intégrité de manière précoce. Le site de Bure, en Haute-Marne, est ainsi à l'étude pour les propriétés de son sous-sol : 490 m sous terre (en moyenne), une couche épaisse de 130 m de roche sédimentaire datant du Callovo-Oxfordien (stable depuis plus de 155 millions d'années) pourrait accueillir plusieurs milliers de mètres cubes de déchets de haute et moyenne activité à vie longue. Plus particulièrement, les très faibles perméabilité et porosité de cette argilite, ses capacités de sorption en font une barrière naturellement efficace face à la diffusion de la plupart des radionucléides, à laquelle s'ajoute un système de barrières successives, à savoir verre–enveloppes métalliques. Toutefois, l'eau chargée en différents éléments chimiques remplissant les pores de cette argilite va à terme progressivement traverser les différentes barrières jusqu'à atteindre la surface du verre et ainsi conduire à son altération, d'abord en phase vapeur (milieu insaturé) puis en phase aqueuse (milieu saturé).

Compte tenu de la complexité chimique des verres nucléaires en interaction avec un environnement géochimique évolutif, les processus responsables de l'altération des verres sont nombreux et complexes. Plusieurs décennies de recherches ont ainsi été consacrées à l'étude du verre et de ses propriétés en fonction notamment de sa composition, autour du verre de référence français R7T7 et de son domaine de composition associé. Ce type de verre présente entre autres une bonne résistance face aux dégâts d'irradiation et à l'altération aqueuse. Il ne s'agit toutefois pas du seul type de verre élaboré à des fins de confinement des déchets radioactifs : historiquement, les premières expériences de vitrification ont été effectuées sur le centre de Marcoule et ont donné naissance aux verres dits AVM (Atelier de Vitrification de Marcoule). Ceux-ci présentent jusqu'en 1995 une grande variabilité de compositions, qui diffèrent de celle des verres de type R7T7 notamment par la présence de magnésium en leur sein, issu des gaines de combustible. L'impact potentiel de cette particularité sur les mécanismes d'altération et le comportement à long terme des verres AVM a été étudié à plusieurs reprises, mais relativement peu d'études ont étés menées sur son influence en régime de vitesse initiale d'altération. Plus particulièrement, la grande variabilité des compositions et cinétiques d'altération, de même que la complexité chimique et structurale des verres AVM (plus d'une trentaine d'oxydes), peut rendre délicate la déconvolution des effets liés au rôle spécifique du magnésium. Un verre de référence du domaine a été élaboré dans le cadre de ces travaux de thèse : le verre AVMV4. Ce verre demeurant toutefois complexe, une démarche de simplification, à l'instar du verre ISG (International Simple Glass) pour le verre R7T7, et une approche basée sur différents verres modèles ont été entreprises dans le cadre de cette thèse afin d'une part de mieux appréhender les interactions entre les différents éléments et d'autre

part d'obtenir un analogue simple pour de futures études. Les travaux menés durant cette thèse ont ainsi pour but d'apporter de premiers éléments de réponse à la question du rôle du magnésium mais également d'esquisser une première analogie entre le verre AVMV4 et la composition simplifiée en dérivant dans le régime de vitesse initiale.

À cette fin, le premier chapitre de ce manuscrit, à caractère introductif, présente l'état des connaissances actuelles sur la structure et l'altération de verres de différentes compositions, et notamment sur l'influence du magnésium sur ces propriétés. Le deuxième chapitre traite quant à lui principalement de la démarche scientifique suivie tout au long de cette thèse, au travers de la composition des verres d'étude et des techniques de caractérisation employées. Les trois chapitres suivants présentent tour à tour les résultats et interprétations liés aux caractérisations structurales expérimentales (chapitre 3), aux caractérisations structurales numériques au travers de simulations atomistiques (chapitre 4), et les liens entre structure, composition et altération des différents verres d'études (chapitre 5).

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Structure des verres silicatés **7**
1.1.1 Généralités 7
1.1.2 Topographie d'un réseau aluminoborosilicaté 8
1.1.2.1 Verres silicatés et environnements du silicium 8
1.1.2.2 Effet de l'aluminium dans les verres aluminosilicatés . . . 11
1.1.2.3 Verres borosilicatés et aluminoborosilicatés 12
1.1.2.4 Et le magnésium dans tout ça ? 15
1.2 Apport de la dynamique moléculaire **19**
1.2.1 Principe 19
1.2.2 Paramètres 20
1.2.2.1 Ensembles thermodynamiques 20
1.2.2.2 Potentiels interatomiques 20
1.2.2.3 Autres paramètres clés et limitations 21
1.2.3 Outils et applications 23
1.2.3.1 Fonction de distribution de paire 23
1.2.3.2 Fonction de distribution radiale 24
1.2.3.3 Facteur de structure 24
1.2.3.4 Taille d'anneaux 25
1.2.4 Modèle de contraintes topologiques 25
1.2.4.1 Théorie de la rigidité 25
1.2.4.2 Dénombrement des contraintes 26
1.2.4.3 Exemples d'applications 29
1.3 Phénoménologie de l'altération de verres borosilicatés **31**
1.3.1 Mécanismes d'altération des verres 31
1.3.1.1 Interdiffusion 31
1.3.1.2 Hydrolyse 31
1.3.1.3 Formation du gel et des phases secondaires 32
1.3.2 Cinétiques d'altération 33
1.3.2.1 Coefficient d'interdiffusion 33
1.3.2.2 Vitesse initiale 34

1.3.2.3 Chute de vitesse, vitesse résiduelle et reprise d'altération 34
1.3.3 Paramètres influençant la vitesse initiale 35
1.3.3.1 Paramètres intrinsèques 35
1.3.3.2 Paramètres extrinsèques 38
1.3.3.3 Et le magnésium dans tout ça ? (bis) 41
Bibliographie **44**

1.1 Structure des verres silicatés

1.1.1 Généralités

Le verre est un solide minéral qualifié d'amorphe du fait de son absence d'ordre structural à longue distance, comparativement au cristal. Né de la trempe d'un liquide surfondu[1], il demeure cependant ordonné sur des échelles de distances moindres, de l'ordre de quelques angströms. Ce matériau naturel ou synthétique est notamment caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion (T_f), comme indiqué sur le schéma ci-dessous (Figure 1.1) différenciant l'obtention d'un verre ou d'un cristal en fonction de l'historique thermique suivi.

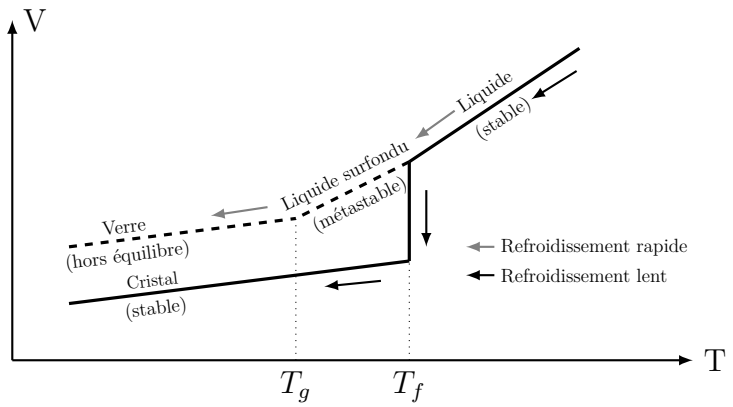


Figure 1.1 – *Diagramme représentant l'évolution du volume d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.*

Il existe une grande variété de verres dont la terminologie établie permet leur distinction aisée : on y trouve notamment les verres à base d'oxyde de silice, dits silicatés, et leurs dérivés contenant du bore, dits borosilicatés. Les verres d'intérêt nucléaire, s'accommodant de plus d'une trentaine d'éléments chimiques en leur sein, appartiennent à cette dernière catégorie. Face à la pléthore d'éléments pouvant constituer un verre, Zachariasen propose dès 1932 une première classification des éléments en trois grandes catégories[2] :

1. Les cations **formateurs de réseau** (Si, B, etc.), permettant la mise en place d'un réseau hautement polymérisé par le biais de liaisons partiellement covalentes avec les atomes d'oxygène. Cette connectivité du réseau est généralement dénommée $\mathbf{Q}^n$, avec n le nombre d'atomes d'oxygènes dits pontant (**BO**, pour ***b**ridging **o**xygen*). Ainsi, un atome de Si dit Q^4 est entouré de 4 BO ;

2. Les cations **modificateurs de réseau** (Na, K, Ca, etc.), dépolymérisant le réseau vitreux par rupture de liaisons pontantes, entraînant la formation d'oxygènes non pontants (**NBO**, ***n**on **b**ridging **o**xygen*). Il s'agit le plus souvent d'alcalins ou alcalino-terreux, de charges respectives +I et +II, pouvant également être **compensateurs de charge**. Généralement, leur rayon ionique et leur coordinence sont plus élevés que ceux des formateurs de réseau ;

3. Les cations dits **intermédiaires** (Zr, Al, Zn, etc.) dont le rôle structural varie, en fonction de la composition du verre, entre formateur ou modificateur de réseau. Dans le cas des verres nucléaires, Al et Zr sont considérés comme formateurs de réseau car leur déficit de charge est compensé[3].

Les oxydes formateurs s'organisent en polyèdres MO_n (avec M = Si, Al, B, etc.), n définissant la coordinence de l'élément, et donc la géométrie du polyèdre. Le silicium est ainsi retrouvé sous forme de tétraèdres SiO_4 rigides[4], tandis que le bore, naturellement présent sous forme de trièdres BO_3 sous sa forme oxyde B_2O_3, peut adopter une structure tétraédrique BO_4 dès lors qu'il est compensé[5–7]. Le pourcentage de chacune de ces unités boratées peut être déterminé à l'aide de considérations relativement simples basées sur la composition du verre, tel le modèle de Yun, Dell & Bray[5,6,8], ou encore à l'aide de techniques de caractérisation structurale comme la spectroscopie **RMN** (***r**ésonance **m**agnétique **n**ucléaire*) du ^{11}B[7,9,10]. L'aluminium, une fois compensé par un alcalin ou alcalino-terreux, adopte également une géométrie tétraédrique AlO_4 mais peut également présenter des coordinences plus élevées AlO_5 et AlO_6[11–15]. Ces divers points sont discutés plus précisément dans la suite du manuscrit.

1.1.2 Topographie d'un réseau aluminoborosilicaté

1.1.2.1 Verres silicatés et environnements du silicium

L'étude de la structure et des mécanismes en jeu au sein de matrices vitreuses complexes est un processus délicat dont la difficulté croît fortement avec le nombre d'éléments les composant. Leur compréhension passe donc nécessairement par l'étude de systèmes simples afin d'appréhender une à une les modifications structurales engendrées à chaque ajout élémentaire, fonction de la nature et de la quantité de l'élément introduit.

Dans le cas des verres silicatés, la silice amorphe SiO_2 représente *de facto* le système le plus simple : il s'agit d'un réseau tridimensionnel continu de tétraèdres de silicium connectés les uns aux autres par leurs sommets, conformément aux hypothèses énoncées par Zachariasen[2,16] (Figure 1.2). Ce réseau hautement polymérisé d'unités Q^4 se traduit entre autres par une température de fusion et une viscosité élevées, rendant son élaboration relativement difficile. Face à cet écueil, l'ajout (entre autres) de cations modificateurs de réseau (*e.g.* Na, Ca, etc.) permet notamment d'abaisser substantiellement la température de fusion du matériau.

Les verres binaires à base de ces éléments (Na, Ca, etc.), aussi appelés fondants, et de silice (*e.g.* sodo-silicatés) demeurent parmi les plus étudiés encore aujourd'hui. D'un point de vue structural, l'ajout d'un cation modificateur entraîne une dépolymérisation du réseau par rupture de liaisons Si–O–Si accompagnée de la formation de NBO. Le nombre de NBO associés dépend de la valence du cation introduit : un ion sodium Na^+ générera un NBO tandis qu'un ion calcium Ca^{2+} en générera deux. Dès lors, tandis que la silice vitreuse pure ne possède que des entités Q^4, i.e. connectées à quatre oxygènes pontants, les verres sodo-silicatés se composent d'unités progressivement moins polymérisées Q^3 et Q^2, i.e. avec 3 BO + 1 NBO et 2 BO + 2 NBO respectivement.

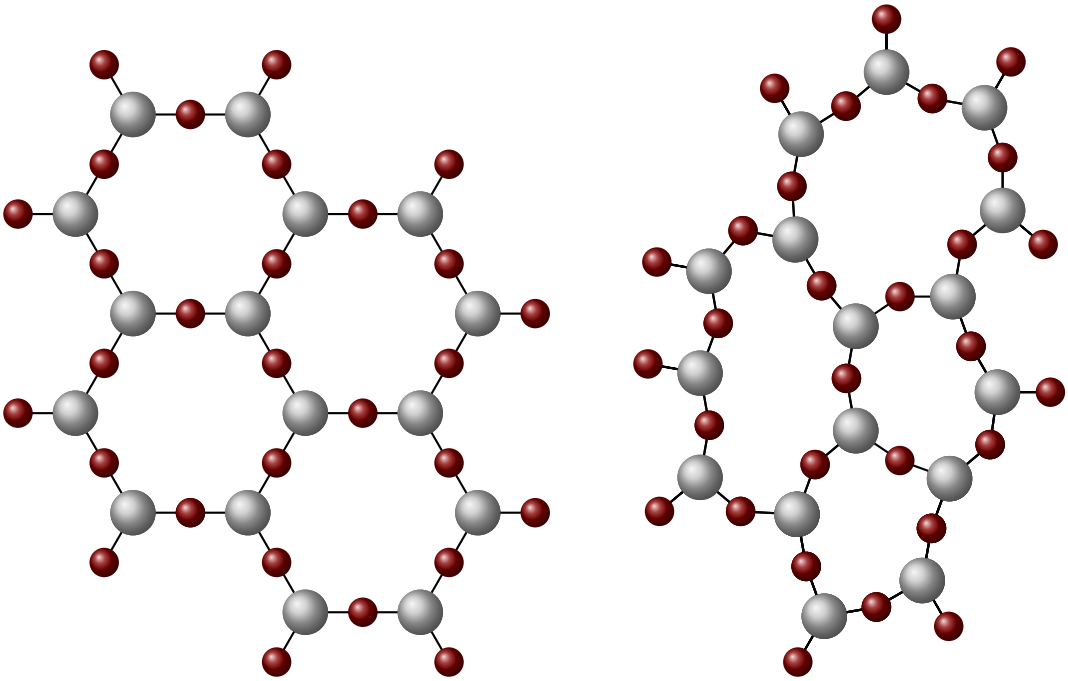


Figure 1.2 – *Schéma représentatif d'une structure cristalline (gauche) et amorphe (droite) basé sur les travaux de Zachariasen*[2].

De telles modifications structurales, liées à l'ajout d'alcalin, ont également été suggérées dans les travaux de Zachariasen[2], dans lesquels ces cations sont supposés répartis de façon aléatoire et homogène au sein du réseau vitreux. Ce modèle, dénommé « réseau aléatoire continu », a été appuyé notamment par les données de diffraction des rayons X obtenues par Warren *et al.*[4,17] vers la fin des années 1930. Au fil du temps, de nouvelles données structurales sont acquises, relatives aux variations de longueur de liaison Si–O[18,19] et d'angles Si–O–Si et O–Si–O[20,21] avec l'augmentation de la teneur en sodium.

Il faut attendre les expériences menées par Greaves[22,23] dans les années 1980 pour suggérer une modification au modèle proposé par Zachariasen. Ce nouveau modèle **MRN** (***m****odified* ***r****andom* ***n****etwork*) met en avant la possibilité de regroupement de formateurs et d'alcalins au-delà d'une teneur seuil en alcalin. La répartition de ces derniers serait donc hétérogène et entraînerait la formation de sous-réseaux riches en silice d'une part, et en sodium et NBO d'autre part, sous forme de canaux. Les deux modèles sont présentés dans la Figure 1.3.

Les travaux menés par Gaskell *et al.* en 1991[24] ont également montré que le calcium suivait une tendance au regroupement au sein du verre, renforçant cette hypothèse. Cependant, ce modèle reste difficilement extrapolable à des compositions plus complexes : la présence de deux alcalins ou deux alcalino-terreux au sein d'une même matrice vitreuse peut entraîner une variation non linéaire de sa structure et de ses propriétés. Cet effet est connu sous le non d'effet alcalin-mixte[25–33].

Parmi le grand nombre de techniques de caractérisation disponibles, la RMN MAS du ^{29}Si permet de sonder l'environnement du silicium au sein des verres, et donc de rendre

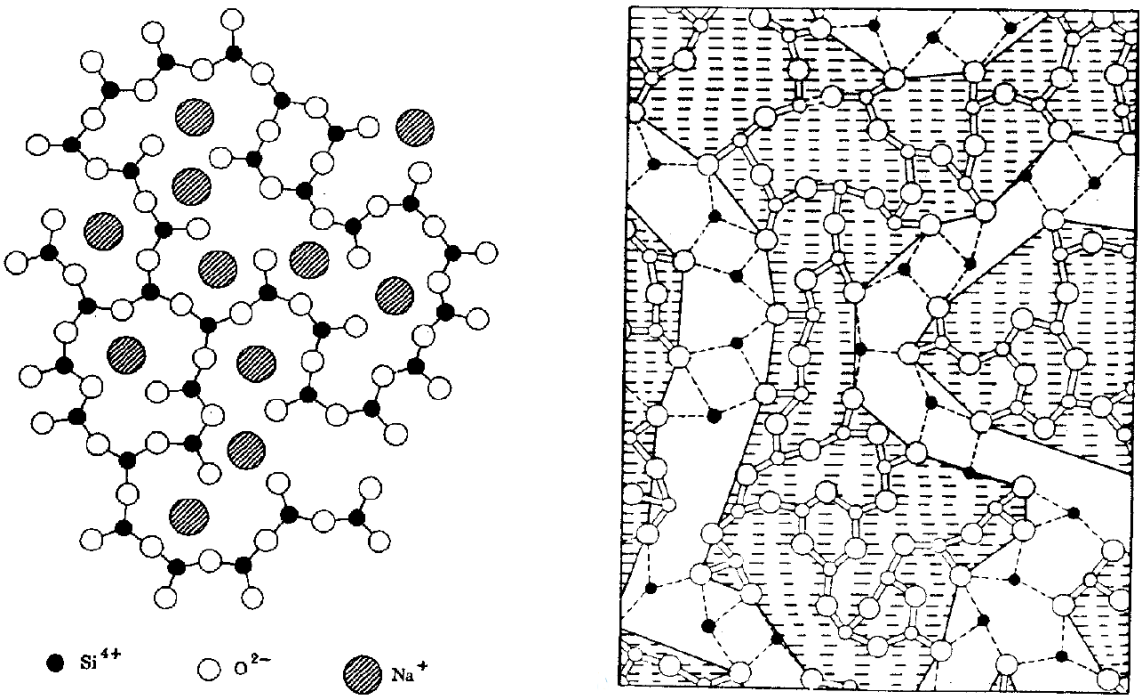


Figure 1.3 – *Schéma représentatif du réseau aléatoire continu de Zachariasen*[2] *et Warren*[17] *(gauche), et du MRN proposé par Greaves*[23] *(droite).*

compte du degré de polymérisation du verre par l'identification des différentes espèces Q^n présentes ainsi que leur distribution[34–37] (voir Figure 1.4). La spectroscopie Raman peut également être utilisée à cette fin[38–41]. Ces informations demeurent toutefois souvent qualitatives pour des systèmes plus complexes : dans le cas de la RMN, les seconds voisins d'atomes de silicium entraînent des décalages du déplacement chimique dépendant de la nature et de la quantité desdits seconds voisins[7,42–44]. De manière analogue, la connexion des unités Q^n reste difficile à observer du fait de la superposition possible de différentes contributions, par exemple un Q^3 avec trois atomes de silicium comme seconds voisins et un Q^4 avec un aluminium et trois atomes silicium comme seconds voisins[37,45].

La RMN **MAS** (***m**agic **a**ngle **s**pinning*) et **MQMAS** (***m**ulti **q**uanta*) de ^{17}O permet de décrire de façon plus précise les différents environnements au sein du verre[9,46–53]. Il a ainsi été montré que l'environnement des atomes d'oxygène (pontants et non pontants) était sensible à l'ajout de modificateurs de réseau et à leur nature[50,51]. Par ailleurs, la présence de plusieurs cations modificateurs peut entraîner la formation de sites de mélange, dits sites mixtes[47,54–56], dans lesquels les NBO sont entourés par les deux espèces simultanément, comme Na et Ca par exemple. L'occurrence de ces sites de mélange semble par ailleurs favorisée par la présence de deux cations de charges différentes mais de rayons ioniques proches[57].

Enfin, la distribution des unités Q^n peut également être influencée par la nature du cation modificateur[35,36]. Plus particulièrement, les cations à force de champ F élevée[58], définie par $F = Z/a^2$ (Z la valence du cation, a le rayon ionique dépendant de la coordinence du cation), provoquent une réaction de dissociation $2Q^n \longleftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$, avec n=1, 2 ou 3[36,38,59].

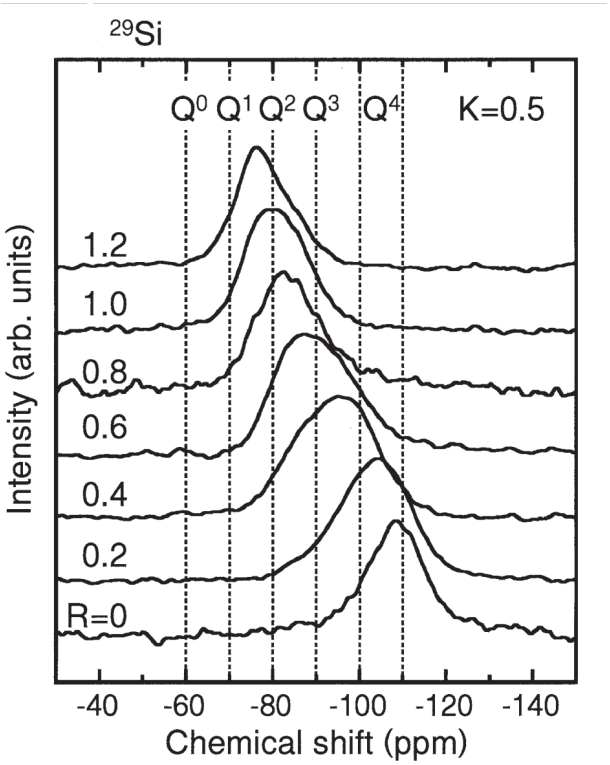


Figure 1.4 – *Localisation des espèces Q^n d'après Nanba et al.*[37]*, basée sur les travaux menés par Maekawa et al.*[36]

1.1.2.2 Effet de l'aluminium dans les verres aluminosilicatés

L'introduction d'aluminium Al^{3+} dans un réseau silicaté peut entraîner différentes modifications structurales en fonction de la coordinence qu'il adopte. Sous forme d'unités AlO_6, l'aluminium est considéré comme modificateur de réseau[1,12,60]. En revanche, en présence de modificateurs de réseau comme le sodium, l'aluminium adopte progressivement une forme tétraédrique AlO_4[12,50] et est alors considéré comme formateur de réseau. Cette configuration est possible car l'unité AlO_4 présente une charge globale négative compensée par la charge positive d'un ion comme le sodium Na^+. Dès lors, le sodium présent ne génère plus de NBO et le réseau devient plus réticulé. Cette dualité de comportement définit l'aluminium comme un cation intermédiaire. Il est également possible de trouver de l'aluminium pentaédrique AlO_5 mais son rôle dans les verres est encore mal connu[12,14,61–63].

Comme introduit précédemment, la présence d'aluminium dans les verres peut modifier le signal du déplacement chimique du ^{29}Si en RMN, et donc des unités Q^n du silicium, comme indiqué dans la figure ci-après[64]. Bien que permettant d'identifier les interactions Si–O–Al ou Al–O–Al[59,61,65] au sein des verres, la RMN de ^{17}O ne permet pas de résoudre les interactions des différents Q^n.

Enfin, la présence de plusieurs cations potentiellement compensateurs de l'aluminium, comme Na et Ca ou encore Na et Mg, pose nécessairement la question de la priorité de compensation de charges des unités AlO_4. Il a été montré à plusieurs reprises que le sodium manifeste une affinité à compenser l'aluminium plus importante que le calcium[62,66]

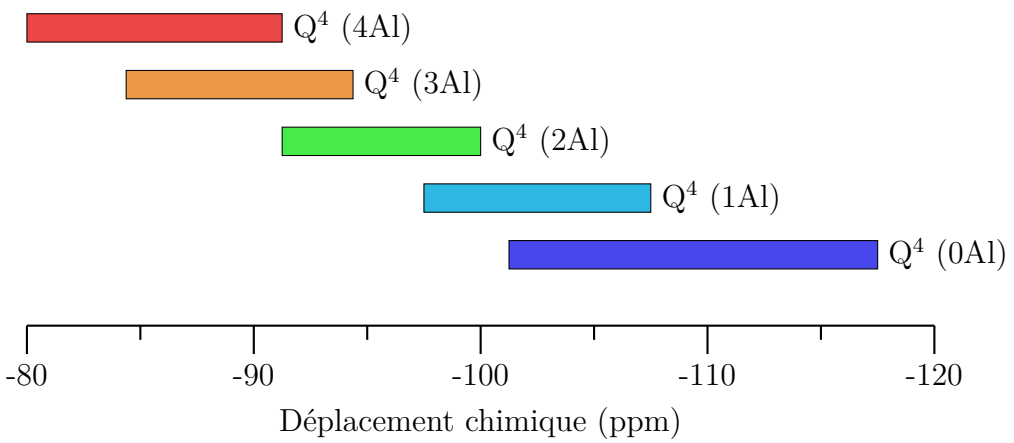


Figure 1.5 – *Représentation schématique des gammes de déplacement chimique des espèces Q^4 du silicium en fonction du nombre d'atomes d'aluminium en seconds voisins*[44].

ou le magnésium[64,67]. Par ailleurs, les cations à force de champ plus élevée, comme le magnésium, peuvent entraîner un plus fort désordre chimique et géométrique dans l'environnement de l'aluminium[68].

1.1.2.3 Verres borosilicatés et aluminoborosilicatés

Un verre borosilicaté ne peut être homogène s'il n'est composé que de SiO_2 et B_2O_3 : on parle d'immiscibilité. Il est donc nécessaire d'ajouter des modificateurs de réseau dans certaines proportions pour permettre la synthèse d'un verre homogène. Sous sa forme d'oxyde, le bore forme des unités trigonales BO_3 planes, avec notamment l'apparition de regroupement de type B_3O_6 sous forme d'anneaux, appelés boroxols. En présence d'un alcalin dans son voisinage proche, le bore adopte une forme tétraédrique BO_4, tridimensionnelle, augmentant la rigidité du réseau. Le pourcentage de BO_4 va partiellement dépendre de la nature de l'alcalin, mais également de la quantité introduite[69]. La proportion d'unités trigonales et tétraédriques est aisément quantifiable par RMN de ^{11}B, pour laquelle chacune de ces espèces possède un signal distinct, centré respectivement autour de 10 ppm et 0 ppm[9]. Dans le cas de verres borosilicatés, lorsqu'une analyse plus fine est effectuée, il est généralement admis que chacun de ces deux signaux résulte de la somme de deux contributions principales. Sont ainsi distingués pour les unités trigonales du bore le regroupement en anneaux de type boroxols B_3O_3 d'une part, contribution dite $BO_{3\ ring}$, et la distribution des atomes de bore au sein du réseau silicaté, dite $BO_{3\ non\text{-}ring}$[9]. Dans le cas du bore tétraédrique, on considère deux contributions majoritaires dépendantes de la nature des seconds voisins du bore, à savoir avec quatre seconds voisins silicium aux environ de -2 ou -3 ppm (-1,9 ppm pour la reedmergnerite[70]) pour la première, et un bore et trois atomes de silicium pour la seconde, située autour de 0 ppm (0,7 ppm pour la danburite[70]). De façon générale, la substitution d'un silicium par un bore supplémentaire entraîne une augmentation du déplacement chimique de 2 à 3 ppm.

En se basant sur un certain nombre de mesures RMN, les travaux menés par Bray *et al.*[5,6,8] ont abouti à un modèle permettant de décrire la structure de verres borosilicatés simples en fonction de leur composition, et ainsi de prédire leur proportion de bore tri-

et tétraédrique. Sont ainsi définis deux paramètres **R** et **K** tels que :

$$R = \frac{[Na_2O]}{[B_2O_3]}$$
$$K = \frac{[SiO_2]}{[B_2O_3]}$$

Le tableau 1.1 ci-après décrit les différents scénarios envisagés par le modèle et donc les proportions d'atomes de bore tétracoordinés N_4.

	K > 8 R < R_{max}	K > 8 R > R_{max}	K < 8 R < 0,5	K < 8 0,5 < R < R_{max}	K < 8 R_{max} < R < R_{dl}
N_4	R	1	R	R	R_{max}
N_3	1-R	0	1-R	1-R	1-R_{max}

Table 1.1 – *Calcul des fractions de bore tri- et tétraédrique en fonction de K et R, avec* R_{max} *= 0,5+K/16*R_{dl} *et* R_{dl} *= 0,5+K/4.*

- **K > 8** : En l'absence d'un compensateur comme le sodium, le bore reste en coordinence 3 pour assurer son électroneutralité. Dans le cas ou R > R_{max}, la proportion de bore tétracoordiné atteint sa valeur maximale.
- **K < 8** : Trois cas sont à distinguer permettant de décrire à la fois les unités boratées présentes mais aussi la coordinence du bore :
  - Pour **R < 0,5**, la proportion de bore pouvant adopter une géométrie tétraèdrique est directement proportionnelle à la concentration en sodium, aboutissant à la formation d'unités diborate d'une part et d'un réseau de silice vitreuse d'autre part, ce qui peut conduire à une démixtion.
  - L'ajout supplémentaire d'alcalins **R > 0,5** entraîne la destruction progressive des unités diborate et la formation d'unité reedmergnerite BSi_4O_{10}. Il apparaît donc que N_4 augmente proportionnellement avec l'ajout d'alcalins jusqu'à une teneur limite R_{max}.
  - Enfin, si la concentration en alcalins augmente telle que $\mathbf{R_{max} < R < R_{dl}}$, l'excès d'ions modificateurs formera des NBO sur les tétraèdres SiO_4.

La Figure 1.6 confronte la proportion de bore en coordinence 4 ($\mathbf{N_4}$) déterminée expérimentalement en fonction de **R**, pour une valeur de **K** donnée, aux prédictions du modèle de Dell & Bray. Ce modèle n'est en revanche applicable en l'état que sur des verres borosilicatés ternaires contenant du sodium.

Plus récemment, une modification du modèle permettant de tenir compte de nouvelles considérations structurales, notamment la présence de danburites, a également été proposée[71].

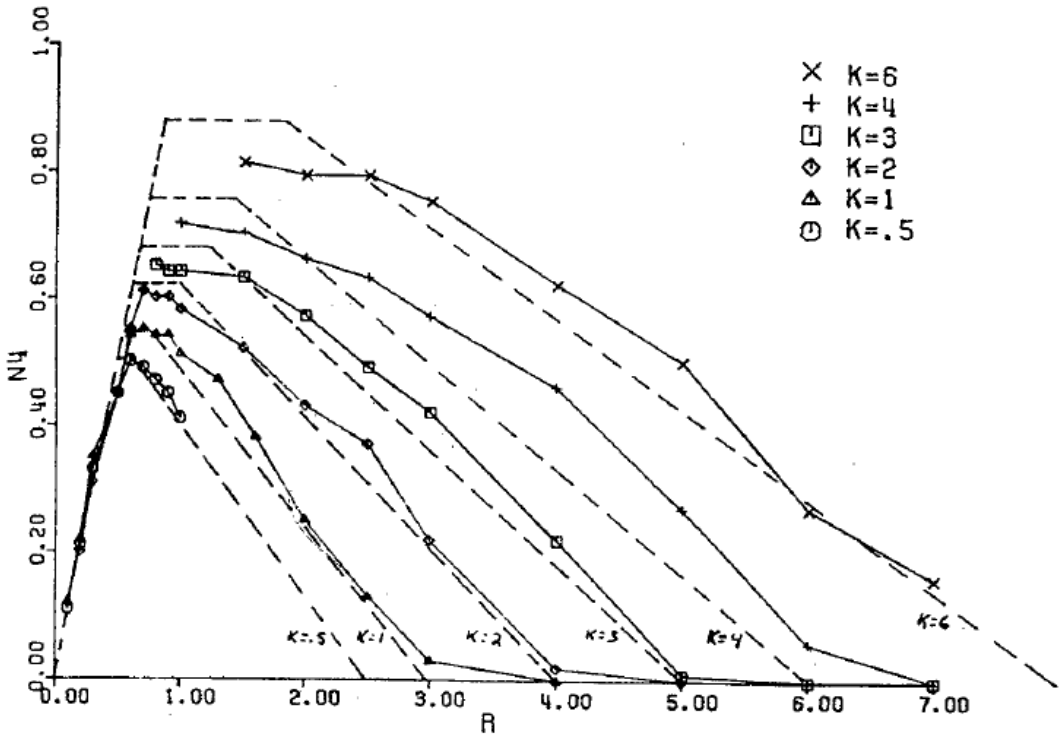


Figure 1.6 – *Évolution de N_4 en fonction des paramètres R et K dans un système ternaire SiO_2–B_2O_3–Na_2O. Les lignes discontinues correspondent aux prédictions du modèle de Dell & Bray*[69].

Dans le cas de verres aluminoborosilicatés[14], une partie des alcalins est mobilisée pour compenser les unités AlO_4. De fait, il est nécessaire d'adapter certains paramètres afin de retranscrire le rôle de l'aluminium dans ces verres. Yamashita *et al.*[72,73] suggèrent de retirer la fraction de Na_2O compensant les entités AlO_4, modifiant l'expression du paramètre R. On a ainsi **R'** = ([Na_2O]-[Al_2O_3])/[B_2O_3], l'expression du paramètre K demeurant identique. Du et Stebbins[14,74] montrent que la présence d'aluminium dans les verres borosilicatés diminue non seulement le pourcentage de BO_4 mais également la valeur maximale d'unités tétraédriques du bore car les liaisons Al^{IV}–O–B^{IV} sont énergétiquement peu favorables. En considérant les atomes de bore et d'aluminium comme équivalents, bien que les atomes d'aluminium soient prioritairement compensés comparativement aux atomes de bore, Du et Stebbins proposent ainsi de définir **R'**, **K'**, $\mathbf{R'}_{max}$ et $\mathbf{R'}_{dl}$ tels que :

$$\mathrm{R'} = \frac{[Na_2O]}{[B_2O_3]+[Al_2O_3]}$$

$$\mathrm{K'} = \frac{[SiO_2]}{[B_2O_3]+[Al_2O_3]}$$

$$\mathrm{R'}_{max} = 0,5 + \frac{\mathrm{K'}}{16}$$

$$\mathrm{R'}_{dl} = 0,5 + \frac{\mathrm{K'}}{4}$$

1.1.2.4 Et le magnésium dans tout ça ?

Le rôle du magnésium au sein des verres est encore sujet à débats. Historiquement, le magnésium est considéré par Zachariasen comme un cation modificateur de réseau[2], notamment parce que l'oxyde de magnésium MgO ne peut former de verre à lui seul. Dietzel[58] considère quant à lui que le magnésium appartient à la catégorie des intermédiaires en se basant sur la notion de force de champ. Comparativement au calcium, dont la coordinence moyenne dans les verres est généralement proche de 6, le magnésium possède une coordinence moyenne autour de 5, résultat d'une distribution allant de 4 à 6[75–82] notamment liée au faible rayon ionique de Mg^{2+}.

L'environnement local du magnésium est difficilement accessible expérimentalement : les techniques les plus utilisées à cette fin sont le **XANES** (***X**-ray **a**bsorption **n**ear **e**dge **s**tructure*) et l'**EXAFS** (***e**xtended **X**-ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure*), nécessitant toutefois l'accès à un faisceau monochromatique suffisamment puissant disponible sur synchrotron[80]. Ces techniques de caractérisation ont été utilisées par Trcera *et al.* sur des verres di- et trisilicatés magnésiens afin d'évaluer la modification de l'environnement du magnésium en fonction notamment de l'alcalin présent. En comparant les spectres XANES de références cristallines pour lesquelles la coordinence du magnésium est connue (voir Figure 1.7), il a été possible d'évaluer la coordinence moyenne du magnésium dans ces verres.

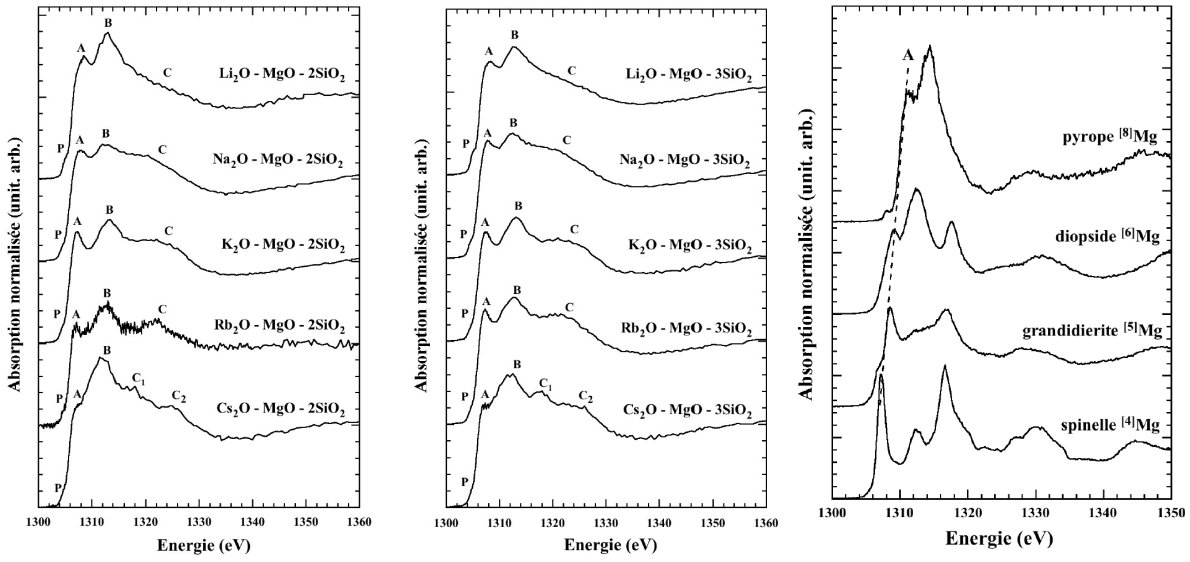


Figure 1.7 – *Spectres XANES de verres magnésiens di- et trisilicatés, dont la coordinence du magnésium est évaluée à partir du spectre de références cristallines pour lesquelles la coordinence du magnésium est connue, d'après Trcera et al.*[83]

La **RMN MAS** de ^{25}**Mg** quant à elle requiert non seulement l'élaboration spécifique de verres enrichis isotopiquement car l'abondance naturelle du ^{25}Mg n'est que de 10%, mais également l'accès à des appareils capables de générer un haut champ magnétique, permettant ainsi d'augmenter la résolution des spectres[84]. Affranchis de ces écueils, il est

Minéral/Verre	Distance Mg–O (Å)	Coordinence du Mg	δ_{iso} (ppm)
Périclase (MgO)	2,105	6	25
Spinel ($MgAl_2O_4$)	1,924	4	52
Diopside ($CaMgSi_2O_6$)	2,077	6	8 ± 3
Åkermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$)	1,915	4	49 ± 4
Grandidierite ($(Mg,Fe)Al_3SiBO_9$)	2,042	5	55 ± 2
$MgSiO_3$	$\approx$ 2,05	6	14
$CaMgSi_2O_6$	1,99 – 2,12	6	16
$Ca_2MgSi_2O_7$	$\approx$ 2,05	6	14
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	$\approx$ 2,05	6	14
$Na_2MgSi_2O_6$	$\approx$ 1,96	4–5	41
$K_2MgSi_2O_6$	$\approx$ 1,96	4	38
$K_2MgSi_5O_{12}$	$\approx$ 1,96	4	37
$Li_2MgSi_2O_6$	$\approx$ 2,05	6	14

Table 1.2 – *Distance Mg–O, coordinence et déplacement chimique isotrope de spectre RMN du magnésium obtenu sur différents minéraux et verres, d'après Fiske et Stebbins*[85]*, Mackenzie et Meinhold*[86] *et Shimoda et al.*[77]

dès lors possible d'estimer la coordinence du magnésium dans les verres à l'aide de données obtenues sur des références cristallines, pour lesquelles l'attribution des coordinences en fonction du **déplacement chimique isotrope** (δ_{iso}) est reportée[85–87]. Les données relatives à ces études, traitant aussi bien de minéraux que de verres, sont récapitulées dans le Tableau 1.2 et indiquent qu'une diminution de la valeur δ_{iso} correspond généralement à une augmentation de la coordinence moyenne du magnésium. Parmi les minéraux de référence, on constate toutefois que la grandidierite dérive de cette tendance : la valeur de son $\delta_{iso} = 55$ ppm correspond à une coordinence moyenne du magnésium égale à 5, tandis que pour l'akermanite la valeur $\delta_{iso} = 49$ ppm correspond à une coordinence moyenne égale à 4. Il est donc important de souligner que la longueur[88–90] et l'angle de liaisons[44] ou encore les seconds voisins[7,44] peuvent affecter les paramètres RMN, rendant l'attribution précise de la coordinence du magnésium encore plus délicate pour les verres.

Afin de mieux appréhender le rôle du magnésium dans les verres, il est nécessaire d'étudier non seulement l'environnement direct du magnésium, mais aussi plus généralement son influence à plus longue distance par le biais d'analyses de l'environnement d'autres atomes (Si, Al, B, etc.) présents. Dans une série de silicates binaires (100-x)SiO_2–MgO_x, Wilding *et al.*[75,76] montrent ainsi par diffraction de neutron et diffraction de rayon X que, dans un faible intervalle allant de $MgSiO_3$ (enstatite) à Mg_2SiO_4 (forsterite), le magnésium passe d'une coordinence moyenne de 4 à 5. Quelques années plus tard, Sen *et al.*[91] montrent par RMN MAS de ^{29}Si et ^{25}Mg sur une gamme plus large de compositions du même domaine qu'une augmentation de la proportion de magnésium au détriment du silicium entraîne une dépolymérisation progressive du réseau vitreux, passant principalement d'unités Q^3 et Q^2 à des unités Q^1 et Q^0. En revanche, la RMN de ^{25}Mg indique pour l'ensemble des compositions un environnement très majoritairement hexacoordiné, égale-

ment observé par Shimoda *et al.*[77], avec une faible fraction de magnésium pentacoordiné en opposition avec les résultats de Wilding. Dans ces conditions, étant à l'origine d'une dépolymérisation du réseau, le magnésium endosse un rôle de modificateur de réseau.

L'étude menée par Shimoda *et al.*[77,87] sur des silicates magnésiens plus complexes contenant un alcalin ou alcalino-terreux supplémentaire (Ca, Na, K ou Li) montre une modification de l'environnement du magnésium en fonction de la nature de l'élément présent, et plus particulièrement de la force de champ de ce dernier. Ainsi, plus la force de champ du cation en compétition est faible comparativement au magnésium, plus la coordinence moyenne de celui-ci diminue pour atteindre 4 (cas de K et Na). Dans cette configuration, le magnésium serait principalement « lié » à des NBO[48]. Inversement, lorsque la force de champ du cation se rapproche de celle du magnésium, *e.g.* Li ou Ca, ce dernier tend à adopter une configuration octaédrique. Ceci est illustré dans la Figure 1.8 ci-après, pour laquelle le déplacement chimique isotrope, indicateur de la coordinence moyenne du magnésium, est représenté en fonction de la force de champ moyenne des cations modificateurs. Il apparaît que lorsque la force de champ moyenne des cations modificateurs est inférieure à F = 0,3 le magnésium occupe des sites tétraédriques, tandis que pour des valeurs F > 0,33 le magnésium est plus souvent observé dans des coordinences élevées, indiquant donc qu'une modification de l'environnement du magnésium semble apparaître dans l'intervalle 0,3 < F < 0,33.

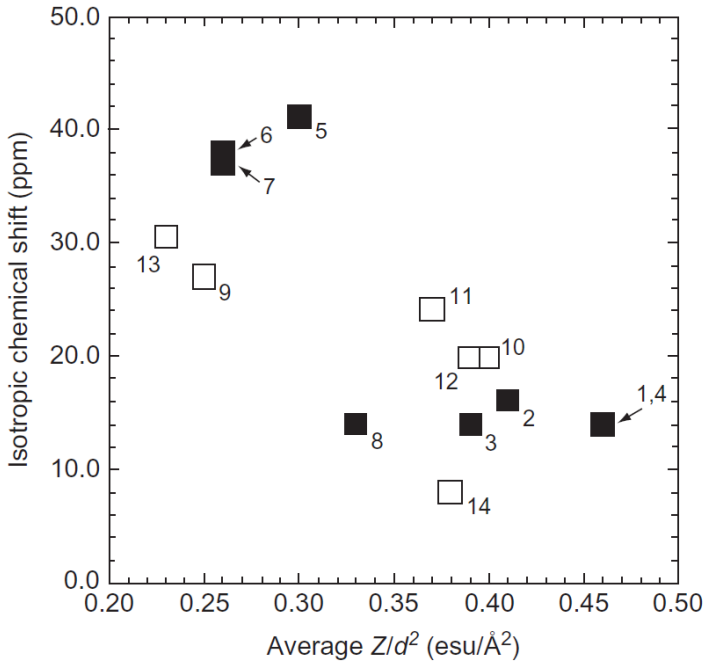


Figure 1.8 – *Déplacement chimique isotrope de ^{25}Mg en fonction de la force de champ moyenne du cation, d'après Shimoda et al.*[77]

Dans le cas d'aluminosilicates magnésiens, l'aluminium possédant une force de champ plus élevée (F ≈ 0,9 contre ≈ 0,45 pour Mg), le magnésium adopte généralement des coordinences plus élevées et peut se comporter en compensateur de charge de l'aluminium. En revanche, les tétraèdres d'aluminium compensés par les atomes de magnésium sont généralement plus distordus et la présence d'espèces penta- et hexacoordinées de l'aluminium a été observée[11,52,61,63], démontrant ainsi la capacité limitée du magnésium à

compenser l'aluminium. Par ailleurs, la présence de magnésium au sein d'aluminosilicates peut favoriser la formation de liaisons Al–O–Al[52], affaiblissant ainsi le critère d'exclusion de Loewenstein[92].

Plusieurs études ont été menées sur l'influence de différents alcalino-terreux sur la structure et les propriétés de verres aluminosilicatés de type (76-x)SiO_2–xAl_2O_3–16Na_2O–8RO, avec R = Mg, Ca, Sr, Ba et Zn[93–96]. Ces compositions couvrent ainsi un domaine allant de verres peralcalins, *i.e.* $Na_2O/Al_2O_3 > 1$, à peralumineux, *i.e.* $Na_2O/Al_2O_3 < 1$, permettant de mettre en exergue les variations structurales induites par les cations R. Il a ainsi été montré que dans le domaine peralcalin le magnésium adoptait principalement une géométrie tetraédrique et présentait un comportement d'intermédiaire, tandis que dans le domaine peralumineux le magnésium devenait compensateur de charge et adoptait une coordinence plus élevée, comparativement aux autres alcalino-terreux. Ce comportement fait écho à celui observé en présence de zinc, possédant un rayon ionique et une force de champ comparable[3,97–99] et reconnu comme intermédiaire au sein d'aluminosilicates.

Tandis que le rôle du magnésium est de mieux en mieux compris dans les verres silicatés et aluminosilicatés, malgré un nombre relativement faible de données sur son environnement direct dans ces systèmes, les modifications structurales qu'il induit dans les verres aluminoborosilicatés sont encore mal connues, au même titre que son environnement. Quelques études récentes tendent à montrer que le magnésium peut favoriser la formation d'aluminium penta- et hexacoordinés à l'instar de ce qui est observé dans les aluminosilicates[63,100]. En revanche, la singularité des interactions du magnésium avec l'environnement du bore rend la compréhension du système plus difficile. Lorsque le sodium est substitué par du calcium, une baisse de la proportion de N_4 est observée, d'une part parce que le calcium semble ne pas compenser les atomes de bore, d'autre part parce qu'il attire les atomes de sodium dans des sites de mélange Ca,Na proches de NBO. Cet effet semble d'autant plus marqué en présence de magnésium, et est souvent justifié par la différence de force de champ des différents cations[63,100–102], mais il n'existe à ce jour que peu de données sur ces systèmes et plus particulièrement sur l'environnement du magnésium en leur sein[101].

Si les techniques expérimentales de caractérisations permettent une meilleure compréhension des interactions entre les différents éléments du réseau vitreux et les modifications structurales qu'elles induisent, un certain nombre de zones d'ombre demeurent. Particulièrement, le manque de données structurales relatives à l'environnement du magnésium dans les verres aluminoborosilicatés ne permet pas d'identifier clairement son rôle, qui semble grandement dépendre de la composition. Recourir à des approches de simulations atomistiques peut permettre d'accéder à des informations structurales complémentaires et ainsi de sonder de manière locale l'environnement des différents atomes afin de mieux appréhender leurs interactions.

1.2 Apport de la dynamique moléculaire

1.2.1 Principe

Malgré la richesse des techniques de caractérisation disponibles, celles-ci ne suffisent pas toujours à déchiffrer la complexité structurale des verres ou à rendre compte de certains mécanismes à l'échelle atomique. L'avènement de nouvelles méthodes de simulation numérique couplé à l'augmentation exponentielle des moyens et puissances de calculs a permis la modélisation de matrices vitreuses. On compte parmi ces méthodes la **d**ynamique **m**oléculaire classique (**DM**) et la dynamique moléculaire *ab initio* permettant d'accéder à différentes propriétés du système, notamment dynamiques (viscosité, diffusion, etc.).

Le principe de la dynamique moléculaire repose sur le calcul de la trajectoire d'un ensemble N d'atomes de masses m_i et de positions $\vec{r_i}$ par la résolution des équations du mouvement de Newton tel que :

$$m_i \frac{d^2\vec{r_i}}{dt^2} = \vec{F_i} \tag{1.1}$$

où $\vec{F_i}$ correspond à la force appliquée à l'atome i par le reste du système. Dans le cas de la dynamique moléculaire classique, cette force dérive d'un potentiel $\Phi(\{\vec{r_{ij}}\})$ fixé semi-empiriquement[103]. Faute de solution analytique, il est nécessaire de discrétiser ces équations en temps, en utilisant un pas de temps δt fini. Dans ces conditions, il est dès lors possible de simuler des systèmes allant de quelques centaines à plusieurs millions d'atomes, sur des échelles de temps allant suivant la taille jusqu'à quelques dizaines de nanosecondes.

Numériquement, ces équations aux différences finies sont souvent résolues à l'aide de l'algorithme de Verlet[104] et d'un développement de Taylor tels que :

$$\vec{r_i}(t+\delta t) = \vec{r_i}(t) + \vec{v_i}(t)\delta t + \frac{\vec{F_i}}{2m_i}\delta t^2 + \frac{d^3\vec{r_i}}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \tag{1.2}$$

$$\vec{r_i}(t-\delta t) = \vec{r_i}(t) - \vec{v_i}(t)\delta t + \frac{\vec{F_i}}{2m_i}\delta t^2 - \frac{d^3\vec{r_i}}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \tag{1.3}$$

Soit en sommant les équations 1.2 et 1.3 :

$$\vec{r_i}(t+\delta t) + \vec{r_i}(t-\delta t) = 2\vec{r_i}(t) + \frac{\vec{F_i}}{m_i}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \tag{1.4}$$

Littéralement, le calcul de la nouvelle position $\vec{r_i}(t+\delta t)$ est possible connaissant la position initiale $\vec{r_i}(t-\delta t)$ de l'atome et la force $\vec{F_i}$ appliquée. De manière générale, le choix

d'un algorithme est conditionné par un compromis entre rapidité et justesse. Il existe donc plusieurs variations de cet algorithme, notamment l'algorithme Verlet-vitesse[105] utilisé par la suite dans ce manuscrit, permettant d'écrire la position et la vitesse d'un atome i au temps $t + \delta t$ à partir des positions et vitesses à un instant t, d'après les équations (1.2) et (1.5) :

$$\overrightarrow{v_i}(t + \delta t) = \overrightarrow{v_i}(t) + \frac{1}{2}\frac{\overrightarrow{F_i}(t) + \overrightarrow{F_i}(t + \delta t)}{m_i}\delta t \tag{1.5}$$

Cet algorithme, en plus d'assurer la conservation de l'énergie, nécessite seulement le stockage des positions à un instant t pour le calcul des vitesses, diminuant ainsi partiellement les temps de calculs.

1.2.2 Paramètres

1.2.2.1 Ensembles thermodynamiques

Par nature, la dynamique moléculaire s'applique à l'ensemble micro-canonique **NVE**, *i.e.* à nombre d'atomes **N**, volume **V** et énergie totale du système **E** constants tout au long de la simulation. Il est toutefois possible, et parfois nécessaire afin de s'approcher de conditions expérimentales, d'explorer d'autres ensembles thermodynamiques en modifiant les équations de Newton, cas des ensembles canonique **NVT** (*i.e.* à nombre d'atomes **N**, volume **V** et température du système **T** constants) et isotherme-isobare **NPT** (*i.e.* à nombre d'atomes **N**, pression **P** et température du système **T** constants).

Plusieurs méthodes permettent de travailler dans l'ensemble NVT, parmi lesquelles l'introduction d'un thermostat de Nosé-Hoover[106,107] dans le système, solution retenue dans les travaux présentés dans ce manuscrit. Celle-ci consiste à ajouter un certain nombre de degrés de liberté au système, au travers de termes de frottement ζ, à l'équation 1.1 de sorte que l'on obtienne :

$$m_i\frac{d^2\vec{r_i}}{dt^2} = \vec{F_i} - m_i\zeta\vec{v_i} \tag{1.6}$$

L'introduction de ce thermostat dans le système permet d'obtenir à la fois une bonne dynamique des atomes et une convergence rapide du système vers la température ciblée.

1.2.2.2 Potentiels interatomiques

La qualité d'une simulation atomistique est évidemment dépendante de la justesse de la description des interactions atomiques au sein du système en fonction de la position des atomes. Par ailleurs, la complexité du potentiel conditionne, au moins partiellement, le temps nécessaire à l'aboutissement de la simulation et donc l'obtention du résultat.

Dans le cas de la DM classique, il est nécessaire d'effectuer quelques simplifications relatives à la considération des atomes. Ainsi, les électrons sont considérés comme des charges ponctuelles reportées sur les ions et non comme un nuage électronique, et la force subie par un atome dépend seulement de la position des N-1 atomes de la boîte de simulation. La détermination du potentiel $\Phi(r_{ij})$ s'effectue de façon semi-empirique : celui-ci est généralement ajusté soit sur un certain nombre de propriétés expérimentales, soit en se basant sur des valeurs théoriques préalablement obtenues par calculs *ab initio*. Il existe de fait un grand nombre de potentiels pour différents matériaux, et le choix du potentiel va dépendre du système d'étude et de la propriété d'intérêt[108,109].

Dans le cas des verres silicatés, les potentiels de type Coulomb–Buckingham comptent parmi les plus utilisés de nos jours[110,111]. Ces potentiels à deux corps sont composés d'interactions à courte distance sous forme d'un terme exponentiel répulsif couplé à un terme attractif dispersif et aux interactions coulombiennes à longue distance, dont la forme générale est donnée par l'équation 1.7 ci-après :

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \tag{1.7}$$

où r_{ij} correspond à la distance entre les atomes i et j, q_i et q_j aux charges partielles des atomes i et j respectivement, et A_{ij}, ρ_{ij} et C_{ij} correspondent aux paramètres du potentiel relatifs aux termes à courte distance pour une paire ij donnée. Il est parfois nécessaire d'ajouter à cette expression un nouveau terme fortement répulsif à courte distance afin de prévenir certaines anomalies, liées entre autres à une trop forte attraction interatomique à courte distance et haute température[112,113] :

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}} + D_{ij} r_{ij}^2 \tag{1.8}$$

où B_{ij}, n_{ij} et D_{ij} sont ajustés afin de maintenir une continuité de la force, du potentiel, et de la dérivée première de la force à la distance où la valeur de la dérivée seconde de la force est presque nulle. Il est important de souligner que ce terme n'a pas d'influence sur la structure finale, équilibrée, du verre et ne sert qu'à éviter les anomalies lors de la simulation.

1.2.2.3 Autres paramètres clés et limitations

Outre le choix de l'ensemble thermodynamique et la capacité des potentiels à produire, après calcul, une structure représentative d'un système expérimental, un certain nombre de paramètres peuvent altérer la justesse de la simulation. C'est notamment le cas vis-à-vis de la coordinence du bore, aspect clé de la modélisation de verres borosilicatés. La simulation d'un verre par DM s'effectue, théoriquement, de manière analogue à une synthèse expérimentale. On y retrouve ainsi notamment une étape de trempe déterminante pour obtenir une structure représentative d'un système réel. Il a été montré que la vitesse de trempe choisie modifiait sensiblement, entre autres, la valeur de la densité finale d'un verre (si l'une des étapes implique l'utilisation de l'ensemble NPT) et de la coordinence

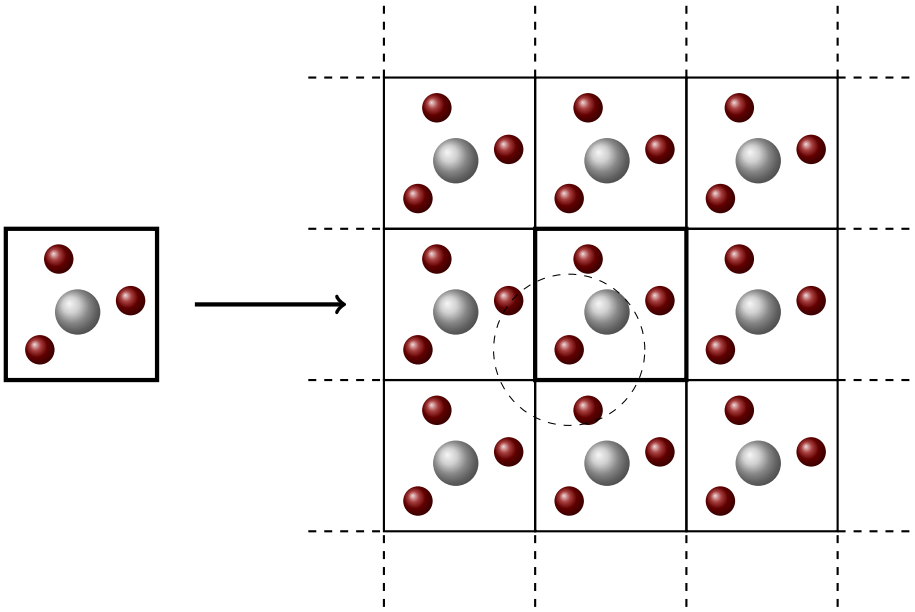


Figure 1.9 – *Illustration des conditions aux limites périodiques en 2D. La boîte de simulation originale est indiquée par des traits épais, les traits pointillés indiquant le réplicat pseuso-infini de l'unité originale. Le cercle en pointillé représente la distance d'interaction de l'atome central avec les autres atomes de la boîte. Il faut donc considérer les interactions relatives aux atomes présents dans la boîte image adjacente.*

moyenne du bore[114]. De fait, et intrinsèquement lié à la vitesse de trempe, il est également nécessaire de choisir un pas de temps satisfaisant vis-à-vis des propriétés à étudier : si celui-ci est trop petit, le temps accessible par la simulation risque d'être trop court et la durée du calcul trop importante. Inversement, un pas de temps trop important rendra la simulation instable du fait de grandes variations d'énergie du système[103]. Ainsi, une des premières limites de la simulation par DM classique repose sur les temps accessibles, généralement de l'ordre de quelques nanosecondes. Le temps de calcul est également influencé par la taille de la simulation, *i.e.* du nombre d'atomes N. Deng et Du[114] ont ainsi montré que certaines propriétés du système étaient dépendantes de la taille du système étudié : c'est notamment le cas de la coordinence du bore, pour laquelle la valeur ne semble plus affectée statistiquement pour des systèmes de 1600 atomes ou plus. Fort heureusement, la DM classique permet de simuler des systèmes allant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'atomes, là où la DM *ab initio* peut difficilement atteindre le millier d'atomes.

Toutefois, la taille du système accessible par DM ($N \approx 10^6$) demeure plusieurs ordres de grandeur en dessous de celle d'un système réel ($N \approx 10^{23}$), ce qui peut être à l'origine de problèmes relatifs au ratio surface/volume du système beaucoup trop important comparativement aux expériences. Pour pallier ce problème, il est coutume de faire appel aux **conditions aux limites périodiques**. Dans ces conditions, le système est considéré comme pseudo-infini (voir Figure 1.9) et, chaque fois qu'un atome quitte la boîte de simulation (de dimensions a, b et c), son image est répliquée dans le système par la face opposée tout en conservant sa vitesse, permettant également de conserver la quantité de mouvement totale du système.

Une fois effectuée, la modélisation d'un matériau par DM permet d'accéder à différentes propriétés, qu'elles soient dynamiques ou purement structurales à l'échelle atomique. Il est cependant nécessaire de valider dans un premier temps ces systèmes en les comparant à leurs homologues expérimentaux afin d'obtenir des informations complémentaires pertinentes.

1.2.3 Outils et applications

1.2.3.1 Fonction de distribution de paire

La fonction de distribution de paire (***p**air **d**istribution **f**unction,* ***PDF*** en anglais), définie comme la densité de probabilité de trouver deux atomes à une distance r donnée l'un de l'autre, fait partie des fonctions de corrélation les plus couramment utilisées pour étudier la structure microscopique d'un matériau. Un exemple typique de cette fonction pour un verre de silice est donné en Figure 1.10, pour lequel on peut identifier les différentes sphères de coordinence correspondant aux différents pics successifs.

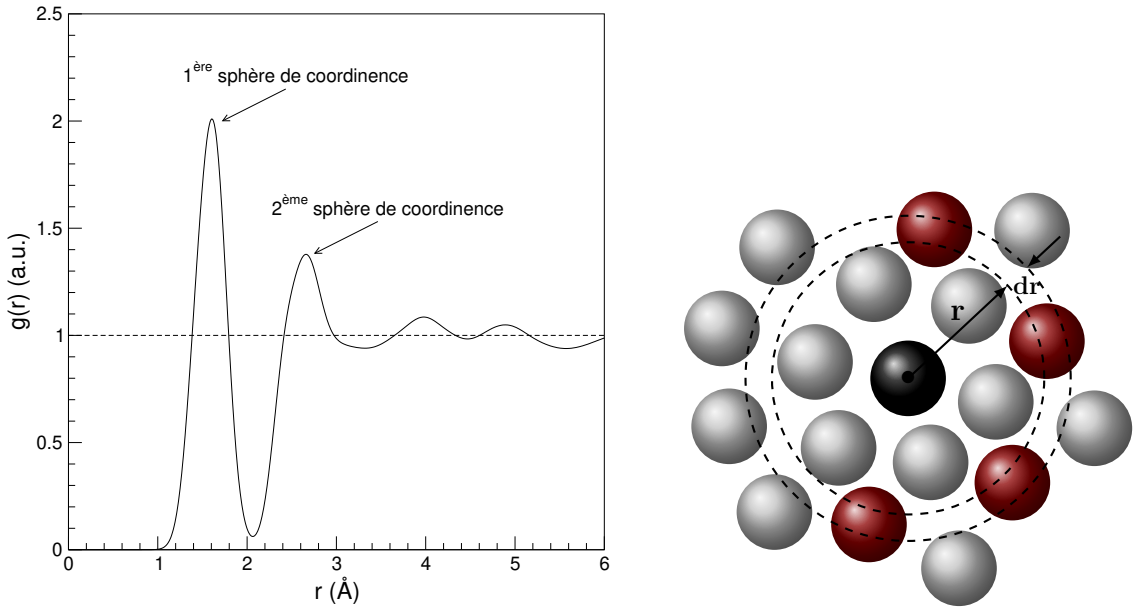


Figure 1.10 – *Exemple de fonction de distribution de paire* ***g(r)*** *(gauche) et représentation schématique associée au calcul de la g(r).*

Cette fonction peut également être décrite comme la somme des contributions individuelles d'une paire d'atomes (i, j), ce qui donne :

$$g(r) = \frac{\sum_{i,j=1}^{N} g_{ij}(r))}{N_{paires}} \tag{1.9}$$

1.2.3.2 Fonction de distribution radiale

Parmi les fonctions de corrélations couramment utilisées, on compte également la fonction de distribution radiale (***r**adial **d**istribution **f**unction, **RDF*** en anglais), permettant par exemple d'obtenir les longueurs de liaisons (valeur de r au maximum d'intensité du premier pic) ou encore la coordinence moyenne d'atomes par intégration du premier pic. Elle correspond donc à la densité particulaire radiale d'atomes éloignés d'un atome donné d'une distance r. Soit $\rho_0 = N/V$ la densité particulaire d'atome moyenne, on définit alors la RDF telle que :

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \tag{1.10}$$

De manière analogue à la PDF, il est possible d'accéder à l'environnement local des différentes paires d'atomes, ce qui permet une analyse fine de la structure microscopique du matériau considéré.

1.2.3.3 Facteur de structure

Tandis que les fonctions de corrélations présentées précédemment permettent de mettre en évidence une information locale, *i.e.* à courte distance, du verre, il est possible d'accéder dans l'espace réciproque à des informations structurales à moyenne distance à partir du facteur de structure $S(k)$, grandeur directement accessible expérimentalement. Il est important de souligner ce point car il s'agit d'un point direct de validation de systèmes simulés, et donc de pertinence des informations structurales obtenues par DM. Si la fonction de distribution de paire est exprimée dans l'espace réel, le facteur de structure est quant à lui exprimé dans l'espace réciproque. Ces deux fonctions étant intrinsèquement liées, le calcul des facteurs de structure partiels est donné dans l'équation 1.11 ci-après :

$$S_{ij}(k) = 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{sin(kr)}{kr} dr \tag{1.11}$$

Une fois les facteurs de structure partiels obtenus, il est possible d'accéder au facteur de structure total donné par l'équation 1.12 :

$$S(k) = \left(\sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j b_i b_j \right)^{-1} \sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j b_i b_j S_{ij}(k) \tag{1.12}$$

où c_i (respectivement c_j) est la fraction d'atomes i et b_i (respectivement b_j) la longueur de diffraction de neutron de l'espèce[115]. Expérimentalement, les PDF sont accessibles en appliquant une transformée de Fourier au facteur de structure[116–119] :

$$G(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty k[S(Q) - 1] sin(kr) F_L(k) dk \tag{1.13}$$

où F_L est une fonction de Lorch[120] permettant de réduire l'influence d'un rayon de coupure fini sur la distance r lors de l'intégration.

1.2.3.4 Taille d'anneaux

L'étude de l'ordre à moyenne distance dans les verres passe également par une analyse des « anneaux », basée sur l'algorithme de King–Franzblau[121,122]. Dans le cas d'un verre de silice SiO_2 un anneau correspond au chemin le plus court entre deux atomes les plus proches d'un atome donné. Il existe deux façons de déterminer la taille d'un anneau : compter l'ensemble des atomes formant l'anneau de sorte qu'un anneau de taille 6 soit composé de 6 atomes, ou compter le nombre de formateurs de réseau appartenant à l'anneau, définissant un anneau de taille 6 comme contenant 6 atomes formateurs (voir Figure 1.11), et donc deux fois plus d'atomes au total. Cette seconde option est plus conventionnelle lors de l'étude de verres ou de cristaux. La distribution de la taille des anneaux et la taille moyenne d'un anneau au sein d'un système permettent d'obtenir une information topologique d'ordre général sur la connectivité du réseau vitreux et sa polymérisation. De récentes études proposent cependant de déconvoluer le premier pic de diffraction de neutrons afin d'accéder à ces informations[123].

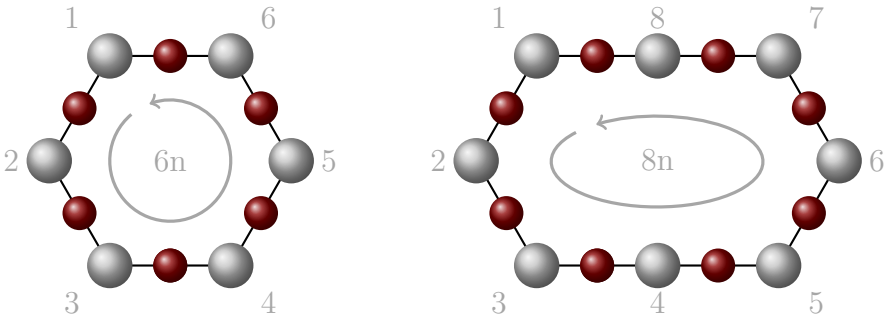


Figure 1.11 – *Représentation schématique de l'évaluation de la taille de deux anneaux différents, n correspondant à un atome de formateur de réseau.*

1.2.4 Modèle de contraintes topologiques

1.2.4.1 Théorie de la rigidité

Outre les éléments cités précédemment, le développement de modèles récents a permis d'étudier plus avant la microstructure au sein des verres tout en la reliant à différentes propriétés : c'est notamment le cas de la théorie de la rigidité. Cette théorie, aussi connue sous le nom de ***t**opological **c**onstraint **t**heory* (**TCT**) et basée sur les travaux de Maxwell[124], a été développée par Phillips[125] et Thorpe[126] et consiste à assimiler le matériau vitreux à un treillis mécanique plus ou moins rigide (voir Figure 1.12). Prenons le cas d'un système à deux dimensions : le nombre de degrés de liberté d'un treillis mécanique est égal à $2N$ (*i.e.* deux directions possibles de translation), avec N le nombre de nœuds. Si l'on

considère initialement que chaque nœud peut translater dans deux directions, l'ajout d'une contrainte n_c retire nécessairement un degré de liberté. On obtient ainsi l'équation 1.14 :

$$F = 2N - n_c - 3 \tag{1.14}$$

avec F le nombre de déformations possibles ou *floppy modes*, et le nombre 3 correspondant aux trois degrés de liberté macroscopiques, *i.e.* deux translations et une rotation dans le plan du treillis. Dans le cas de la Figure 1.12, on obtient ainsi $F = 1$, 0 et -1 pour les systèmes flexible, isostatique et rigide respectivement.

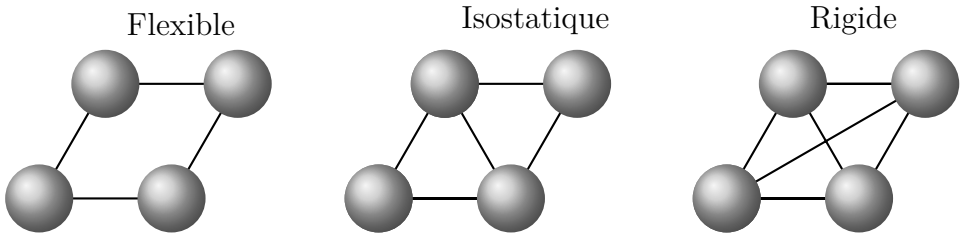


Figure 1.12 – *Représentation schématique des trois états possibles de rigidité d'un treillis mécanique.*

De manière analogue, on obtient ainsi pour un système à trois dimensions :

$$F = 3N - n_c - 6 \tag{1.15}$$

ce qui permet de définir de façon générale trois cas de figure :

1. $F > 0$: le système est flexible,
2. $F = 0$: le système est isostatique,
3. $F < 0$: le système est rigide sur-contraint.

1.2.4.2 Dénombrement des contraintes

Dans le cas des verres (ou d'autres matériaux), on assimile ainsi à l'échelle atomique les atomes aux nœuds du treillis et les liaisons chimiques à des contraintes mécaniques. Deux types de contraintes peuvent alors être définies, à savoir les contraintes radiales à deux corps (**BS**, ***b**ond-**s**tretching* en anglais) et les contraintes angulaires à trois corps (**BB**, ***b**ond-**b**ending* en anglais) telles que représentées en Figure 1.13.

Historiquement, le nombre de contraintes radiales et angulaires est déterminé à partir de la coordinence moyenne r d'un atome. Une contrainte radiale étant nécessairement

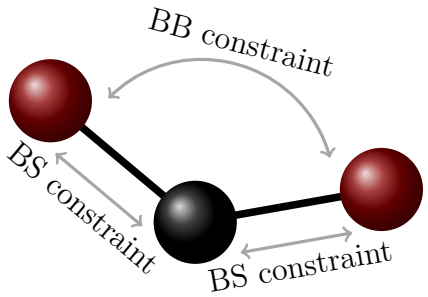


Figure 1.13 – *Représentation schématique des deux types de contraintes présentes dans un système à trois corps.*

partagée par deux atomes, on obtient ainsi :

$$N_{c,i}^{BS} = \frac{r_i}{2}. \tag{1.16}$$

De manière analogue, un triplet d'atomes génère une contrainte angulaire à laquelle s'ajoutent deux nouvelles contraintes angulaires pour chaque nouveau voisin ($r > 2$), ce qui se traduit par :

$$N_{c,i}^{BB} = 2r_i - 3 \tag{1.17}$$

Par conséquent, chaque atome du système subit donc un nombre de contraintes égal à la somme des équations 1.16 et 1.17, soit :

$$N_{c,i} = \frac{5r_i}{2} - 3 \tag{1.18}$$

Soit un nombre total de contraintes :

$$N_c = \sum_i \left[N_i \frac{5r_i}{2} \right] - 3N \tag{1.19}$$

Compte tenu de l'ordre de grandeur du nombre d'atomes dans un verre, il est coutume de moyenner l'ensemble des valeurs par atome de sorte que $f = F/N$, $n_c = N_c/N$ et $x_i = N_i/$ le nombre moyen de modes de déformations et de contraintes par atome, et la fraction de chaque type d'atome respectivement. De façon analogue au treillis mécanique, on peut alors écrire :

$$n_c = \sum_i \left[x_i \frac{5\bar{r_i}}{2} \right] - 3 \tag{1.20}$$

$$f = 3 - n_c - \frac{6}{N} \approx 3 - n_c \tag{1.21}$$

ce qui permet de distinguer trois catégories de verre au même titre que pour un treillis mécanique :

1. $n_c < 3$ ($f > 0$) : le verre est flexible,
2. $n_c = 3$ ($f = 0$) : le verre est isostatique,
3. $n_c > 3$ ($f < 0$) : le verre est rigide sur-contraint.

Cette description à la fois simple et élégante de la topologie du réseau vitreux peut s'avérer particulièrement pertinente pour étudier plus avant l'évolution de différentes propriétés avec le nombre de contraintes déterminées. C'est notamment grâce à cette approche que la résistance de certains verres a pu être augmentée, parmi lesquels peuvent être cités les Gorilla® glass de Corning®[127]. Elle nécessite en revanche une connaissance structurale *a priori* du verre afin de dénombrer au mieux les contraintes, et montre également un certain nombre de limites :

1. Dans certains cas, le nombre de contraintes radiales n'est pas égal à la coordinence de l'atome, cas notamment du sodium dont la coordinence moyenne est généralement autour de 6 et pour lequel une seule contrainte radiale est comptée[113,128–131]. Dans le cas de verres borosilicatés, il est également nécessaire de connaître la coordinence du bore avec précision afin de traduire les variations de contraintes en fonction du pourcentage de trièdres et tétraèdres ;
2. Les atomes ou molécules isolés (présence d'eau ou dans certains cas de séparation de phases) ne génèrent pas de contraintes sur le réseau, ce qui implique de valider leur absence[132–134] ;
3. Plusieurs études ont montré que les contraintes dans un verre pouvaient être thermiquement intactes ou brisées[128], y compris à température ambiante, ce qui implique une connaissance poussée du système d'étude.

Il est donc important de pouvoir accéder aux informations structurales et dynamiques du système d'étude afin de pouvoir évaluer de façon précise le nombre et la nature des contraintes topologiques du matériau. La dynamique moléculaire s'avère donc un outil puissant pour obtenir les paramètres nécessaires à une énumération précise des contraintes, et est à ce titre de plus en plus utilisée[128,130,135–141]. Connaissant la dynamique des atomes, on s'intéresse donc à l'ampleur de leur mouvement : peuvent ainsi être définis deux nouveaux paramètres σ_r et σ_θ correspondant respectivement aux excursions radiales et angulaires. De fait, si la longueur d'une liaison varie peu par rapport à sa longueur moyenne, *i.e.* σ_r faible, elle génère une contrainte radiale; il en va de même pour la valeur d'un angle (σ_θ faible). Inversement, une grande excursion radiale ou angulaire indique que la contrainte est brisée et n'est donc pas comptabilisée dans le nombre total de contraintes (voir Figure 1.14). Cette méthode de calcul est accessible en détail dans la littérature[128,130,134,140,142].

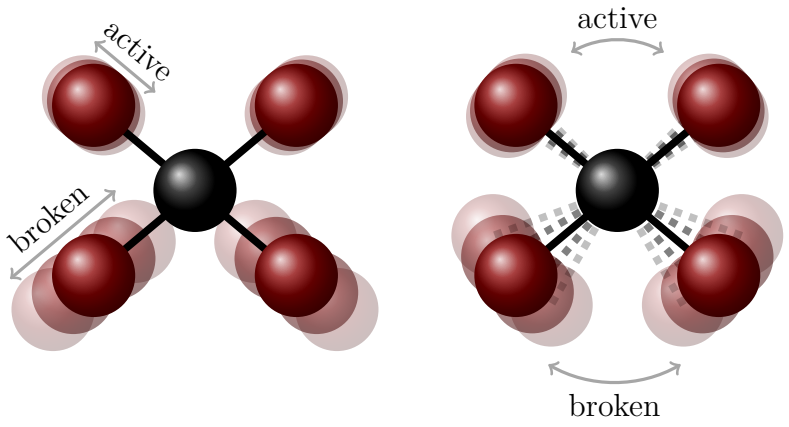


Figure 1.14 – *Représentation schématique des contraintes radiales (gauche) et angulaires (droite) intactes et brisées.*

1.2.4.3 Exemples d'applications

Les corrélations entre le nombre de contraintes n_c et différentes propriétés des matériaux, comme la dureté[143,144], la résistance à la fracturation[145,146] ou encore la vitesse de dissolution[147–152], ont été effectuées avec succès à plusieurs reprises pour les verres. Ces corrélations entre contraintes et vitesse d'altération peuvent être pertinentes dans le régime de vitesse initiale, décrit ultérieurement dans le manuscrit. Dans ces conditions, soit en conditions diluées, Pignatelli *et al.*[147] proposent une dépendance aux contraintes topologiques de la vitesse K de la forme :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{n_c E_0}{RT}\right) \tag{1.22}$$

avec K_0 une constante cinétique dépendante de la solution, n_c le nombre de contraintes par atome, E_0 la barrière énergétique à franchir par unité effective de contrainte, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Cette relation émerge du constat suivant : partant d'un verre totalement dépolymérisé, soit un nombre de contraintes effectives $n_c = 0$, chaque contrainte supplémentaire augmente l'énergie d'activation nécessaire à la rupture d'une liaison. Plus particulièrement, le nombre de contraintes n_c est représentatif du réarrangement local des atomes au cours de la réaction d'hydrolyse[147], dépendant dans le cas de la vitesse initiale principalement de l'énergie d'hydrolyse des différentes liaisons. L'augmentation du nombre de contraintes par atome résulte donc en une diminution de la vitesse initiale d'altération, comme illustré par la Figure 1.15.

Ces corrélations, bien qu'imparfaites, permettent cependant d'ébaucher des tendances qui semblent applicables à des verres de domaines de compositions très différents. Ce modèle présente toutefois certaines limites vis-à-vis de la réactivité aqueuse du système : si l'on prend l'exemple d'un atome de silicium et d'un atome d'aluminium de même coordinence, ceux-ci vont générer le même nombre de contraintes mais possèdent des

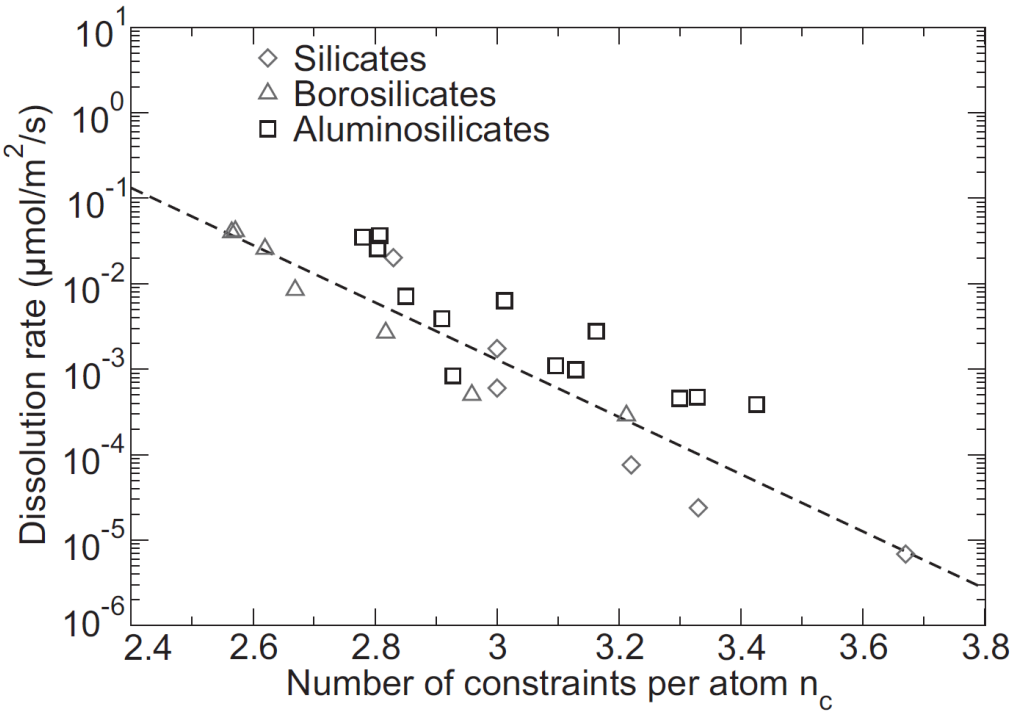


Figure 1.15 – *Vitesse initiale d'altération de plusieurs verres silicatés en fonction de leur nombre moyen de contraintes par atome*[153].

effets différents sur la vitesse d'altération. On peut également citer le cas du bore, pour lequel l'énumération des contraintes angulaires associées au bore tétraédrique est sujet à discussion au sein de la communauté scientifique, conduisant dans certains cas à un nombre total de contraintes inférieur à celui du bore en tri-coordiné. Ce résultat semble aller à l'encontre de données expérimentales relatives à l'influence de la coordinence du bore sur la vitesse initiale d'altération.

La justesse de simulations de systèmes vitreux par dynamique moléculaire classique, rendue possible grâce à l'augmentation générale des moyens de calcul, est dépendante d'un certain nombre de paramètres et notamment des potentiels interatomiques choisis. Dès lors que la représentativité des systèmes simulés vis-à-vis de leurs analogues expérimentaux a été validée, le grand nombre d'outils analytiques existant permet une étude approfondie de l'environnement à courte et moyenne distance au sein des verres. L'accès à ces nombreuses informations, dont le nombre de contraintes par atome n_c, permet entre autres d'ébaucher des liens entre la composition, la structure et certaines propriétés du verre, comme son altération en régime de vitesse initiale.

1.3 Phénoménologie de l'altération de verres borosilicatés

1.3.1 Mécanismes d'altération des verres

1.3.1.1 Interdiffusion

L'altération du verre par l'eau est gouvernée par différents mécanismes dont la durée et la prépondérance vont dépendre de plusieurs paramètres et évoluer au cours du temps. Dans les premiers instants, à l'interface entre le verre sain et la solution altérante, les espèces hydrogénées (H^+, H_2O, H_3O^+) pénètrent dans le réseau vitreux par diffusion, induisant le passage en solution des alcalins modificateurs ou compensateurs de charge M^+ selon les équations suivantes[46,154–158] :

$$\equiv Si - O - M + H^+ \longrightarrow \equiv Si - O - H + M^+ \tag{1.23}$$

$$\equiv Si - O - M + H_2O \longrightarrow \equiv Si - O - H + M^+ + OH^- \tag{1.24}$$

$$\equiv Si - O - M + H_3O^+ \longrightarrow \equiv Si - O - H + M^+ + H_2O \tag{1.25}$$

Ce processus, correspondant à une dissolution **incongruente**, *i.e.* sélective ou encore non-stœchiométrique, du verre, est nommé **interdiffusion**. Il est proportionnel à la surface disponible du verre et entraîne une augmentation du pH de la solution par consommation de protons ou production d'ions hydroxyles. Ce phénomène, fortement dépendant du pH, est par ailleurs favorisé par des pH acides[159–161] et correspond aux prémices du mécanisme d'hydrolyse.

1.3.1.2 Hydrolyse

L'**hydrolyse** du réseau vitreux correspond à la rupture des liaisons pontantes de type Si−O−X (avec un cation X = Si, Al, Zr, ...) par attaque nucléophile de l'ion hydroxyde, dont la résultante primaire est la dépolymérisation puis la dissolution du réseau silicaté. Celle-ci se résume à la réaction 1.28, produit des réactions 1.26 et 1.27 successivement :

$$\equiv Si - O - X + OH^- \longleftrightarrow \equiv Si - O^- + HO - X \equiv \tag{1.26}$$

$$\equiv Si - O^- + H_2O \longleftrightarrow \equiv Si - OH + OH^- \tag{1.27}$$

$$\equiv Si - O - X + H_2O \longleftrightarrow \equiv Si - OH + HO - X \equiv \tag{1.28}$$

La vitesse de cette réaction est dépendante de plusieurs facteurs, et notamment de la nature et de la force des liaisons : une liaison Si–O sera plus difficilement hydrolysable si le second voisin de ce silicium est un aluminium ou un zirconium (liaisons Si–O–Al ou Si–O–Zr) comparativement à un autre silicium (liaisons Si–O–Si). Une étude numérique récente[162] montre ainsi que l'ajout d'aluminium en faible teneur dans les verres

augmente significativement l'énergie de dissociation des liaisons autour des atomes de silicium, y compris au-delà de l'environnement des seconds voisins. Inversement, l'hydrolyse sera favorisée dans le cas d'une liaison Si–O proche d'un sodium (Si–O–Na) ou d'un calcium (Si–O–Ca), traduisant l'influence de la polymérisation sur la résistance à l'hydrolyse[163,164]. L'hydrolyse du matériau est donc limitée par les liaisons les plus fortes en son sein. D'autres paramètres extrinsèques, comme la température[165–168], le pH[169–172] ou la nature de la solution altérante[166,173–176] ont également un impact sur le mécanisme d'hydrolyse et seront discutés plus avant ultérieurement.

Bien que les mécanismes précédemment évoqués soient concomitants, la prépondérance de l'un ou l'autre est dépendante, d'une part, des conditions expérimentales et, d'autre part, de l'échelle de temps considérée. Aux premiers instants de l'altération, c'est l'interdiffusion liée aux échanges ioniques qui prédomine à l'interface verre sain/verre hydraté. Celle-ci ralentit progressivement avec l'accroissement de l'épaisseur de verre hydraté jusqu'à atteindre une vitesse égale à la vitesse d'hydrolyse, au bout d'un temps dépendant à la fois de la vitesse d'hydrolyse et du coefficient de diffusion[177]. Dès lors, les fronts d'hydrolyse et d'interdiffusion progressent à la même vitesse et l'épaisseur de la couche de verre hydraté demeure constante jusqu'à la diminution de la vitesse d'hydrolyse.

1.3.1.3 Formation du gel et des phases secondaires

L'hydrolyse des liaisons pontantes du réseau vitreux entraîne sa dissolution totale, et donc le relâchement de l'ensemble des éléments du verre en solution. L'augmentation de la concentration d'un élément en solution est contrôlée par l'affinité réactionnelle de l'hydrolyse, diminuant lorsque la solution d'altération se charge en cet élément[178]. Ces espèces solubilisées peuvent aboutir à la formation d'une pellicule d'altération nommée **gel**, dont les mécanismes de formation divisent la communauté scientifique[179]. Les mécanismes proposés ne sont cependant pas antagonistes et peuvent donc coexister, coexistence dépendante toutefois de la nature des verres et des conditions expérimentales[180]. Le gel peut donc être issu de la dissolution/précipitation, liée à un équilibre thermodynamique global avec la solution[181–186], ou alors de l'hydrolyse/condensation et diffusion réactive résultant cette fois d'un équilibre local[187–191]. Ce matériau amorphe et poreux se développe de façon isovolumique, c'est-à-dire qu'il occupe un volume identique au verre altéré dont il est issu, et peut présenter un certain degré de passivation en limitant le transport des espèces hydrogénées et des espèces dissoutes. Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ce caractère passivant, comme la fermeture des porosités du gel au cours du temps[192] ou la diminution de la réactivité et du transport de l'eau nanoconfinée à l'intérieur des pores[190]. Il est important de souligner que ses caractéristiques et propriétés dépendent notamment des conditions d'altération du verre et des éléments présents dans le milieu, et peuvent évoluer dans le temps[179]. Parallèlement, la recombinaison des espèces solubilisées issues de l'altération du verre – et/ou présentes initialement dans la solution – peut conduire à la précipitation de phases néoformées à l'interface gel/solution. Ces phases cristallines dont la nature et la formation dépendent de nombreux facteurs (température, pH, espèces disponibles, etc.) sont appelées **phases secondaires**. Sont principalement distingués dans le cas des verres silicatés les phyllosilicates, zéolithes et silicates de calcium hydratés (C–S–H)[163,170], qui peuvent se former au détriment du gel.

1.3.2 Cinétiques d'altération

L'identification et la description des mécanismes précédemment évoqués ont pour finalité la quantification des cinétiques d'altération du verre. Plusieurs régimes cinétiques, gouvernés par un ou plusieurs processus, ont ainsi pu être identifiés et sont décrits ci-après. La détermination de la vitesse d'altération d'un verre en milieu aqueux s'effectue généralement par un suivi de l'évolution de la concentration en éléments constitutifs du verre dans la solution altérante. Plus particulièrement, il s'agit d'éléments considérés comme traceurs de cette altération, c'est-à-dire qu'ils ne participent pas à des phases secondaires ni ne sont retenus dans des produits d'altération. Ainsi, dans le cas de tests dits statiques, il est possible de calculer les pertes de masse normalisées d'un élément à partir des concentrations mesurées en suivant l'équation (1.29) :

$$NL_i = \frac{[i]}{\frac{S}{V} \times x_i} \tag{1.29}$$

avec $[i]$ la concentration de l'élément i en solution, x_i la fraction massique de l'élément i dans le verre, S la surface réactive du verre et V le volume de solution altérante. La vitesse d'altération v_i est donc définie comme étant :

$$v_i = \frac{\partial NL_i}{\partial t} \tag{1.30}$$

1.3.2.1 Coefficient d'interdiffusion

Initialement élevée, la vitesse des échanges ioniques, caractérisés par un coefficient de diffusion D et liés au mécanisme d'interdiffusion, décroît rapidement avec l'accroissement de l'épaisseur de verre hydraté selon une loi $t^{1/2}$. Ce coefficient de diffusion, dépendant principalement de la température et du pH de la solution altérante[176,193], s'exprime selon l'équation 1.31 :

$$D = D_0[OH^-]^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.31}$$

où D_0 est la constante d'interdiffusion, n le coefficient de dépendance au pH, E_a l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et T la température. Il est à noter que la composition du verre et de la solution peut également influencer le coefficient de diffusion. Toutefois, la quantité de verre altérée devient rapidement négligeable face à celle atteinte lors du régime de vitesse initiale.

1.3.2.2 Vitesse initiale

Les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse étant concomitants, le régime de vitesse initiale débute dès lors que la vitesse d'interdiffusion devient inférieure ou égale à la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux. La **vitesse initiale**, caractéristique de ce régime et observable en milieu dilué, *i.e.* sans rétroaction possible des éléments en solution pouvant entraîner la formation d'un gel ou de phases secondaires, est définie comme la **vitesse maximale** de dissolution dans les conditions étudiées. Étant étroitement liée à la composition du verre (et à sa structure), elle est considérée comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité de ce dernier mais dépend également d'un certain nombre de paramètres extrinsèques, comme la température[166,168], le pH[169,170] ou encore la présence d'ions exogènes en solution[166,176]. Le relâchement des différents éléments constitutifs de la matrice vitreuse est supposé congruent et linéaire dans ce régime de vitesse, sans formation de phases secondaires ; selon la composition (entre autres) du verre, certains éléments comme le zirconium ou le fer recondensent ou précipitent rapidement. De manière analogue à la diffusion, la dépendance en pH et température de la vitesse initiale suit une loi d'Arrhenius et est généralement décrite par l'équation 1.32 suivante :

$$v_0 = k_+.[H^+]^n.\exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \tag{1.32}$$

avec k_+ la constante de vitesse initiale, n le coefficient de dépendance au pH, E_a l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et T la température.

1.3.2.3 Chute de vitesse, vitesse résiduelle et reprise d'altération

La **chute de vitesse** est un régime transitoire succédant directement à la vitesse initiale et conduisant à la vitesse résiduelle. Bien qu'il soit possible de ne pas atteindre ce régime[194], l'augmentation de la concentration en éléments en solution, et particulièrement du silicium, conduit à une diminution de la dissolution du verre en fonction de l'affinité chimique de la solution d'une part et à la formation d'une pellicule d'altération passivante d'autre part. La durée de ce régime est donc particulièrement dépendante de la surface réactive de verre disponible S par rapport au volume de solution altérante V : plus ce rapport S/V est grand, plus la solution sera saturée rapidement. La vitesse d'altération atteinte à la suite de ce régime, plusieurs ordres de grandeur plus faible que la vitesse initiale de dissolution, est appelée **vitesse résiduelle**. Celle-ci est peu, voire n'est pas, évolutive au cours du temps et est notamment dominée par des processus de diffusion réactive au sein de la pellicule d'altération[193] mais également par la formation de phases secondaires comme précédemment évoqué. Ces dernières peuvent toutefois conduire à une reprise brutale de la vitesse d'altération en déstabilisant le gel passivant par consommation du silicium et de l'aluminium en son sein. Cette **reprise d'altération** ne se produit en revanche que dans des conditions de température et pH très spécifiques[170]. La Figure 1.16, représentant les différents régimes cinétiques d'altération aqueuse d'un verre au cours du temps, résulte ainsi de l'ensemble des mécanismes identifiés précédemment.

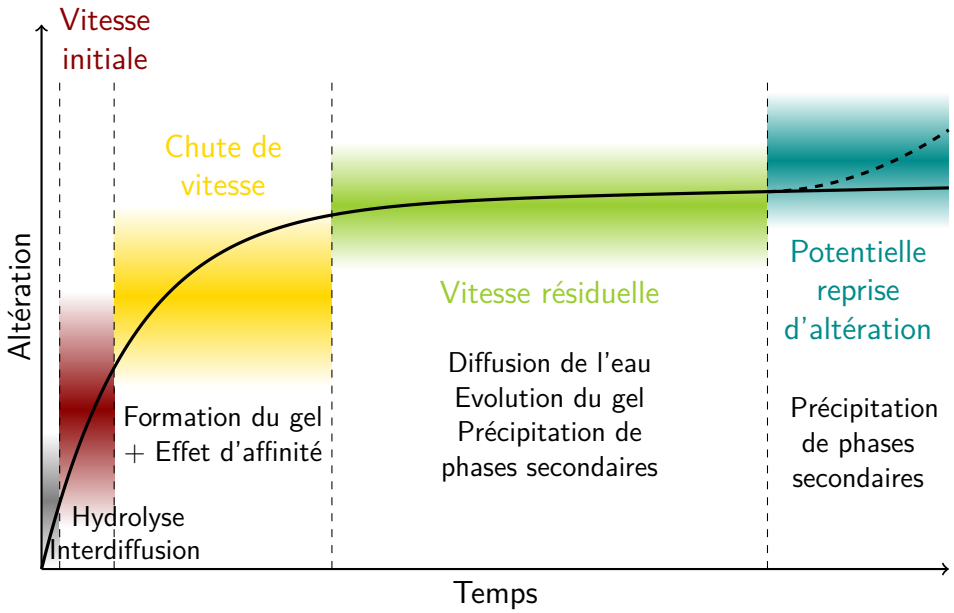


Figure 1.16 – *Représentation schématique des différents régimes d'altération du verre en milieu aqueux et cinétiques associées (adapté de Ribet et Godon[60]).*

1.3.3 Paramètres influençant la vitesse initiale

1.3.3.1 Paramètres intrinsèques

Comme introduit précédemment, la vitesse initiale d'altération du verre dépend par nature d'un certain nombre de paramètres intrinsèques comme sa **composition** et sa **structure** et peut ainsi couvrir plusieurs ordres de grandeur[163,168,179,195]. Ce phénomène est également observable, dans une moindre mesure, sur des verres d'intérêt nucléaire pour lesquels des mesures effectuées à 100°C en test soxhlet mettent en évidence une variabilité de la vitesse initiale d'un facteur 7,5 pour les verres du domaine AVM[163], allant de 1,3 à 9,7 $g.m^{-2}.j^{-1}$, comme représenté en Figure 1.17. Comparativement, cette variabilité est seulement d'un facteur 2,6 pour les verres R7T7, allant de 1,6 à 4,1 $g.m^{-2}.j^{-1}$.

Généralement, dans le cas de verres silicatés, plus le verre est riche en silicium et plus sa résistance à l'altération est importante. D'un point de vue structural, il a été montré qu'il était plus aisé de briser des liaisons d'espèces Q^n moins polymérisées du fait de l'ajout d'alcalins[164], permettant en partie d'expliquer ce phénomène par ailleurs intuitif : un réseau plus polymérisé est moins sensible à l'altération en régime de vitesse initiale[54,55]. Parmi les indicateurs de la polymérisation du réseau, la taille des anneaux au sein de la matrice vitreuse joue un rôle important sur sa réactivité. Bunker[161] montre ainsi sur des verres silicatés qu'une plus grande taille d'anneaux induit généralement une plus grande vitesse d'altération notamment parce qu'elle permet la diffusion d'eau liquide au sein du réseau. Parallèlement, la nature des éléments constitutifs de la matrice vitreuse, au même titre que leur quantité, va également induire une différence de réactivité vis-à-vis de la solution d'altération n'étant pas nécessairement linéaire.

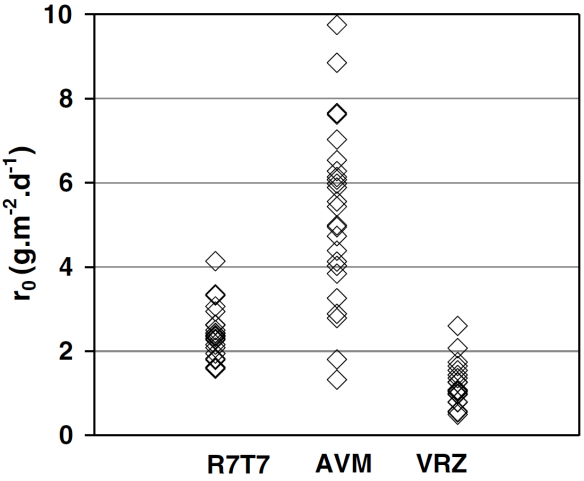


Figure 1.17 – *Vitesse initiale d'altération de plusieurs verres aluminoborosilicatés d'intérêt nucléaire en fonction de leur composition dans différents domaines, mesurée à 100°C, d'après Frugier et al.*[163]

Les travaux menés par Smets et Tholen[196] sur une série de verres aluminosilicatés de composition (70-x)SiO_2–xAl_2O_3–20Na_2O–10RO (R = Ca, Mg ou Zn) montrent que l'incorporation d'aluminium au sein du verre augmente sa durabilité chimique de manière presque continue. Dans ces conditions, plus qu'un effet de l'aluminium en tant qu'espèce chimique, la diminution de la vitesse d'altération serait liée à la diminution des NBO au sein du verre, l'ajout d'aluminium entraînant une modification progressive du rôle du sodium de modificateur de réseau, générant des NBO, à compensateur de charge des unités AlO_4^- tétraédriques[197]. Cette augmentation de la connectivité du réseau rend également la diffusion de l'eau plus difficile au sein du verre.Á l'inverse, l'étude menée par Hamilton *et al.*[198] sur l'effet de la variabilité du ratio Al/Si sur la dissolution de verres aluminosilicatés tend à montrer que la substitution progressive du silicium par de l'aluminium diminue sa résistance à l'altération, et ce à différents pH. Il est alors suggéré, notamment au moyen de calculs DFT, que les liaisons Q^4_{Al}–O–Q^4_{Si} sont plus facilement hydrolysables que les liaisons Q^4_{Si}–O–Q^4_{Si}, l'énergie d'hydrolyse diminuant à chaque aluminium supplémentaire en second voisin d'un silicium. Une étude statistique récente menée par dynamique moléculaire et PMF[162] tend à montrer, à l'inverse, que la présence d'aluminium en second voisin d'atomes de silicium augmente l'énergie nécessaire à l'hydrolyse des liaisons Si–O. Plus récemment, un modèle de dépendance de la vitesse d'altération en fonction de la composition du verre, proposé par Vienna et Crum[199], montre que la proportion d'aluminium au sein du verre joue un rôle majeur sur la vitesse de dissolution de ce dernier. Trois domaines ont ainsi été identifiés, dont l'existence sur d'autres types de verres aluminosilicatés semble confirmée[200] (voir Figure 1.18) :

1. Pour une teneur en $Al_2O_3 \leq 3{,}5$ mol%, l'ajout progressif d'aluminium diminue de façon drastique la vitesse d'altération du verre ;

2. Au-delà de cette valeur et ce jusqu'à 19 mol%, soit 3,5 mol% $\leq Al_2O_3 \leq 19$ mol%, l'aluminium continue de renforcer la durabilité chimique du verre, de manière toutefois moins marquée ;

3. Enfin, lorsque $Al_2O_3 \geq 19$ mol%, la vitesse de dissolution du verre augmente très fortement, impliquant que les mécanismes régissant la dissolution sont prédominés par les effets de l'aluminium.

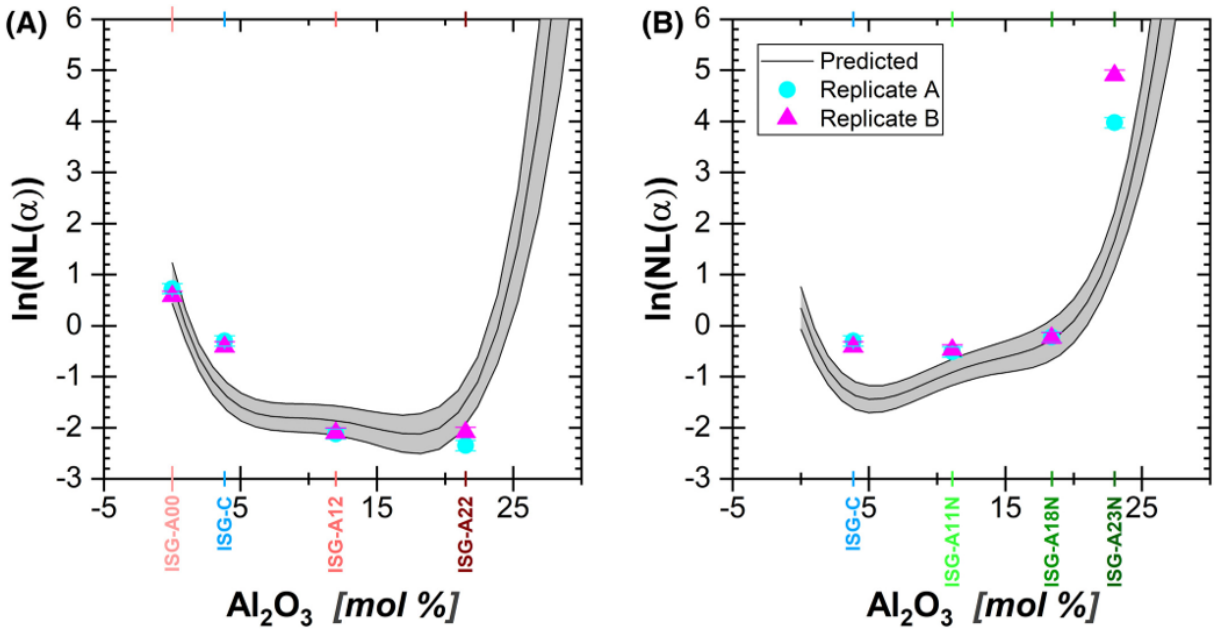


Figure 1.18 – *Pertes de masses normalisées moyennes (B, Na et Li) de verres aluminoborosilicatés en fonction de leur proportion d'aluminium, d'après Reiser et al.*[200] *La zone grise correspond à la valeur prédite dans un intervalle de confiance de 95%.*

L'ajout de bore dans les verres silicatés est un cas d'autant plus complexe qu'il fait intervenir des considérations à la fois de coordinence et de connectivité dont va dépendre la réactivité du verre. La coordinence du bore étant partiellement dépendante de la composition du verre, il peut être délicat de mesurer son seul impact sur la vitesse d'altération du verre, notamment du fait de l'ensemble des modifications structurales potentiellement induites par une modification de la composition. La coordinence du bore est cependant également dépendante de l'historique thermique et donc de la vitesse de trempe du verre : plus cette dernière est lente, plus la proportion de bore tétracoordiné est importante. De cette manière, la vitesse de dissolution de deux verres de compositions identiques mais pour lesquels la coordinence du bore diffère a pu être étudiée par Angeli *et al.*[201], indiquant une diminution de la vitesse initiale d'altération avec l'augmentation du pourcentage de bore tétracoordiné (voir Figure 1.19). Cet effet peut toutefois être également attribuable à la baisse du nombre de NBO : au même titre que pour l'aluminium, dès lors qu'un alcalin compense une unité BO_4^-, il n'est plus disponible pour générer des NBO, ce qui polymérise le réseau vitreux.

Outre ces considérations relatives à l'environnement local du bore au sein des verres, demeurant parfois difficilement distinguable d'autres effets de compositions, la connectivité des atomes de bore modifie également la réactivité du verre. Particulièrement, la présence de regroupements de bore en anneaux tend à augmenter la vitesse d'altération du verre car ceux-ci sont généralement plus facilement hydrolysables[202–205]. Il est important de souligner que cette résistance à l'hydrolyse est dépendante notamment du pH de la solution, point abordé dans la suite du manuscrit.

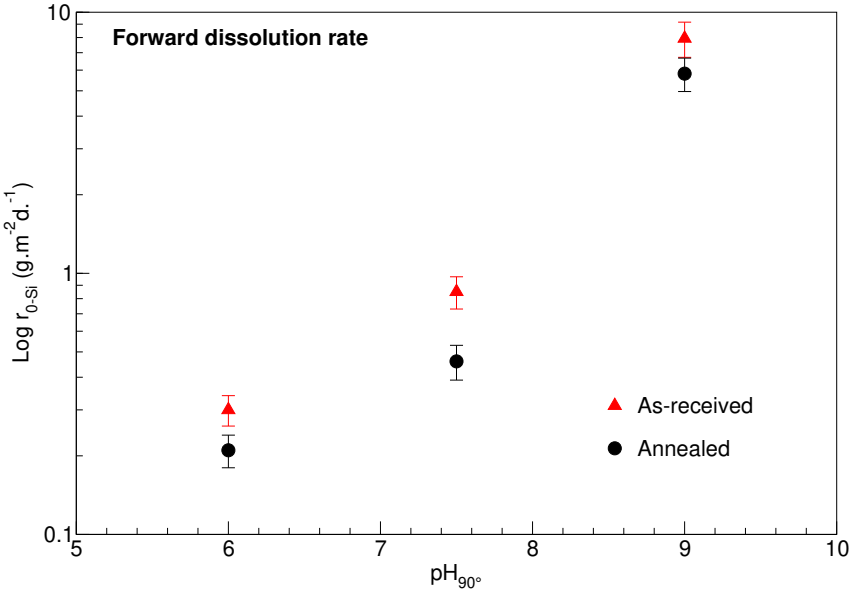


Figure 1.19 – *Vitesse initiale d'altération de fibres de verres ISG avec (annealed) et sans (as-received) recuit, d'après Angeli et al.*[201] *Les fibres recuites présentent la plus haute coordinence moyenne du bore.*

Ces quelques exemples soulignent ainsi la complexité des mécanismes en jeu lors de l'altération des verres, de même que la difficulté à attribuer précisément un unique rôle à un élément. L'émergence de nouveaux modèles, dont le modèle de contraintes topologiques précédemment évoqué, permet d'ébaucher des liens entre considérations structurales, composition et propriétés d'un verre, dont la vitesse initiale d'altération[147–152] pour une condition donnée de température et pH.

1.3.3.2 Paramètres extrinsèques

La vitesse d'altération est par ailleurs dépendante de plusieurs paramètres extrinsèques influant grandement sur la vitesse initiale d'altération, comme le pH, la température ou la présence de cations exogènes. D'après l'équation 1.32, on constate que la vitesse d'hydrolyse augmente lorsque la température augmente[165,166,168,169,206,207]. Toutefois, la dépendance au pH de la vitesse initiale d'altération est un cas plus complexe : selon les auteurs, celle-ci suit une courbe en V ou en U[169,208,209], dont la valeur minimale est centrée autour de la neutralité (voir Figure 1.20).

De façon générale, la vitesse d'altération est donc plus élevée à pH acide et à pH basique pour les verres et minéraux silicatés, mais peut également être continuellement décroissante dans le cas de verres très dépolymérisés[210]. Cet effet du pH est également dépendant de la composition du verre : des calculs *ab initio* ont ainsi montré que les énergies d'hydrolyse des liaisons B–O–B et B–O–Si sont plus faibles en conditions acides comparativement à un pH neutre ou basique[204], en accord avec des observations expérimentales[169,172] représentées en Figure 1.21 ci-après.

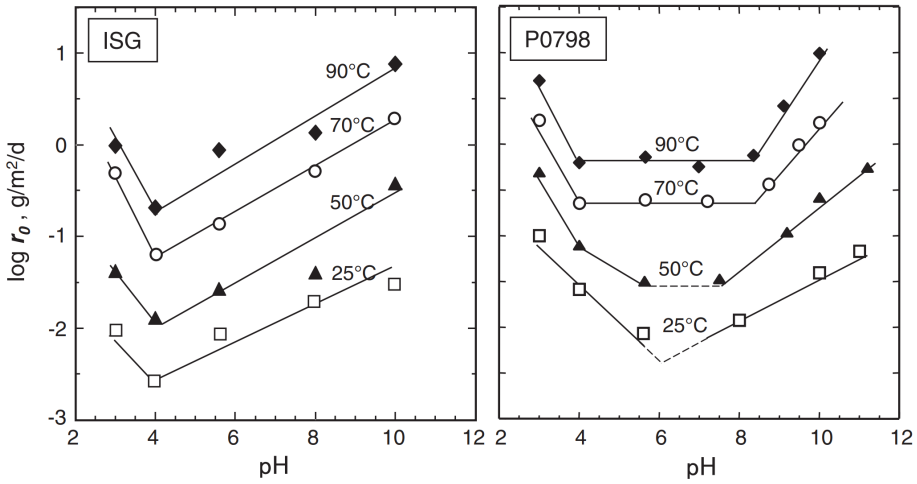


Figure 1.20 – *Évolution de la vitesse d'altération du verre ISG et d'un verre nucléaire japonais en fonction du pH pour une température donnée, d'après Inagaki et al.*[169]

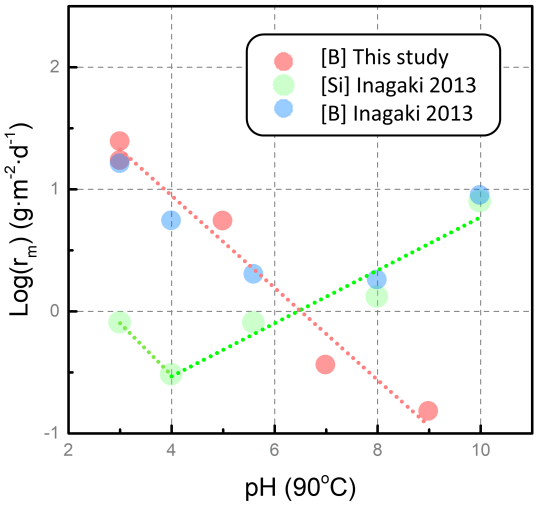


Figure 1.21 – *Comparaison de l'évolution de la vitesse initiale du verre ISG en fonction du pH mesuré à 90°C par Inagaki et par Gin dans une étude séparée, d'après Gin et al.*[172]

Parallèlement, plusieurs études ont montré que la présence de cations exogènes dans la solution altérante augmentait la vitesse d'altération de verres et cristaux[166,173–176] d'un facteur dépendant de la concentration et de la nature de l'ion introduit. Ainsi, plus la force ionique I de la solution est élevée, plus la vitesse d'altération du verre sera élevée, I définie par l'équation 1.33 ci-après :

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} z_i^2 c_i \tag{1.33}$$

avec c_i la concentration d'un ion i en mol.L^{-1} et z_i sa charge.

Lors d'une étude menée sur l'effet de cations en solution sur la vitesse initiale d'altération du verre SON68, Jollivet *et al.*[166] montrent toutefois que l'effet de la force ionique demeure moindre comparativement à la nature du cation. Dans cette étude, afin d'observer spécifiquement l'influence de la nature du cation sur la vitesse d'altération du verre, des expériences ont également été menées à force ionique constante $I = 0.1$ mol.L^{-1}, permettant ainsi de classer pour le verre SON68 l'effet de différents alcalins et alcalino-terreux en solution sur le v_0 tel que $K^+ \approx Na^+ \approx Cs^{2+} \approx Mg^{2+} < Li^+ < Rb^{2+} \approx Sr^{2+} < Ca^{2+} \approx Ba^{2+}$, récapitulé dans la Figure 1.22 ci-après. Ce classement résulterait de la capacité du cation à se sorber en surface du verre et ainsi fragiliser les liaisons Si–O : plus nombreux sont les cations à se sorber en surface, plus la vitesse d'altération augmente.

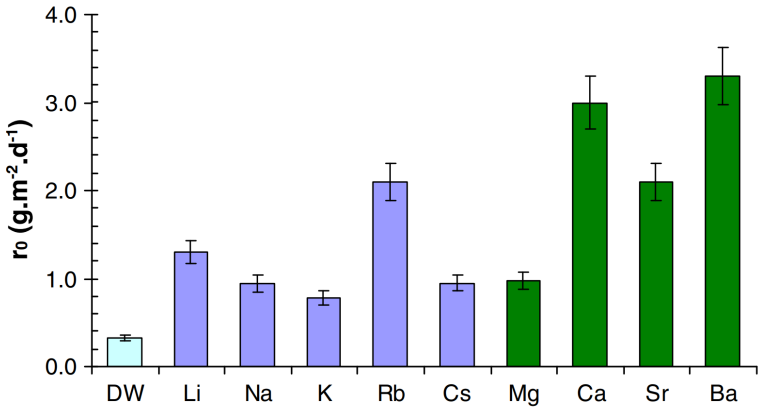


Figure 1.22 – *Influence des cations en solution sur la vitesse d'altération du verre SON68 à 90°C, d'après Jollivet et al.*[166] *DW indique des conditions en eau ultra-pure (deionized water).*

En revanche, cet effet peut là encore être relativement dépendant du pH de la solution comme observé par Mercado-Depierre *et al.* : initialement plus élevée en présence de calcium en solution (à pH donné), la vitesse initiale chute brusquement pour un pH > 10,5 et devient plus faible qu'en l'absence de calcium en solution à pH équivalent[211].

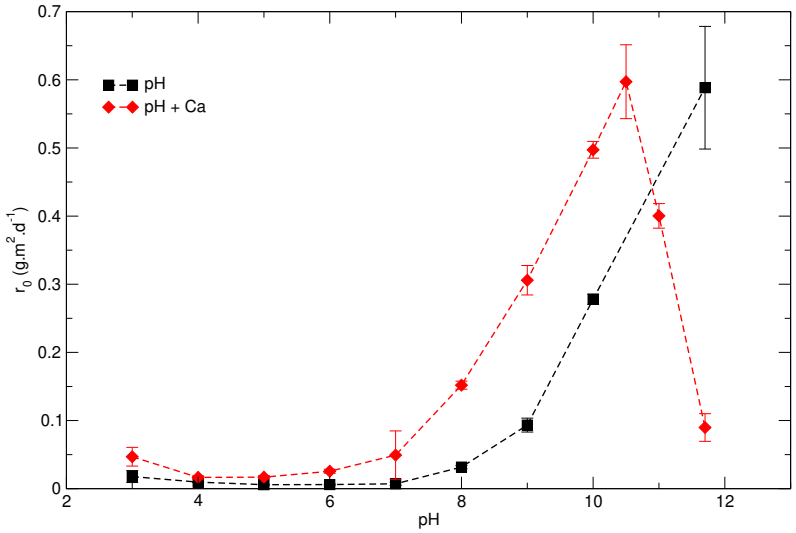


Figure 1.23 – *Comparaison de l'influence du pH sur la vitesse d'altération en eau pure et en présence de Ca^{2+} en solution, d'après Mercado-Depierre et al.*[211]

Plusieurs mécanismes sont alors proposés pour expliquer les différences observées en fonction du domaine de pH concerné :

1. Pour un pH $< 10{,}5$, l'effet du calcium est majoritairement surfacique et conforte l'hypothèse émise par Jollivet *et al.*[166] relative aux sites de surface précédemment évoqués. Cette hypothèse implique l'existence d'une teneur seuil pour laquelle l'ajout progressif de cations en solution ne devrait plus significativement augmenter la vitesse initiale d'altération dès lors que tous les sites de surface sont occupés.

2. Au-delà de cette valeur de pH, soit pH $> 10{,}5$, le calcium s'incorpore dans les premiers nanomètres du verre altéré de façon volumique, ce qui est suggéré par les analyses Tof-SIMS et XPS réalisées dans cette étude. Par ailleurs, le domaine de pH concerné correspondrait à la limite basse du domaine de précipitation de C–S–H à 50°C : une réactivité préférentielle du silicium avec le calcium conduirait ainsi à la formation d'une couche passivante limitant les mécanismes de diffusion.

De fait, selon les conditions d'altération en vitesse initiale, le couplage de plusieurs paramètres intrinsèques et extrinsèques du verre peut rendre difficilement déchiffrable l'ensemble des mécanismes régissant la dissolution du verre.

1.3.3.3 Et le magnésium dans tout ça ? (bis)

Élément majeur de cette étude, l'influence du magnésium sur l'altération aqueuse de verres borosilicatés demeure mal comprise en régime de vitesse initiale comparativement à son rôle sur la vitesse résiduelle et sur la formation de phases secondaires[163,207,212–217]. En régime de vitesse résiduelle, il a été montré que la présence de magnésium dans la pellicule d'altération, lorsque cela était possible compte tenu de la composition du verre, améliorait ses propriétés passivantes[212,218]. En revanche, la présence de magnésium entraîne également la formation de phases secondaires consommant le silicium du gel, conduisant donc au retard de l'atteinte du régime de vitesse résiduelle, voire à des reprises d'altération[212,213].

Très majoritairement et pour des verres relativement simples, le magnésium se comporte comme un modificateur, dépolymérisant le réseau vitreux en générant des NBO, induisant de fait une augmentation générale de la vitesse d'altération. Parmi le peu de littérature disponible concernant les verres borosilicatés, l'étude menée par Guo *et al.*[101] est la seule consacrée au rôle direct d'une substitution du calcium par du magnésium sur la vitesse initiale d'altération. Au sein de ces verres par ailleurs relativement riches en bore, parmi lesquels se trouvent des simulants de verres britanniques d'intérêt nucléaire contenant du magnésium (Magnox), la teneur en magnésium évolue entre 0 et 6 mol%. Les résultats de ces expériences, représentés en Figure 1.24, ne montrent aucune différence significative de la vitesse initiale d'altération relativement à la teneur en magnésium ou en calcium, impliquant un comportement similaire des deux alcalino-terreux en tant que modificateurs de réseau, et/ou une influence négligeable face à la prédominance de l'hydrolyse du réseau vitreux.

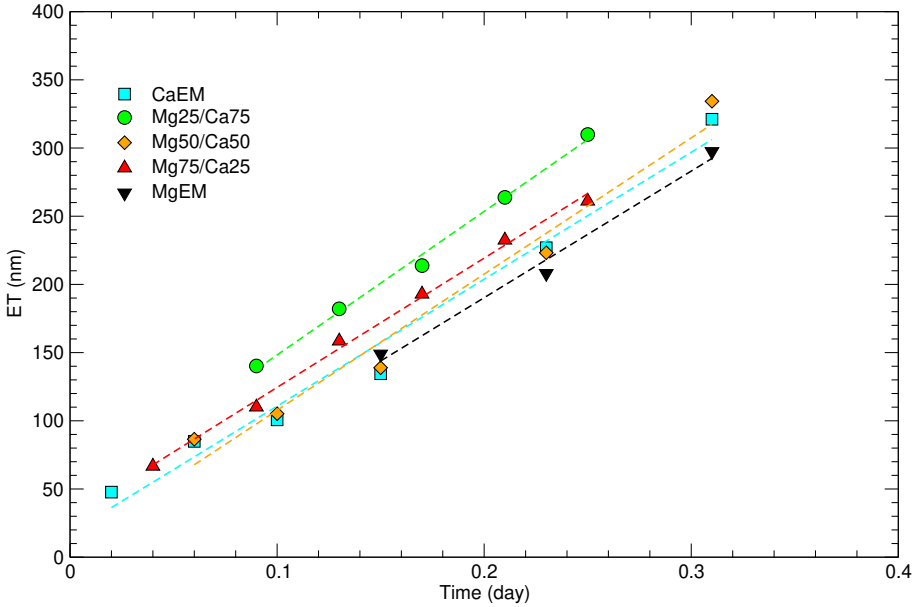


Figure 1.24 – *Influence de la substitution Mg/Ca sur la vitesse d'altération en eau pure à 90°C, exprimée en épaisseur équivalente, d'après Guo et al.*[101]

L'altération des verres est un processus complexe mettant en jeu un grand nombre de mécanismes, potentiellement concomitants, conduisant à des cinétiques variables au cours du temps. Elle dépend non seulement de paramètres intrinsèques comme la composition ou la structure du verre, mais également du pH, de la température ou encore de la composition de la solution d'altération. Dans les premiers instants de l'altération, l'interdiffusion et l'hydrolyse du réseau vitreux vont entraîner une altération rapide du verre, à une vitesse maximale appelée vitesse initiale d'altération. L'augmentation de la concentration en éléments constitutifs du verre dans la solution altérante conduit à la formation d'une pellicule d'altération pouvant présenter des propriétés passivantes, responsable d'une chute de vitesse et de l'atteinte d'une vitesse plusieurs ordres de grandeur plus faible appelée vitesse résiduelle. Parallèlement et dans certaines conditions, la précipitation de phases secondaires peut générer un retard de l'atteinte de ce régime, voire des reprises d'altération du verre.

En résumé

Cette synthèse bibliographique permet ainsi d'ébaucher les principales notions nécessaires à la compréhension du sujet de ce manuscrit, en faisant par ailleurs état des connaissances actuelles relatives aux différents axes de cette thèse. Le rôle structural du magnésium dans les verres borosilicatés est encore relativement méconnu, qu'il s'agisse de son environnement local ou de son interaction avec les différents éléments constitutifs du verre, notamment du fait de la difficulté d'accéder expérimentalement à ces informations. Les données obtenues sur des verres silicatés et aluminosilicatés montrent cependant une distribution possible de coordinence allant au moins de quatre à six, et suggèrent parfois un rôle potentiellement formateur du magnésium, malgré une considération historique de modificateur de réseau. Par ailleurs, quelques études récentes menées sur les borosilicates tendent à montrer une diminution de la coordinence du bore en présence de magnésium, tandis que l'aluminium semble pouvoir adopter des coordinences plus élevées. La précision grandissante des simulations atomistiques permet d'envisager d'accéder à une description structurale plus complète des matrices vitreuses d'intérêt et ainsi de mieux comprendre les mécanismes responsables de ces modifications structurales.
Par ailleurs, le grand nombre de paramètres pouvant influer sur les cinétiques d'altération, intrinsèquement comme extrinsèquement, ne permet pas toujours la compréhension précise du rôle joué par les éléments de la matrice vitreuse. Tandis que les mécanismes généraux régissant les cinétiques d'altération sont bien connus, les liens entre structure, composition et propriétés du verre demeurent toujours discutés. L'influence du magnésium sur le régime de vitesse initiale reste peu étudiée et, conséquemment, relativement méconnue, malgré sa présence non négligeable dans certains verres d'intérêt nucléaire : il est donc nécessaire d'approfondir nos connaissances sur le rôle de cet élément. À cette fin, l'avènement de nouveaux modèles, comme le modèle de contraintes topologiques, s'avère prometteur pour ébaucher de premiers liens entre structure, composition et vitesse initiale d'altération.

Bibliographie

[1] Scholze, H. *Le Verre: nature, structure et propriétés*, 2nd ed.; Institut du verre: Paris, 1980.

[2] Zachariasen, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 3841–3851.

[3] Calas, G.; Cormier, L.; Galoisy, L.; Jollivet, P. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus Chimie* **2002**, *5*, 831–843.

[4] Warren, B. E.; Krutter, H.; Morningstar, O. FOURIER ANALYSIS OF X-RAY PATTERNS OF VITREOUS SiO2 AND B2O2*. *Journal of the American Ceramic Society* **1936**, *19*, 202–206.

[5] Yun, Y. H.; Bray, P. J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1978**, *27*, 363–380.

[6] Dell, W. J.; Bray, P. J.; Xiao, S. Z. 11B NMR studies and structural modeling of Na2O-B2O3-SiO2 glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, *58*, 1–16.

[7] Angeli, F.; Charpentier, T.; de Ligny, D.; Cailleteauz, C. Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 2693–2704.

[8] Xiao, S. Z. A discussion about the structural model of "nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2". *Journal of Non-Crystalline Solids* **1981**, *45*, 29–38.

[9] Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses: A High-Resolution 11B and 17O NMR Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10063–10076.

[10] Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *315*, 239–255.

[11] Bunker, B. C.; Kirkpatrick, R. J.; Brow, R. K. Local-Structure of Alkaline-Earth Boroaluminate Crystals and Glasses .1., Crystal Chemical Concepts Structural Predictions and Comparisons to Known Crystal-Structures. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 1425–1429.

[12] Züchner, L.; Chan, J. C. C.; Müller-Warmuth, W.; Eckert, H. Short-Range Order and Site Connectivities in Sodium Aluminoborate Glasses: I. Quantification of Local Environments by High-Resolution 11B, 23Na, and 27Al Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4495–4506, Publisher: American Chemical Society.

[13] Chan, J. C. C.; Bertmer, M.; Eckert, H. Site connectivities in amorphous materials studied by double-resonance NMR of quadrupolar nuclei: High-resolution B-11 <-> Al-27 spectroscopy of aluminoborate glasses. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5238–5248.

[14] Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution 11B, 27Al and 17O NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 3508–3520.

[15] Neuville, D. R.; Cormier, L.; Montouillout, V.; Florian, P.; Millot, F.; Rifflet, J. C.; Massiot, D. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: Al-27 NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist* **2008**, *93*, 1721–1731.

[16] Zachariasen, W. H. The Vitreous State. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 162–163, Publisher: American Institute of Physics.

[17] Warren, B. E.; Biscob, J. Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Soda-Silica Glass *. *Journal of the American Ceramic Society* **1938**, *21*, 259–265.

[18] Misawa, M.; Price, D. L.; Suzuki, K. The short-range structure of alkali disilicate glasses by pulsed neutron total scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, *37*, 85–97.

[19] Wright, A. C.; Clare, A. G.; Bachra, B.; Sinclair, R. N.; Hannon, A. C.; Vessal, B. Neutron diffraction studies of silicate glasses. 1991; pp 239–254, ISSN: 0065-8006.

[20] Mozzi, R. L.; Warren, B. E. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 164–172.

[21] Grimley, D. I.; Wright, A. C.; Sinclair, R. N. Neutron scattering from vitreous silica IV. Time-of-flight diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *119*, 49–64.

[22] Greaves, G. N.; Fontaine, A.; Lagarde, P.; Raoux, D.; Gurman, S. J. Local structure of silicate glasses. *Nature* **1981**, *293*, 611–616.

[23] Greaves, G. N. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, *71*, 203–217.

[24] Gaskell, P. H.; Eckersley, M. C.; Barnes, A. C.; Chieux, P. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature* **1991**, *350*, 675–677, Bandiera_abtest: a Cg_type: Nature Research Journals Number: 6320 Primary_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group.

[25] Isard, J. O. The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1969**, *1*, 235–261.

[26] Huang, C.; Cormack, A. N. Structure and energetics in mixed-alkali-metal silicate glasses from molecular dynamics. *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 281–287, Publisher: The Royal Society of Chemistry.

[27] Kim, K.-D.; Lee, S.-H. Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1997**, *105*, 827–832.

[28] Tomozawa, M. The mixed alkali effect and thermodynamic state of glasses. *Solid State Ionics* **1998**, *105*, 249–255.

[29] Samee, M.; Edukondalu, A.; Ahmmad, S. K.; Taqiullah, S. M.; Rahman, S. Mixed-Alkali Effect in Li2O–Na2O–K2O–B2O3 Glasses: Infrared and Optical Absorption Studies. *Journal of Electronic Materials* **2013**, *42*, 2516–2524.

[30] Yu, Y.; Wang, M.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sant, G.; Bauchy, M. Thermometer Effect: Origin of the Mixed Alkali Effect in Glass Relaxation. *Physical Review Letters* **2017**, *119*, 095501.

[31] Yu, Y. T.; Mauro, J. C.; Bauchy, M. Stretched exponential relaxation of glasses: Origin of the mixed-alkali effect. *American Ceramic Society Bulletin* **2017**, *96*, 34–36.

[32] Yu, Y.; Wang, M.; Anoop Krishnan, N. M.; Smedskjaer, M. M.; Deenamma Vargheese, K.; Mauro, J. C.; Balonis, M.; Bauchy, M. Hardness of silicate glasses: Atomic-scale origin of the mixed modifier effect. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *489*, 16–21.

[33] Wilkinson, C. J.; Potter, A. R.; Welch, R. S.; Bragatto, C.; Zheng, Q. J.; Bauchy, M.; Affatigato, M.; Feller, S. A.; Mauro, J. C. Topological Origins of the Mixed Alkali Effect in Glass. *Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 7482–7489.

[34] Dupree, R.; Holland, D.; McMillan, P. W.; Pettifer, R. F. The structure of soda-silica glasses: A mas NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, *68*, 399–410.

[35] Stebbins, J. F. Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics: SI-29 NMR results. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *106*, 359–369.

[36] Maekawa, H.; Maekawa, T.; Kawamura, K.; Yokokawa, T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *127*, 53–64.

[37] Nanba, T.; Nishimura, M.; Miura, Y. A theoretical interpretation of the chemical shift of 29Si NMR peaks in alkali borosilicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 5103–5111.

[38] Matson, D. W.; Sharma, S. K.; Philpotts, J. A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, *58*, 323–352.

[39] Bunker, B.; Tallant, D.; Kirkpatrick, R.; Turner, G. L. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures. 1990.

[40] Mysen, B. O.; Frantz, J. D. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na2O-SiO2, K2O-SiO2 and Li2O-SiO2 binary compositions in the temperature range 25–1475°C. *Chemical Geology* **1992**, *96*, 321–332.

[41] Nakamoto, K. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; American Cancer Society, 2006.

[42] Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 1518–1522.

[43] Murdoch, J. B.; Stebbins, J. F.; Carmichael, I. S. E. High-resolution 29Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. *American Mineralogist* **1985**, *70*, 332–343.

[44] Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1987.

[45] Lippmaa, E.; Maegi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M.; Engelhardt, G. Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4992–4996, Publisher: American Chemical Society.

[46] Angeli, F.; Charpentier, T.; Gin, S.; Petit, J. C. 17O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. *Chemical Physics Letters* **2001**, *341*, 23–28.

[47] Lee, S. K.; Stebbins, J. F. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3141–3148.

[48] Allwardt, J. R.; Stebbins, J. F. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using 17O MAS and 3QMAS NMR. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 777–784.

[49] Angeli, F.; Charpentier, T.; Gaillard, M.; Jollivet, P. Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by O-17 MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 3713–3722.

[50] Lee, S. K.; Stebbins, J. F. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An 17O NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, 1109–1119.

[51] Angeli, F.; Villain, O.; Schuller, S.; Ispas, S.; Charpentier, T. Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, 2453–2469.

[52] Lee, S. K.; Kim, H. I.; Kim, E. J.; Mun, K. Y.; Ryu, S. Extent of Disorder in Magnesium Aluminosilicate Glasses: Insights from Al-27 and O-17 NMR. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 737–749.

[53] Youngman, R. NMR Spectroscopy in Glass Science: A Review of the Elements. *Materials* **2018**, *11*, 476.

[54] Molieres, E.; Angeli, F.; Jollivet, P.; Gin, S.; Charpentier, T.; Majerus, O.; Barboux, P.; de Ligny, D.; Spalla, O. Chemical Durability of Lanthanum-Enriched Borosilicate Glass. *International Journal of Applied Glass Science* **2013**, *4*, 383–394.

[55] Angeli, F.; Charpentier, T.; Molières, E.; Soleilhavoup, A.; Jollivet, P.; Gin, S. Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: A multinuclear MAS and MQ-MAS NMR investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *376*, 189–198.

[56] Park, S. Y.; Lee, S. K. Probing the structure of Fe-free model basaltic glasses: A view from a solid-state 27Al and 17O NMR study of Na-Mg silicate glasses, Na2O-MgO-Al2O3-SiO2 glasses, and synthetic Fe-free KLB-1 basaltic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2018**, *238*, 563–579.

[57] Lee, S. K.; Mysen, B. O.; Cody, G. D. Chemical order in mixed-cation silicate glasses and melts. *Physical Review B* **2003**, *68*, 214206, Publisher: American Physical Society.

[58] Dietzel, A. Strukturchemie des Glases. *Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 537–547.

[59] Stebbins, J. F. *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; pp 173–181.

[60] Ribet, I.; Godon, N. Altération par l'eau des verres borosilicatés Exemple des verres nucléaires. *Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement* **2014**,

[61] Kelsey, K. E.; Allwardt, J. R.; Stebbins, J. F. Ca–Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using 17O MAS and 3QMAS and 27Al MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 4644–4653.

[62] Wu, J.; Stebbins, J. F. Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: High-resolution 11B, 27Al and 23Na MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355*, 556–562.

[63] Bradtmuller, H.; Uesbeck, T.; Eckert, H.; Murata, T.; Nakane, S.; Yamazaki, H. Structural Origins of Crack Resistance on Magnesium Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid-State NMR. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 14941–14954.

[64] Quintas, A. Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare. phdthesis, Chimie ParisTech, 2007.

[65] Lee, S. K.; Stebbins, J. F. Al–O–Al and Si–O–Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *270*, 260–264.

[66] Angeli, F.; Gaillard, M.; Jollivet, P.; Charpentier, T. Contribution of 43Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 324–328.

[67] Sreenivasan, H.; Kinnunen, P.; Adesanya, E.; Patanen, M.; Kantola, A. M.; Telkki, V.-V.; Huttula, M.; Cao, W.; Provis, J. L.; Illikainen, M. Field Strength of Network-Modifying Cation Dictates the Structure of (Na-Mg) Aluminosilicate Glasses. *Frontiers in Materials* **2020**, *7*, 267.

[68] Kanehashi, K. Structural roles of calcium in alkaline and alkaline-earth aluminosilicate glasses by solid-state 43Ca, 17O and 27Al NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *84*, 158–163.

[69] Wright, A. C. *Borate glasses, crystals & melts: proceedings of the Second International Conference on Borates Glasses, Crystals and Melt held at The Cosener's House, Abingdon, UK on 22-25 July 1996*; Society of Glass Technology: Sheffield, 1997; Meeting Name: International Conference on Borates Glasses, Crystals and Melt.

[70] Turner, G. L.; Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E. Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, *67*, 544–550.

[71] Manara, D.; Grandjean, A.; Neuville, D. R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. *American Mineralogist* **2009**, *94*, 777–784.

[72] Yamashita, H.; Yoshino, H.; Nagata, K.; Inoue, H.; Nakajin, T.; Maekawa, T. Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *270*, 48–59.

[73] Yamashita, H.; Inoue, K.; Nakajin, T.; Inoue, H.; Maekawa, T. Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M'2O).0.673SiO2.(0.188-x)Al2O3.xB2O3 (=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=Na and K) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *331*, 128–136.

[74] Du, L.-S.; Stebbins, J. F. Site connectivities in sodium aluminoborate glasses: multinuclear and multiple quantum NMR results. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, *27*, 37–49.

[75] Wilding, M. C.; Benmore, C. J.; Tangeman, J. A.; Sampath, S. Coordination changes in magnesium silicate glasses. *Europhysics Letters* **2004**, *67*, 212–218.

[76] Wilding, M. C.; Benmore, C. J.; Tangeman, J. A.; Sampath, S. Evidence of different structures in magnesium silicate liquids: coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses. *Chemical Geology* **2004**, *213*, 281–291.

[77] Shimoda, K.; Nemoto, T.; Saito, K. Local structure of magnesium in silicate glasses: A Mg-25 3QMAS NMR study. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 6747–6752.

[78] Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M. C.; Segre, U.; Cormack, A. N. Role of magnesium in soda-lime glasses: insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11034–11041.

[79] Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M. C. Computational Insight into the Effect of CaO/MgO Substitution on the Structural Properties of Phospho-Silicate Bioactive Glasses. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15723–15730.

[80] Trcera, N.; Cabaret, D.; Rossano, S.; Farges, F.; Flank, A. M.; Lagarde, P. Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals* **2009**, *36*, 241–257.

[81] Cormier, L.; Cuello, G. J. Structural investigation of glasses along the MgSiO3–CaSiO3 join: Diffraction studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2013**, *122*, 498–510.

[82] Morizet, Y.; Trcera, N.; Larre, C.; Rivoal, M.; Le Menn, E.; Vantelon, D.; Gaillard, F. X-ray absorption spectroscopic investigation of the Ca and Mg environments in CO2-bearing silicate glasses. *Chemical Geology* **2019**, *510*, 91–102.

[83] Trcera, N. Etude de la structure de verres magnésio-silicatés : approche expérimentale et modélisation. phdthesis, Université Paris-Est, 2008.

[84] Freitas, J. C. C.; Smith, M. E. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press, 2012; Vol. 75; pp 25–114.

[85] Fiske, P. S.; Stebbins, J. F. The Structural of Mg in Silicate Liquids - a High-Temperature Mg-25, Na-23, and Si-29 NMR-Study. *American Mineralogist* **1994**, *79*, 848–861.

[86] Mackenzie, K. J. D.; Meinhold, R. H. MAS NMR study of pentacoordinated magnesium in grandidierite. *American Mineralogist* **1997**, *82*, 479–482.

[87] Shimoda, K.; Tobu, Y.; Hatakeyama, M.; Nemoto, T.; Saito, K. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field 25Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist* **2007**, *92*, 695–698.

[88] Xue, X.; Stebbins, J. F. 23Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals* **1993**, *20*, 297–307.

[89] George, A. M.; Stebbins, J. F. High-Temperature Na-23 Mas Nmr Data for Albite - Comparison to Chemical-Shift Models. *American Mineralogist* **1995**, *80*, 878–884.

[90] Lee, S. K.; Stebbins, J. F. The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution O-17 and Al-27 MAS and 3QMAS. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4091–4100.

[91] Sen, S.; Maekawa, H.; Papatheodorou, G. N. Short-Range Structure of Invert Glasses along the Pseudo-Binary Join MgSiO3-Mg2SiO4: Results from Si-29 and Mg-25 MAS NMR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 15243–15248.

[92] Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92–96.

[93] Smedskjaer, M. M.; Huang, L.; Scannell, G.; Mauro, J. C. Elastic interpretation of the glass transition in aluminosilicate liquids. *Physical Review B* **2012**, *85*, 144203, Publisher: American Physical Society.

[94] Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Kjeldsen, J.; Yue, Y. Microscopic Origins of Compositional Trends in Aluminosilicate Glass Properties. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 1436–1443, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.12298.

[95] Bechgaard, T. K.; Scannell, G.; Huang, L.; Youngman, R. E.; Mauro, J. C.; Smedskjaer, M. M. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, *470*, 145–151.

[96] Deng, B.; Shi, Y.; Zhou, Q.; Bauchy, M. Revealing the structural role of MgO in aluminosilicate glasses. *Acta Materialia* **2021**, 117417.

[97] Dumas, T.; Petiau, J. EXAFS study of titanium and zinc environments during nucleation in a cordierite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *81*, 201–220.

[98] Grand, M. L.; Ramos, A. Y.; Calas, G.; Galoisy, L.; Ghaleb, D.; Pacaud, F. Zinc environment in aluminoborosilicate glasses by Zn K-edge extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Materials Research* **2000**, *15*, 2015–2019.

[99] Lusvardi, G.; Malavasi, G.; Menabue, L.; Menziani, M. C. Synthesis, Characterization, and Molecular Dynamics Simulation Of Na2O-CaO-SiO2-ZnO Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 9753–9760, Publisher: American Chemical Society.

[100] Lograd o, M.; Eckert, H.; Murata, T.; Nakane, S.; Yamazaki, H. Structure-property relations in crack-resistant alkaline-earth aluminoborosilicate glasses studied by solid state NMR. *Journal of the American Ceramic Society* **2021**, WOS:000610789200001.

[101] Guo, R.; Brigden, C. T.; Gin, S.; Swanton, S. W.; Farnan, I. The effect of magnesium on the local structure and initial dissolution rate of simplified UK Magnox waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *497*, 82–92.

[102] Backhouse, D. J.; Corkhill, C. L.; Hyatt, N. C.; Hand, R. J. Investigation of the role of Mg and Ca in the structure and durability of aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *512*, 41–52.

[103] Becquart, C.; Perez, M. Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux. *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés* **2010**, *base documentaire : TIB186DUO.*, Publisher: Editions T.I. Type: base documentaire _eprint: base documentaire : TIB186DUO.

[104] Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review* **1967**, *159*, 98–103, Publisher: American Physical Society.

[105] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 637–649, Publisher: American Institute of Physics.

[106] Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics* **1984**, *52*, 255–268, Publisher: Taylor & Francis _eprint: https://doi.org/10.1080/00268978400101201.

[107] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 511–519, Publisher: American Institute of Physics.

[108] Lee, K.-H.; Yang, Y.; Ziebarth, B.; Mannstadt, W.; Davis, M. J.; Mauro, J. C. Evaluation of classical interatomic potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, *528*, 119736.

[109] Tuheen, M. I.; Deng, L.; Du, J. A comparative study of the effectiveness of empirical potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *553*, 120413.

[110] Guillot, B.; Sator, N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: High pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 4538–4556.

[111] Wang, M.; Anoop Krishnan, N. M.; Wang, B.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Bauchy, M. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *498*, 294–304.

[112] Du, J.; Cormack, A. N. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *349*, 66–79.

[113] Li, X.; Song, W.; Yang, K.; Krishnan, N. M. A.; Wang, B.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sant, G.; Balonis, M.; Bauchy, M. Cooling rate effects in sodium silicate glasses: Bridging the gap between molecular dynamics simulations and experiments. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 074501.

[114] Deng, L.; Du, J. C. Effects of system size and cooling rate on the structure and properties of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*.

[115] Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* **1992**, *3*, 26–37.

[116] Keen, D. A. A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering. *Journal of Applied Crystallography* **2001**, *34*, 172–177.

[117] Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles. *Acta Crystallographica Section A* **2009**, *65*, 232–239.

[118] Sivia, D. S. *Elementary Scattering Theory: For X-ray and Neutron Users*; Oxford University Press, 2011.

[119] Lu, X.; Reiser, J. T.; Parruzot, B.; Deng, L.; Gussev, I. M.; Neuefeind, J. C.; Graham, T. R.; Liu, H.; Ryan, J. V.; Kim, S. H.; Washton, N.; Lang, M.; Du, J.; Vienna, J. D. Effects of Al:Si and (Al + Na):Si ratios on the properties of the international simple glass, part II: Structure. *Journal of the American Ceramic Society* **2021**, *104*, 183–207.

[120] Lorch, E. Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1969**, *2*, 229–237.

[121] King, S. V. Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. *Nature* **1967**, *213*, 1112–1113.

[122] Franzblau, D. S. Computation of ring statistics for network models of solids. *Physical Review B* **1991**, *44*, 4925–4930.

[123] Shi, Y.; Neuefeind, J.; Ma, D.; Page, K.; Lamberson, L. A.; Smith, N. J.; Tandia, A.; Song, A. P. Ring size distribution in silicate glasses revealed by neutron scattering first sharp diffraction peak analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *516*, 71–81.

[124] Maxwell, J. C. L. On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1864**, *27*, 294–299, Publisher: Taylor & Francis _eprint: https://doi.org/10.1080/14786446408643668.

[125] Phillips, J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1979**, *34*, 153–181.

[126] Thorpe, M. F. Continuous deformations in random networks. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, *57*, 355–370.

[127] Mauro, J. C.; Ellison, A. J.; Pye, L. D. Glass: The Nanotechnology Connection. *International Journal of Applied Glass Science* **2013**, *4*, 64–75, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.12030.

[128] Bauchy, M.; Micoulaut, M. Atomic scale foundation of temperature-dependent bonding constraints in network glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 2530–2537.

[129] Bauchy, M. Structural, vibrational, and thermal properties of densified silicates: Insights from molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 044510, Publisher: American Institute of Physics.

[130] Laurent, O.; Mantisi, B.; Micoulaut, M. Structure and Topology of Soda-Lime Silicate Glasses: Implications for Window Glass. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 12750–12762.

[131] Yu, Y. T.; Wang, B.; Wang, M. Y.; Sant, G.; Bauchy, M. Reactive Molecular Dynamics Simulations of Sodium Silicate Glasses Toward an Improved Understanding of the Structure. *International Journal of Applied Glass Science* **2017**, *8*, 276–284.

[132] Georgiev, D. G.; Boolchand, P.; Eckert, H.; Micoulaut, M.; Jackson, K. The self-organized phase of bulk P x Se 1 - x glasses. *Europhysics Letters (EPL)* **2003**, *62*, 49–55.

[133] Qomi, M. J. A.; Bauchy, M.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R. J.-M. Anomalous composition-dependent dynamics of nanoconfined water in the interlayer of disordered calcium-silicates. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 054515, Publisher: American Institute of Physics.

[134] Bauchy, M.; Abdolhosseini Qomi, M. J.; Bichara, C.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R. J.-M. Nanoscale Structure of Cement: Viewpoint of Rigidity Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 12485–12493.

[135] Mauro, J. Topological constraint theory of glass. *American Ceramic Society Bulletin* **2011**, *90*, 31–37.

[136] Bauchy, M.; Micoulaut, M.; Celino, M.; Le Roux, S.; Boero, M.; Massobrio, C. Angular rigidity in tetrahedral network glasses with changing composition. *Physical Review B* **2011**, *84*, 054201.

[137] Bauchy, M.; Micoulaut, M. Percolative heterogeneous topological constraints and fragility in glass-forming liquids. *Epl* **2013**, *104*.

[138] Bauchy, M.; Micoulaut, M. Transport Anomalies and Adaptative Pressure-Dependent Topological Constraints in Tetrahedral Liquids: Evidence for a Reversibility Window Analogue. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 095501.

[139] Bauchy, M.; Micoulaut, M. Densified network glasses and liquids with thermodynamically reversible and structurally adaptive behaviour. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6398.

[140] Micoulaut, M. Concepts and applications of rigidity in non-crystalline solids: a review on new developments and directions. *Advances in Physics: X* **2016**, *1*, 147–175.

[141] Wang, M. Y.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sant, G.; Bauchy, M. Topological Origin of the Network Dilation Anomaly in Ion-Exchanged Glasses. *Physical Review Applied* **2017**, *8*.

[142] Micoulaut, M.; Bauchy, M.; Flores-Ruiz, H. In *Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials: From Network Glasses to Phase-Change Memory Alloys*; Massobrio, C., Du, J., Bernasconi, M., Salmon, P. S., Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 275–311.

[143] Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Yue, Y. Prediction of Glass Hardness Using Temperature-Dependent Constraint Theory. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 115503.

[144] Zheng, Q.; Yue, Y.; Mauro, J. C. Density of topological constraints as a metric for predicting glass hardness. *Applied Physics Letters* **2017**, *111*, 011907.

[145] Wang, B.; Yu, Y.; Wang, M.; Mauro, J. C.; Bauchy, M. Nanoductility in silicate glasses is driven by topological heterogeneity. *Physical Review B* **2016**, *93*, 064202.

[146] Bauchy, M.; Wang, B.; Wang, M.; Yu, Y.; Abdolhosseini Qomi, M. J.; Smedskjaer, M. M.; Bichara, C.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R. Fracture toughness anomalies: Viewpoint of topological constraint theory. *Acta Materialia* **2016**, *121*, 234–239.

[147] Pignatelli, I.; Kumar, A.; Bauchy, M.; Sant, G. Topological Control on Silicates' Dissolution Kinetics. *Langmuir* **2016**, *32*, 4434–4439.

[148] Oey, T.; Kumar, A.; Pignatelli, I.; Yu, Y. T.; Neithalath, N.; Bullard, J. W.; Bauchy, M.; Sant, G. Topological controls on the dissolution kinetics of glassy aluminosilicates. *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, *100*, 5521–5527.

[149] Mascaraque, N.; Bauchy, M.; Smedskjaer, M. M. Correlating the Network Topology of Oxide Glasses with their Chemical Durability. *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 1139–1147.

[150] Mascaraque, N.; Bauchy, M.; Fierro, J. L. G.; Rzoska, S. J.; Bockowski, M.; Smedskjaer, M. M. Dissolution Kinetics of Hot Compressed Oxide Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 9063–9072.

[151] Oey, T.; Frederiksen, K. F.; Mascaraque, N.; Youngman, R.; Balonis, M.; Smedskjaer, M. M.; Bauchy, M.; Sant, G. The role of the network-modifier's field-strength in the chemical durability of aluminoborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *505*, 279–285.

[152] Gin, S.; Wang, M.; Bisbrouck, N.; Taron, M.; Lu, X.; Deng, L.; Angeli, F.; Charpentier, T.; Delaye, J.-M.; Du, J.; Bauchy, M. Can a simple topological-constraints-based model predict the initial dissolution rate of borosilicate and aluminosilicate glasses? *npj Materials Degradation* **2020**, *4*, 6.

[153] Sattler, K. D., Ed. *21st Century Nanoscience – A Handbook: Nanophysics Sourcebook (Volume One)*; CRC Press: Boca Raton, 2019.

[154] Rana, M.; Douglas, R. The reaction between glass and water. Part 1. Experimental methods and observations. *Phys. Chem. Glasses* **1961**, *2*, 179–195.

[155] Douglas, R. W.; El-Shamy, T. M. M. Reactions of Glasses with Aqueous Solutions. *Journal of the American Ceramic Society* **1967**, *50*, 1–8, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1967.tb14960.x.

[156] Doremus, R. H. In *Glass Surfaces*; Day, D. E., Ed.; Elsevier, 1975; pp 137–144.

[157] Lanford, W. A.; Davis, K.; Lamarche, P.; Laursen, T.; Groleau, R.; Doremus, R. H. Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1979**, *33*, 249–266.

[158] Rebiscoul, D.; van der Lee, A.; Frugier, P.; Ayral, A.; Gin, S. X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *325*, 113–123.

[159] Wang-hong, A. Y.; James Kirkpatrick, R. Hydrothermal reaction of albite and a sodium aluminosilicate glass: A solid-state NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1989**, *53*, 805–819.

[160] Advocat, T.; Crovisier, J. L.; Vernaz, E.; Ehret, G.; Charpentier, H. Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of Ph. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **1990**, *212*, Publisher: Cambridge University Press.

[161] Bunker, B. C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, *179*, 300–308.

[162] Damodaran, K.; Delaye, J.-M.; G. Kalinichev, A.; Gin, S. *Deciphering the Non-Linear Impact of Al on Chemical Durability of Silicate Glass*; SSRN Scholarly Paper ID 3878341, 2021.

[163] Frugier, P.; Martin, C.; Ribet, I.; Advocat, T.; Gin, S. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials* **2005**, *346*, 194–207.

[164] Kagan, M.; Lockwood, G. K.; Garofalini, S. H. Reactive simulations of the activation barrier to dissolution of amorphous silica in water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9294–9301, Publisher: The Royal Society of Chemistry.

[165] Guy, C.; Schott, J. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology* **1989**, *78*, 181–204.

[166] Jollivet, P.; Gin, S.; Schumacher, S. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology* **2012**, *330-331*, 207–217.

[167] Neeway, J.; Abdelouas, A.; Grambow, B.; Schumacher, S.; Martin, C.; Kogawa, M.; Utsunomiya, S.; Gin, S.; Frugier, P. Vapor hydration of SON68 glass from 90°C to 200°C: A kinetic study and corrosion products investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 2894–2905.

[168] Vienna, J. D.; Neeway, J. J.; Ryan, J. V.; Kerisit, S. N. Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. *npj Materials Degradation* **2018**, *2*, 22.

[169] Inagaki, Y.; Kikunaga, T.; Idemitsu, K.; Arima, T. Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method. *International Journal of Applied Glass Science* **2013**, *4*, 317–327.

[170] Fournier, M.; Gin, S.; Frugier, P. Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. *Journal of Nuclear Materials* **2014**, *448*, 348–363.

[171] Gin, S.; Jollivet, P.; Fournier, M.; Berthon, C.; Wang, Z.; Mitroshkov, A.; Zhu, Z.; Ryan, J. V. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *151*, 68–85.

[172] Gin, S.; Guo, X.; Delaye, J.-M.; Angeli, F.; Damodaran, K.; Testud, V.; Du, J.; Kerisit, S.; Kim, S. H. Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses. *npj Materials Degradation* **2020**, *4*, 1–9, Bandiera_abtest: a Cc_license_type: cc_by Cg_type: Nature Research Journals Number: 1 Primary_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group Subject_term: Glasses;Materials chemistry Subject_term_id: glasses;materials-chemistry.

[173] Dove, P. M.; Crerar, D. A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1990**, *54*, 955–969.

[174] Dove, P. M.; Nix, C. J. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 3329–3340.

[175] Dove, P. M. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 3715–3727.

[176] Jollivet, P.; Frugier, P.; Parisot, G.; Mestre, J. P.; Brackx, E.; Gin, S.; Schumacher, S. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, *420*, 508–518.

[177] Boksay, Z.; Bouquet, G.; Dobos, S. The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Phys. Chem. Glasses* **1968**, *9*, 69–71.

[178] Advocat, T.; Chouchan, J. L.; Crovisier, J. L.; Guy, C.; Daux, V.; Jegou, C.; Gin, S.; Vernaz, E. Borosilicate Nuclear Waste Glass Alteration Kinetics: Chemical Inhibition and Affinity Control. *MRS Online Proceedings Library Archive* **1997**, *506*.

[179] Gin, S.; Delaye, J.-M.; Angeli, F.; Schuller, S. Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives. *npj Materials Degradation* **2021**, *5*, 1–20, Bandiera_abtest: a Cc_license_type: cc_by Cg_type: Nature Research Journals Number: 1 Primary_atype: Reviews Publisher: Nature Publishing Group Subject_term: Materials science Subject_term_id: materials-science.

[180] Gin, S.; Mir, A.; Jan, A.; Delaye, J.; Chauvet, E.; De Puydt, Y.; Gourgiotis, A.; Kerisit, S. A General Mechanism for Gel Layer Formation on Borosilicate Glass under Aqueous Corrosion. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 5132–5144, Publisher: American Chemical Society.

[181] Crovisier, J. L.; Honnorez, J.; Eberhart, J. P. Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1987**, *51*, 2977–2990.

[182] Geisler, T.; Janssen, A.; Scheiter, D.; Stephan, T.; Berndt, J.; Putnis, A. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, *356*, 1458–1465.

[183] Hellmann, R.; Wirth, R.; Daval, D.; Barnes, J.-P.; Penisson, J.-M.; Tisserand, D.; Epicier, T.; Florin, B.; Hervig, R. L. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology* **2012**, *294-295*, 203–216.

[184] Hellmann, R.; Cotte, S.; Cadel, E.; Malladi, S.; Karlsson, L. S.; Lozano-Perez, S.; Cabié, M.; Seyeux, A. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials* **2015**, *14*, 307–311, Bandiera_abtest: a Cg_type: Nature Research Journals Number: 3 Primary_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group Subject_term: Glasses Subject_term_id: glasses.

[185] Geisler, T.; Nagel, T.; Kilburn, M. R.; Janssen, A.; Icenhower, J. P.; Fonseca, R. O. C.; Grange, M.; Nemchin, A. A. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *158*, 112–129.

[186] Hellmann, R. *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; pp 647–662.

[187] Vernaz, E. Y.; Dussossoy, J. L. Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Applied Geochemistry* **1992**, *7*, 13–22.

[188] Frugier, P.; Gin, S.; Minet, Y.; Chave, T.; Bonin, B.; Godon, N.; Lartigue, J. E.; Jollivet, P.; Ayral, A.; De Windt, L.; Santarini, G. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials* **2008**, *380*, 8–21.

[189] Valle, N.; Verney-Carron, A.; Sterpenich, J.; Libourel, G.; Deloule, E.; Jollivet, P. Elemental and isotopic (29Si and 18O) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 3412–3431.

[190] Gin, S.; Jollivet, P.; Fournier, M.; Angeli, F.; Frugier, P.; Charpentier, T. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6360, Bandiera_abtest: a Cc_license_type: cc_by Cg_type: Nature Research Journals Number: 1 Primary_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group Subject_term: Corrosion;Glasses;Physical chemistry;Surface chemistry Subject_term_id: corrosion;glasses;physical-chemistry;surface-chemistry.

[191] Collin, M.; Fournier, M.; Frugier, P.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Deng, L.; Ren, M.; Du, J.; Gin, S. Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *npj Materials Degradation* **2018**, *2*, 4.

[192] Cailleteau, C.; Weigel, C.; Ledieu, A.; Barboux, P.; Devreux, F. On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 117–123.

[193] Chave, T.; Frugier, P.; Ayral, A.; Gin, S. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *Journal of Nuclear Materials* **2007**, *362*, 466–473.

[194] Cailleteau, C.; Angeli, F.; Devreux, F.; Gin, S.; Jestin, J.; Jollivet, P.; Spalla, O. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials* **2008**, *7*, 978–983.

[195] Gin, S.; Beaudoux, X.; Angéli, F.; Jégou, C.; Godon, N. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 2559–2570.

[196] Smets, B. M. J.; Tholen, M. G. W. Leaching of Glasses with Molar Composition 20Na2O · 10RO · x Al2O3 · (70-x)SiO2. *Journal of the American Ceramic Society* **1984**, *67*, 281–284.

[197] Piovesan, V.; Bardez-Giboire, I.; Perret, D.; Montouillout, V.; Pellerin, N. Effect of composition on peraluminous glass properties: An application to HLW containment. *Journal of Nuclear Materials* **2017**, *483*, 90–101.

[198] Hamilton, J. P.; Brantley, S. L.; Pantano, C. G.; Criscenti, L. J.; Kubicki, J. D. Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, *65*, 3683–3702.

[199] Vienna, J. D.; Crum, J. V. Non-linear effects of alumina concentration on Product Consistency Test response of waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **2018**, *511*, 396–405.

[200] Reiser, J. T.; Parruzot, B.; Gin, S.; Bonnett, J. F.; Smoljan, C. S.; Seymour, L. M.; Ryan, J. V.; Vienna, J. D. Effects of Al:Si and (Al+Na):Si ratios on the static corrosion of sodium-boroaluminosilicate glasses. *International Journal of Applied Glass Science* **2022**, *13*, 94–111, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.16109.

[201] Angeli, F.; Charpentier, T.; Jollivet, P.; de Ligny, D.; Bergler, M.; Veber, A.; Gin, S.; Li, H. Effect of thermally induced structural disorder on the chemical durability of International Simple Glass. *npj Materials Degradation* **2018**, *2*, 31.

[202] Veléz, M. H.; Tuller, H. L.; Uhlmann, D. R. Chemical durability of lithium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, *49*, 351–362.

[203] Bunker, B. C.; Arnold, G. W.; Day, D. E.; Bray, P. J. The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *87*, 226–253.

[204] Zapol, P.; He, H.; Kwon, K. D.; Criscenti, L. J. First-Principles Study of Hydrolysis Reaction Barriers in a Sodium Borosilicate Glass. *International Journal of Applied Glass Science* **2013**, *4*, 395–407, Place: San Francisco Publisher: Wiley Periodicals, Inc WOS:000327601100011.

[205] George, J. Dissolution of borate glasses and precipitation of phosphate compounds. *Doctoral Dissertations* **2015**,

[206] Cassingham, N.; Corkhill, C. L.; Backhouse, D. J.; Hand, R. J.; Ryan, J. V.; Vienna, J. D.; Hyatt, N. C. The initial dissolution rates of simulated UK Magnox-ThORP blend nuclear waste glass as a function of pH, temperature and waste loading. *Mineralogical Magazine* **2015**, *79*, 1529–1542.

[207] Goût, T. L.; Harrison, M. T.; Farnan, I. Evaluating the temperature dependence of Magnox waste glass dissolution. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *518*, 75–84.

[208] Blum, A. E.; Lasaga, A. C. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1991**, *55*, 2193–2201.

[209] Inagaki, Y.; Makigaki, H.; Idemitsu, K.; Arima, T.; Mitsui, S.-I.; Noshita, K. Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2012**, *49*, 438–449, Publisher: Taylor & Francis _eprint: https://doi.org/10.1080/00223131.2012.669246.

[210] Sessegolo, L.; Verney-Carron, A.; Ausset, P.; Nowak, S.; Triquet, S.; Saheb, M.; Chabas, A. Alteration rate of medieval potash-lime silicate glass as a function of pH and temperature: A low pH-dependent dissolution. *Chemical Geology* **2020**, *550*, 119704.

[211] Mercado-Depierre, S.; Angeli, F.; Frizon, F.; Gin, S. Antagonist effects of calcium on borosilicate glass alteration. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *441*, 402–410.

[212] Thien, B. M. J.; Godon, N.; Ballestero, A.; Gin, S.; Ayral, A. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, *427*, 297–310.

[213] Fleury, B.; Godon, N.; Ayral, A.; Gin, S. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *442*, 17–28.

[214] Harrison, M. T. The Effect of Composition on Short- and Long-term Durability of UK HLW Glass. *Procedia Materials Science* **2014**, *7*, 186–192.

[215] Iwalewa, T. M.; Qu, T.; Farnan, I. Investigation of the maximum dissolution rates and temperature dependence of a simulated UK nuclear waste glass in circumneutral media at 40 and 90°C in a dynamic system. *Applied Geochemistry* **2017**, *82*, 177–190.

[216] Aréna, H.; Godon, N.; Rébiscoul, D.; Frugier, P.; Podor, R.; Garcès, E.; Cabie, M.; Mestre, J. P. Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. *Applied Geochemistry* **2017**, *82*, 119–133.

[217] Aréna, H.; Rébiscoul, D.; Podor, R.; Garcès, E.; Cabie, M.; Mestre, J. P.; Godon, N. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2018**, *239*, 420–445.

[218] Thien, B.; Godon, N.; Hubert, F.; Angéli, F.; Gin, S.; Ayral, A. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. *Applied Clay Science* **2010**, *49*, 135–141.

Chapitre 2

Plan d'action

2.1 Choix des compositions d'étude **62**
2.1.1 Formulation 62
2.1.2 Élaboration 64
2.1.3 Préparation des échantillons 65
2.2 Caractérisations structurales **65**
2.3 Expériences de lixiviation **66**

C'est donc dans ce chapitre que les premières pierres (ou blocs de verre dans notre cas) sont posées afin d'esquisser une réponse aux questionnements de cette thèse : quel est l'influence du magnésium sur la structure et l'altération aqueuse de verres borosilicatés ? Le détail des méthodes employées étant présenté indépendamment dans chaque chapitre, celui-ci traite donc principalement de la démarche adoptée tout au long de ces travaux au travers d'un couplage entre expériences et outils numériques. Á partir du choix des compositions d'étude, une caractérisation expérimentale complète a ainsi été effectuée par RMN, diffraction de neutron et Raman, chaque technique apportant de nouvelles informations auxquelles confronter les simulations par DM classique. Ces dernières, une fois validées, permettent d'accéder à une description structurale parfois difficilement accessible expérimentalement. Enfin, l'ensemble de ces résultats est confronté aux expériences de lixiviation, avec pour finalité une meilleure compréhension des liens entre composition, structure et propriétés de verres magnésiens, permettant d'extrapoler certains résultats aux verres d'intérêt nucléaire.

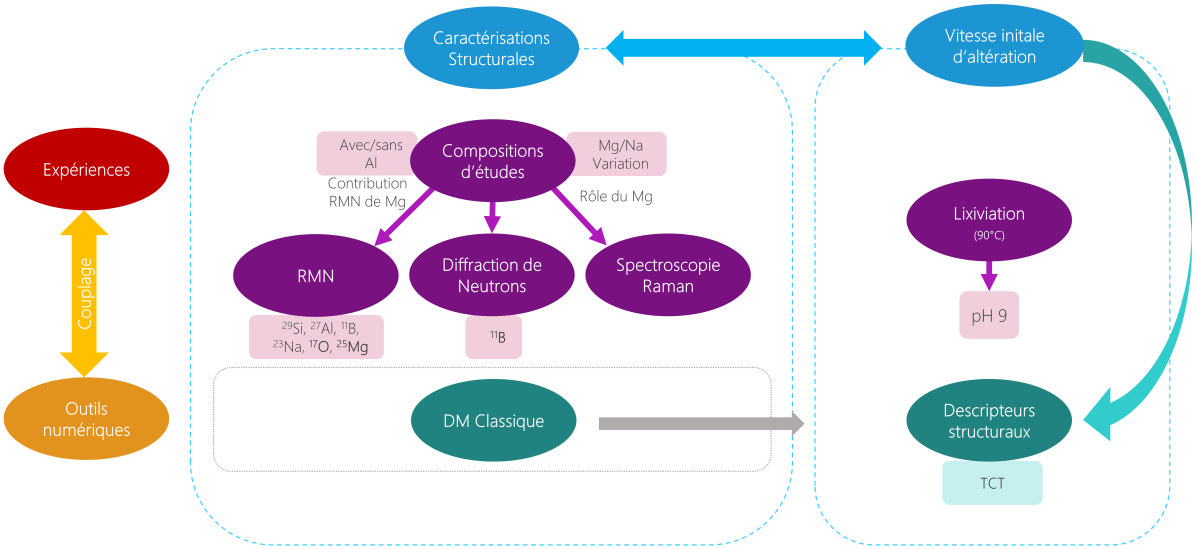


Figure 2.1 – *Représentation du plan d'action des travaux de thèse.*

2.1 Choix des compositions d'étude

2.1.1 Formulation

Le choix des compositions d'étude est primordial afin de répondre de manière adéquate à la problématique soulevée. La complexité chimique des verres d'intérêt nucléaire rend souvent délicate la discrimination du rôle et de l'impact des différents éléments en leur sein. Inversement, l'étude de verres trop simples, bien que nécessaire de prime abord, peut manquer de représentativité et ainsi ne pas traduire la subtilité des principaux mécanismes en jeu. L'étude du verre ISG, dont la composition fondée sur les six oxydes majeurs du

verre SON68 conserve les rapports élémentaires de ce dernier et considéré comme référence des verres nucléaires, a montré que cette démarche de simplification pouvait apporter un certain degré de représentativité vis-à-vis du verre SON68 et de compréhension des mécanismes en œuvre lors de l'altération de verres d'intérêt nucléaire. De fait, une méthode analogue a été adoptée dans les travaux présentés dans ce manuscrit vis-à-vis du verre AVMV4, un des verres majeurs représentatif du domaine AVM, conduisant à la formulation du verre N19M8, respectant la stœchiométrie des cinq oxydes majeurs du verre AVMV4 (SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O et MgO). Par la suite, la nomenclature attribuée aux différents verres $\mathbf{N}_x\mathbf{M}_y$ (le cas échéant $\mathbf{N}_x\mathbf{C}_y$ ou encore **A**0**B**0) correspond aux pourcentages molaires x et y en oxydes Na_2O (**N**), MgO (**M**), CaO (**C**), Al_2O_3 (**A**) et B_2O_3 (**B**).

Verre	Composition (mol%)						T_g (°C)	T_f (°C)	ρ
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO			
N26M0	51,3	14,9	7,7	26,1	-	-	523	1300	2,505
N19M8	51,2	14,9	7,7	18,7	7,5	-	573	1500	2,45
N13M13	51,2	14,9	7,7	13,1	13,1	-	594	1500	2,421
N8M19	51,2	14,9	7,7	7,5	18,7	-	642	1500	2,412
N0M12	51,3	24,2	12,4	-	12,1	-	703	1550	2,31
N19C8	51,2	14,9	7,7	18,7	-	7,5	573	1500	2,511
A0B0	66,1	-	-	24,2	9,7	-	495	1500	2,486

Table 2.1 – *Composition nominale des verres d'étude, exprimée en pourcentage molaire d'oxyde, et température de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et densité (ρ) associées.*

Dans un premier temps, le rôle du magnésium est étudié en effectuant une substitution systématique de Na_2O par MgO, définissant ainsi une série de verres allant de 0 à 18,7 mol% de MgO (N26M0, N19M8, N13M13 et N8M19), les ratios Si/Al et Si/B demeurant constants. Afin d'obtenir un spectre complet, il est nécessaire de concevoir un verre magnésien sans sodium pour observer sa seule interaction avec les autres éléments constitutifs de la matrice vitreuse. La synthèse d'un verre homogène sans sodium N0M26 n'étant pas concevable d'un point de vue technique, il a été nécessaire d'augmenter les pourcentages en Al_2O_3 et B_2O_3, résultant en la formulation du verre N0M12. L'une des principales différences entre les verres R7T7 et AVM repose sur la présence respective de calcium et de magnésium, dont l'influence pourrait être supposée comparable, chacun appartenant à la même famille élémentaire. Afin de mettre en exergue les différences entre ces deux alcalino-terreux, le verre N19C8, *alter ego* calcique du verre magnésien N19M8, a été formulé : seule la substitution totale du magnésium par du calcium a ainsi été opérée. Enfin, un verre ternaire A0B0, pour lequel les ratios Si/Na et Si/Mg sont identiques à ceux du verre N19M8, et donc AVMV4, a été formulé principalement à des fins de références pour les caractérisations structurales. Le détail des compositions, couplé aux valeurs de densité, de température de fusion, et de température de transition vitreuse déterminée par analyse thermogravimétrique, est récapitulé dans la Table 2.1 ci-dessus.

2.1.2 Élaboration

Afin de répondre de manière adéquate à la problématique posée, il a été nécessaire d'élaborer quatre séries de verres parmi lesquelles trois sont enrichies en différents isotopes – ^{11}B, ^{17}O et ^{25}Mg – pour les besoins de la RMN (^{17}O et ^{25}Mg) et de la diffraction de neutrons (^{11}B). Les protocoles détaillés relatifs à l'élaboration de chacune des différentes séries de verres sont donnés dans le chapitre suivant. Les verres sans enrichissement spécifique, synthétisés en plus grande quantité (180 g environ) pour les expériences de lixiviation, ont été élaborés en mélangeant des poudres d'oxydes et carbonates de grande pureté préalablement à une étape de fusion-trempe comprenant un palier de décarbonatation. Afin de garantir l'homogénéité des verres synthétisés, une seconde fusion a été effectuée, suivie d'une phase de recuit à une température égale à T_g + 20°C, à l'exception des verres N8M19 et N0M12 présentant des risques de cristallisation et pour lesquels aucun recuit n'a été effectué. Par ailleurs, l'homogénéité macroscopique des verres non enrichis a été validée par microsonde éléctronique, l'absence de cristallisation nanométrique ayant été vérifiée par microscopie électronique à transmission. Les verres enrichis en ^{11}B ont été élaborés, en quantité moindre (20 g environ), de manière analogue, exception faite du précurseur du bore remplacé par $^{11}B_2O_3$ (99,62%).

Le protocole de synthèse des verres enrichis en ^{17}O diffère en revanche sensiblement : afin de garantir un enrichissement de l'ensemble du réseau, à l'inverse de l'enrichissement par réaction entre $SiCl_4$ et $H_2^{17}O$, il est nécessaire de passer par une première étape de synthèse sol-gel. Cet enrichissement est rendu possible par hydrolyse en présence de $H_2^{17}O$ (90%) de précurseurs alcoxydes d'après les équations suivantes, avec M et M' des cations et R et R' des chaînes organiques :

$$\mathrm{M(O-R)}_n + \mathrm{H_2^{17}O} \rightarrow \mathrm{M(O-R)}_{n-1} - {}^{17}\mathrm{OH} + \mathrm{R-OH} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{M(O-R)}_{n-1} - {}^{17}\mathrm{OH} + \mathrm{M'(O-R)} - {}^{17}\mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{(O-R)}_{n-1}\mathrm{M} - {}^{17}\mathrm{O} - \mathrm{M'(O-R)}_{n-1} + \mathrm{H_2^{17}O} \tag{2.2}$$

Les précurseurs sont tout d'abord mélangés en présence d'éthanol absolu anhydre dans un premier temps afin d'éviter toute hydrolyse, puis une quantité stœchiometrique $H_2^{17}O$ est ajoutée, débutant ainsi les réactions 2.1 et 2.2. Le gel, obtenu après quatre à six semaines d'hydrolyse, est ensuite séché puis mis au four sous flux d'argon, minimisant ainsi les réactions avec l'oxygène de l'air, dans un creuset en platine. Après plusieurs heures, garantissant une atmosphère pauvre en oxygène, un processus de fusion-trempe est effectué, auquel s'ajoute un palier de déshydratation à 160°C. La faible quantité de verre (200 mg environ) impose d'une part de réduire le temps porté à haute température afin de limiter la potentielle évaporation du bore et du sodium, et d'autre part de n'effectuer qu'une seule fusion, pour les mêmes raisons.

La synthèse des verres enrichis en ^{25}Mg suit un protocole intermédiaire : les précurseurs sont sous forme d'oxydes et carbonates, à l'instar des verres sans enrichissement et enrichis au ^{11}B, mais, les quantités de verres étant faibles, le protocole de fusion-trempe est similaire à celui utilisé lors de la synthèse des verres enrichis en ^{17}O, exception faite du palier de déshydratation remplacé par un palier de décarbonatation. L'oxyde de magnésium utilisé pour l'élaboration des verres est enrichi à 99,2% en ^{25}Mg.

2.1.3 Préparation des échantillons

Afin de répondre aux besoins expérimentaux, qu'il s'agisse des instruments de caractérisation ou des expériences de lixiviation, les échantillons de verres ont été mis en forme de différentes manières :

- Pour les verres non enrichis, plusieurs monolithes carrés de dimensions 25×25 mm ont été obtenus par découpe de barreaux recuits ou plaques de verre. Leur épaisseur varie entre 0,1 et 0,5 mm en fonction des compositions, contrainte par la tenue mécanique du verre, chaque face des monolithes étant polie. Ceux-ci ont été utilisés pour les caractérisations Raman.
- Pour les verres non enrichis, plusieurs poudres de différentes granulométries, 20–40 µm, 63–100 µm et 100–125 µm, ont été obtenues après broyage, tamisage, et lavage par sédimentation à l'acétone et à l'éthanol des barreaux de verre. Ces poudres ont servi aux expériences de lixiviation et aux analyses RMN.
- Enfin, pour les verres enrichis isotopiquement, un simple broyage a été effectué pour les besoins des analyses RMN et de diffraction de neutrons.

2.2 Caractérisations structurales

Comme évoqué dans le chapitre précédent, outre la composition, la structure d'un verre est un intrinsèquement liée aux propriétés de ce dernier. Il est donc nécessaire d'effectuer dans un premier temps une caractérisation structurale complète des verres de cette étude afin de mieux appréhender le rôle du magnésium en leur sein et les propriétés en découlant. Dans un premier temps, l'acquisition de spectres Raman a permis d'obtenir une information globale sur la structure des différents verres, données complémentaires aux analyses RMN effectuées en collaboration avec Thibault Charpentier (CEA Saclay). Ainsi, les RMN MAS de l'ensemble des noyaux (^{29}Si, ^{11}B, ^{17}O, ^{27}Al, ^{23}Na et ^{25}Mg) et MQMAS dans certains cas (^{11}B, ^{17}O, ^{27}Al, ^{23}Na) ont été employées afin d'obtenir des informations locales moyennes aussi bien sur la coordinence des différents éléments que sur leur environnements chimique et géométrique. La RMN MAS du ^{29}Si a notamment permis d'étudier la connectivité du réseau (évolution des Q_n), mais pas de quantifier les différentes espèces Q_n du fait de la complexité des verres étudiés. La coordinence de l'aluminium au sein des verres ainsi que les compensations préférentielles de charges ont été rendues accessibles grâce aux spectres du ^{27}Al. De manière analogue, les spectres MAS et MQMAS de ^{11}B ont quant à eux permis à la fois le calcul de la coordinence moyenne des atomes de bore dans les différents verres et l'observation de leur connectivité au sein du réseau vitreux. L'influence du magnésium sur la structure des verres a également été observée au travers d'expériences REDOR ^{11}B{^{23}Na} mettant en évidence des variations de la proximité spatiale des atomes de sodium et de bore. Afin d'obtenir une description structurale complète du réseau vitreux, la RMN MQMAS de ^{17}O a été effectuée, permettant ainsi l'identification de la contribution des différents éléments au sein du verre. Enfin, la RMN de ^{25}Mg permet quant à elle de sonder l'environnement local du magnésium au sein du réseau vitreux. L'ensemble des résultats relatifs à ces expériences est présenté dans le chapitre 3.

Parmi les techniques de caractérisation structurale employées, on compte également la diffraction de neutrons, obtenue uniquement sur les verres enrichis en ^{11}B, le ^{10}B absorbant les neutrons. Cette technique permet l'obtention d'informations d'ordre global sur la structure des verres, comme par exemple les distances cations-oxygène ou plus récemment la taille d'anneaux, et sert notamment de point de comparaison important pour la validation des systèmes simulés, obtenus par dynamique moléculaire classique. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du code LAMMPS en utilisant les potentiels interatomiques développés par Wang et Bauchy (UCLA), et comparées aux résultats expérimentaux, présentés dans le chapitre 4, avant de servir de base à une analyse structurale plus poussée. Notamment, ces simulations sont préalables à l'utilisation du modèle de contraintes topologiques, dont les résultats sont présentés dans le chapitre 5 et confrontés à différentes propriétés.

2.3 Expériences de lixiviation

L'altération des verres étant fortement dépendante des conditions expérimentales (pH, température, composition de la solution...), il est nécessaire d'établir les conditions choisies dans le cadre de ces travaux de thèse. Tout d'abord, l'ensemble des expériences de lixiviation a été effectué à une température de 90°C, plus élevée que les températures estimées en conditions de stockage (entre 50°C et 70°C), permettant d'accélérer significativement les cinétiques d'altération en régime de vitesse initiale. La température étant fixée, il est nécessaire de choisir le pH d'étude. Le choix s'est porté sur un $pH^{90°C} = 9$, pH imposé à terme par la dissolution de verres d'intérêt nucléaire, permettant à la fois d'augmenter les cinétiques de dissolution et, généralement, d'imposer une dissolution du verre contrôlée par l'hydrolyse du réseau silicaté. Ce pH est imposé au début de l'expérience par ajout de LiOH dans de l'eau initialement pure. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 5.

Enfin, les expériences de lixiviation sont menées en système fermé, sous agitation magnétique. Compte tenu d'une potentielle rétroaction de certains éléments en solution sur la poudre de verre, il est nécessaire de maintenir des conditions diluées afin d'assurer que l'expérience est réalisée en régime de vitesse initiale. Pour ce faire, il faut choisir un rapport **S/V** (surface de verre/volume de solution) faible. En fonction de la composition du verre, et afin de limiter les perturbations du milieu liées par exemple à un relâchement important d'alcalins augmentant le pH, les rapports choisis sont compris entre 0,025 cm^{-1} et 0,1 cm^{-1}, avec des durées d'expériences ne dépassant pas quelques heures. Des prélèvements de solution sont réalisés de façon périodique, puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible ou ICP-OES, permettant ainsi, au travers des valeurs de concentrations élémentaires obtenues, de calculer une vitesse d'altération.

Chapitre 3

Étude structurale par RMN du solide et spectroscopie Raman

3.1 Résumé du chapitre **68**

3.2 Article : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study **68**

Abstract 68

3.2.1. Introduction 68

3.2.2. Materials and methods 71

3.2.2.1. Glass synthesis and composition analysis 71

3.2.2.2. Structural characterization 72

3.2.3. Results 73

3.2.3.1. Solid-state NMR 73

3.2.3.2. Raman spectroscopy 79

3.2.4. Discussion 82

3.2.4.1. Impact of magnesium on the structure 82

3.2.4.2. Magnesium environment in the studied glasses 83

3.2.5. Conclusion 84

References 85

3.1 Résumé du chapitre

Cet article, publié dans *Journal of the American Ceramic Society*, présente les résultats des caractérisations structurales expérimentales des verres simples, c'est-à-dire hors AVMV4, étudiés dans le cadre de cette thèse.

L'étude de la structure des différents verres par spectroscopies RMN et Raman a permis la mise en évidence de plusieurs modifications structurales induites par la présence de magnésium au sein du réseau vitreux. Ainsi, la substitution progressive de l'oxyde de sodium par de l'oxyde de magnésium semble conduire à une augmentation de la polymérisation du réseau, et dans certains cas pouvoir générer la formation de deux sous-réseaux plus ou moins polymérisés.

La RMN de ^{27}Al indique que le magnésium contribue seulement partiellement à la compensation de charge des unités tétraédriques de l'aluminium, entraînant la formation d'unités AlO_5 et AlO_6 quand le nombre d'alcalins est insuffisant. Parallèlement, une diminution drastique du pourcentage de bore en unités tétraédriques est observée, plus intense encore que lorsque le sodium est substitué par du calcium, ce qui entraîne notamment la formation d'anneaux de bore. Il en ressort que le magnésium ne compense pas le bore dans les verres étudiés, mais également qu'il tend à réduire la compensation du bore tétraédrique par le sodium. Il est ainsi suggéré que la présence de magnésium génère des sites de mélange Mg–Na proches des NBO, à l'instar du calcium, mais dans une plus forte proportion. La superposition des sites sur les spectres RMN MQMAS de ^{17}O du sodium, de l'aluminium et du magnésium ne permet pas de quantification des différentes contributions. Les spectres MQMAS de ^{17}O montrent par ailleurs des similitudes entre les contributions Si–O–Al et Si–O–Mg, indiquant un rôle potentiellement intermédiaire du magnésium.

Enfin, la RMN de ^{25}Mg indique qu'une substitution croissante de la teneur en sodium par du magnésium au sein des verres étudiés entraîne une augmentation générale de la coordinence de ce dernier. Bien que cette augmentation ne soit pas quantifiable, elle peut être représentative d'une modification du rôle du magnésium dans les verres en fonction de la composition, et donc d'un comportement proche de celui d'un intermédiaire.

Les informations supplémentaires sont données en Annexe A.

3.2 Article : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study

Check for updates

Received: 3 March 2021 | Accepted: 21 April 2021

DOI: 10.1111/jace.17876

Journal of the American Ceramic Society

ORIGINAL ARTICLE

Impact of magnesium on the structure of aluminoborosilicate glasses: A solid-state NMR and Raman spectroscopy study

Nicolas Bisbrouck[1] | **Marco Bertani**[2] | **Frédéric Angeli**[1] | **Thibault Charpentier**[2] | **Dominique de Ligny**[3] | **Jean-Marc Delaye**[1] | **Stéphane Gin**[1] | **Matthieu Micoulaut**[4]

[1]CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, Marcoule, France

[2]CEA, CNRS, NIMBE, Université Paris-Saclay, Gif Sur Yvette, France

[3]Department of Materials Science and Engineering, University of Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany

[4]Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600, Sorbonne Université, Paris, France

Correspondence
Frédéric Angeli, CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, Marcoule, France.
Email: frederic.angeli@cea.fr

Thibault Charpentier, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif Sur Yvette, France.
Email: thibault.charpentier@cea.fr

Present address
Marco Bertani, Department of Chemical and Geological Sciences, University of Modena and Reggio Emilia, via G.Campi 103, Modena, 41125, Italy

Funding information
Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives; Electricité de France

Abstract

Seven magnesium-containing aluminoborosilicate glasses, with three to five oxides, have been studied through comprehensive multinuclear solid-state NMR (^{11}B, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{23}Na, ^{17}O, and ^{25}Mg) and Raman spectroscopy. The progressive addition of cations and the substitution of sodium and calcium by magnesium illuminate the impact of magnesium on the glass structure. The proportion of tri-coordinated boron drastically increased with magnesium addition, demonstrating the poor charge-compensating capabilities of magnesium in tetrahedral boron units. Oxygen-17 NMR showed the formation of mixing sites containing both Na and Mg near nonbridging oxygen sites. Furthermore, a high magnesium content appears to result in the formation of two subnetworks (boron and silicon rich) with different polymerization degrees as well as to promote the formation of high-coordination aluminum sites (Al[V] and Al[VI]). Finally, magnesium coordination ranging from 4 to 6, with a mean value shifting from 5 to 6 along the series, suggests that magnesium might endorse an intermediate role in these glasses.

KEYWORDS

borosilicate glass, magnesium-25, nuclear magnetic resonance, oxygen-17, Raman spectroscopy, structure

1 | INTRODUCTION

Magnesium oxide is a key component in geological silicate melts and can induce interesting properties in silicate glasses with applications in various fields, from medicine to technological systems.[1] As one of the most abundant cations in magma, the study of magnesium-containing silicate glasses is fundamental to understanding magma transport.[2,3] In bioactive glasses used for bone repair, magnesium appears to enhance crystallization and apatite formation in the early stages, favoring contact with living tissues.[4-7] From a technological point of view, adding magnesium to glasses intrinsically changes their properties such as viscosity,[8] glass transition temperature,[4] mechanical properties,[8-12] and chemical durability.[13] Furthermore, some of the vitrified high-level waste (HLW) from nuclear facilities in the United Kingdom (Magnox)[14-16] and France (AVM)[17,18] contains relatively high magnesium proportions (around 5.90 wt% and between 2.5 and 7.5wt%, respectively[17]).

 © 2021 The American Ceramic Society

The role and impact of magnesium on the glass structure and its interactions with other cations are not yet fully understood; they can vary greatly with the chemical composition of the glass.[10,15] To understand the macroscopic properties of glasses, specifically the impact of magnesium, we performed an in-depth and detailed structural analysis at the atomic scale of glasses with various compositions, from simple to more complex ones. Generally considered as a network modifier and/or a charge compensator, several studies suggest that magnesium might exhibit an intermediate-to-network-forming role.[15,19-21] These assumptions are mainly based on its coordination number, typically ranging from 4 to 6, as extracted from X-ray diffraction,[22-25] neutron scattering,[22,23] and Raman[26,27] spectroscopy measurements as well as using molecular dynamic (MD) and reverse Monte Carlo (RMC) simulations.[23-25]

Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy has proven to be a useful and effective tool for probing the local environment of atoms in glasses, providing insights into the intricacies of silicate oxide glassy systems.[28-36] The network connectivity (Q_n), nonbridging oxygens (NBOs), and coordination number (CN) can be precisely evaluated by investigating every NMR-active nucleus found in these glass systems, typically ^{27}Al, ^{11}B, ^{29}Si, ^{23}Na, ^{25}Mg, ^{43}Ca, and ^{17}O.[10,37-41] While each nucleus provides specific information on its local chemical and geometric environment, ^{17}O NMR spectra provide insight into the various possible environments in oxide glasses. To that end, the best approach is to synthesize glasses using a sol–gel process to ensure a homogeneous distribution of ^{17}O in the network.[29] ^{17}O NMR measurements allow the observation of peculiar phenomena, such as the presence of Ca–Na or La–Na mixing sites near NBO-rich regions,[42,43] which implies an extended structural disorder due to the nonrandomness of the alkali/alkali-earth distribution. Recent studies[34] showed that Mg–Na mixing sites might also occurs. It is also implied that increasing the magnesium content leads to greater structural changes around the NBO in the glasses.

For nuclei such as ^{29}Si, ^{27}Al, or^{11}B, a decrease in chemical shift typically results from an increase in the coordination number. For ^{25}Mg, most studies on the subject have focused on crystalline phases, melts, or very simple glasses[19,20,30,44-49]; therefore, there is a lack of ^{25}Mg NMR data, particularly for borosilicate glasses. Indeed measuring the NMR spectrum of ^{25}Mg is difficult because of its low natural abundance (10%) and low Larmor frequency. Moreover, ^{25}Mg exhibits high quadrupolar interactions, which can severely broaden the NMR spectra, making it even harder to distinguish magnesium environments in terms of the coordination number. With a sufficiently high enrichment in ^{25}Mg and owing to the availability of higher fields (in this work, 17.6 T), it is possible to overcome these difficulties. Magnesium coordination in glass spectra can be approximately determined from NMR shifts from a comparison with the NMR spectra of crystalline materials, such as spinel ($MgAl_2O_4$) and åkermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) for which the fourfold coordinated magnesium isotropic chemical shifts are 49 and 52 ppm.[19] In the boron-containing mineral grandidierite, the MgO_5 bipyramid has been reported to have an approximately 55 ppm isotropic chemical shift.[50] In silicates containing magnesium, a sixfold coordinated magnesium contribution is visible in the range of 5 to 14 ppm.[19,51] However, some parameters such as bond length[52-54] and bond angle[55] or the second-neighbor effect[28,55] can affect the isotropic chemical shift, making it difficult to clearly identify the coordination.

In addition to the complexity of the structural role of magnesium and its coordination number in glasses, its impact on other cations in the network has not yet been clearly explained. Several studies have demonstrated that increasing the magnesium content in glasses leads to a greater proportion of highly disrupted fourfold coordinated aluminum and the formation of five- and sixfold coordinated aluminum.[10,32,38,56] Additionally, in borosilicate glasses, it appears that a relative increase in magnesium concentration compared to that of boron leads to an increase in threefold coordinated boron that is greater than the effect of calcium.[14,15,56-58] It is suggested that this effect can be attributed to the greater mean field strength (MFS), defined as the charge over the squared cation-oxygen distance, of magnesium compared to other network-modifying cations.

In this study, comprehensive structural characterization using multinuclear magic-angle spinning (MAS) and multiple quantum magic-angle spinning (MQMAS) NMR (^{27}Al, ^{11}B, ^{29}Si, ^{23}Na, ^{17}O, and ^{25}Mg) of seven glasses (with three to five oxides) was performed to clearly identify the effect of magnesium on the glass structure. Glasses enriched in ^{17}O and ^{25}Mg were also synthesized. Heteronuclear ^{11}B–^{23}Na rotational-echo double-resonance (REDOR) experiments were conducted to investigate the impact of magnesium on the spatial proximity of sodium and boron. Additionally, Raman spectroscopy was performed on all the glasses.

Most glasses in this study had constant Si/Al and Si/B ratios (close to the industrial composition of AVM V4[17,18]) with a varying Mg/Na content, except when the Mg content was found experimentally to be too high to yield a homogeneous glass. In this case, Si/Al and Si/B were decreased by 30%. A simple three-oxide (SiO_2, Na_2O, and MgO) glass was prepared to confirm the specific contribution of Si–O–Mg to the ^{17}O MAS NMR spectra owing to the strong overlap of Si–O–Al, Si–O–Na, and Si–O–Mg sites.[34] In addition, a glass with magnesium substituted for calcium was also examined for comparison.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Glass synthesis and composition analysis

Twenty-four glasses, divided into four series, were synthesized using different melt-quench methods depending on their isotopic enrichment in ^{11}B, ^{17}O, and ^{25}Mg. The four series are indexed as Nat (for natural/no enrichment), ^{11}B, ^{17}O, and ^{25}Mg, corresponding to their respective isotopic enrichment. ^{17}O glasses were prepared using a sol–gel process. The detailed syntheses processes are provided for each series in the following sections. ^{11}B -enriched samples were prepared for neutron analysis, which will be reported elsewhere.

Because we focused on the impact of magnesium on the structure of the studied aluminoborosilicate glasses, the Si/Al and Si/B ratios were maintained constant when possible to synthesize a homogeneous structure (crystallization was observed in glasses with a high magnesium content). In four glasses (N26M0, N19M8, N13M13, and N8M19), magnesium oxide was progressively substituted for sodium oxide, as shown in Table 1. N and M represent the nominal rounded concentration (mol%) of Na_2O and MgO, respectively. The amounts of aluminum and boron had to be increased in the sodium-free composition (N0M12) to obtain a homogeneous glass. Magnesium was fully substituted for calcium in the N19C8 glass. A simple reference ternary glass A0B0 (SiO_2–Na_2O–MgO) was also prepared for ^{17}O NMR spectroscopy. The composition of the glasses was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) after acid dissolution (HCl + HNO_3 + HF). Additionally, some glasses were analyzed using an electron probe microanalyzer at the Camparis facility, which ensured the homogeneity of the glasses at the micrometer scale. Slight variation in composition between the series did not change the observed tendencies, as shown in Figures S1 and S2 in Supplementary Information. It can be seen that only one glass (N13M13) displayed more variation in boron coordination. The lower fraction of B[IV] in the ^{17}O-enriched and ^{25}Mg -enriched samples can be explained by a relatively higher MgO content and lower Na_2O content compared to the nonenriched glass. Indeed, as stated earlier in the manuscript, boron and sodium evaporation was more difficult to control due to the high temperature and low glass quantities. For the sake of simplicity, the discussion is based on the nominal composition, from which most of the glasses are close to. Transmission electron microscopy (TEM) observations were also performed to ensure the absence of nanometer-scale crystallization.

2.1.1 | Nat and ^{11}B-enriched glasses

The seven glasses were synthesized from analytical-grade oxide and carbonate powders using a classical melt-quench protocol, aiming for 180 g samples. The powders were mixed with a Turbula® T2F to ensure homogeneity and poured into a Pt/Rh crucible, which was then placed in a Pyrox® RKA23 electric furnace equipped with a Eurotherm® 2416 regulator. Each increase in temperature occurred at a rate of 300°C.h^{-1}, while decarbonation dwell was performed at 850°C for 1 h. The target temperature was then achieved and maintained for 3 h before quenching on a fall plate. The glasses were then crushed, and a second fusion was performed to ensure better homogeneity. These batches were then annealed (except for two impacted by crystallization issues, namely N8M19 and N0M12) for 1.5 h in a graphite crucible at a target temperature of T_g + 20°C, determined with a SETARAM SETSYS TMA S60/58507 operating in differential scanning calorimetry (DSC) mode under an argon atmosphere. Each temperature is given in Table 1 with the nominal compositions.

The ^{11}B-enriched glasses were synthesized following the same protocol except for the boron precursor, which was replaced to achieve 99.62% enrichment (Euriso-top), aiming

TABLE 1 Nominal targeted composition of the studied glasses, expressed in molar percent of oxide, alongside associated glass transition temperature (T_g) and measured density (ρ)

	Chemical composition (mol%)							
Glass ID	**SiO_2**	**B_2O_3**	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**MgO**	**CaO**	**T_g (C)**	**ρ**
N26M0	51.3	14.9	7.7	26.1	-	-	523	2.505
N19M8	51.2	14.9	7.7	18.7	7.5	-	573	2.45
N13M13	51.2	14.9	7.7	13.1	13.1	-	594	2.421
N8M19	51.2	14.9	7.7	7.5	18.7	-	642	2.412
N0M12	51.3	24.2	12.4	-	12.1	-	703	2.31
N19C8	51.2	14.9	7.7	18.7	-	7.5	573	2.511
A0B0	66.1	-	-	24.2	9.7	-	495	2.486

The analyzed composition averaged over all series fell within a standard deviation of ±2% between the series, ensuring valid comparisons. The standard deviation of the N0M12 glass reached 6% because of boron evaporation during synthesis caused by the high temperature and low targeted mass of glass.

for 20 g samples. These glasses were prepared for a forthcoming neutron diffraction study.

2.1.2 | ^{17}O-enriched glasses

To ensure enrichment of the entire network, seven ^{17}O-enriched glasses were synthesized using a sol–gel process. This was made possible through the use of alcoxide precursors and hydrolysis reactions following Equations 1 and 2, with M and M' cations and R and R' organic groups.[29]

$$\mathrm{M(O-R)}_n + \mathrm{H_2^{17}O} \rightarrow \mathrm{M(O-R)}_{n-1} - {}^{17}\mathrm{OH} + \mathrm{R-OH} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &\mathrm{M(O-R)}_{n-1} - {}^{17}\mathrm{OH} + \mathrm{M'(O-R)} - {}^{17}\mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{(O-R)}_{n-1} \\ &\mathrm{M} - {}^{17}\mathrm{O} - \mathrm{M'(O-R)}_{n-1} + \mathrm{H_2^{17}O} \end{aligned} \quad (2)$$

The precursors were mixed with anhydrous absolute ethanol, and then with a stoichiometric amount of 90%-enriched $H_2{}^{17}O$ (Cortecnet). After 4-6 weeks (to ensure full hydrolysis), the gels were dried, mixed, poured into a Pt crucible, and left overnight under argon flux in a Nabertherm® P310 electric furnace. Equivalent nonenriched glasses for composition analysis were synthesized simultaneously under the same conditions. A dehydration dwell was performed at 160°C for 0.5 h with the temperature increasing at 300°C.h^{-1}. Once at the target temperature T (1060°C < T < 1400°C), the mixture was fused for 25 min and then quenched. Because of the small glass quantities (200 mg), the target temperatures were reduced compared to those of the Nat glasses to minimize boron and sodium evaporation. However, considering the small glass samples, this evaporation is more difficult to control.

2.1.3 | ^{25}Mg-enriched glasses

All glasses were synthesized by mixing analytical-grade oxide and carbonate powders with 99.2% enriched ^{25}MgO (Cortecnet) following the same route as the ^{17}O-enriched glasses except for the dwell, which was performed at 850°C. The target temperature remained the same, that is, 1060°C < T < 1400°C, and the targeted sample mass was 300 mg.

2.1.4 | Sample preparation

Glass powder was obtained through grinding, sieving, and ultrasonic cleaning in both acetone and ethanol. Grinding was performed using a Retsch® MM400 with tungsten carbide balls. Powder fractions of 20-40 μm, 63-100 μm, and 100-125 μm were selected for different experiments. The powders needed for TEM were obtained through sedimentation following Stokes' law. Square-shaped monoliths were cut and polished to achieve a surface roughness of a few nanometers.

2.2 | Structural characterization

2.2.1 | Nuclear magnetic resonance (NMR)

^{11}B, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{29}Si, and ^{17}O MAS NMR spectra were collected on an Avance II 500WB Bruker spectrometer operating at a magnetic field of 11.72 T using a Bruker WVT CPMAS 4 mm probe (with a MAS stator free of boron oxide to avoid a strong ^{11}B signal) at a spinning frequency of 12.5 or 14 kHz. For ^{11}B, ^{23}Na, and ^{27}Al, MAS NMR spectra were acquired using a single short pulse ($\approx \pi/12$) to ensure the quantitativeness of the spectra, (because of the nonhomogeneous excitation of resonance of quadrupolar nuclei for long pulse) with recycle delays of 2 s, 1 s, and 1 s, respectively. ^{29}Si and ^{17}O MAS NMR spectra were acquired using a Hahn echo pulse sequence, 90–τ_E–180–τ_E–acquisition, with a rotor-synchronized echo delay (τ_E) of one period of rotation (for ^{17}O, soft pulses selective on the central transition were used). MQMAS experiments were performed with a Z-filter pulse sequence for ^{27}Al,[59] a shifted-echo pulse sequence for ^{17}O (with an echo delay of 2 ms),[60] and a RIACT-II pulse sequence for ^{11}B and ^{23}Na[28]. For the ^{11}B–^{23}Na REDOR experiments, selective 90 and 180 pulses (at frequencies of 10 to 20 kHz and 180 pulse durations of 8 to 10 s) were applied on the central transition (1/2 ↔ 1/2).[61]

^{25}Mg NMR data were collected on an Avance III 750 WB Bruker spectrometer operating at a magnetic field of 17.6 T using a low-gamma 4 mm CPMAS Bruker Probe at a spinning frequency of 12.5 kHz. A Hahn spin–echo pulse sequence (with selective soft pulses on the central transition, 90 ≈ 10 s) was used with a rotor-synchronized echo delay of one rotation period and recycle delay of 0.5 s. Typically, 32768 scans were accumulated for each spectrum.

The ^{11}B, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{17}O, and ^{25}Mg chemical shifts were referenced to external samples of a 1 M boric acid solution (19.6 ppm), a 1 M $AlCl_3$ aqueous solution (0 ppm), a 1 M NaCl aqueous solution (0 ppm), solid tetrakistrimethylsilane (TKS) (for which the highest intensity peak is situated at 9.9 ppm from that of tetramethylsilane, TMS), ^{17}O-enriched water (0 ppm), and a 1 M $MgCl_2$ aqueous solution (0 ppm).

All NMR data were processed and fitted using a custom-built code (T. Charpentier) that implements specific lineshapes for amorphous materials and accounts for the distribution of NMR parameters, as detailed in previous studies.[28,29,62-64] In few words, the principle of our approach is to use a distribution of the NMR parameters, namely the isotropic chemical shift δ_{iso} and the quadrupolar parameters

C_Q and η_Q, induced by the structural disorder inherent to the vitreous state. In a simple case such as vitreous silica, such NMR parameter distribution could be mapped into a distribution of geometrical parameters such as the Si–O and Si–O–Si distance.[65,66] The choice of the models was based on previous works on various compositions, ranging from simple binary sodium silicate[67] and borosilicate[68] to more complex borosilicate,[28] aluminoborosilicate,[57] and aluminosilicate glasses.[26] With this description of the NMR lineshapes, the NMR parameter values which are reported are therefore the mean value (and standard deviations values, i.e., the width) of the distribution (see Supplementary Information).

2.2.2 | Raman Spectroscopy

Raman spectra were recorded using a custom-assembled system[69] comprising a Horiba iHR320 spectrometer with 1800 g.mm^{-1} gratings powered by a blue "Sapphire SF" 488 nm laser. Short laser wavelengths are favorable for recording backscattered signals because of the increased Rayleigh scattering. The laser was focused 10 mm below the surface of the optically polished samples, allowing quantitative evaluation of the intensity. The laser excitation was rejected using a volume Bragg grating. Data were collected from 20 to 1535 cm^{-1}. The spectral window was chosen as a compromise to observe both the maximum of the boson peak and the majority of the B–O stretching modes. For the glasses presenting relatively weak Raman activity, six accumulations of 30 min were obtained in the exact same condition and position in parallel VV and perpendicular VH polarizations to be able to extract the polarization coefficient with high precision. The spectra were corrected from the air contribution that was observed in the low-frequency region.[70] For samples showing no luminescence, no further correction or baseline was needed, and they were normalized to the total area. Brillouin spectra were recorded using a JRS TFP 2 HC tandem multipass Fabry–Perot interferometer.

3 | RESULTS

3.1 | Solid-state NMR

3.1.1 | ^{29}Si MAS NMR

For binary alkali silicate glasses, ^{29}Si MAS NMR provides insights into the polymerization of the glass network through the determination of the Q_n populations.[33] However, in more complex glasses, the isotropic chemical shift is also sensitive to second-neighbor atoms (their nature and amount), which makes interpreting the signal more difficult. At constant polymerization degree, that is, for a given Q_n unit, network formers (such as Al and Zr)[28,55] tend to shift the signal to higher values, while modifiers shift the signal toward lower (i.e., more negative) values.[71,72] A broadening of the line is indicative of a more distributed silicon environment, resulting from a larger Q_n distribution or an increase in the number of Si–O–X (X = B, Al) sites. For example, overlapping of Q_3 with Si as the second neighbor and Q_4 with Al as a second neighbor has been reported in the past.[73] Generally, a shift toward a lower chemical shift value is indicative of a more polymerized network with higher Q_n species. Figure 1 shows the obtained ^{29}Si MAS NMR spectra. There was a clear decrease in the NMR shift with increasing magnesium content, as well as a broadening of the spectrum. The N8M19 glass, which had the highest magnesium content, displayed the broadest line, as did the N0M12 glass. Watts et al.[21] suggested that in bioactive glasses, this type of broadening could also result from the formation of tetrahedral magnesium inside the silicate network. When substituting calcium with magnesium (i.e., comparing N19C8 with N19M8), the line became broader and shifted to a slightly lower value, which could suggest a higher degree of polymerization. The clear shift in the spectra to lower frequencies is reflective of Q_4 units connected to silicate units (in vitreous silica, the ^{29}Si MAS NMR spectrum is centered at approximately −110 ppm). These variations suggest the formation of a subnetwork enriched in silica with increasing magnesium content. In contrast, for a low magnesium content (e.g., N26M0), the NMR shifts (Q_2 and Q_3) suggest a relatively depolymerized glass network.

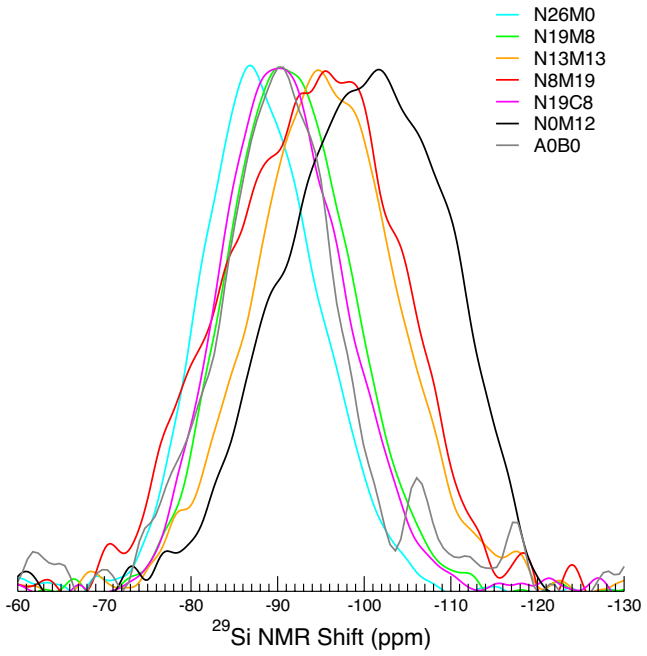


FIGURE 1 ^{29}Si MAS spectra for glasses in the Nat series, normalized to the maximum peak height

3.1.2 | ^{27}Al MAS and MQMAS NMR

Figure 2A shows the MAS NMR spectra obtained for the six aluminum-containing glasses in the Nat series. Except for the N0M12 glass, aluminum was predominantly found in tetrahedral units (Al[IV]). Increasing the magnesium content at the expense of sodium content (i.e., from N26M0 to N8M19) induced a slight shift in the NMR shift values as well as a slight broadening of the lines. This was most probably due to an increased distortion of the Al environment, which can be explained by the presence of Mg in the vicinity instead of Na.[10] The calculation of the full width at half maximum (FWHM) of the spectra reveals that when comparing Ca and Mg in the N19C8 and N19M8 glasses, respectively, N19C8 displays a slightly higher value. However, this might be due to small variations in the composition. For the specific case of N0M12 (no sodium), the line broadened and shifted substantially (as a result of the increase in the quadrupolar interactions, see below), and higher coordination states (Al[V] and Al[VI]) appeared. These environments were observed at

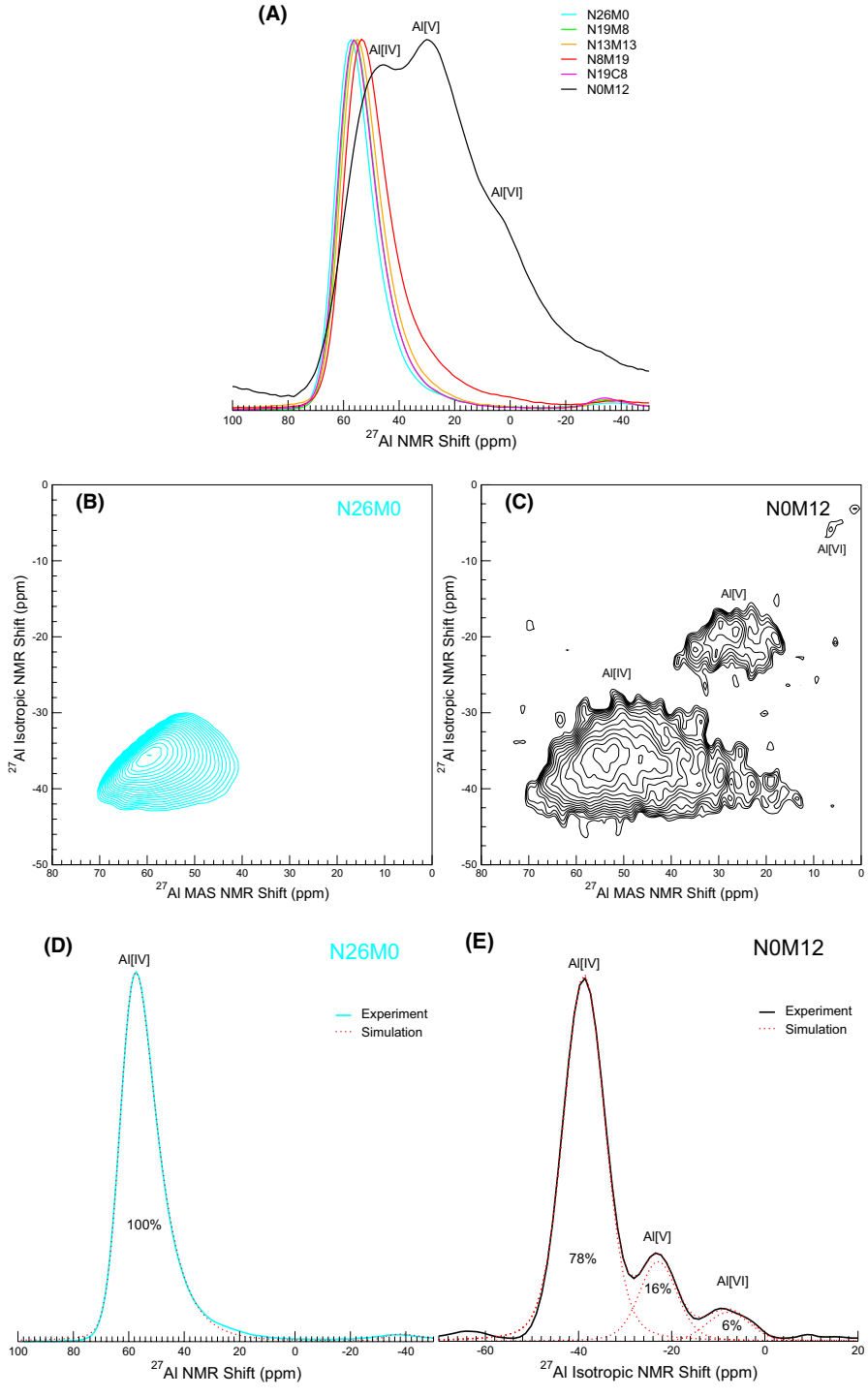


FIGURE 2 (A) ^{27}Al MAS spectra for all glasses in the Nat series, normalized to the maximum peak height. (B) ^{27}Al MQMAS spectra of N26M0, fully tetra-coordinated, and (C) N0M12, for which penta- and hexa-coordinated aluminum are visible. Comparison between experimental and simulated (D) NMR MAS spectra of N26M0 and (E) isotropic NMR shift of N0M12 for quantification purposes (±2%)

approximately 30 and 3 ppm, respectively, which are typical values of such coordination.[10,32,38,56] The latter two were more visible in the MQMAS spectra, as shown in Figure 2C. The analysis of the MQMAS and MAS spectra yielded the population of each AlO_x species as follows: 78% Al[IV], 16% Al[V], and 6% Al[VI]. Variations in the NMR parameters are given in Table S1 and are displayed in Figure S2 in the Supplementary Information. The significant increase in the quadrupolar coupling constant for Al[IV] is clearly indicative of the impact of charge compensation by Mg cations on the local electric field gradient (EFG). Comparison with the other glass compositions suggests that Al[IV] is predominantly charge compensated by Na cations. The difference between N19M8 and N19C8 might be indicative of larger mixed charge compensation in N19C8: both Na^+ and, to a lesser extent, Ca^{2+} are in the vicinity of Al[IV], whereas in N19M8, it appears to be more difficult for Mg to contribute to the charge compensation shell.

3.1.3 | ^{11}B MAS NMR

MQMAS spectra of all the glasses are displayed in Figure 3, from which the MAS spectra and isotropic projection are extracted. NMR parameters are given in the Supplementary Information in Table S1. The B[III] and B[IV] peaks were well resolved in the ^{11}B MAS spectra, as shown in Figure 4A,B. Tetrahedral B[IV] units were characterized by a narrow peak (because of a small quadrupolar coupling constant) at approximately 0 ppm, whereas the broad shape of the planar triangular B[III] unit peak, centered around 10 ppm, is reflective of a large quadrupolar coupling constant, typically 2.4-27 MHz for B[III] units in borosilicate glasses. To quantify each unit population, it is generally found that at least two sites are necessary for each coordination state. The isotropic projections of the MQMAS spectra shown in Figure 4C,D highlight the two components for B[III] units (generally referred to as ring and nonring units[74]) that are dependent on their connectivity to the silicate network (ring species are bonded to boron atoms). For B[IV], the asymmetric shape of the peak is also evident. A more detailed investigation of the MQMAS B[IV] peak (as well as its counterparts in the MAS spectrum) can be found elsewhere.[28,75,76] Similar to B[III], the two components can be interpreted in terms of connectivity with the silicate network (i.e., B[IV] connected to three or four SiO_2 units): an increase in Si connectivity leads to more negative isotropic chemical shifts.[28,74,76]

As shown in Figure 4A, progressively increasing the magnesium content at the expense of sodium resulted in an increase in B[III]. The N0M12 glass displayed the lowest B[IV] content of all the glasses, with only 2%. This increase in B[III] was also observed when substituting magnesium for calcium in the N19C8 and N19M8 glasses (from 54% to 63%, respectively), as shown in Figure 4B. Additionally,

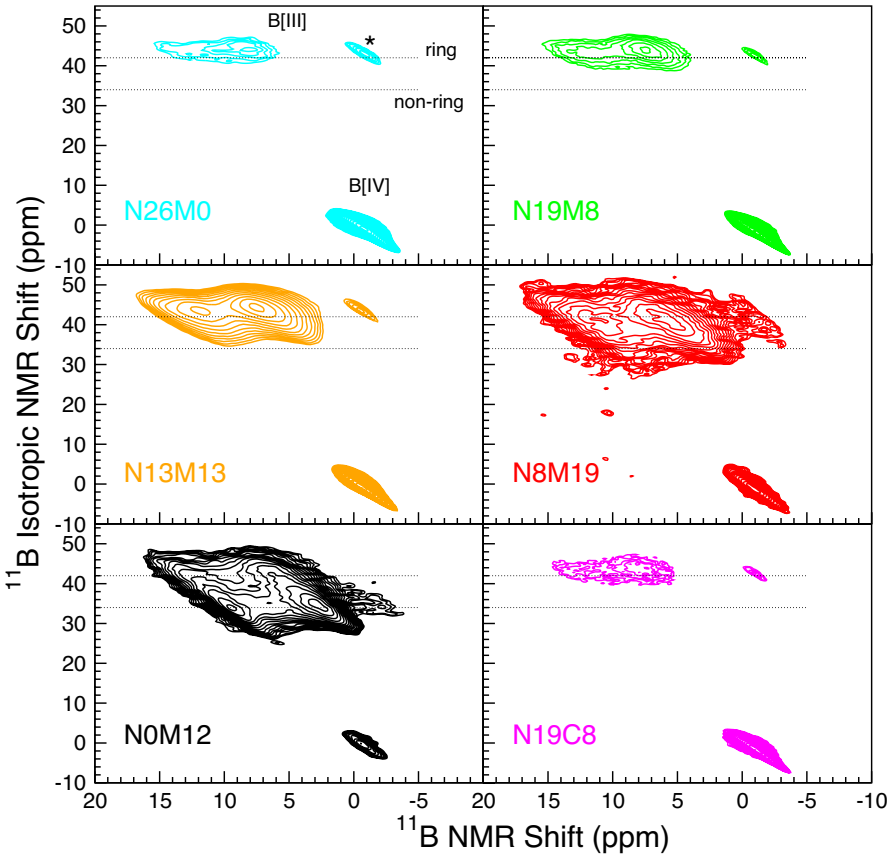


FIGURE 3 ^{11}B MQMAS spectra obtained from ^{11}B-enriched glasses, with the exception of N13M13 (for which the spectrum was acquired from the Nat series). Asterisks denote rotational band position for all spectra

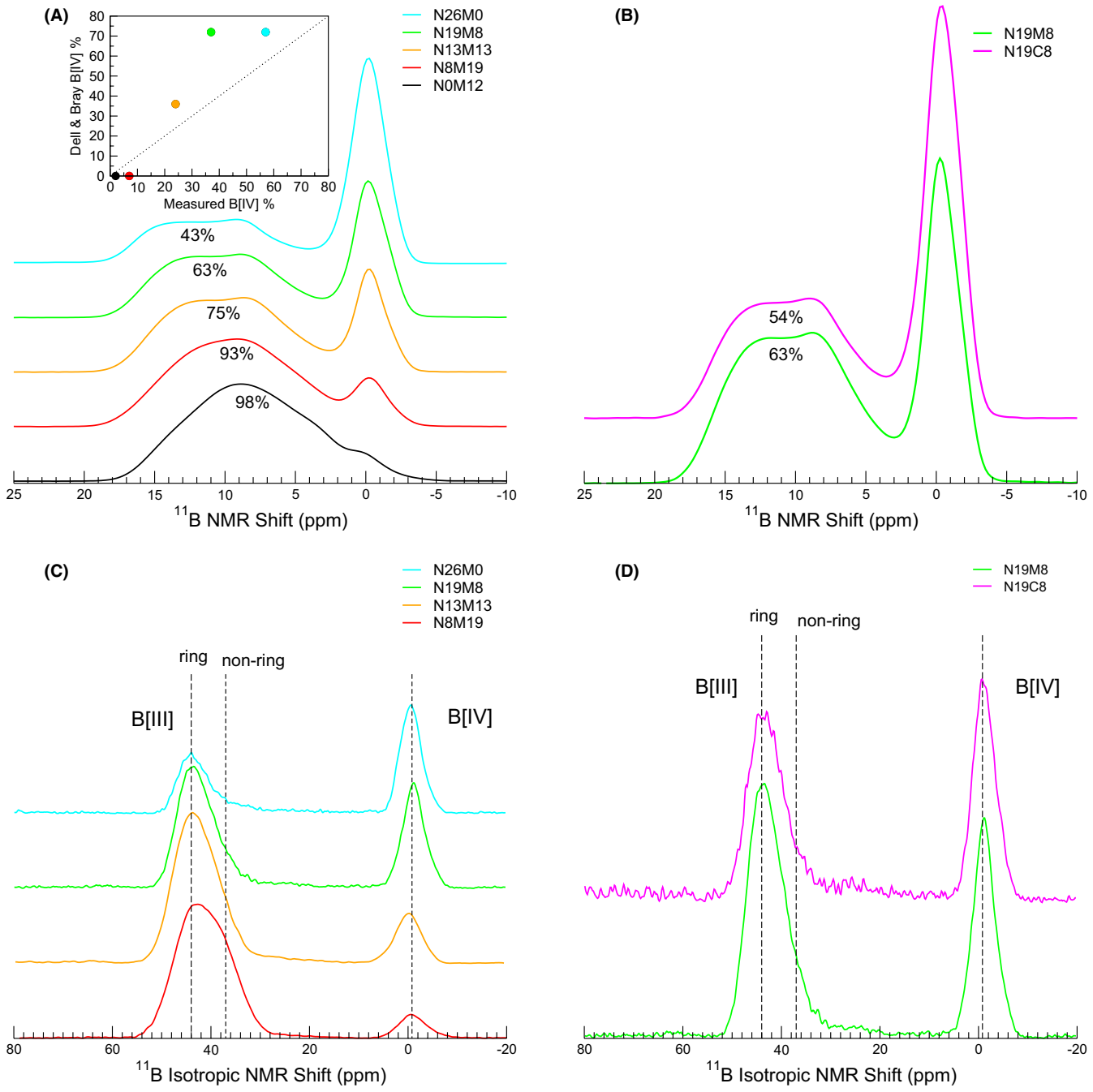


FIGURE 4 Experimental ^{11}B MAS spectra (A) of magnesium-containing glasses in the Nat series with calculated B[III] percentages (inset displays the Yun, Dell, and Bray model B[IV] calculation as a function of measured B[IV]), and (B) comparison between the impact of Ca and Mg on boron coordination with associated isotropic projects of ^{11}B MQMAS spectra with ring and nonring contribution for glasses (C) with increasing magnesium content and (D) comparison between Ca and Mg in glasses. Uncertainties are given at ±1%

increasing the magnesium content along the series resulted in a higher contribution of B[III], associated in the literature to both nonring and ring units, as well as when calcium was substituted by magnesium, as seen in Figure 4C,D. It appears that both sets of ^{11}B NMR data from the high magnesium glasses show some similarities with previous experiments on SBN (SiO_2–B_2O_3–Na_2O) glasses in the immiscibility domain[77] and Pyrex glass,[78] with a high B[III] ring component. These experiments suggest that magnesium could impact the glass network in a similar manner, resulting in the formation of a demixed silica/boron network at the nanoscale. When applying the Yun, Dell and Bray model, accounting for the preferential compensation of Al[IV] by sodium atoms, and considering Mg as a network modifier, modeling the %B[IV] from the glass composition shows that high magnesium glasses largely deviate from the predicted behavior (inset in

Figure 4A). This indicates that the specific role of magnesium remains unclear.

3.1.4 | ^{23}Na MAS NMR

As shown in Figure 5, the ^{23}Na MAS peak moved to more negative NMR shifts with a slightly decreasing width as the magnesium content increased. The latter effect is reflective of a decrease in the quadrupolar coupling constant. The decrease in the chemical shift is indicative of a change in the role of sodium in the glass structure, from a network modifier surrounded by NBOs to a charge compensator.[37] When substituting calcium with magnesium, both effects occurred, which is consistent with the poorer charge-compensating capabilities of magnesium compared to calcium (as noticed for Al[IV] and B[IV]). The fraction of charge-compensating sodium was calculated for each glass, accounting for the B[IV] and Al[IV] fractions, that is considering that sodium compensated for aluminum first, then tetrahedral boron units (the remaining sodium generating NBOs) and performing the ratio of these charge-compensated units over the total number of sodium. The results are consistent with the observed shift, ranging from 62% for N26M0 and increasing progressively to reach 100% charge-compensating sodium for N8M19. A representative MQMAS experiment is shown in Figure 5B: a single peak is confirmed. Variations in the NMR parameters extracted from MAS NMR are given in Table S1 and Figure S4 in the Supplementary Information. A clear increase in the isotropic chemical shift is observed, correlated with an increase in the quadrupolar coupling constant.

3.1.5 | ^{11}B{^{23}Na} REDOR

^{11}B{^{23}Na} REDOR experiments were performed to study the variation in the sodium–boron spatial proximities with the glass composition. The results are shown in Figure 6. A weaker signal indicates that there were fewer sodium atoms in the vicinity of the boron atoms. The initial slope (from 0 to 2-3 ms) reflects dipolar interactions, while the maximum value is representative of the total number of interacting atoms. The N26M0 signal was stronger with a maximum value of ≈0.9 (with a theoretical maximum of 1), indicating that 90% of the boron atoms had sodium atoms in their close vicinity. Taking this signal as a reference, it can be observed that the REDOR signals of N19C8 and N19M8 were very close, suggesting a similar sodium environment around the boron atoms. As expected, the signal decreased with increasing magnesium content. First, this decrease had a clear origin in the decrease in the B[IV] unit population in favor of the B[III] ring species: the latter are less likely to require sodium cations in their surroundings (no B-NBO was detected in ^{17}O NMR, see below). As a second origin, some magnesium cations could mix with sodium near NBOs,[34] most probably in a boron environment. Unfortunately, this hypothesis could not be assessed with experiments such as ^{11}B{^{25}Mg} REDOR experiments (which would have required nonstandard NMR

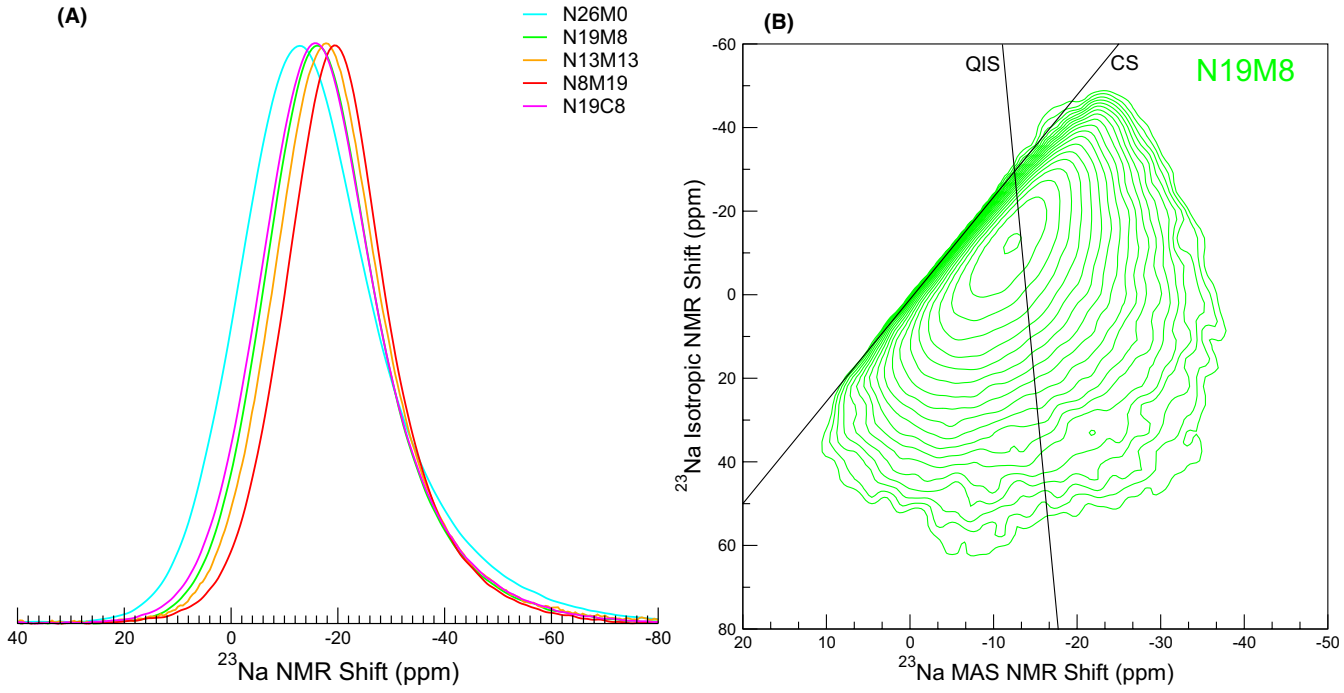


FIGURE 5 (A) ^{23}Na MAS spectra for all the relevant glasses in the Nat series, normalized to the maximum peak height and (B) associated MQMAS spectrum of the N19M8 glass

equipment). However, the ^{17}O NMR data shown below do not support this second mechanism. Finally, it is known that sodium preferentially compensates for aluminum at the expense of boron,[79,80] which is more noticeable as the sodium content decreases.

3.1.6 | ^{17}O MAS NMR

Because of the poor resolution of the ^{17}O MAS spectra (displayed in the Supplementary Information in Figure S5), triple-quantum MQMAS experiments were performed and are displayed in Figure 7. The resolution gained in the MQMAS experiments allowed for an in-depth description of the network structure. Contributions from different sites can be identified based on previously published work on borosilicate glasses,[29,43,81] simpler glasses (such as sodium-aluminosilicates[31] and magnesium-aluminosilicates[32]), and both in different proportions.[34]

For all studied compositions, Si–O–Al, Si–O–Na, and Si–O–Mg were hardly distinguishable, mostly because of the overlap between the resonances. The MQMAS spectra of the N19C8 and N26M0 glasses show that the Si–O–Al and Si–O–Na peaks were in the same region of isotropic NMR shifts (from –20 to –30 ppm). However, the difference in their respective quadrupolar coupling constants (3-4 MHz and 2 MHz for Si–O–Al and Si–O–Na, respectively), resulted in substantial differences in their widths along the MAS NMR shift dimension, allowing both to be visually distinguished in the N26M0 and N19C8 systems—Si–O–Na yielded a sharper peak than that of Si–O–Al. In the case of N19C8, Na–Ca mixing regions were found, as previously reported for other borosilicate glasses.[29,82] The latter was absent from all other glasses, most probably because of the strong overlap between the Si–O–Na and Si–O–Mg peaks (see A0B0). Consequently, the quantitative analysis of these three peaks could not be performed using the present data. However, the similarity of the Si–O–Mg and Si–O–Al peak features (see N0M12) clearly suggests an intermediate role for Mg. For all glass compositions with Na_2O, Si–O–Na was present, suggesting the presence of NBO sites.

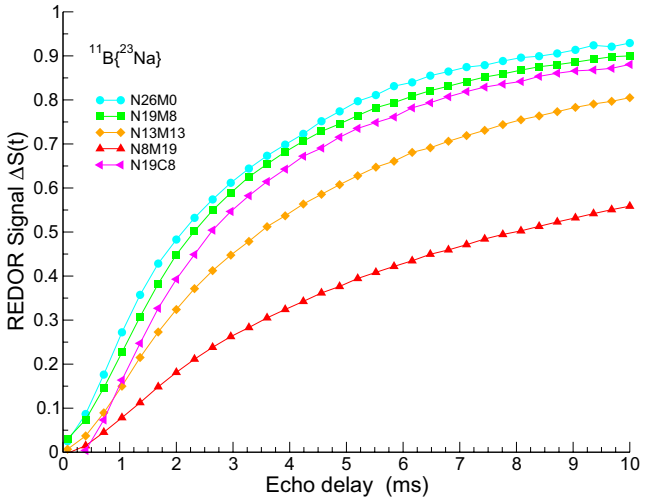


FIGURE 6 $^{11}B\{^{23}Na\}$ REDOR curves for the relevant glasses in the ^{11}B series

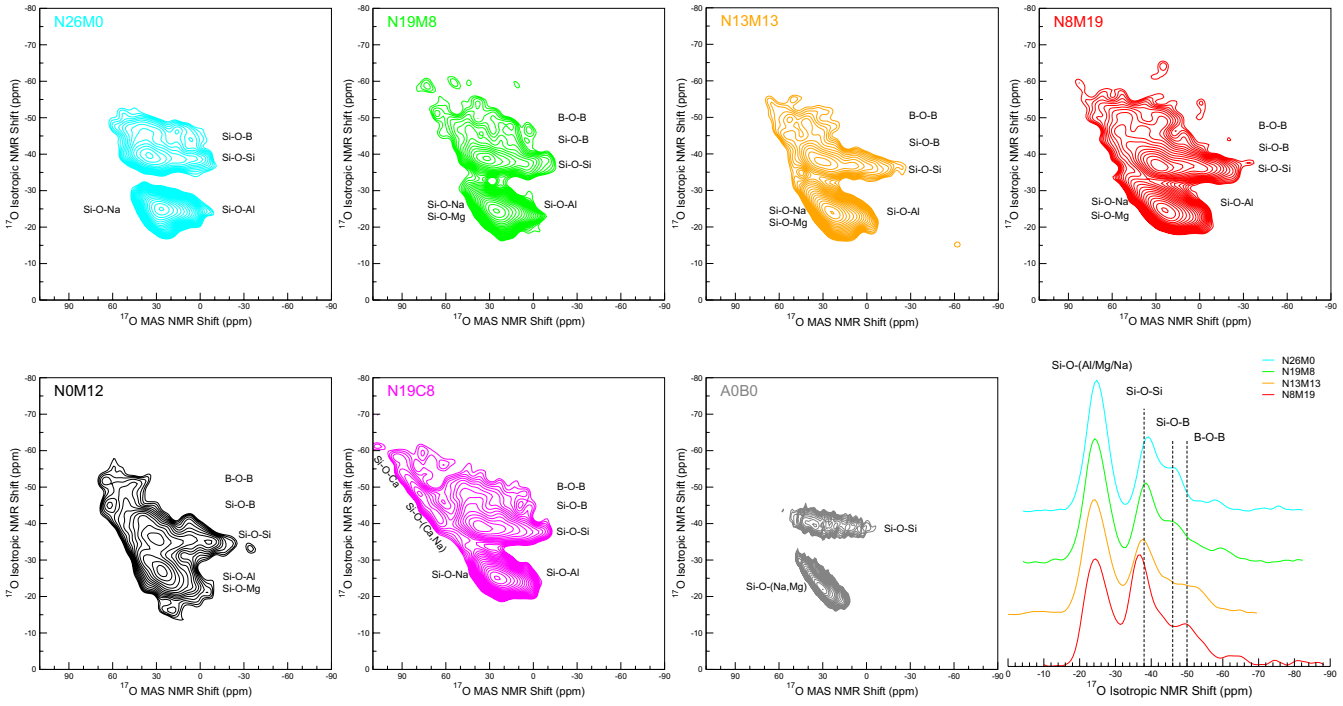


FIGURE 7 ^{17}O MQMAS spectra of all the studied glasses alongside ^{17}O isotropic projections of the four glasses with increasing magnesium content

Regarding the borosilicate network, the isotropic projections showed that the Si–O–Si contribution (which was present for all glass compositions) shifted toward higher values with increasing magnesium content relative to the reference value of amorphous silica (–38 ppm). The intensity of the B–O–B contribution, as seen around –50 ppm, increased with the same trend, confirming the increase in ringed boron; in contrast, the Si–O–B intensity decreased. These variations are consistent with the previous suggestion that Si/B phase separation at the nanoscale was induced by the magnesium.

In addition, the percentage of NBOs, which are summarized in Table 2, can be calculated from the glass composition using Equation 3, with values given in molar atomic percent.

$$\%\mathrm{NBO} = 100 \times \frac{2 \times \left(\left[\mathrm{Na_2O}\right] + \left[\mathrm{MgO}\right] - \left[\mathrm{Al_2O_3}\right] - \left[\left(\mathrm{B\,[IV]}\right)\mathrm{B_2O_3}\right]\right)}{2 \times \left[\mathrm{SiO_2}\right] + \left[\mathrm{Na_2O}\right] + \left[\mathrm{MgO}\right] + 3 \times \left(\left[\mathrm{Al_2O_3}\right] + \left[\mathrm{B_2O_3}\right]\right)} \quad (3)$$

Here, considering that Al[V] is only present in one glass in minor quantities, the assumption was made that all aluminum units are coordinated by BOs. It can be seen that the NBO percentage increased with increasing magnesium content in the series, with only slight differences when calcium was substituted by magnesium.

3.1.7 | ^{25}Mg MAS NMR

Figure 8A shows the MAS NMR spectra obtained at a very high field (17.6 T) for the five magnesium-containing glasses. A similar strong spinning-sideband pattern was observed for all compositions. The latter suggests a high quadrupolar coupling constant that can be efficiently averaged out by the high magnetic fields and the moderate spinning frequency used (12.5 kHz). Note that for the A0B0 glass, the spinning sidebands were weaker, reflecting the more symmetrical MgO_x sites in this simple glass. The centerbands are shown in the inset of Figure 8. The observed lineshapes were close to those of ^{27}Al. A clear variation in the peak maximum was observed—it decreased with decreasing sodium content. This corroborates that the MgO_x units were less distorted in the A0B0 glass. NMR parameters were extracted by fitting the data using the same lineshapes employed for the ^{27}Al NMR spectra—a Gaussian isotropic model (GIM) for the distribution of the quadrupolar parameters coupled to a Gaussian distribution of the isotropic chemical shift.[62] An example of the fitted spectra is given in the Supplementary Information in Figure S6. Mean values of the quadrupolar coupling constant C_Q (ranging from 6.5 to 8.5 MHz)e and isotropic chemical shift δ_{iso} (ranging from 5 to 35 ppm) are displayed in Figure 8B. A decrease in C_Q was accompanied by a decrease in δ_{iso} with increasing magnesium content for the three 5-oxide glasses. N0M12 displayed the lowest δ_{iso} and highest C_Q as opposed to A0B0, which showed the highest δ_{iso} and lowest C_Q. To the best of our knowledge, these are the first data reported for ^{25}Mg in borosilicate glasses. The impact of sodium was clearly evidenced by the decrease in the mean C_Q. This supports the idea that the MgO_x coordination sphere is stabilized by Na cations (Mg–Na mixing), resulting in less distorted (first coordination) oxygen polyhedra around Mg. Regarding the variation in the isotropic chemical shift, using trends observed for other alkali-earth cations (such as calcium),[62,83] the observed variations (increase in δ_{iso}) could be ascribed to a decrease of the mean Mg–O distances. Considering that Mg–NBO distances are shorter than Mg–BO (bridging oxygen) distances, the observed variation between the three groups (N0M12; N8M19, N13M13, N19M8; and A0B0) is consistent with the global increase in %NBO with increasing magnesium content (see Table 2). Slight differences between the N8M19, N13M13, and N19M8 glasses might be the results of finer effects and/or slight variations in the compositions.

3.2 | Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was performed on all the glasses, both with vertical parallel (VV) and horizontal (VH) cross-polarization, implying that spectra were acquired with both vertical and horizontal polarization to see the polarization of the vibrations more precisely. Additionally, different contributions or small variations in the spectra can be highlighted by studying the polarization ratio of the VV to VH spectra. All the VV spectra and the polarization ratio VV/VH are displayed in Figure 9. The VH spectra are given in the Supplementary Information in Figures S7-S9. From the VV spectra, information on the different vibrational contributions and the evolution of their concentration can be deduced directly. Only the totally symmetric vibrational modes were not acting on the polarization. Therefore,

TABLE 2 B[IV] and Al[IV] percentages evaluated from NMR measurements with calculated total NBO% for all the glasses, following Equation 3 with compositions from Table 1

	N26M0	N19M8	N13M13	N8M19	N0M12	N19C8	A0B0
$B[IV]_{NMR}$ (%)	57	37	24	7	2	46	-
$Al[IV]_{NMR}$ (%)	100	100	100	100	78	100	-
NBO (%)	10	13	15	18	5	12	41

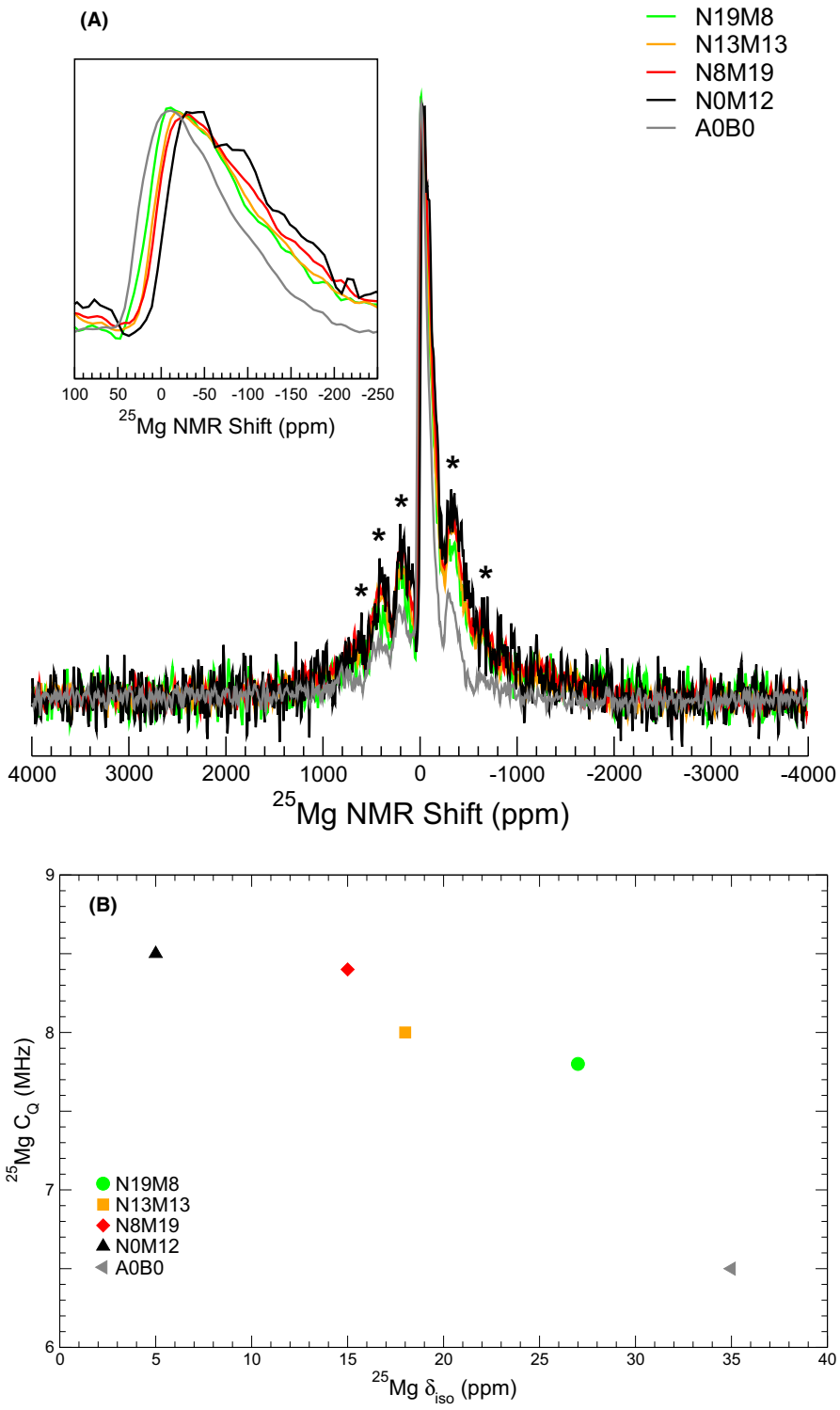


FIGURE 8 (A) Full ^{25}Mg MAS spectra, with the inset magnifying on the –250 to 100 ppm region. Asterisks are used to denote spinning sidebands. (B) Calculated quadrupolar coupling constant versus isotropic chemical displacement of the five ^{25}Mg-enriched glasses

the VV/VH provides a complementary information, independent of species abundance, on the local symmetry of the atoms involved in the vibration. In general the VV spectra and the VV/VH ratio were very similar, which is normal because the symmetric vibration has a higher polarizability and is responsible for the Raman scattering.[84] Nevertheless, strong differences can be observed in Figure 9. The contribution at low Raman shifts (below 200 cm^{-1}, also called boson peak), which is related to the mid-range order of the glass, appears to be insensitive to the collection conditions, with a VV/VH ratio close to 1—this is in good agreement with the disordered state of the glass at this length scale. The position of the boson peak in the VV spectra only slightly decreased from 90 to 80 cm^{-1} with the substitution of Na by Mg. Its intensity increased, and its width narrowed slightly.

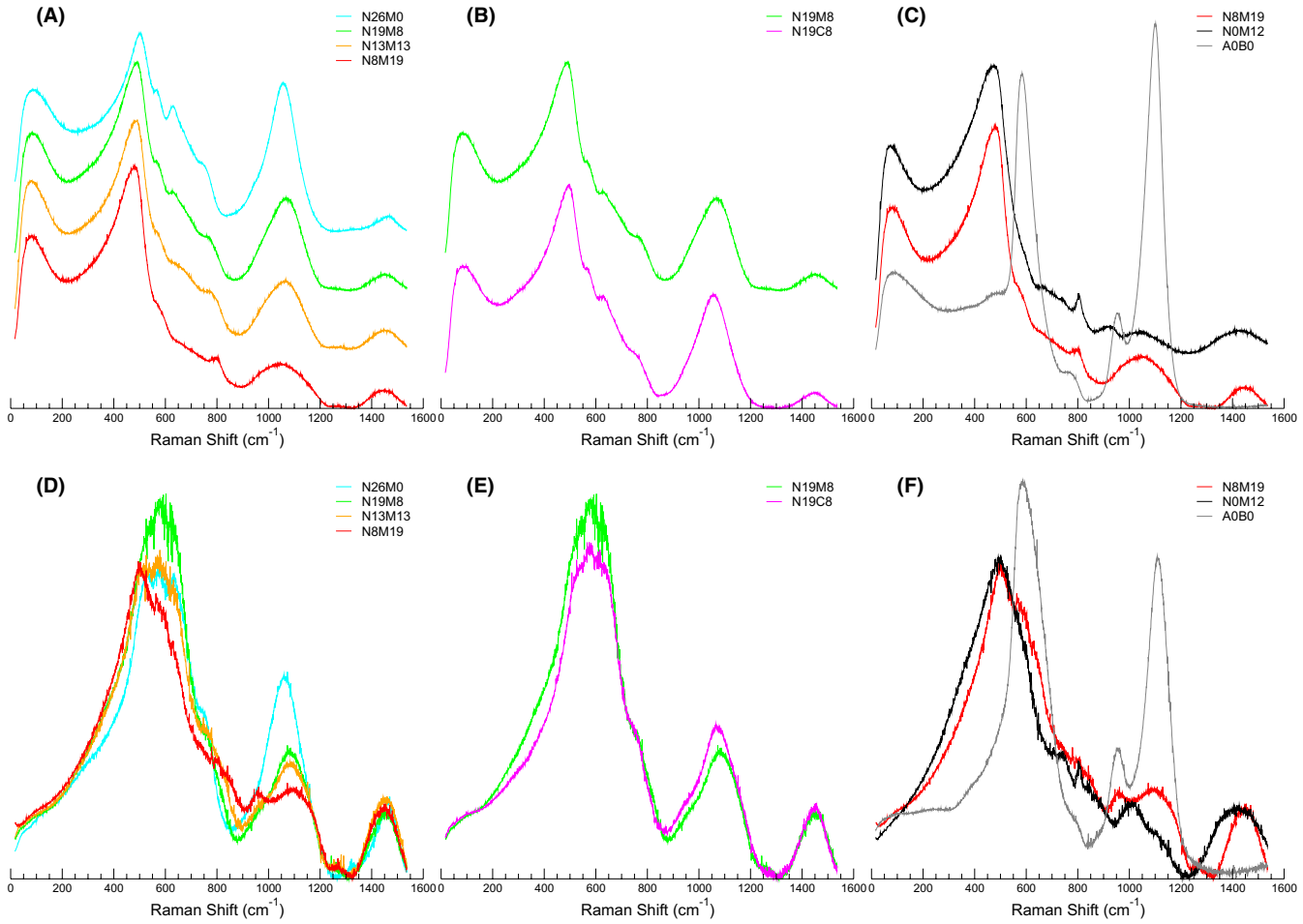


FIGURE 9 Peak-area-only normalized Raman spectra obtained with VV Polarization (A) for the glasses with increasing magnesium content, (B) comparison between the calcium- and magnesium-containing glasses and (C) comparison between the highest magnesium-containing glass with the two simplest glasses as reference. (D), (E), and (F) show their respective VV/VH ratios

The main band between 250 and 600 cm^{-1} is commonly attributed to the bending modes of T–O–T bonds, where T denotes for tetrahedra.[85] Figure 9A shows that increasing the magnesium content at the expense of sodium induced both a shift to lower frequencies, indicative of an opening of the Si–O–Si angle linked to a higher degree of polymerization, and an increase in the intensity of this band at the expense of the Q_n band, between 850 and 1275 cm^{-1}.[86-88] This shift also occurred to a lesser extent when calcium was substituted with magnesium, as shown in Figure 9B. The D2 band at 600 cm^{-1}, assigned to three-membered T rings, tended to merge with the main band with increasing Mg content. The VV/VH ratio over the full main band region remained unchanged. The second part of the Raman spectra linked with tetrahedra is the Q_n region between 850 and 1200 cm^{-1}. In this region, the band broadens in both Figure 9A,B, which indicates a higher distribution of the environment. While compositions differ significantly among the three glasses in Figure 9C, it is important to note the apparent separation between Q_4 and Q_3 units (found around 1150 and 1100 cm^{-1}, respectively) to Q_2 and potentially Q_1 units (found around 955 and 890 cm^{-1}, respectively) for both N0M12 and A0B0, which were not clearly distinguishable for the N8M19 glass. The results obtained for A0B0 are consistent with those observed for similar compositions by Trcera et al.[27] and Hehlen and Neuville.[89] The ratio between the signals obtained with VV and VH polarizations, as displayed in Figure 9D-F, allows clearer visualization of Q_2 for the N8M19 glass as well as the decrease in shift values for the N0M12, indicative of a higher presence of Q_2 compared to Q_3 in this glass. The strong decrease in VV/VH in all Q_n regions with the substitution of Na by Mg indicates that the apparent decrease in the intensity of the Q_3 in the VV spectra is associated with a strong symmetry lowering with the introduction of Mg. As shown in Figure 9E, a similar but slightly weaker effect was observed with Ca. This symmetry loss can be attributed to the double charge of both Ca and Mg, which compensate for the NBO in a less homogeneous manner. The breathing modes of borate/borosilicate rings are typically found in the range of 550 to 850 cm^{-1},[85,90,91] in which danburite-type B_2O_7-Si_2O_7

ring contributions ascribed to 630 cm^{-1} can be isolated.[85] The latter contribution disappeared completely at high magnesium contents. Parallel vibrational contributions of pentaborate and/or boroxol units around 780–800 cm^{-1} appeared with increasing magnesium content in the glass series. It can be assumed that the disappearance of the danburite units led to the formation of pentaborate and/or boroxol units. No clear contribution of these borate units can be seen in the VV/VH ratio, suggesting that they have poor symmetry; therefore, they are bent or deformed. Only slight variations were observed when calcium was substituted with magnesium, making a comparison between the two nonconclusive. At the end of the spectra (1300–1500 cm^{-1}), there were contributions arising from B–O stretching vibrations linked to B[III] units, consisting of different Gaussian components, 1320 cm^{-1} for loose B[III] units, 1410 cm^{-1} for B[III] units linked to B[IV], 1480 cm^{-1} for B[III] linked to B[III], and 1515 cm^{-1} for B[III] linked to boroxol units.[87,92-96] N0M12 is the only glass presenting a strong contribution at 1320 cm^{-1} in Figure 9F. The presence of loose B[III] units can be explained by the high quantity of B atoms. In this condition, isolated B[III] units can be hypothesized within the silica network. For all the other glasses, only the contributions at 1410 and 1480 cm^{-1} were observed. A small broadening of the low-frequency band was observed with increasing magnesium content in the series; it indicated a higher proportion of tri-coordinated boron. This is consistent with the ^{11}B NMR results. However, the magnitude of this modification was significantly lower than that was expected, suggesting the B units lowering their coordination preferentially vibrated within ring structures in the 800 cm^{-1} region. No broadening was observed when calcium was substituted with magnesium.

4 | DISCUSSION

4.1 | Impact of magnesium on the structure

The most salient effect of magnesium incorporation on the vitreous network is an increase in the B[III] population. In this work, the increase in magnesium was made at the expense of sodium, but this effect has also been reported with a constant sodium content[10,14] to a lesser extent. As expected, the highest B[IV] content was reached for the N26M0 glass, with a value of 57%. Based on the composition, calculations from the Yun, Dell, and Bray[97-99] (YDB) model predicted a much larger value, 72% B[IV], which considers that the sodium compensating for aluminum cannot compensate for boron and is based on the target compositions given in Table 1. Among all the glasses, only N26M0 possessed excess sodium to form NBOs with up to 3.5% Na_2O available even if boron was 100% tetra-coordinated. This behavior was evident in the ^{23}Na NMR spectrum as a shift toward higher isotropic chemical shift values,[37] and the appearance of a contribution at 1320 cm^{-1} in the Raman spectra.

When 7.5% sodium was substituted with calcium (N19C8), the B[IV] fraction decreases by 11%, reaching 46%. The YDB model once again gave a much higher value (71%). This significant decrease can be ascribed to the formation of Ca–Na mixing sites near NBO-rich regions in the glass, which has been previously observed[42,43] and was also visible in the ^{17}O spectrum. Such sites prevent sodium from charge-compensating tetrahedral boron, in addition to calcium, which does not compensate for boron. Another 9% decrease in the B[IV] proportion was observed when 7.5% of the calcium was substituted by magnesium in the same proportion (N19M8). This has also been seen in different compositions by Backhouse et al[14] or Lograd et al.[12] Quintas et al[100,101] noticed that the cation MFS (see Equation 4) affects its ability to charge-compensate for boron atoms. A higher MFS induces a decrease in the charge-compensating abilities.[56,58,79,102]

$$\mathrm{MFS} = \frac{z}{r^2} \tag{4}$$

where z is the cation charge and r is the mean distance between the cation and an oxygen.

Calculation thus gives an estimated MFS of 0.45 $Å^{-2}$ for magnesium and 0.35 $Å^{-2}$ for calcium, which could be a first explanation to the decrease in%B[IV] with increasing magnesium content. However, in the ^{17}O NMR spectra of this glass, Mg–Na mixing sites near NBOs could not be distinguished as clearly as Ca–Na mixing sites in the calcium-containing glass due to the considerable overlap of contributions arising from Si–O–Al, Si–O–Na, and Si–O–Mg, as seen in the simplest glass (A0B0). The simulations of NMR spectra using density functional theory (DFT) calculations combined with MD simulations will be performed in future to attempt to more precisely ascribe such sites.[103] Furthermore, the substitution of calcium (and sodium) by magnesium generate a B[III] contribution arising from the boron rings. This result was more striking in the MQMAS isotropic projections, as shown in Figure 4C,D, than in the Raman spectra, even though there appeared to be a slight increase in the peak in the 780 to 800 cm^{-1} range. The ^{29}Si NMR spectra for both N19C8 and N19M8 shifted to lower values, accompanied by a slight broadening, which could be attributed to the formation of more polymerized silica domains compared to those in the glass without sodium. This result is supported by the Raman spectra, which displayed what is typically ascribed to an aperture of the Si–O–Si angle, as well as the isotropic projections of the ^{17}O glasses, which displayed variations in the Si–O–Si isotropic shift.

A further increase in magnesium content to 13.1% at the expense of sodium resulted in lower B[IV] fractions, reaching 25%, accompanied by a higher contribution of B[III] ring units. This is confirmed by the Raman spectra where a new peak emerges at 750 and 800 cm^{-1} (contribution better seen in the VV/VH ratio). The slight variation of the B[III] vibrational contribution at 1400 cm^{-1} and above could confirm the ring nature of the newly formed B[III] units. The ^{29}Si spectra displayed an even larger shift toward lower values as well as a significant broadening of the line. This indicates the progressive formation of more polymerized Q_n units but also a larger distribution of silicon environments, which is supported by the Raman spectrum with a slight shift toward higher wavenumber. Additionally, the ^{17}O spectrum showed a slight broadening in the Si–O–Si contribution. Finally, a slight broadening occurred in the ^{27}Al spectrum, which could indicate a small proportion of magnesium in the vicinity of aluminum, distorting the tetrahedra.

When sodium is available in a similar proportion to that of aluminum (e.g., N8M19), it appears that magnesium also compensates for aluminum (fully tetra-coordinated) to a greater extent than in N13M13. This results in a larger broadening of the ^{27}Al NMR spectrum, similar to what has already been observed for calcium.[67] Moreover, magnesium could participate in the compensation of a small amount of boron (7% B[IV]). REDOR ^{11}B–^{23}Na NMR experiments showed a high decrease in boron–sodium proximity, indicating that part of the boron could be compensated by magnesium. This could also be ascribed to the fact that when aluminum is compensated by magnesium in this glass, a small proportion of sodium is available to compensate for B[IV] units. This is supported by the ^{23}Na spectra obtained on for all the glasses in the series, for which the chemical shift evolved in the same manner as the change in the proportion of sodium behaving as a modifier to a full charge compensator. For this glass, the ^{29}Si NMR spectrum displayed an even larger broadening, which could indicate a separation in several Q_n units. The Raman spectra VV/VH ratio revealed two distinct bands in the Q_n region, which supports this hypothesis. A comparison between the spectra obtained in this region on this glass and those of the ternary A0B0 (similar to the NMS3 and NMS4 studied by Trcera et al[27]) suggests that this separation could be attributed to some extent to the formation of Q_4 units, with a decrease in Q_3 and an increase in Q_2 units. Q_2- and Q_4-rich regions could thus originate from magnesium in the glass in a similar way to calcium.[104] This effect could also be intensified by a higher MFS,[105] which, in some ternary glasses, also tends to generate more Q_4. It is interesting to note that when the magnesium content in the series increased, there was a significant increase in the ringed boron contribution. This could also imply the formation of a boron-rich subnetwork, which is further supported by the increase in Si–O–B and B–O–B contributions observed in the ^{17}O spectra as well as the increase in intensity observed in the 750–800 cm^{-1} region in the Raman spectrum.

Finally, when no sodium was available to compensate for boron, as in the N0M12 glass, the B[IV] population dramatically decreased, reaching a value as low as 2%. This demonstrates that only a small fraction of boron can be compensated by magnesium, thus corroborating that magnesium is most probably not involved in charge compensation in the other studied glasses. Additionally, ≈78% of aluminum was compensated by magnesium in tetrahedral units while 96% compensation was possible based on the magnesium content. The roles of the higher coordination states Al[V] and Al[VI] remain unclear. In the same way as for boron, magnesium can only partly compensate for aluminum. Based on previous work performed by Allwardt and Stebbins on K–Mg and Ca–Mg silicates,[106] our data may also suggest a preferential association of Mg to NBOs rather than BOs, resulting in the observed poor ability to act as a charge compensator. Indeed, considering the small radius and high charge of Mg^{2+} compared to Na^+, Mg^{2+} can be expected to be found mostly near concentrated negative charges, that is NBOs, thus less eager to associate with more diluted charge distribution, that is B[IV] and Al[IV]. Consequently, the ^{29}Si NMR spectra displayed a large broadening, indicative of highly distributed Q_n species, from slightly polymerized to highly polymerized units. The high boron content in this glass could partly explain this phenomenon: second-neighbor boron tends to shift ^{29}Si spectra in the same manner as a decrease in the polymerization degree.[73] Raman spectra displayed a shift of the Q_n band toward lower units and a separate contribution at 925 cm^{-1} too low to be assigned to regular Q_2 units. This could result in the formation of a Si–O–Si-rich subnetwork as well as a Si–O–B-rich subnetwork. Finally, it has also been suggested that, in bioactive glasses, an increase in higher Q_n species or a shift toward lower chemical shift values with increasing magnesium content could result from the formation of tetrahedral MgO_4 entering the silicate network as an intermediate oxide.[21]

4.2 | Magnesium environment in the studied glasses

Some studies suggest that magnesium can be found in both tetrahedral and octahedral forms in glasses, even if the calculation gives a mean coordination number value of approximately 5.[20,46] The presence of tetrahedral magnesium indicates that it could behave similar to an intermediate cation: between a network former and modifier.[12,15,21,24,107] Watts et al[21] suggested that this behavior is more often seen in a highly disrupted glass. Additionally, competition with aluminum in the attraction of neighboring oxygen by magnesium could occur because of the rather short Mg–O

bond length. In pyroxene-like glasses, the coordination of magnesium remains uncertain because there were four short 2.08 Å and two long 2.5 Å bonds, thus raising the question of whether the latter two should be considered to be part of the coordination sphere[15,108] in this type of glass.

It is difficult to determine the coordination number of magnesium in glasses using NMR. Most data available on ^{25}Mg NMR were obtained in crystalline materials, with only few on silicates. The studied systems are typically less complex than those in the present study,[48] aside from very recent ones.[15] The X-ray absorption near edge structure (XANES) study performed on NMS3 and NMS4 by Trcera et al,[27] with compositions relatively close to A0B0 in the study, suggests that magnesium coordination is between 5 and 6 in this glass and that no change is observed in magnesium coordination with increasing or decreasing degree of polymerization. The calculated δ_{iso} extracted from the ^{25}Mg NMR spectrum for this glass gives a value of 35 ppm, which falls within the range of penta-coordinated magnesium when compared to data for both glasses and crystalline materials.[19,48,50,51] When the magnesium content increase in the glass series, the value of δ_{iso} decreased. The progressive decrease in δ_{iso} implies that magnesium mean coordination progressively shifts from 5 to 6. This is also suggested by the width of the chemical shift in all these glasses, as suggested by Shimoda et al. for several simple glasses,[46] but does not exclude the presence of tetrahedral units. Conversely, the C_Q values increased with increasing magnesium content in the series. The highest C_Q and lowest δ_{iso} values were obtained for the four-oxide N0M12 with no sodium. In this glass, magnesium should be found in the octahedral coordination. Future calculation of Mg–O bond distances (Mg–BO and Mg–NBO) and coordination numbers by classical MD as well as values extracted from neutron diffraction spectra of these glasses might allow a more precise and comprehensive analysis of their magnesium environments.

5 | CONCLUSION

Four magnesium-containing aluminoborosilicate glasses, a complementary calcium-containing glass, a sodoaluminoborosilicate glass, and a simple reference silicate glass were studied through extensive structural characterization by multinuclear NMR analysis and Raman spectroscopy. The impact of the progressive incorporation of magnesium (at the expense of sodium) on the structure of these glasses was investigated.

The most prominent effect of magnesium is a dramatic decrease in the mean boron coordination number. This can be ascribed to the poor charge-compensating capability of magnesium of B[IV] units, which is linked to a relatively high MFS, coupled with the consumption of sodium atoms in magnesium–sodium mixing domains. In return, boron tends to reorganize and partly form boroxol rings, reducing Si/B mixing.

Similarly, magnesium appears to be less able to compensate for tetrahedral aluminum when sodium is present. When less sodium is available in the vicinity of aluminum, a progressive distortion of aluminum tetrahedra appears, yielding a higher quadrupolar coupling constant. When no sodium is available, the formation of pentahedral and octahedral units (≈ 25%) is observed.

These structural modifications promote an overall reorganization of the silicon network which appears to induce the formation of a highly polymerized subnetwork as well as less-polymerized mixed magnesium–sodium regions when the magnesium content increases. Finally, the mean coordination of magnesium in these glasses shifts progressively from most likely 5 to 6 as the proportion of magnesium increases, but ^{25}Mg MAS NMR at a high field (17.6 T) could not resolve these coordination numbers.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) and Electricité de France (EDF). Financial support from the IR-RMN-THC FR 3050 CNRS for conducting the research (^{25}Mg MAS NMR) is gratefully acknowledged.

ORCID

Nicolas Bisbrouck https://orcid.org/0000-0003-1903-3032
Marco Bertani https://orcid.org/0000-0002-0434-1238
Frédéric Angeli https://orcid.org/0000-0001-5632-7684
Thibault Charpentier https://orcid.org/0000-0002-3034-1389
Dominique de Ligny https://orcid.org/0000-0001-9621-4609
Jean-Marc Delaye https://orcid.org/0000-0002-1311-642X
Stéphane Gin https://orcid.org/0000-0002-1950-9195
Matthieu Micoulaut https://orcid.org/0000-0002-0273-0563

REFERENCES

1. Morse DL, Evenson JW. Welcome to the glass age. Int J Appl Glass Sci. 2016;7(4):409–12.
2. Karki BB, Stixrude LP. Viscosity of $MgSiO_3$; liquid at earth's mantle conditions: implications for an early magma ocean. Science. 2010;328(5979):740.
3. Stixrude L, Karki B. Structure and freezing of $MgSiO_3$; liquid in earth's lower mantle. Science. 2005;310(5746):297.
4. Oliveira JM, Correia RN, Fernandez MH, Rocha J. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase-separated glasses: a solid state Si-29 and P-31 MAS NMR study. J Non-Cryst Solids. 2000;265(3):221–9.
5. Kokubo T, Kushitani H, Ohtsuki C, Sakka S, Yamamuro T. Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. J Mater Sci - Mater Med. 1992;3(2):79–83.
6. Diba M, Tapia F, Boccaccini AR, Strobel LA. Magnesium-containing bioactive glasses for biomedical applications. Int J Appl Glass Sci. 2012;3(3):221–53.

7. Bellucci D, Veronesi E, Dominici M, Cannillo V. A new bioactive glass with extremely high crystallization temperature and outstanding biological performance. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2020;110:110699.
8. Mauro JC, Adama Tandia K, Vargheese D, Mauro YZ, Smedskjaer MM. Accelerating the design of functional glasses through modeling. Chem Mater. 2016;28(12):4267–77.
9. Bechgaard TK, Scannell G, Huang LP, Youngman RE, Mauro JC, Smedskjaer MM. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. J Non-Cryst Solids. 2017;470:145–51.
10. Bradtmuller H, Uesbeck T, Eckert H, Murata T, Nakane S, Yamazaki H. Structural origins of crack resistance on magnesium aluminoborosilicate glasses studied by solid-state NMR. J Phys Chem C. 2019;123(24):14941–54.
11. Wang MY, Smedskjaer MM, Mauro JC, Sant G, Bauchy M. Topological origin of the network dilation anomaly in ion-exchanged glasses. Phys Rev Appl. 2017;8(5).
12. Lograd o M, Eckert H, Murata T, Nakane S, Yamazaki H. Structure-property relations in crack-resistant alkaline-earth aluminoborosilicate glasses studied by solid state NMR. J Am Ceram Soc. 2021;104(5):2250–67.
13. Gin S, Beaudoux X, Angéli F, Jégou C, Godon N. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. J Non-Cryst Solids. 2012;358(18):2559–70.
14. Backhouse DJ, Corkhill CL, Hyatt NC, Hand RJ. Investigation of the role of Mg and Ca in the structure and durability of aluminoborosilicate glass. J Non-Cryst Solids. 2019;512:41–52.
15. Guo R, Brigden CT, Gin S, Swanton SW, Farnan I. The effect of magnesium on the local structure and initial dissolution rate of simplified UK Magnox waste glasses. J Non-Cryst Solids. 2018;497:82–92.
16. Harrison MT. The effect of composition on short- and long-term durability of UK HLW glass. 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior (Sumglass 2013). 2014;7:186–92.
17. Thien BMJ, Godon N, Ballestero A, Gin S, Ayral A. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. J Nucl Mater. 2012;427(1–3):297–310.
18. Vernaz E, Brueziere J. History of nuclear waste glass in France. 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure. Properties and Long-Term Behavior (Sumglass 2013). 2014;7:3–9.
19. Fiske PS, Stebbins JF. The Structural of Mg in Silicate Liquids - a high-temperature Mg-25, Na-23, and Si-29 Nmr-study. Am Miner. 1994;79(9–10):848–61.
20. Shimoda K, Tobu Y, Hatakeyama M, Nemoto T, Saito K. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field 25Mg 3QMAS NMR spectroscopy. Am Miner. 2007;92(4):695–8.
21. Watts SJ, Hill RG, O'Donnell MD, Law RV. Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses. J Non-Cryst Solids. 2010;356(9):517–24.
22. Guignard M, Cormier L. Environments of Mg and Al in MgO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: a study coupling neutron and x-ray diffraction and reverse monte carlo modeling. Chem Geol. 2008;256(3):111–8.
23. Cormier L, Cuello GJ. Structural investigation of glasses along the $MgSiO_3$-$CaSiO_3$ join: diffraction studies. Geochim Cosmochim Acta. 2013;122:498–510.
24. Pedone A, Malavasi G, Menziani MC, Segre U, Cormack AN. Role of magnesium in soda-lime glasses: insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. J Phys Chem C. 2008;112(29):11034–41.
25. Wilding MC, Benmore CJ, Tangeman JA, Sampath S. Evidence of different structures in magnesium silicate liquids: coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses. Chem Geol. 2004;213(1–3):281–91.
26. Neuville DR, Cormier L, Montouillout V, Florian P, Millot F, Rifflet JC, et al. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: Al-27 NMR and Raman spectroscopy investigations. Am Miner. 2008;93(11–12):1721–31.
27. Trcera N, Rossano S, Tarrida M. Structural study of Mg-bearing sodosilicate glasses by Raman spectroscopy. J Raman Spectrosc. 2011;42(4):765–72.
28. Angeli F, Charpentier T, de Ligny D, Cailleteau C. Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium. J Am Ceram Soc. 2010;93(9):2693–704.
29. Angeli F, Charpentier T, Gaillard M, Jollivet P. Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: towards a quantitative approach by O-17 MQMAS NMR. J Non-Cryst Solids. 2008;354(31):3713–22.
30. Kroeker S, Stebbins JF. Magnesium coordination environments in glasses and minerals: new insight from high-field magnesium-25 MAS NMR. Am Miner. 2000;85(10):1459–64.
31. Lee SK, Stebbins JF. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: an O-17 NMR study. Geochim Cosmochim Acta. 2009;73(4):1109–19.
32. Lee SK, Kim HI, Kim EJ, Mun KY, Ryu S. Extent of disorder in magnesium aluminosilicate glasses: insights from Al-27 and O-17 NMR. J Phys Chem C. 2016;120(1):737–49.
33. Maekawa H, Maekawa T, Kawamura K, Yokokawa T. The structural groups of alkali silicate-glasses determined from Si-29 Mas-Nmr. J Non-Cryst Solids. 1991;127(1):53–64.
34. Park SY, Lee SK. Probing the structure of Fe-free model basaltic glasses: A view from a solid-state Al-27 and O-17 NMR study of Na-Mg silicate glasses, Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glasses, and synthetic Fe-free KLB-1 basaltic glasses. Geochim Cosmochim Acta. 2018;238:563–79.
35. Eckert H. Spying with spins on messy materials: 60 Years of glass structure elucidation by NMR spectroscopy. Int J Appl Glass Sci. 2018;9(2):167–87.
36. Youngman R. NMR Spectroscopy in glass science: a review of the elements. Materials. 2018;11(4):476.
37. Angeli F, Delaye JM, Charpentier T, Petit JC, Ghaleb D, Faucon P. Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: a (23)Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. J Non-Cryst Solids. 2000;276(1–3):132–44.
38. Kelsey KE, Allwardt JR, Stebbins JF. Ca-Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using O-17 MAS and 3QMAS and Al-27 MAS NMR. J Non-Cryst Solids. 2008;354(40–41):4644–53.
39. Kelsey KE, Stebbins JF, Du LS, Mosenfelder JL, Asimow PD, Geiger CA. Cation order/disorder behavior and crystal chemistry of pyrope-grossular garnets: an O-17 3QMAS and Al-27 MAS NMR spectroscopic study. Am Miner. 2008;93(1):134–43.
40. Kim HI, Lee SK. The degree of polymerization and structural disorder in (Mg, Fe)SiO_3 glasses and melts: Insights from high-resolution Si-29 and O-17 solid-state NMR. Geochim Cosmochim Acta. 2019;250:268–91.

41. Lee SK, Kim EJ. Probing metal-bridging oxygen and configurational disorder in amorphous lead silicates: insights from O-17 solid-state nuclear magnetic resonance. J Phys Chem C. 2015;119(1):748–56.
42. Lee SK, Stebbins JF. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. J Phys Chem B. 2003;107(14):3141–8.
43. Angeli F, Charpentier T, Molieres E, Soleilhavoup A, Jollivet P, Gin S. Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: a multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation. J Non-Cryst Solids. 2013;376:189–98.
44. Kroeker S, Neuhoff PS, Stebbins JF. Enhanced resolution and quantitation from 'ultrahigh' field NMR spectroscopy of glasses. J Non-Cryst Solids. 2001;293:440–5.
45. Sen S, Maekawa H, Papatheodorou GN. Short-range structure of invert glasses along the pseudo-binary join $MgSiO_3$-Mg_2SiO_4: results from Si-29 and Mg-25 MAS NMR spectroscopy. J Phys Chem B. 2009;113(46):15243–8.
46. Shimoda K, Nemoto T, Saito K. Local structure of magnesium in silicate glasses: a Mg-25 3QMAS NMR study. J Phys Chem B. 2008;112(22):6747–52.
47. Zhou B, Faucher A, Laskowski R, Terskikh VV, Kroeker S, Sun W, et al. Ultrahigh-field Mg-25 NMR and DFT study of magnesium borate minerals. ACS Earth Space Chem. 2017;1(6):299–309.
48. Freitas JCC, Smith ME. Recent advances in solid-state Mg-25 NMR spectroscopy. Annu Rep NMR Spectrosc. 2012;75(75):25–114.
49. George AM, Stebbins JF. Structure and dynamics of magnesium in silicate melts: a high-temperature Mg-25 NMR study. Am Miner. 1998;83(9–10):1022–9.
50. MacKenzie KJD, Meinhold RH. MAS NMR study of pentacoordinated magnesium in grandidierite. Am Miner. 1997;82(5-6):479–82.
51. Mackenzie KJD, Meinhold RH. Mg-25 nuclear-magnetic-resonance spectroscopy of minerals and related inorganics - a survey study. Am Miner. 1994;79(3–4):250–60.
52. George AM, Stebbins JF. High-temperature Na-23 Mas Nmr data for albite - comparison to chemical-shift models. Am Miner. 1995;80(9–10):878–84.
53. Lee SK, Stebbins JF. The structure of aluminosilicate glasses: high-resolution O-17 and Al-27 MAS and 3QMAS. J Phys Chem B. 2000;104(17):4091–100.
54. Xue XY, Stebbins JF. Na-23 Nmr chemical-shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. Phys Chem Miner. 1993;20(5):297–307.
55. Engelhardt G, Michel D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 1987.
56. Bunker BC, Kirkpatrick RJ, Brow RK. Local-structure of alkaline-earth boroaluminate crystals and glasses. 1., crystal chemical concepts structural predictions and comparisons to known crystal-structures. J Am Ceram Soc. 1991;74(6):1425–9.
57. Quintas A, Charpentier T, Majerus O, Caurant D, Dussossoy JL, Vermaut P. NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying CaO-to-Na_2O ratio. Appl Magn Reson. 2007;32(4):613–34.
58. Wu JS, Stebbins JF. Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: high-resolution B-11, Al-27 and Na-23 MAS NMR. J Non-Cryst Solids. 2009;355(9):556–62.
59. Amoureux J-P, Fernandez C, Steuernagel S. ZFiltering in MQMAS NMR. J Magn Reson, Ser A. 1996;123(1):116–8.
60. Massiot D, Touzo B, Trumeau D, Coutures JP, Virlet J, Florian P, et al. Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei. Solid State Nucl Magn Reson. 1996;6(1):73–83.
61. Bertmer M, Züchner L, Chan JCC, Eckert H. Short and medium range order in sodium aluminoborate glasses. 2. Site connectivities and cation distributions studied by rotational echo double resonance NMR spectroscopy. J Phys Chem B. 2000;104(28):6541–53.
62. Angeli F, Gaillard M, Jollivet P, Charpentier T. Contribution of 43Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass. Chem Phys Lett. 2007;440(4):324–8.
63. Angeli F, Villain O, Schuller S, Charpentier T, de Ligny D, Bressel L, et al. Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure. Phys Rev B. 2012;85(5):054110.
64. Magnin M, Schuller S, Mercier C, Trébosc J, Caurant D, Majérus O, et al. Modification of molybdenum structural environment in borosilicate glasses with increasing content of boron and calcium oxide by 95Mo MAS NMR. J Am Ceram Soc. 2011;94(12):4274–82.
65. Charpentier T, Kroll P, Mauri F. First-principles nuclear magnetic resonance structural analysis of vitreous silica. J Phys Chem C. 2009;113(18):7917–29.
66. Clark TM, Grandinetti PJ, Florian P, Stebbins JF. Correlated structural distributions in silica glass. Phys Rev B. 2004;70(6):064202.
67. Angeli F, Gaillard M, Jollivet P, Charpentier T. Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: a solid-state NMR investigation. Geochim Cosmochim Acta. 2006;70(10):2577–90.
68. Soleilhavoup A, Delaye J-M, Angeli F, Caurant D, Charpentier T. Contribution of first-principles calculations to multinuclear NMR analysis of borosilicate glasses. Magn Reson Chem. 2010;48(S1): S159–70.
69. Veber A, Cicconi MR, Reinfelder H, de Ligny D. Combined differential scanning calorimetry, Raman and Brillouin spectroscopies: a multiscale approach for materials investigation. Anal Chim Acta. 2018;998:37–44.
70. Deschamps T, Martinet C, de Ligny D, Bruneel JL, Champagnon B. Low-frequency Raman scattering under high pressure in diamond anvil cell: experimental protocol and application to GeO_2 and SiO_2 boson peaks. J Non-Cryst Solids. 2012;358(23):3156–60.
71. Murdoch JB, Stebbins JF, Carmichael ISE. High-resolution 29Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. Am Miner. 1985;70(3-4):332–43.
72. Magi M, Lippmaa E, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer AR. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. J Phys Chem. 1984;88(8):1518–22.
73. Nanba T, Nishimura M, Miura Y. A theoretical interpretation of the chemical shift of Si-29 NMR peaks in alkali borosilicate glasses. Geochim Cosmochim Acta. 2004;68(24):5103–11.
74. Lin-Shu DU, Stebbins JF. Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution 11B and 17O NMR study. J Phys Chem B. 2003;107(37):10063–76.
75. Hopf J, Kerisit SN, Angeli F, Charpentier T, Icenhower JP, McGrail BP, et al. Glass–water interaction: effect of high-valence cations on glass structure and chemical durability. Geochim Cosmochim Acta. 2016;181:54–71.
76. Angeli F, Charpentier T, Jollivet P, de Ligny D, Bergler M, Veber A, et al. Effect of thermally induced structural disorder on the chemical durability of international simple glass. Npj Mater Degrad. 2018;2(1).
77. Du L-S, Stebbins JF. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids. 2003;315(3):239–55.

78. Tricot G. The structure of Pyrex® glass investigated by correlation NMR spectroscopy. Phys Chem Chem Phys. 2016;18(38):26764–70.Publisher: The Royal Society of Chemistry.
79. Yamashita H, Inoue K, Nakajin T, Inoue H, Maekawa T. Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M ' O-2)center dot 0.673SiO(2)center dot(0.188-x)Al_2O_3 center dot xB(2)O(3) (M = Mg, Ca, Sr and Ba, M '= Na and K) glasses. J Non-Cryst Solids. 2003;331(1-3):128–36.
80. Zheng QJ, Potuzak M, Mauro JC, Smedskjaer MM, Youngman RE, Yue YZ. Composition-structure-property relationships in boroaluminosilicate glasses. J Non-Cryst Solids. 2012;358(6–7):993–1002.
81. Angeli F, Charpentier T, Gin S, Petit JC. 17O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. Chem Phys Lett. 2001;341(1):23–8.
82. Molieres E, Angeli F, Jollivet P, Gin S, Charpentier T, Majerus O, et al. Chemical durability of lanthanum-enriched borosilicate glass. Int J Appl Glass Scis. 2013;4(4):383–94.
83. Gambuzzi E, Pedone A, Menziani MC, Angeli F, Florian P, Charpentier T. Calcium environment in silicate and aluminosilicate glasses probed by 43Ca MQMAS NMR experiments and MD-GIPAW calculations. Solid State Nucl Magn Reson. 2015; 8-69:31–6.
84. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In Handbook of Vibrational Spectroscopy. American Cancer Society; 2006.
85. Bunker B, Tallant D, Kirkpatrick R, Turner GL. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, 1990.
86. Mysen BO, Frantz JD. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25–1475C. Chem Geol. 1992;96(3):321–32.
87. Neuville D, De Ligny D, Henderson G. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. Rev Mineral Geochem. 2014;78:509–41.
88. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. Am Miner. 1984;69:622–44.
89. Hehlen B, Neuville DR. Raman response of network modifier cations in alumino-silicate glasses. J Phys Chem B. 2015;119(10):4093–8.
90. Fukumi K, Hayakawa J, Komiyama T. Intensity of Raman band in silicate glasses. J Non-Cryst Solids. 1990;119(3):297–302.
91. Manara D, Grandjean A, Neuville DR. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: a Raman spectroscopy study. Am Miner. 2009;94(5–6):777–84.
92. Shibata N, Horigudhi M, Edahiro T. Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO_2, P_2O_5 and B_2O_3. J Non-Cryst Solids. 1981;45(1):115–26.
93. Konijnendijk WL, Stevels JM. The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering. J Non-Cryst Solids. 1976;20(2):193–224.
94. Yano T, Kunimine N, Shibata S, Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O- units at high temperature. J Non-Cryst Solids. 2003;321(3):147–56.
95. Yano T, Kunimine N, Shibata S, Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. J Non-Cryst Solids. 2003;321(3):137–46.
96. Yano T, Kunimine N, Shibata S, Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass. J Non-Cryst Solids. 2003;321(3):157–68.
97. Dell WJ, Bray PJ, Xiao SZ. B-11 Nmr-studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content. J Non-Cryst Solids. 1983;58(1):1–16.
98. Yun YH, Bray PJ. Nuclear magnetic-resonance studies of glasses in system Na_2O-B_2O_3-SiO_2. J Non-Cryst Solids. 1978;27(3):363–80.
99. Yun YH, Feller SA, Bray PJ. Correction and addendum to nuclear magnetic-resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2. J Non-Cryst Solids. 1979;33(2):273–7.
100. Quintas A, Majerus O, Lenoir M, Caurant D, Klementiev K, Webb A. Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass. J Non-Cryst Solids. 2008;354(2–9):98–104.
101. Quintas A, Caurant D, Majérus O, Charpentier T, Dussossoy JL. Effect of compositional variations on charge compensation of AlO_4 and BO_4 entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass. Mater Res Bull. 2009;44(9):1895–8.
102. Chan JCC, Bertmer M, Eckert H. Site connectivities in amorphous materials studied by double-resonance NMR of quadrupolar nuclei: High-resolution B-11 <-> Al-27 spectroscopy of aluminoborate glasses. J Am Chem Soc. 1999;121(22):5238–48.
103. Charpentier T, Menziani MC, Pedone A. Computational simulations of solid state NMR spectra: a new era in structure determination of oxide glasses. RSC Advances. 2013;3(27):10550. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
104. Schneider J, Mastelaro VR, Zanotto ED, Shakhmatkin BA, Vedishcheva NM, Wright AC, et al. Q(n) distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and Si-29 high resolution NMR measurements. J Non-Cryst Solids. 2003;325(1–3):164–78.
105. Lin CC, Chen SF, Liu LG, Li CC. Size effects of modifying cations on the structure and elastic properties of Na_2O-MO-SiO_2 glasses (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Mater Chem Phys. 2010;123(2–3):569–80.
106. Allwardt JR, Stebbins JF. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: an investigation using 17O MAS and 3QMAS NMR. Am Miner. 2004;89(5–6):777–84.
107. Yamada A, Izumi S, Mitsuhara K, Yoshida S, Matsuoka J. Local structure of Mg in Na_2O-MgO-B_2O_3 glasses. Memoirs of the SR Center Ritsumeikan University. 2016;18:63–9.
108. Calas G, Cormier L, Galoisy L, Ramos A, Rossano S. Chemical bonding and structural ordering of cations in silicate glasses. volume Université d'été CEA-VALRHO, 51–58, 1998.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section.

How to cite this article: Bisbrouck N, Bertani M, Angeli F, et al. Impact of magnesium on the structure of aluminoborosilicate glasses: A solid-state NMR and Raman spectroscopy study. *J Am Ceram Soc*. 2021;00:1–19. https://doi.org/10.1111/jace.17876

Chapitre 4

Étude structurale par DM classique et diffraction de neutrons

4.1 Résumé du chapitre **90**

4.2 Article : Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multi-component Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments **90**

Abstract 90

4.2.1. Introduction 90

4.2.2. Methods 92

4.2.2.1. Glass composition 92

4.2.2.2. Simulation methods 92

4.2.2.3. Neutron diffraction experiments 94

4.2.3. Results 95

4.2.3.1. Neutron scattering and comparison with MD 95

4.2.3.2. Structural contributions from MD 96

4.2.4. Discussion 102

4.2.4.1. Accuracy of the simulated systems 102

4.2.4.2. Magnesium environment and medium-range order 103

4.2.5. Conclusion 103

References 104

4.1 Résumé du chapitre

Cet article, publié dans *The Journal of Physical Chemistry B*, présente les résultats des expériences de diffraction de neutrons et simulations atomistiques effectuées par dynamique moléculaire classique sur les verres simples présentés dans le chapitre précédent.

Les résultats de diffraction de neutrons montrent un impact significatif de la présence de magnésium dans les verres, comparativement au calcium, bien que la résolution des spectres ne permette pas la déconvolution précise des contributions des différentes espèces. Ces résultats ont également été comparés aux spectres calculés à partir des simulations atomistiques effectuées car ils représentent la structure globale des systèmes d'étude.

Les structures obtenues par dynamique moléculaire classique ont ainsi été validées après confrontation aux données expérimentales présentées dans le chapitre précédent. Entre autres, la décroissance de la proportion d'unités tétraédriques du bore avec la substitution du sodium par le magnésium est ainsi qualitativement bien reproduite, de même que celle observée lors de la substitution du calcium par du magnésium. Malgré quelques écarts vis-à-vis de différents aspects structuraux parfois difficilement reproductibles, les simulations offrent ainsi un moyen d'explorer plus finement la structure des différents verres et ont permis la mise en évidence d'une potentielle dissociation de magnésium pentacoordiné en magnésium tétra- et hexacoordiné en fonction des compositions. Par ailleurs, la validation des structures simulées est préalable à l'utilisation du modèle TCT présenté dans le chapitre suivant.

Les informations supplémentaires sont disponibles en Annexe B.

4.2 Article : Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B
A JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/JPCB

Article

Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates: Insights from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments

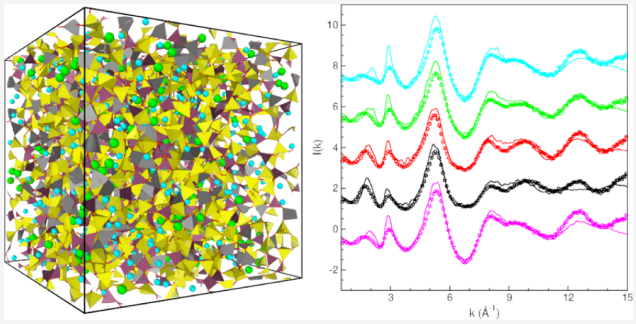
N. Bisbrouck, M. Micoulaut,* J.-M. Delaye,* M. Bertani, T. Charpentier, S. Gin, and F. Angeli

Cite This: https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: A series of multicomponent glasses containing up to five oxides are studied using classical molecular dynamics simulations and neutron scattering experiments. The focus is on the role of magnesium in determining the structural properties of these glasses and the possible mixed effect during a sodium/magnesium substitution. Calculated structure functions (pair correlation function and structure factor) rather accurately reproduce their experimental counterpart, and we show that more fine structural features are qualitatively reproduced well, despite some discrepancies in the preferential spatial distribution between sodium and magnesium to aluminum and boron, as well as the nonbridging oxygen, distribution. The simulated systems offer a solid basis to support previous experimental findings on the composition−structure relationship, allowing for further analysis and property calculation. It is confirmed that the substitution of sodium by magnesium leads to the decrease of four-fold boron and a modification of the alkali coordinations with a significant change of the network structure. Specifically, magnesium coordination extracted from numerical simulations highlights a potential dissociation from penta- to tetra- and hexahedral units with increasing MgO contents along the glass series, which could not be resolved experimentally.



1. INTRODUCTION

As one of the most abundant element in our universe[1] and in Earth's mantle,[2,3] magnesium has been the subject of increasing interest over the years in various fields such as Earth science wherein the topics on magma transport appear to be central.[4−6] On the other hand, glass has gained tremendous importance in modern society, as emphasized by Morse and Evenson in their title "*Welcome to Glass Age*".[7] Indeed, technological glasses such as borosilicates are commonly used as laboratory glassware,[8] glass cover,[9] or for nuclear waste immobilization.[10−12] In France and in the United Kingdom, part of the borosilicates containing high levels of waste also contains various magnesium contents.[10−14] In medical science, magnesium-containing bioactive glasses can be used for bone repair as magnesium enhances both crystallization and apatite formation at the early stages, which in turn favors contact with living tissues.[15−18] As such, the addition of magnesium to glasses has been studied for some time, and one has found that it intrinsically changes glass properties such as their mechanical behavior,[19−23] glass-transition temperature,[15] viscosity,[21] and chemical durability.[24]

A wide range of experimental characterization techniques can be used to probe the glass structure and help understand the specific role of magnesium in glasses. Its coordination, reflective of its direct environment, is usually found ranging from four to six, as extracted by X-ray diffraction,[25−28] X-ray absorption near-edge structure,[29,30] neutron scattering,[25,26] and indirectly by Raman spectroscopy.[31,32]

^{25}Mg solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) has also been performed over the years, but only a few results on crystalline or simple glasses are found in the literature,[33−37] with recent results only on borosilicate glasses, as discussed in our previous study,[38] rendering the precise evaluation of the magnesium local environment difficult. Indeed, increasing glass complexity causes higher difficulty in understanding the interactions between magnesium and the other cations, as it varies with the chemical composition.[13,20]

As an alternative analysis technique, molecular dynamics (MD) simulations have been used increasingly over time as an effective tool to observe atomic-level structures of various systems, including multicomponent amorphous and glassy materials.[27,39−44] Typically, simulations can give access to in-depth analysis of data such as bond lengths, bond angles, and

Received: August 6, 2021
Revised: October 5, 2021

Downloaded via CEA SACLAY on October 19, 2021 at 16:10:36 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

Table 1. Nominal Composition of the Studied Glasses, Expressed in Molar Percent of Oxide, Together with the Associated Measured Glass-Transition Temperature (T_g), Calculated Fictive Temperature, and Measured Density (ρ_0)[a]

	chemical composition (mol %)						T_g (°C)		
glass ID	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	measured	simulated	ρ_0 (g·cm^{-3})
N26M0	51.3	14.9	7.7	26.1			523	923 ± 15	2.505
N19M8	51.2	14.9	7.7	18.7	7.5		573	916 ± 15	2.45
N13M13	51.2	14.9	7.7	13.1	13.1		594	968 ± 15	2.421
N8M19	51.2	14.9	7.7	7.5	18.7		642	895 ± 15	2.412
N0M12	51.3	24.2	12.4		12.1		703	1093 ± 15	2.31
N19C8	51.2	14.9	7.7	18.7		7.5	573	944 ± 15	2.511
A0B0	66.1			24.2	9.7		495	1031 ± 15	2.486

[a]Analyzed compositions are close to nominal compositions taking into account uncertainties and a standard deviation of ±2%.

ring size distributions or oxygen speciation. The method, furthermore, provides insights into the origin of complex and peculiar phenomena such as the mixed-alkali effect in glass.[45,46] However, the reliability of predicted results from simulations is determined by the ability to (re)produce realistic glass systems, which may vary depending on the potentials used. Usually, the first step of numerical studies is the validation of model structures of simulated systems by comparing with experimentally obtained structural data using, for example, neutron or X-ray scattering. As such, the choice of the used potentials will highly depend on the studied properties and systems, with recent comparative studies available.[42,47] This includes composition-dependent partial pairwise potentials[48] or empirical interatomic potentials, as used in this study.[41] Boron potentials for borosilicates were only introduced recently[41,49−51] due partly to the difficulty to reproduce changes in boron coordination depending on the composition, among different parameters. However, while only Wang et al.[41] potentials contained parameters including both boron and magnesium, which are key elements, at the beginning of the study, new potentials have been developed[48,52,53] recently including both species.

The present study follows an in-depth experimental structural characterization of seven glasses (with three to five oxides) of the form SiO_2−B_2O_3−Al_2O_3−Na_2O−(MgO, CaO) for the most complex ones, five of which containing magnesium, with the addition of a calcium counterpart to one of the glasses.[38] The whole series was simulated by classical MD using the Wang et al. potential.[41] In parallel, neutron scattering measurements were performed on five glasses to obtain the structure factor $S(k)$, which was compared to the calculated functions as a means to evaluate their relevance and accuracy. Structural data were then obtained on the overall network and compared when possible to previously obtained experimental data. The central findings indicate a relatively good agreement between the major structural features observed experimentally and simulated by MD.

2. METHODS

2.1. Glass Composition. In our previous study,[38] we characterized experimentally using multinuclear NMR analysis and Raman spectroscopy seven silicate glasses, which are divided as follows: four magnesium-containing aluminoborosilicate glasses (N19M8, N13M13, N8M19, and N0M12), a complementary calcium-containing glass (N19C8), a sodium aluminoborosilicate glass (N26M0), and a simple reference silicate glass (A0B0). Glass names and compositions are given in Table 1, wherein N and M represent the nominal rounded concentration (mol %) of Na_2O and MgO, respectively. In order to study the impact of magnesium on the studied glasses, the Si/Al and Si/B ratios were maintained constant, except for the sodium-free glass for which Si/Al and Si/B were decreased by 30% to allow the synthesis of a homogeneous structure (partly crystalline structures were observed in the two glasses with a high magnesium content). Magnesium was substituted for sodium in four glasses and was fully substituted for calcium in the N19C8 glass, as a comparison between the two alkali-earth samples. Finally, a simple reference ternary glass without aluminum or boron, A0B0 (SiO_2−Na_2O−MgO), was also prepared. Detailed synthesis processes are reported elsewhere.[38] In brief, glasses were prepared from analytical-grade oxide and carbonate, with a ^{11}B enrichment of 99.62%, following a classical melt-quench protocol, with a second fusion to ensure homogeneity.

2.2. Simulation Methods. MD simulations were performed for all glasses with the LAMMPS package[54] using a recent Coulomb−Buckingham-type interatomic potential developed by Wang et al.[41] based on an earlier work by Guillot−Sator.[55] These two-body potentials contain short-range interactions of the form of a repulsive exponential term coupled to an attractive dispersive one, in addition to long-range Coulombic interactions, expressed in eq 1

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{6}} \quad (1)$$

where r_{ij} is the interatomic distance between atoms i and j, z_i and z_j are the partial charges of atoms i and j respectively, and A_{ij}, ρ_{ij}, and C_{ij} are the short-range potential parameters for the ij pairs.

Additionally, a short-range, highly repulsive term (eq 2) is added to avoid spurious effects due to a dramatically strong attraction occurring at a low interatomic distance and a high temperature.[40,56]

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}} + D_{ij}r_{ij}^{2} \quad (2)$$

where B_{ij}, n_{ij}, and D_{ij} are parameters fitted to allow continuity in the force, the potential, and the first derivate of the force at the distance where the second derivate of the force is close to zero.

The simulated systems are composed of randomly generated 5000-atom cubic boxes with periodic boundary conditions and a density equal to the measured experimental ones (herein in Table 1 and reported elsewhere). A cutoff of 10 Å was used for short- and long-range interactions. For the latter, an Ewald summation with a defined accuracy of 10^{-5} was performed. A 1

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

fs timestep was used for all simulations. First, an equilibration step in the *NVT* ensemble (i.e., constant number of atoms, volume, and temperature) was performed for 0.1 ps at 1000 K to remove the initial most energetic interactions. Afterward, the systems were heated to 3000 K in the *NVT* ensemble for 1 ns to ensure the total loss of the initial configuration and then quenched at a 2 K/ps rate to 300 K. Finally, two 20 ps equilibration steps were performed: one in the canonical ensemble, followed by another one in the microcanonical *NVE* ensemble (i.e., constant number of atoms, volume, and energy). A typical simulation box is illustrated in Figure 1.

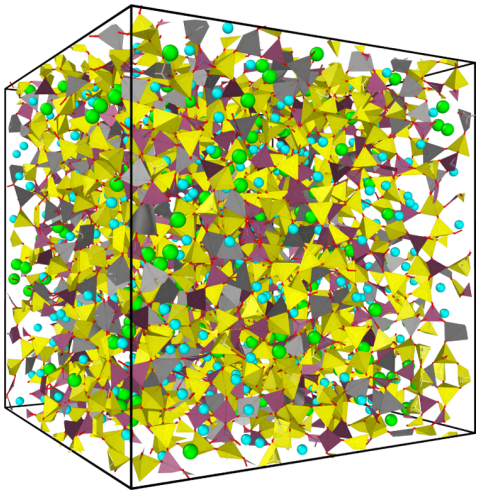


Figure 1. Typical snapshot of the 5000-atom N13M13 system containing Mg (green) and Na (cyan) atoms. The network structure made of Si (yellow), O (red), B (purple), and Al (gray) is represented by their atoms, bonds, and polyhedra.

2.2.1. Fictive Temperature. The evolution of the system during the quenching is presented in Figure 2, and it reproduces the salient features of the glass transition,[56−58] that is, at a given quenching rate, one obtains a linear behavior

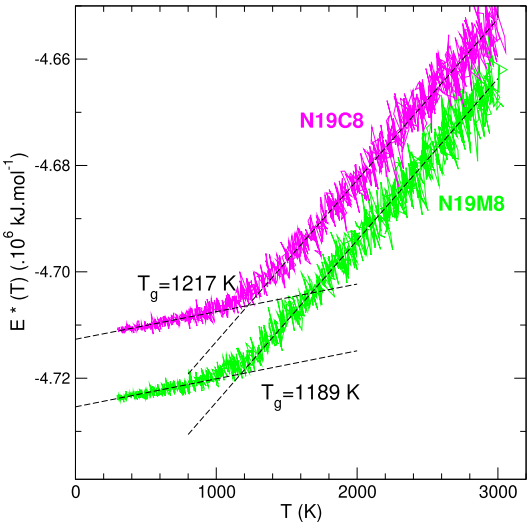


Figure 2. Representation of the total energy $E^*(T) = E(T) - 15RT/2$ of two selected systems as a function of temperature, at the same 2 K·ps^{-1} quenching rate. The intersection between the low- and high-temperature behavior (broken lines) defines the fictive temperature.

in the supercooled state, followed by a break in the slope at a numerical glass-transition temperature T_g or fictive temperature. Here, from the total energy $E(T)$ of the system, $15RT/2$ is subtracted, which corresponds to the harmonic motions in the glassy state. The T_g was estimated following the methods proposed in refs 56 and 59. Values of this fictive temperature (Table 1) were calculated for all systems from the intersection between the two straight lines defining the low- and high-temperature regions. These values greatly exceed the experimental T_g usually observed for numerically determined characteristic temperatures of the glass transition.[56,60] It has been shown by Deng and Du[60] that for a quenching rate of 2 K/ps, the difference between the experimental and simulated T_g of $3Na_2O-B_2O_3-6SiO_2$ is around 700−800 K with the same type of potentials. In our systems, the difference is usually smaller (300−400 K) except for the silica-rich glass (66.1 mol %) A0B0, for which the gap is around 550 K, which is closer to what has been found by Deng and Du in their study. However, it is important to highlight the fact that this calculated T_g is quenching rate-dependent, as well as rigidity-dependent, as the relaxation time needed to achieve equilibrium is higher for more rigid systems.

2.2.2. Pair Distribution Function, Structure Factors, and Structural Analysis. The pair distribution function (PDF) $g(r)$ is defined as the probability density of finding any two atoms at a given interatomic distance r. Due to the usually limited momentum transfer range accessible experimentally ($k < k_{max}$), and in order to be consistent with the experimental methodology, the calculated PDFs have been convoluted by a normalized Gaussian distribution with a full-width at half-maximum of $5.437/k_{max}$, with a maximum wave vector k_{max} = 20 Å^{-1}. This allows for a direct and meaningful comparison with experimental results,[41,61] as also emphasized in other simulation studies.[40,42,47] The partial ($S_{ij}(k)$) and total ($S(k)$) structure factors were calculated from a Fourier transform of the partial PDFs obtained from

$$S_{ij}(k) = 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (3)$$

$$S(k) = \left(\sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j b_i b_j \right)^{-1} \sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j b_i b_j S_{ij}(k) \quad (4)$$

where k is the scattering vector, ρ_0 is the average atomic density, c_i and c_j are, respectively, the fraction of i and j atoms (herein, Si, O, B, Na, Al, Ca, and Mg) and b_i and b_j are the neutron scattering length of different species, taken as 4.1491, 5.803, 6.65, 3.63, 3.449, 4.70, and 5.375 fm for Si, O, B, Na, Al, Ca, and Mg, respectively.[62]

From the partial pair correlation functions, the coordination number (CN) of atoms is obtained by integration of the partial cation−oxygen (or in other cases, cation−cation) PDF with a cutoff value defined by the first minimum of the PDF. In order to access the topological medium-range order (MRO), we have evaluated the rings' statistics for all compositions from the rigorous investigation of networks generated using simulation (RINGS) code.[63] The cutoff distance has been chosen to be the same as the one used for the coordination number analysis. The ring statistics algorithm is mostly based on the King−Franzblau[64,65] shortest path search to find rings containing a maximum of 20 atoms. In addition, rings can be defined as the

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

shortest closed paths within the network, with the size defined by the number of Si, Al, or B atoms.

2.3. Neutron Diffraction Experiments. Neutron diffraction experiments were conducted on five representative ^{11}B-enriched glasses since ^{10}B (19.9% abundance) absorbs neutrons. The neutron diffraction measurements were carried out under ambient conditions on the 7C2 diffractometer[66] at the Orphée Léon Brillouin Reactor (France). A neutron wavelength (λ) of 0.58 Å was selected for the measurements. Powdered glass samples (8 mm in diameter and 5 cm in height, in a vanadium sample holder) were placed into a vacuum chamber. The structure factors were obtained using the program CORRECT,[67] which corrects the data for attenuation, background, multiple scattering, and inelasticity (Placzek) effects. Finally, the total PDFs were then calculated from the structure factors by the Fourier transform[68−71]

$$G(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r\rho_0}\int_0^\infty k[S(Q) - 1]\sin(kr)F_L(k)\mathrm{d}k \quad (5)$$

with ρ_0 being the atomic number density and $F_L(k)$ the Lorch[72] correction function accounting for the effect of the finite k in reciprocal space.

3. RESULTS

3.1. Neutron Scattering and Comparison with MD. *3.1.1. Structure Factors.* Prior to a full analysis of the atomic scale, it is important to check the relevance of the MD model and to compare the overall structural features with experimental data. This can be achieved by calculating and comparing the structure factor data, presented in Figure 3a.

Three principal peaks (PP) are detected around k_1 = 1.70, k_2 = 2.95, and k_3 = 5.30 Å^{-1} from neutron scattering experiments, with two additional minor contributions at 8.0 and 12.5 Å^{-1}. It is important to emphasize that simulations reproduce fairly well the scattering results and display an overall good agreement with experimental data. Slight differences in the first peak position and amplitudes do appear, however. While the exact nature of the first peak contributions remains debated and is thought to be the result of various contributions from partial structure factors, it is generally admitted to be the signature of MRO.[73,74] The discrepancies might indicate that in the present investigated composition range, the MRO might be insufficiently reproduced with increasing sodium content. This situation was observed for all glasses as opposed to results obtained by Wang et al.[41] A decomposition into partials indicates that all structure factors are dominated by O−O, Si−O, and B−O correlations, the other main contributions overall resulting indeed from cation−oxygen interactions, the contributions from cation−cation correlations being negligibly small. The partial structure factor of glasses displayed in the Supporting Information (Figure S1) indicates that sodium contributions might be at the origin of the first peak shift toward a higher k, resulting mainly from Na−O interactions, followed mostly by Si−Na and B−Na, and finally lesser contributions from Na−Na and Al−Na.

An additional way to compare both experimental and simulation data is to represent the interference function $I(k) = k[S(k) - 1]$ (Figure 3b) which blows up oscillations in the long wavenumber limit k and provides some information about the accuracy of short range in the real space.[75] Here, the agreement of our simulations is found to be good as

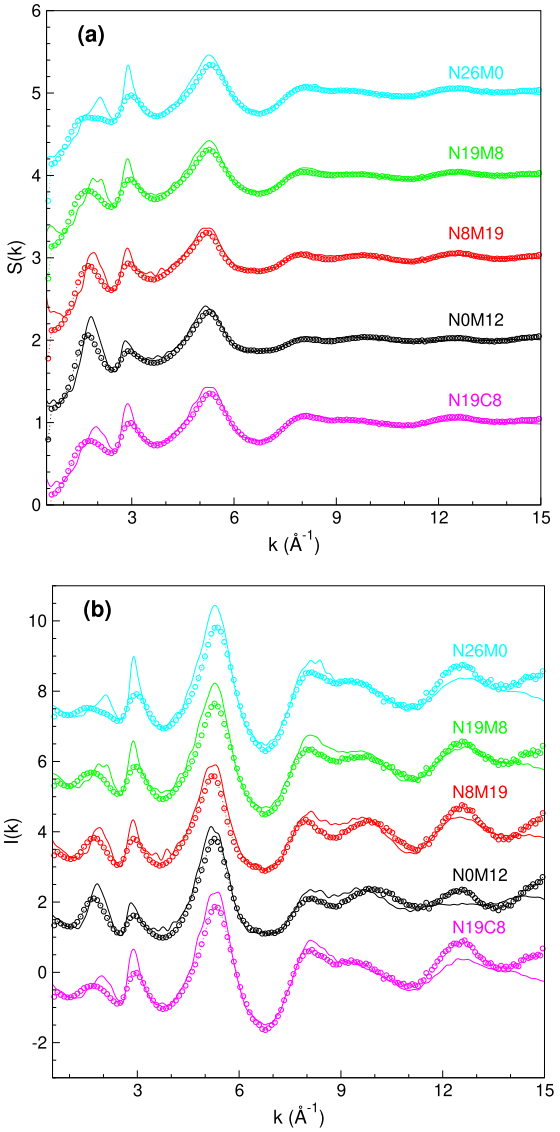


Figure 3. (a) Experimental (symbols) and calculated (solid lines) neutron scattering total structure factor $S(k)$ and (b) associated interference functions $I(k)$. Curves have been shifted by multiples of 1.0 for clarity.

fluctuations and minor contributions at 8.0 and 12.5 Å^{-1} are correctly reproduced. It, furthermore, permits highlighting the presence of another peak around 9.9 Å^{-1} that is barely visible from an inspection of $S(k)$ alone. Such minor contributions are usually associated with correlations between secondary shells of neighbors.[76]

As the magnesium content is increased, the first peak becomes narrower and more intense, with a shift in the maximum location toward a higher k (experimentally, from 1.6 Å^{-1} for N26M0 to 1.7 Å^{-1} for N8M19). As calcium is substituted by magnesium, a slight broadening accompanied by a decrease in intensity is observed for the first peak at k_1, which indicates a substantial effect on the MRO of magnesium-rich glasses compared to the calcium-rich ones. Finally, among all glasses, the sodium-free glass N0M12 displays the narrowest peak with the highest intensity. In a similar way, increasing magnesium content in the glass series induces a decrease in the second peak intensity $S(k_2)$, accompanied by little to no effect

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

on the third peak and conversely the highest minimum value around 7.0 Å^{-1}. Interestingly, the double contribution of peaks around 8.0 and 9.9 Å^{-1} displays major variations with increasing magnesium content. In this region, the first peak, of the highest intensity for N26M0, progressively decreases to the benefit of the second peak that might be related to the increasing presence of Mg−O interactions at the expense of Na−O interactions.

3.1.2. Pair Distribution Function. In addition to the information given by neutron scattering in Fourier space, it is insightful to study the effect of cation substitution on the short-range structural order (i.e., on the $g(r)$, see Figure 4) and

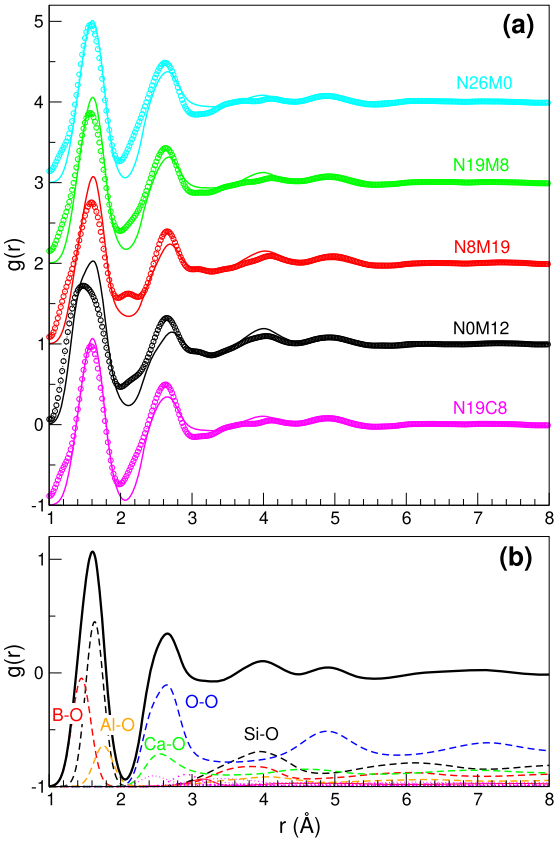


Figure 4. (a) Experimental data (symbols) from neutron scattering and calculated (solid curves) total pair correlation function $g(r)$ for the various investigated glasses. (b) Decomposition into appropriately weighted partials (broken lines) is given for the N19C8 glass with indication of the major partial contributions: Al−O, B−O, Si−O, Ca−O, and O−O.

on the MRO. Due to the limitation of the used k_{max} = 20 Å^{-1}, B−O, Si−O, and Al−O contributions are not clearly distinguishable and merged in a single main peak centered around 1.61 Å for most glasses. This is found for all compositions except for N0M12, which displays a main peak at around 1.48 Å. For the latter, the large broadening of the peak coupled to a shift toward a maximum value centered at 1.48 Å can be explained by its highest boron content and B^{III}/B^{IV} ratio compared to all the other glasses (see below). Overall, it seems that the first peak intensity decreases with increasing Mg content, and a small broadening occurs. A distinctive shoulder is detected on the second main peak at ≃2.10 Å and appears to depend on the Mg content. Finally, the effect of Ca and Na contents cannot be distinguished as both N19C8 and N19M8 display a similar profile for the function $g(r)$. Due to the major overlapping of partial contributions for r > 4 Å, experimental information is hardly accessible. On the whole, we observe a good agreement between simulated and experimental PDFs, with mainly slight variations in intensity at several distances. The shoulder around 2.04 Å in N8M19 does not appear in the simulation due to the substantial broadening used, allowing for the comparison. Otherwise, this shoulder is well defined, which is representative of the higher resolution achieved by MD. Interestingly, the accuracy of the intensity of the first peak decreases with increasing magnesium content, probably partly due to the variation in B^{III} CN compared to experiments, as discussed later. However, it confirms a short-range structure that is qualitatively reproduced.

An additional means to decode further the effect of Mg content on the structure builds on the partial correlations. Computing the partial cation−oxygen PDFs allows for both a comparison between the X−O bond lengths (X = Si, Al, B, Mg, Ca, and Na), as well as the CN of all the studied species. These partial PDFs are displayed in Figure 5, and the corresponding bond lengths are listed in Table 2. It is important to note that for a given X−O pair, X−BO, and X−NBO reported values are mean bond distances, while the X−O value denotes the most probable bond distance, that is, at the maximum of the $g(r)$. For all glasses, regardless of the composition, the Si−O bond length is found at around 1.63 Å, which is consistent with the experimental and simulated results on several other systems for tetrahedral silicon units,[40−42,47,77,78] indicating that the tetrahedral $SiO_{4/2}$ can be regarded as a rigid geometrical unit. Al−O distances are found to be about ≃1.75 Å for all glasses, in agreement with other studies.[79,80] Tri- and tetra-coordinated B bond lengths are found to be around 1.40 and 1.47 Å, respectively. These results are in agreement with experimental and MD data.[41,42,47,81−84] Alkali− and alkali-earth−oxygen bond lengths usually display a broad range of values due to their less well-defined environments. As such, the bond lengths of Na−O (experimental values between 2.30 and 2.62 Å),[78,85,86] Ca−O (experimental values between 2.37 and 2.49 Å),[87−90] and Mg−O (experimental values between 1.90 and 2.08 Å)[27,36,39,87,88,91,92] are all consistent with data published elsewhere. For these elements, further investigation of their coordination shell is needed and will be discussed below.

3.2. Structural Contributions from MD. *3.2.1. Coordination Analysis.* All cation−oxygen mean CNs are listed in Table 3. As expected, all silicon atoms are found in four-fold tetrahedral units, in good agreement with experimental results of glassy silicates. Aluminum mean CN calculated by MD is slightly larger than 4 in all systems, for example, for N8M19, n_{AlO} = 4.06. It should be noted that these values depend on the chosen cutoff in the corresponding correlation function (i.e., at the minimum), which does not display a global minimum (i.e., g_{ij} = 0) as for Si−O correlations. Regardless of the variability of n_{AlO} induced by the cutoff, it appears that the number of over-coordinated Al^V is always 2−3% higher for all magnesium-containing glasses compared to the calcium-containing one (N19C8). This signals a rather generic trend, indicating that the formation of Al^V is promoted when magnesium is present in the glass. However, previous NMR results did not indicate a clear increase in penta- and hexa-coordinated aluminum population in the series except for the N0M12 glass.[38] Other

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

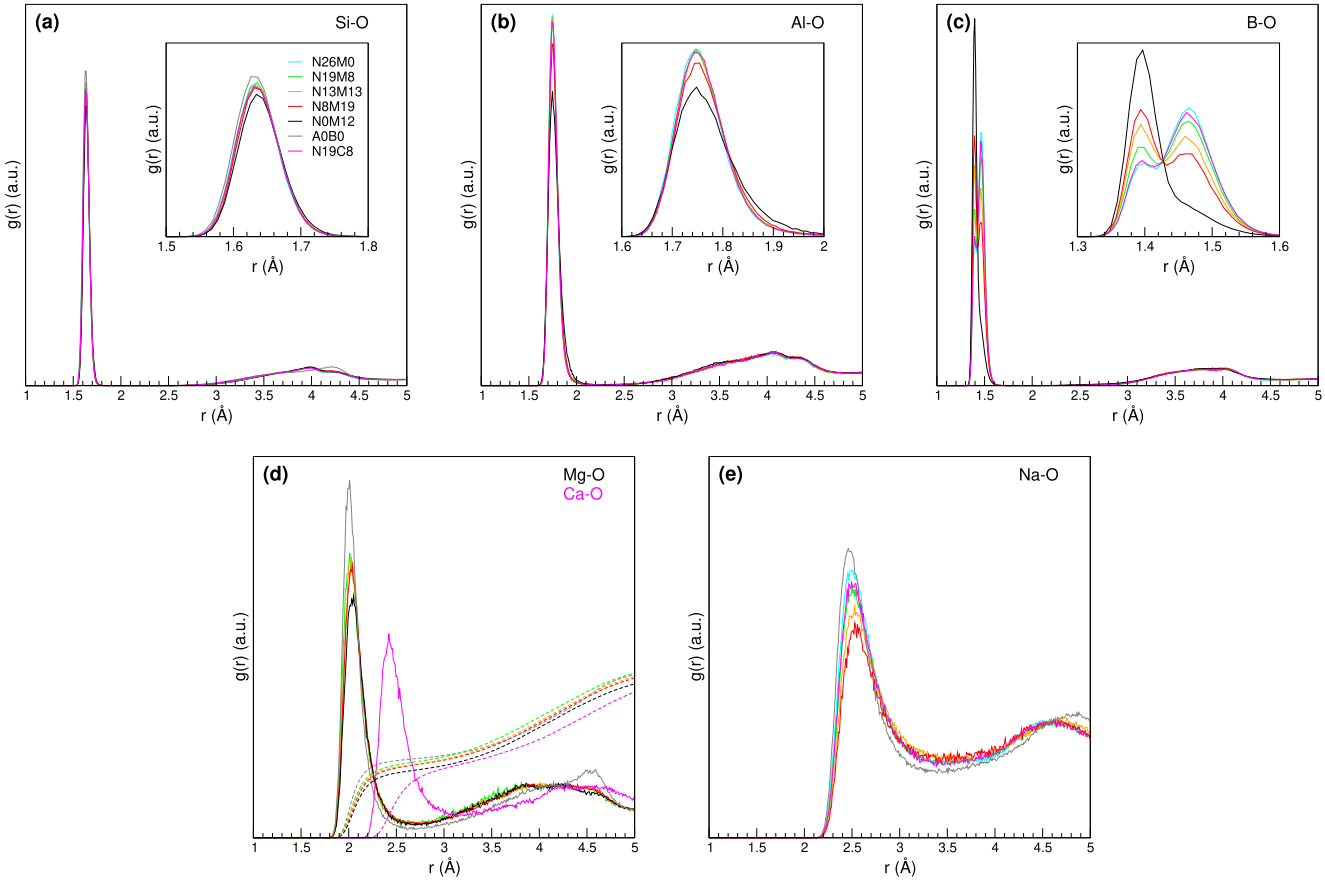


Figure 5. Partial PDFs for all glasses. Only the first neighbor correlation (i.e., those involving oxygen) is displayed here. Dashed lines in (d) denotes the integration of the PDFs for magnesium and calcium, respectively, indicative of the CN distribution.

Table 2. Simulated Cation−Oxygen Bond Length for All Glasses[a]

	r_i−$_j$ (Å)	N26M0	N19M8	N13M13	N8M19	N0M12	A0B0	N19C8
Si−O		1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63
	r_{BO}	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
	r_{NBO}	1.62	1.62	1.62	1.63	1.63	1.62	1.62
Al−O		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75		1.75
	r_{BO}	1.76	1.76	1.76	1.76	1.75		1.75
	r_{NBO}	1.73	1.74	1.74	1.75	1.75		1.72
B^{III}−O		1.40	1.39	1.39	1.40	1.40		1.39
	r_{BO}	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40		1.40
	r_{NBO}	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39		1.39
B^{IV}−O		1.47	1.47	1.46	1.46	1.47		1.46
	r_{BO}	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47		1.47
	r_{NBO}	1.45	1.46	1.46	1.46	1.45		1.45
Na−O		2.49	2.50	2.53	2.54		2.46	2.42
	r_{BO}	2.74	2.75	2.76	2.77		2.80	2.75
	r_{NBO}	2.59	2.61	2.64	2.64		2.61	2.60
Mg\Ca−O			2.04	2.06	2.08	2.05	2.07	2.42
	r_{BO}		2.22	2.23	2.23	2.20	2.33	2.64
	r_{NBO}		2.04	2.06	2.08	2.05	2.07	2.44

[a]Backslash (\) denotes either Mg or Ca when applicable.

species such as tri- and tetra-coordinated boron CN change the most through the series of considered glass as in other multicomponent silicates and here appear to decrease with increasing magnesium content. While simulations usually overestimate (or underestimate) the fraction of four-fold boron[42,47] depending on the composition range, the trend is qualitatively well reproduced, as one can see in Figure 6. Particularly interesting is the distinct effect of magnesium compared to calcium on the boron coordination that is well reproduced. This will be discussed later.

The environment of sodium (Na−O) appears similar between N19M8 and N19C8 glasses, with a noticeable

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

Table 3. CNs of Each Cation−Oxygen Pair, alongside MD, Yun, Dell, and Bray (YDB),[93,94] and NMR Four-Fold Coordinated Boron Percentages, as Well as Experimental Al CN of All Glasses

	Si−O	Al−O	B−O	Na−O	Mg−O	Ca−O	B^{IV} (%)			Al NMR CN (%)		
cutoff (Å)	2.0	2.3	2.0	3.5	2.7	3.2	MD	YDB	NMR[38]	Al^{IV}	Al^{V}	Al^{VI}
N26M0	4.00	4.05	3.72	7.85			71.6	72	57	100		
N19M8	4.00	4.06	3.65	7.55	5.07		64.6	71	37	100		
N13M13	4.00	4.05	3.56	7.58	4.96		55.6	36	24	100		
N8M19	4.00	4.06	3.48	7.21	5.04		48.1	0	7	100		
N0M12	4.00	4.06	3.19		4.83		18.8	0	2	78	16	6
A0B0	4.00			6.97	4.78							
N19C8	4.00	4.03	3.70	7.68		7.39	69.9	71	46	100		

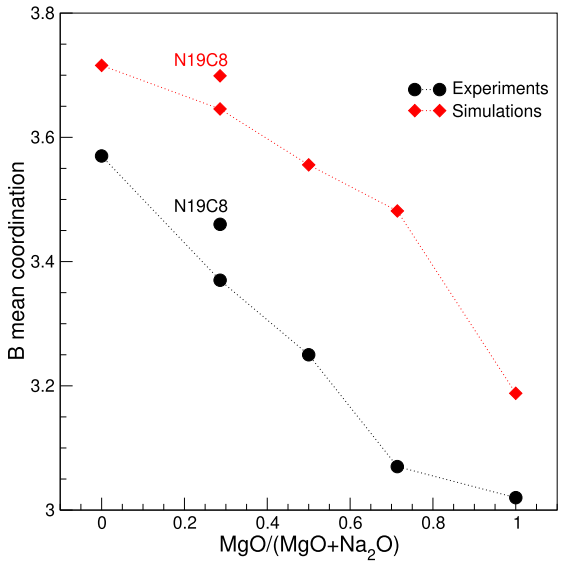


Figure 6. Experimental[38] vs calculated B coordination for all glasses. Uncertainties on NMR values are ±1%.

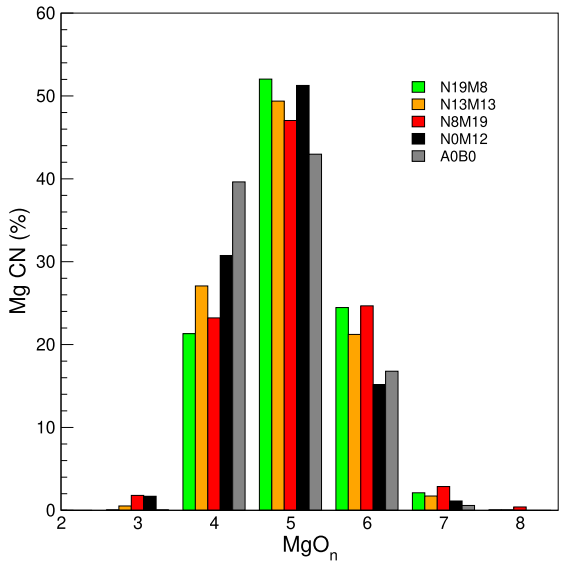


Figure 7. Mg coordination distribution of the relevant glasses.

decrease in the average CN for the magnesium-containing glass. A more noticeable decrease is obtained when the magnesium content increases in the series as one has n_{NaO} = 7.85 and 7.21 for N26M0 and N8M19, respectively (Table 3). This indicates that the presence of magnesium impacts alkali coordinations and modifies the environment of sodium in the glasses. A similar analysis indicates that the calcium CN is about 7.39 which is significantly higher than the values found for magnesium.

Finally, no clear trend is found for the magnesium average coordination. A slight decrease is observed between N19M8 and N13M13 while a slight increase between N13M13 and N8M19. Magnesium coordination decreases in the sodium-free glass to n_{MgO} = 4.83, and the simple ternary A0B0 glass displays the lowest value of 4.78, which is close to the one observed for the sodium-free glass, suggesting a possible similar environment. Thus, the distribution of Mg coordination is analyzed in more detail and presented in Figure 7. A small population of under- and over-coordinated (Mg^{III} and $Mg^{VII/VIII}$, respectively) is obtained, which might be artefacts of the potentials used and also depend on the cutoff value (here, r_{Mg} = 2.7 Å). A decrease in penta-coordinated magnesium is obtained with increasing magnesium content in the series, from 52 to 47% Mg^{V} for N19M8 and N8M19, respectively. This decrease mainly promotes the formation of tetra- and hexa-coordinated magnesium, but no clear tendency is observed regarding the preferential formation of one or the other. The simple ternary glass A0B0 displays close proportions of tetra- and penta-coordinated magnesium, with less than 20% of hexa-coordinated units. On the other hand, the sodium-free glass displays similar amount of hexa-coordinated units but significantly higher penta-coordinated magnesium. Beyond the details, the data sets confirm the overall presence of at least three types of magnesium coordination (four-, five-, and six-fold, Figure 7) in the glass series, as suggested by NMR results.[38]

3.2.2. Bond Angles. The bond angle distribution (BAD) of several angles of interest are displayed in Figure 8, with mean angle values given in Table 4. The O−Si−O angle is close to 109.5° for all the glasses in the series, in agreement with the tetrahedral geometry of silicon units. In a similar manner, O−Al−O values are around 109° for all glasses, with only minor differences resulting from a slightly increased distortion. The contributions arising for three- and four-fold coordinated boron are clearly evidenced in the O−B−O BAD (Figure 8c) with peaks at around 120 and 109.5°, respectively. The evolution of the intensity of these peaks is consistent with the increasing tri-coordinated boron fraction with increasing magnesium content (Figure 6). The Si−O−Si mean angle value appears to increase overall with increasing magnesium content, which is consistent with a recent Raman spectroscopy result,[38] increasing from 147.2 to 149.1°. Due to the small amount of Al (≃7%), Si−O−Al BADs are quite noisy, which makes the extraction of conclusive information difficult, although a global reduction of the average angle with respect

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

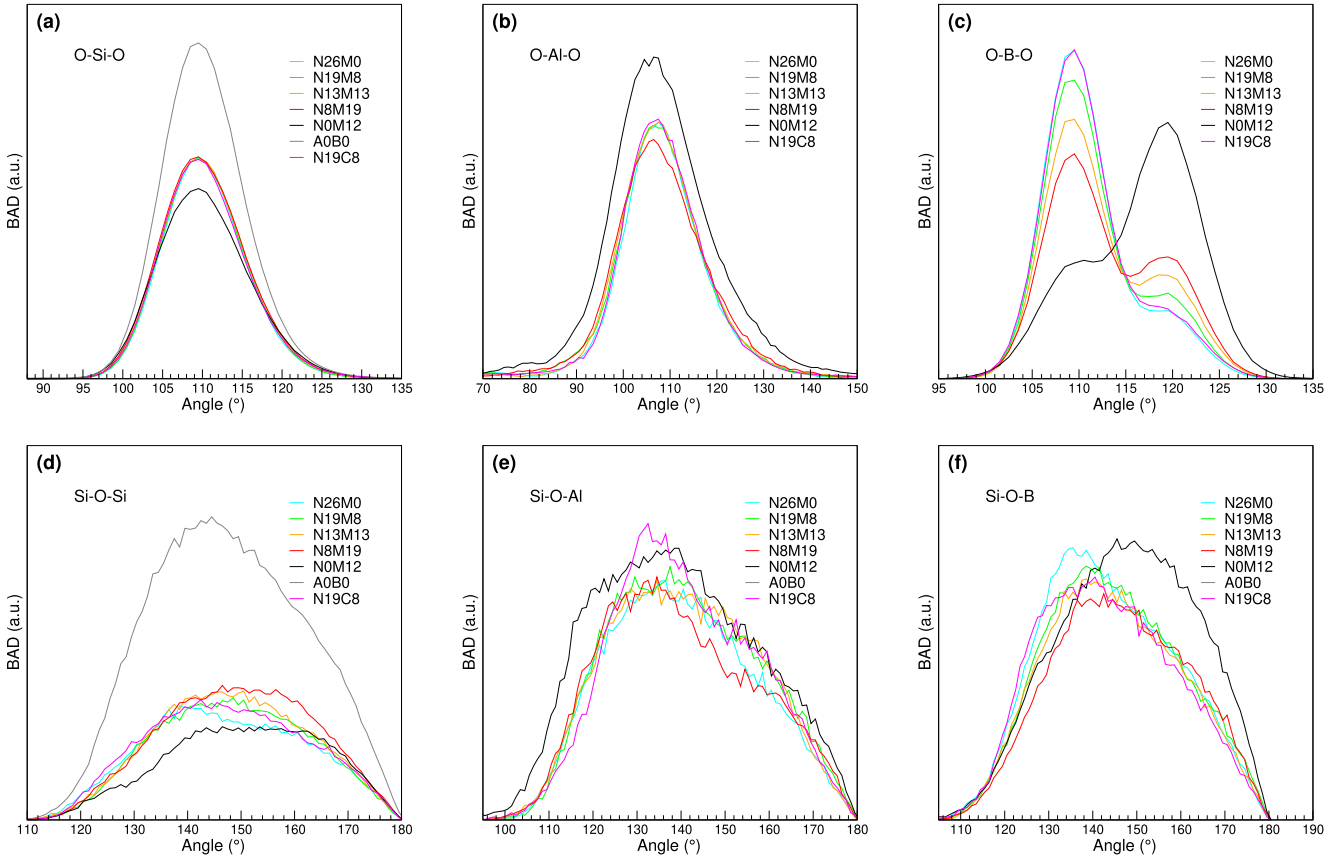


Figure 8. BAD for all the glasses.

Table 4. Simulated Average Angles for All Considered Glasses

angle (deg)	N26M0	N19M8	N13M13	N8M19	N0M12	A0B0	N19C8
O−Si−O	109.4	109.4	109.4	109.4	109.4	109.4	109.4
O−Al−O	108.9	108.9	109.0	108.9	108.9		109.0
$O-B^{III}-O$	119.7	119.7	119.8	119.8	119.8		119.8
$O-B^{IV}-O$	109.4	109.4	109.4	109.4	109.4		109.43
Si−O−Si	147.2	148.2	148.2	149.1	150.4	147.4	147.3
Si−O−Al	139.9	140.8	140.4	139.6	138.5		140.7
Si−O−B	143.7	144.8	144.5	146.2	147.8		143.3

Table 5. CNs of Each Cation−Modifier Pair Associated to Their Respective Cutoff Values[a]

	B−Na	B−Mg\Ca	Al−Na	Al−Mg\Ca	Mg\Ca−Na				
cutoff (Å)	4.5	3.9/4.1	4.7	4.1/4.5	4.8/4.8	$R^{Al}_{Ca/Na}$	$R^{Al}_{Mg/Na}$	$R^{B}_{Ca/Na}$	$R^{B}_{Mg/Na}$
N26M0	4.78		5.01						
N19M8	3.30	0.62	3.83	0.61	3.21		1.26		1.07
N13M13	2.33	0.99	2.98	1.06	2.16		1.40		1.17
N8M19	1.37	1.50	1.90	1.67	1.34		1.39		1.11
N0M12		0.80		0.98					
A0B0					5.13				
N19C8	3.40	0.78	3.78	0.85	1.85	0.89		0.87	

[a]Backslash (\) denotes Mg or Ca when applicable. $R^{Former}_{alkaline-earth/alkali}$ is the concentration-normalized NCN. Values above one indicates a preferential charge-compensation for the former by the alkali-earth.

to Si−O−Si can be acknowledged. Conversely, the Si−O−B BAD displays significant variations of the mean angle values with increasing Mg content in the glass and is obviously linked to the increase in tri-coordinated boron.

3.2.3. Preferential Distribution. Apart from the distribution of cations with oxygen atoms, the spatial distribution of certain cation−cation pairs gives additional insights into the structure of glasses that may not be accessible by other techniques. The environments of B and Al are investigated to obtain an overview of the charge-compensation affinity between Na and Mg (or Ca). Furthermore, the spatial proximity between Na and Mg (or Ca) is investigated to compare the effect of the

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

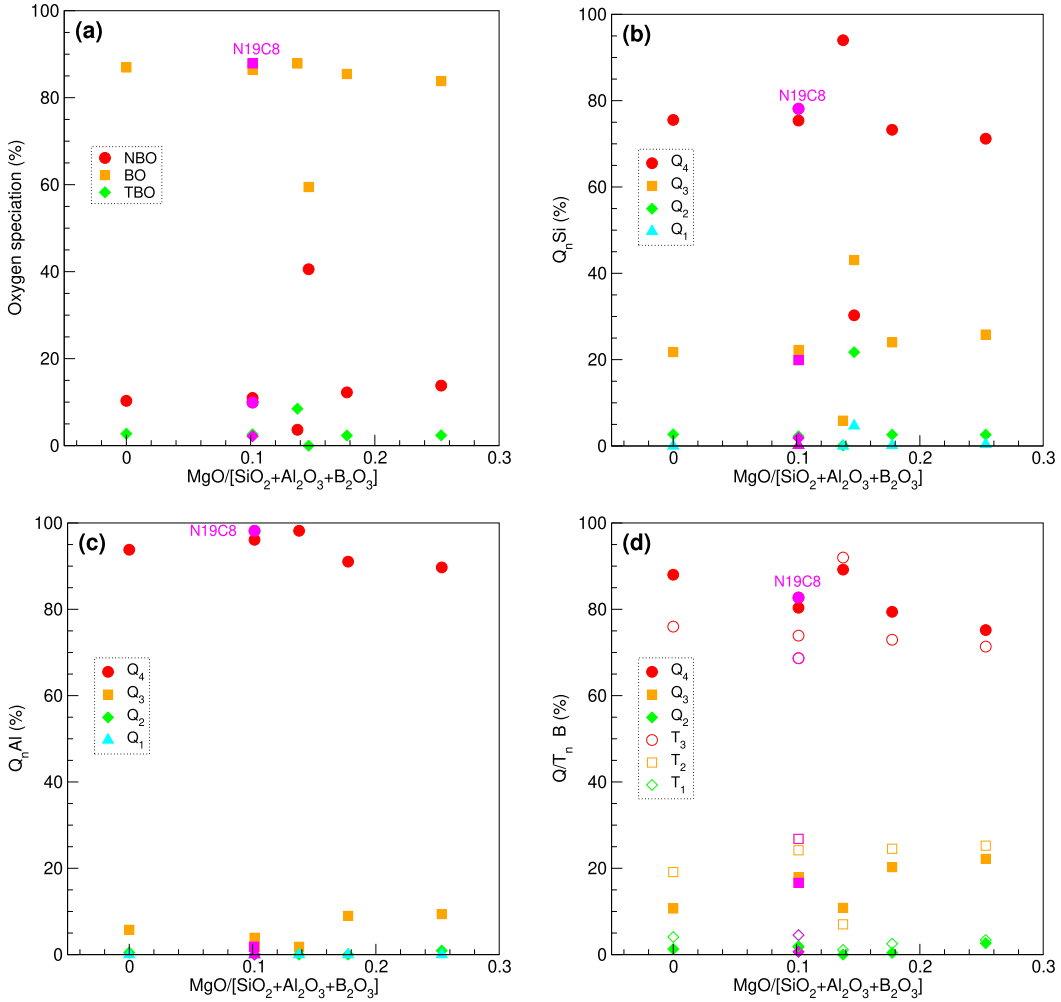


Figure 9. Oxygen speciation of all glasses, alongside associated Q_n species for Si, Al, and B. Values are given in the Supporting Information.

two alkaline-earth metals on the sodium environment. The results are listed in Table 5, and those extracted from the partial PDF are displayed in Figure S2 in the Supporting Information.

First, we obtain a B−Na and Al−Na coordination decrease with increasing magnesium content, which is a direct effect of the substitution of Mg with Na. However, when normalized to the quantity of Na present, we observe roughly the same value for both. Nevertheless, when comparing Mg−Na and Ca−Na for N19M8 and N19C8, a significant increase in the number of Na in the vicinity of Mg is observed compared to Ca, by a factor of 1.8. Ca−Na and Mg−Na mixing sites, which can be defined regarding ^{17}O NMR as a site involving cations interacting with the same NBO (respectively BO) have been observed by NMR,[38,95−97] and a stronger mixing effect of Mg compared to Ca has been suggested in our previous study.[38] While it may not be quantitatively accurate, MD simulations lead to the same trend as observed experimentally. Due to variable Na, Mg, and Ca contents in the studied glasses, the preferential distribution ratio (R) of modifier cations around network formers needed to be concentration-normalized (here, called NCN, normalized coordination number). As such, we calculated R from eq 6 (with Ca for N19C8) described elsewhere[70,98]

$$R_{\mathrm{Mg/Na}}^{\mathrm{Former}} = \frac{\mathrm{NCN}_{\mathrm{Former\text{-}Mg}}/N_{\mathrm{Mg}}}{\mathrm{NCN}_{\mathrm{Former\text{-}Na}}/N_{\mathrm{Na}}} \quad (6)$$

The results from the calculations are listed in Table 5. A value of $R > 1$ indicates that the alkali-earth cations are preferentially in the vicinity of the network formers. Inversely, if $R < 1$, sodium atoms are preferentially found around network formers. While for the calcium-containing glass, there is a slight preference for network formers to be surrounded by sodium atoms instead of calcium, and the opposite phenomenon occurred for magnesium-containing glasses. Aluminum atoms display a strong preference for magnesium, regardless of the proportion of the latter in the glasses. This preference is even sharper for N13M13 and N8M19, with 40% more presence than sodium. This result seems in opposition with NMR experimental data obtained previously, for which aluminum atoms were preferentially charge-compensated by sodium. However, this preferential distribution does not necessarily reflect preferential charge compensation, as other factors such as the preference of a cation for NBOs might alter this spatial distribution, which will be discussed further in the following section. Usually, in aluminoborosilicates, sodium preferentially compensates for aluminum,[99,100] as compared to calcium or magnesium. Furthermore, in the previous study, we observed that magnesium did not charge-compensate for tetrahedral

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

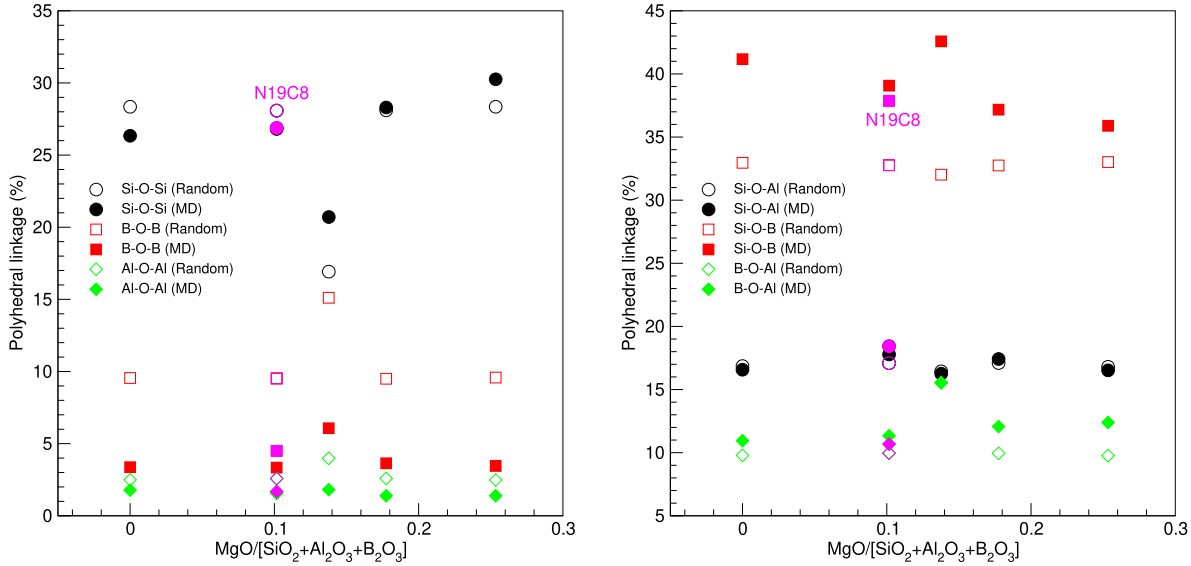


Figure 10. Polyhedral linkage of Si−O−Si, B−O−B, and Al−O−Al (left) and Si−O−Al, Si−O−B, and B−O−Al (right) for all the glasses. The calcium-containing glass N19C8 is labeled in magenta.

aluminum units, displaying limited charge-compensating capabilities even when no sodium was available in the glass (N0M12). This may explain why no increase in penta- and hexa-coordinated aluminum in the simulated glass was observed. In a similar manner, magnesium atoms are preferentially found around boron atoms in the simulations, despite displaying the weakest effect as compared to aluminum. Likewise to what was observed for aluminum, boron atoms are compensated by sodium in the experiments, with close to no compensation by magnesium. Indeed, magnesium not only is unable to charge-compensate properly for boron, as detected for N0M12, but also prevents sodium from compensating for boron by generating Mg−Na mixing sites in NBO-rich regions.

3.2.4. Oxygen Speciation and Q_n Distribution. The network connectivity can be characterized by quantifying the population of NBO in the glasses, as well as the preferential species bearing them. The so-called Q_n functions can be used, and these are defined by n, the number of bridging oxygens (BOs) on an atom. Additionally, the number of tri-bridging oxygens (TBOs) was evaluated for two distinct reasons: (I) their presence in glasses, while not observed directly from experiments nor exactly quantified, has been suggested multiple times to be less than a few percent and (II) a high number of TBOs might suggest artifacts resulting from spurious effects of the potentials. The evolution of BO, NBO and TBO percentages is displayed in Figure 9, together with the silicon, aluminum, and boron Q_n distribution in all glasses (values are given in the Supporting Information).

The number of NBOs is well reproduced by the simulations (Figure 9a), and the calculated values are close to those determined previously.[38] However, while the number of TBOs is below 1−2% in most glasses, N0M12 exhibits up to 8%. This is probably an artifact of the potentials, generating a TBO to compensate for either tetrahedral aluminum or boron units, which explains the discrepancies between the CN of both boron and aluminum obtained from NMR[38] and the simulated ones. As expected from both sodium and magnesium contents, the simple ternary glass A0B0 Q_4 population decreases dramatically and promotes both Q_3 and Q_2 species (Figure 9b). When the magnesium content increased in the series, the number of Q_4 species decreases nearly linearly with the ratio of $Mg/(SiO_2 + Al_2O_3 + B_2O_3)$, and an increase in Q_3 species and a small increase in Q_2 is acknowledged. This trend is followed by both silicon and boron, with the latter displaying a similar increase in less polymerized units (mostly Q_3 and T_2) at the expense of more polymerized Q_4 and T_3 species. This is consistent with the observed increase in NBOs. It is important to notice that when comparing the evolution of Q_n species for silicon and aluminum, it appears that NBOs exhibit a strong preference for silicon, with only a few percent detected for aluminum (Figure 9c). Investigating further on the percentage of NBO per network former shows indeed a preference for Si units, decreasing with increasing magnesium content, coupled to an increase in preference for B, mainly B^{III} units. Finally, computing the percentage of NBO coordinated by each modifier shows that the NBO coordination of Mg is about twice that of Na (38−45% for Mg and 19−23% for Na). Additionally, when Mg is replaced by Ca, the latter is in the same proportion around NBOs compared to Na, hence almost half as Mg. Normalizing the data by the number of each atom highlights this result in an increased fashion (see Supporting Information Tables S1 and S2). The need to compensate the double positive charge of Mg, coupled with its small radius, is likely to make it more suitable for NBO coordination, as observed experimentally in other systems by Allwardt and Stebbins.[101] However, despite the observed trends, the phase separation observed by NMR between aQ_4- and Q_2-rich regions[38] is reproduced neither for N8M19 nor for N0M12.

While there is a clear preference of NBOs for silicon units, it is important to notice that there is still a relatively high proportion of NBOs connected to aluminum and boron atoms, distributed between B^{III} and B^{IV}. This is in opposition to experimental results for which no NBOs were found around aluminum or boron. For the latter, while NBOs can be expected for some B^{III} units, and there is no evidence of B^{IV} connected to NBOs in the previous study.[38] This can be at the origin of the preferential distribution of Mg around B and Al, as the Mg−O bond is relatively short and Mg atoms are more keen to be found near NBOs, indirectly favoring their presence

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

around network formers while sodium atoms mainly coordinate BOs.

3.2.5. Polyhedral Linkage. The linkage between the network forming cations was probed in all the glasses and compared to their counterparts obtained in the case of a statistically random distribution (see Figure 10). Therein, the random distribution[102] was calculated using eqs 7 and 8 with nO_2 the number of oxygen atoms as two and only two neighboring network formers, nF_1 and nF_2 being the number of type one (and two) network former (i.e. Si, B, or Al), and nF the total number of network forming atoms. Equation 8 was used when F_1 was different from F_2.

$$nO_2 = \frac{nF_1(nF_1 - 1)}{nF(nF - 1)} \quad (7)$$

$$nO_2 = \frac{2 \times nF_1 nF_2}{nF(nF - 1)} \quad (8)$$

The Si−O−Si MD linkage remains overall within values of the random distribution calculation, with no distinction being made for the latter between N19C8 and N19M8. MD simulation results reveal that an increase in the magnesium content increases the Si−O−Si linkage. Both B−O−B and Al−O−Al are found to be significantly lower in MD than expected from a random distribution, roughly by a factor of 2. This confirms the Al avoidance principle in our glass, known as the Loewenstein exclusion.[103] No clear trend was evidenced with Mg content regarding B−O−B linkage, while substituting magnesium for calcium slightly increases (1%) the percentage of B−O−B. On the other hand, Al−O−Al avoidance displays a subtle increase with increasing magnesium content. In a similar way to Si−O−Si, the Si−O−Al MD linkage values are rather close to what is expected from a random distribution. B−O−Al MD linkage values are found to be slightly higher than for the random distribution, but the most salient effect is observed for Si−O−B connectivity, with a 6% decrease with increasing magnesium content.

3.2.6. Rings. The ring size distribution in glasses can give further insights into the polymerization degree and overall connectivity of the network. The obtained results are displayed in Figure 11, with mean ring sizes (MRSs) listed in Table 6.

In agreement with the increase in lower Q_n species, A0B0 exhibits the highest ring size distribution of all glasses, with a MRS of above 9. Except for this glass, the MRS of all other structures is centered around 7, in agreement with other studies of glassy systems.[51,104,105] N26M0 and N19C8 display a nearly identical behavior. Increasing magnesium content in the series results in a progressive broadening of the distribution, in agreement with the Q_n evolution and the calculated MRS.

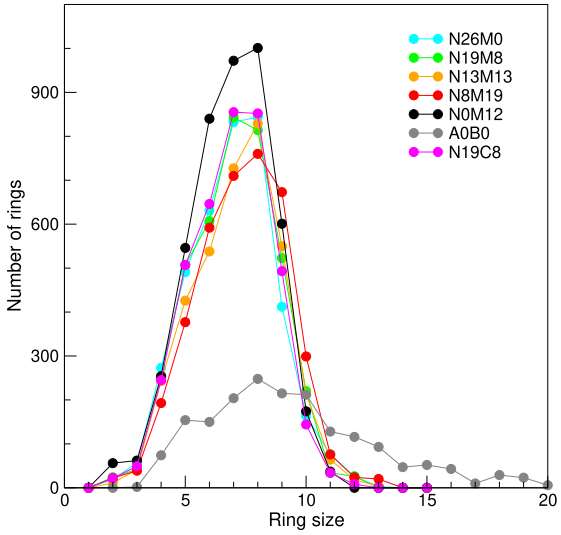


Figure 11. Calculated ring size distribution for all the glasses.

4. DISCUSSION

4.1. Accuracy of the Simulated Systems. We note that the cation−oxygen distance is in good agreement with other studies, and the CN of various species is qualitatively reproduced well. While the aluminum CN is slightly overestimated, the coordination remains mainly around four, as observed by NMR.[38] However, the potentials fail to reproduce the most extreme behavior observed in the sodium-free glass, for which the presence of penta- and hexacoordinated aluminum is observed. MD seems to favor the formation of TBOs to ensure the global charge balance at the expense of the experimentally observed high Al coordination states. It nonetheless appears that the potential for magnesium induced with a same cut-off value overcoordinated more aluminum compared to calcium.

The impact of MgO substitution for both Na_2O and CaO on the boron coordination was reproduced with a great accuracy for such simple potentials: despite being overestimated, the trend of decreasing boron CN with increasing MgO substitution for Na_2O or CaO as compared to experimental findings is reproduced well. This may be for several reasons: when comparing the Mg−Na and Ca−Na environments, it appears that magnesium "attracts" more sodium atoms in its close vicinity, leading to the formation of Mg−Na mixing sites as compared to calcium and as also observed experimentally by NMR.[38] Conversely, preferential distribution analysis reveals that the MD simulations favor B^{IV} proximity of magnesium instead of sodium, which may be to some extent linked to charge compensation. The preferential charge compensation mechanism is in disagreement with experimental results,[10,13,38] which reveals the magnesium's poor charge-compensating capabilities regarding boron, and, to some extent, aluminum. Regarding the latter, magnesium is preferentially found around aluminum in the simulations which are barely observed experimentally.

This discrepancy can be explained (indirectly) by the stronger affinity of Mg for NBOs compared to sodium (see Supporting Information Table S2) as follows (note that the number of NBO given by MD is nearly identical to calculations based on experiments). A deeper analysis of the MD simulations (see the Supporting Information) revealed a wide and non-selective distribution of the NBO on various network-former units: as expected, tetrahedral silicon units, but also a non-negligible fraction of spurious Al−NBO, B^{IV}−NBO, and to some extent B^{III}−NBO contribution. As a result, magnesium atoms, with a small radius and strong affinity for NBO, are often found in the close vicinity of aluminum and boron atoms. As a secondary effect, NBOs on B^{IV} and Al^{IV} are unlikely to form based on our previous ^{17}O NMR data,[38] which may result in the discrepancies observed in MD. This severely impacted the N0M12 glass where Al^{V} and Al^{VI} are in insufficient proportions compared to ^{27}Al NMR experiments.[38] Further discussion on these effect requires a deeper analysis of

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

Table 6. MRS of Different Glasses

	N26M0	N19M8	N13M13	N8M19	N0M12	A0B0	N19C8
MRS	6.96	7.03	7.16	7.36	6.92	9.32	6.93

the ^{17}O NMR data based on the DFT computation from MD.[106] This work is in progress and will be presented elsewhere.

The BAD results are consistent with trends observed by Raman spectroscopy regarding Si−O−Si aperture with increasing magnesium content and, to some extent, with the increased distortion of aluminum tetrahedra with increasing magnesium content. However, more subtle effects are not realistically reproduced such as the increasing polymerization degree with increasing magnesium content up to a separation into two sub-networks. The cation−oxygen environment is effectively reproduced, but there might be a lack of refined cation−cation interactions, which results in some of the observed discrepancies between simulations and experimental results. Additionally, Al/Si/B mixing might not be effectively reproduced, as there is no clear increase of B−O−B contribution, for instance, which has been observed experimentally.[38] The development of parameters regarding these interactions, either through machine learning or the use of polarizable terms, for instance, might significantly improve the numerical description of these glasses, the present simulations representing an interesting benchmark for such alternative numerical schemes.

Hence, the simulated vitreous systems overall appear to be reproduced well, which supports the claimed transferability of the potentials to more complex systems.[41] This allows further analysis of the structure as well as a strong basis for structure−composition−property relationships.

4.2. Magnesium Environment and Medium-Range Order. The magnesium environment has been difficult to determine experimentally by NMR[38] due to several factors, namely, the broad distribution of its environment, its high quadrupolar interactions, and the lack of data available in the literature. MD may, therefore, provide some insights into the local environment of magnesium in the studied glasses and how it affects the medium-range order. Compared to experiments, the distribution of the magnesium environment by MD can be precisely evaluated, provided that the vitreous systems are accurately reproduced. As such, and considering the degree of accuracy of the simulations, some trends can be observed. Based on NMR spectroscopy, it was suggested that increasing magnesium content in the series promoted an overall increase in mean coordination from five to six. This trend was not well reproduced by the simulations; the increasing magnesium content seems to induce an increase in both tetra- and hexacoordinated magnesium. This could, however, partly explain the increase in the width of the ^{25}Mg NMR spectra, but a more accurate analysis will require better potentials or ab-initio calculation, and simulation of NMR spectra might allow one to unravel this matter. Additionally, the direct CN analysis, as displayed in Figure 5d, shows a more defined plateau for magnesium than for calcium. While not as well-defined as for network-forming species, this could be indicative of the fact that magnesium behaves to some extent as an intermediate. Keeping these results in mind, two scenarios emerge: (I) magnesium behaved as a network modifier and as such is not considered as part of the rings or (II) magnesium behaves to some extent as an intermediate/network former and impacts the characteristics of MRO (see Figure 12).

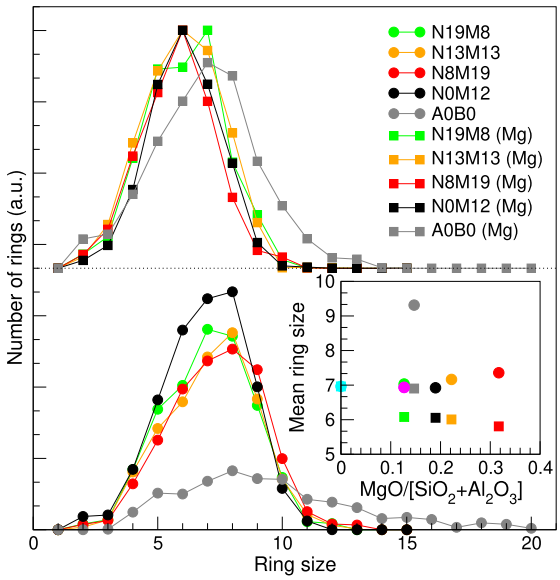


Figure 12. Ring size distribution of magnesium-containing glasses with (above, squares) and without (below, circles) considering magnesium as part of the rings. The inset displays the MRS of all glasses in both cases, with their respective symbol shapes.

If magnesium is considered as a modifier, increasing magnesium content in the glass series induces a progressive increase in the MRS, in respect of the depolymerization of the glassy system, as it is observed with the decrease in Q_4 (Figure 9) as well as the increase in NBO, as observed by MD and NBO calculations based on experimental data. Additionally, it has been observed that NBOs tend to be found nearly twice more often around Mg than Na or Ca. Conversely, taking magnesium into account as a part of the ring structure drastically changes the observed tendency. The MRS, centered around 7 in the first case, shifts to a mean value centered around 6, coupled to a trend in the decrease of the MRS with increasing magnesium content. Hence, increasing magnesium content in the series resulted in a more polymerized and slightly more ordered network, which can be linked with the overall decrease in the width of the ring size distribution. In that case, the observed trend is more in line with experimental data.

5. CONCLUSIONS

Seven three- to-five-oxide silicate glasses have been simulated by classical MD and compared to a set of previously obtained NMR and Raman spectroscopy experimental data[38] as well as new neutron scattering experiments. The set, composed of four magnesium-containing aluminoborosilicate glasses, an additional calcium-containing glass, a sodium aluminoborosilicate glass, and a simple reference silicate glass, allowed for the investigation of the impact of various sodium/magnesium substitutions on the structure of these glasses as well as

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

highlighting the differences between calcium and magnesium environments.

Structural models obtained by numerical simulations are overall in quite good agreement with the experimental data among which the structure functions $g(r)$ and $S(k)$ indicate that the used force field takes into account the complexity of these glassy systems and is able to reproduce some salient features. Various cation−oxygen bond length are also consistent with neutron scattering data but with slight discrepancies mostly arising from sodium-related interactions impacting the MRO. The BAD was accurately reproduced and seemed consistent with the increase of the mean Si−O−Si angle with increasing magnesium content, as observed by Raman spectra.

Short-range features such as cation−oxygen coordination were fairly well reproduced—with the exception of one glass for which the fraction of TBOs is too high and results in mostly four-fold aluminum, the CN of the latter being fairly reproduced. Most importantly, the trend in decreasing tetrahedral boron with increasing magnesium content is qualitatively reproduced well, as well as the observed decrease when calcium is substituted by magnesium. Regarding the latter, while the mean coordination does not seem to follow experimental data which are difficult to resolve, MD allows highlighting a potential separation from penta- to tetra- and hexahedral magnesium in the series, which might explain the broadening of the ^{25}Mg MAS NMR spectra reported elsewhere.[38] Analysis of the MRO through rings highlights the potential impact of magnesium on the polymerization degree of the glasses.

The overall discrepancies probably arise from spurious preferential charge compensation by magnesium of both aluminum and boron, network formers that were predicted by MD to bond to a too large fraction of NBOs. As a result, magnesium atoms with a higher affinity to NBOs are found in the vicinity of B^{IV} and Al^{IV}, more than expected from ^{17}O experiments. More subtle effects such as the presence of Mg−Na mixing sites could not be really resolved, as it may be the result of the spurious effect considering the lack of refined cation−cation interactions. More refined structure may be achievable through the use of other potential parameters/types, such as polarizable potentials (not available to the best of our knowledge) or the use of reverse Monte Carlo simulations using structural data to constrain the systems. Having these results in hand, the simulated systems offer an interesting basis for further property calculations that could be compared to other experimental findings, while also establishing in a neat way a composition−structure relationship for multicomponent silicates.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcb.1c06990.

All calculated partial structure factors, cation−cation PDFs, values of NBOs per network former and their preference, NBOs per network modifiers and their preference, and Q_n for Si, Al, and B for different glasses (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

M. Micoulaut − *Sorbonne Université, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600, 75252 Paris Cedex 05, France*;
Email: matthieu.micoulaut@sorbonne-universite.fr

J.-M. Delaye − *CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*;
Email: jean-marc.delaye@cea.fr

Authors

N. Bisbrouck − *CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*; orcid.org/0000-0003-1903-3032

M. Bertani − *Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France; Department of Chemical and Geological Sciences, University of Modena and Reggio Emilia, 41125 Modena, Italy*

T. Charpentier − *Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France*; orcid.org/0000-0002-3034-1389

S. Gin − *CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*; orcid.org/0000-0002-1950-9195

F. Angeli − *CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) and Electricité de France (EDF).

■ REFERENCES

(1) Arnett, D. Supernovae and Nucleosynthesis: An Investigation of the History of Matter from the Big Bang to the Present. In *Supernovae and Nucleosynthesis: An Investigation of the History of Matter, from the Big Bang to the Present*; Arnett, D., Ed.; Princeton University Press: Princeton, 1996; Vol. *1996*.

(2) Rudnick, R. L.; Gao, S. Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry*; Holland, H. D., Turekian, K. K., Eds.; Pergamon: Oxford, 2003; pp 1−64.

(3) Taylor, S. R.; McLennan, S. M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*; Blackwell Scientific Publishing, 1985.

(4) Karki, B. B.; Stixrude, L. P. Viscosity of MgSiO3 Liquid at Earth's Mantle Conditions: Implications for an Early Magma Ocean. *Science* **2010**, *328*, 740.

(5) Stixrude, L.; Karki, B. Structure and Freezing of MgSiO 3 Liquid in Earth's Lower Mantle. *Science* **2005**, *310*, 297.

(6) Urbain, G.; Bottinga, Y.; Richet, P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1061−1072.

(7) Morse, D. L.; Evenson, J. W. Welcome to the Glass Age. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2016**, *7*, 409−412.

(8) Smedskjaer, M. M.; Youngman, R. E.; Mauro, J. C. Principles of Pyrex glass chemistry: structure-property relationships. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2014**, *116*, 491−504.

(9) Ball, P. Concrete mixing for gorillas. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 472.

(10) Backhouse, D. J.; Corkhill, C. L.; Hyatt, N. C.; Hand, R. J. Investigation of the role of Mg and Ca in the structure and durability of aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* **2019**, *512*, 41−52.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

(11) Thien, B. M. J.; Godon, N.; Ballestero, A.; Gin, S.; Ayral, A. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mater.* **2012**, *427*, 297−310.
(12) Vernaz, É.; Bruezière, J. History of Nuclear Waste Glass in France. *Procedia Mater. Sci.* **2014**, *7*, 3−9.
(13) Guo, R.; Brigden, C. T.; Gin, S.; Swanton, S. W.; Farnan, I. The effect of magnesium on the local structure and initial dissolution rate of simplified UK Magnox waste glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2018**, *497*, 82−92.
(14) Harrison, M. T. The Effect of Composition on Short- and Long-term Durability of UK HLW Glass. *Procedia Mater. Sci.* **2014**, *7*, 186−192.
(15) Oliveira, J. M.; Correia, R. N.; Fernandes, M. H.; Rocha, J. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase-separated glasses: a solid state 29Si and 31P MAS NMR study. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *265*, 221−229.
(16) Kokubo, T.; Kushitani, H.; Ohtsuki, C.; Sakka, S.; Yamamuro, T. Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1992**, *3*, 79−83.
(17) Diba, M.; Tapia, F.; Boccaccini, A. R.; Strobel, L. A. Magnesium-Containing Bioactive Glasses for Biomedical Applications. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2012**, *3*, 221−253.
(18) Bellucci, D.; Veronesi, E.; Dominici, M.; Cannillo, V. A new bioactive glass with extremely high crystallization temperature and outstanding biological performance. *Mater. Sci. Eng., C* **2020**, *110*, 110699.
(19) Bechgaard, T. K.; Scannell, G.; Huang, L.; Youngman, R. E.; Mauro, J. C.; Smedskjaer, M. M. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *470*, 145−151.
(20) Bradtmüller, H.; Uesbeck, T.; Eckert, H.; Murata, T.; Nakane, S.; Yamazaki, H. Structural Origins of Crack Resistance on Magnesium Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14941−14954.
(21) Mauro, J. C.; Tandia, A.; Vargheese, K. D.; Mauro, Y. Z.; Smedskjaer, M. M. Accelerating the Design of Functional Glasses through Modeling. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4267−4277.
(22) Wang, M.; Smedskjaer, M.; Mauro, J.; Sant, G.; Bauchy, M. Topological Origin of the Network Dilation Anomaly in Ion-Exchanged Glasses. *Phys. Rev. Appl.* **2017**, *8*, 054040.
(23) Lograd, M.; Eckert, H.; Murata, T.; Nakane, S.; Yamazaki, H. Structure-property relations in crack-resistant alkaline-earth aluminoborosilicate glasses studied by solid state NMR. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 2250. WOS:000610789200001
(24) Gin, S.; Beaudoux, X.; Angéli, F.; Jégou, C.; Godon, N. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358*, 2559−2570.
(25) Guignard, M.; Cormier, L. Environments of Mg and Al in MgO-Al2O3-SiO2 glasses: A study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling. *Chem. Geol.* **2008**, *256*, 111−118.
(26) Cormier, L.; Cuello, G. J. Structural investigation of glasses along the MgSiO3-CaSiO3 join: Diffraction studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *122*, 498−510.
(27) Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M. C.; Segre, U.; Cormack, A. N. Role of magnesium in soda-lime glasses: insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11034−11041.
(28) Wilding, M. C.; Benmore, C. J.; Tangeman, J. A.; Sampath, S. Evidence of different structures in magnesium silicate liquids: coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses. *Chem. Geol.* **2004**, *213*, 281−291.
(29) Trcera, N. *Etude de la Structure de Verres Magnésio-Silicatés : Approche Expérimentale et Modélisation. Phdthesis*; Université Paris-Est, 2008.
(30) Morizet, Y.; Trcera, N.; Larre, C.; Rivoal, M.; Le Menn, E.; Vantelon, D.; Gaillard, F. X-ray absorption spectroscopic investigation of the Ca and Mg environments in CO2-bearing silicate glasses. *Chem. Geol.* **2019**, *510*, 91−102.
(31) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Montouillout, V.; Florian, P.; Millot, F.; Rifflet, J.-C.; Massiot, D. Amorphous materials: Properties, structure, and durability: Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: 27Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Mineral.* **2008**, *93*, 1721−1731.
(32) Trcera, N.; Rossano, S.; Tarrida, M. Structural study of Mg-bearing sodosilicate glasses by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 765−772.
(33) Maekawa, H.; Maekawa, T.; Kawamura, K.; Yokokawa, T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29Si MAS-NMR. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *127*, 53−64.
(34) Shimoda, K.; Nemoto, T.; Saito, K. Local Structure of Magnesium in Silicate Glasses: A 25Mg 3QMAS NMR Study. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6747−6752.
(35) Shimoda, K.; Tobu, Y.; Hatakeyama, M.; Nemoto, T.; Saito, K. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field 25Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 695−698.
(36) Freitas, J. C. C.; Smith, M. E. Recent Advances in Solid-State 25Mg NMR Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press, 2012; Vol. 75, pp 25−114.
(37) Kroeker, S.; Stebbins, J. F. Magnesium coordination environments in glasses and minerals: New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 1459−1464.
(38) Bisbrouck, N.; Bertani, M.; Angeli, F.; Charpentier, T.; Ligny, D.; Delaye, J. M.; Gin, S.; Micoulaut, M. Impact of magnesium on the structure of aluminoborosilicate glasses: A solid-state NMR and Raman spectroscopy study. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 4518−4536.
(39) Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M. C. Computational Insight into the Effect of CaO/MgO Substitution on the Structural Properties of Phospho-Silicate Bioactive Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15723−15730.
(40) Du, J.; Cormack, A. N. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *349*, 66−79.
(41) Wang, M.; Anoop Krishnan, N. M.; Wang, B.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Bauchy, M. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2018**, *498*, 294−304.
(42) Tuheen, M. I.; Deng, L.; Du, J. A comparative study of the effectiveness of empirical potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *553*, 120413.
(43) Angeli, F.; Delaye, J.-M.; Charpentier, T.; Petit, J.-C.; Ghaleb, D.; Faucon, P. Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: a 23Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *276*, 132−144.
(44) Du, J.; Benmore, C. J.; Corrales, R.; Hart, R. T.; Weber, J. K. R. A molecular dynamics simulation interpretation of neutron and x-ray diffraction measurements on single phase Y2O3-Al2O3glasses. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 205102.
(45) Yu, Y.; Wang, M.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sant, G.; Bauchy, M. Thermometer Effect: Origin of the Mixed Alkali Effect in Glass Relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 095501.
(46) Wilkinson, C. J.; Potter, A. R.; Welch, R. S.; Bragatto, C.; Zheng, Q.; Bauchy, M.; Affatigato, M.; Feller, S. A.; Mauro, J. C. Topological Origins of the Mixed Alkali Effect in Glass. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7482−7489.
(47) Lee, K.-H.; Yang, Y.; Ziebarth, B.; Mannstadt, W.; Davis, M. J.; Mauro, J. C. Evaluation of classical interatomic potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2020**, *528*, 119736.
(48) Deng, L.; Du, J. Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102*, 2482−2505.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

(49) Inoue, H.; Masuno, A.; Watanabe, Y. Modeling of the Structure of Sodium Borosilicate Glasses Using Pair Potentials. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12325−12331.
(50) Kieu, L.-H.; Delaye, J.-M.; Cormier, L.; Stolz, C. Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 3313−3321.
(51) Deng, L.; Du, J. Development of effective empirical potentials for molecular dynamics simulations of the structures and properties of boroaluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *453*, 177−194.
(52) Sundararaman, S.; Huang, L.; Ispas, S.; Kob, W.; New interaction potentials for borate glasses with mixed network formers, *J. Chem. Phys.*. American Institute of Physics: Publisher, 2020; Vol. *152*, p 104501. DOI: 10.1063/1.5142605
(53) Shih, Y.-T.; Sundararaman, S.; Ispas, S.; Huang, L. New interaction potentials for alkaline earth silicate and borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *565*, 120853.
(54) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1−19.
(55) Guillot, B.; Sator, N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 1249−1265.
(56) Li, X.; Song, W.; Yang, K.; Krishnan, N. M. A.; Wang, B.; Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sant, G.; Balonis, M.; Bauchy, M. Cooling rate effects in sodium silicate glasses: Bridging the gap between molecular dynamics simulations and experiments. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 074501.
(57) Mantisi, B.; Bauchy, M.; Micoulaut, M. Cycling through the glass transition: Evidence for reversibility windows and dynamic anomalies. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 134201.
(58) Bauchy, M.; Micoulaut, M. Densified network glasses and liquids with thermodynamically reversible and structurally adaptive behaviour. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6398.
(59) Liu, Z.; Hu, Y.; Li, X.; Song, W.; Goyal, S.; Micoulaut, M.; Bauchy, M. Glass relaxation and hysteresis of the glass transition by molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 104205.
(60) Deng, L.; Du, J. Effects of system size and cooling rate on the structure and properties of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 024504.
(61) Wright, A. C. The comparison of molecular dynamics simulations with diffraction experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *159*, 264−268.
(62) Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* **1992**, *3*, 26−37.
(63) Le Roux, S.; Jund, P. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS2 and SiO2 systems. *Comput. Mater. Sci.* **2010**, *49*, 70−83.
(64) King, S. V. Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. *Nature* **1967**, *213*, 1112−1113.
(65) Franzblau, D. S. Computation of ring statistics for network models of solids. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1991**, *44*, 4925−4930.
(66) Cuello, G. J.; Darpentigny, J.; Hennet, L.; Cormier, L.; Dupont, J.; Homatter, B.; Beuneu, B. 7C2, the new neutron diffractometer for liquids and disordered materials at LLB. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *746*, 012020.
(67) Howe, M. A.; McGreevy, R. L.; Zetterström, P. *CORRECT: A Correction Program for Neutron Diffraction Data*; NFL Studsvik Internal Report, 1996.
(68) Keen, D. A. A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 172−177.
(69) Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2009**, *65*, 232−239.
(70) Lu, X.; Reiser, J. T.; Parruzot, B.; Deng, L.; Gussev, I. M.; Neuefeind, J. C.; Graham, T. R.; Liu, H.; Ryan, J. V.; Kim, S. H.; Washton, N.; Lang, M.; Du, J.; Vienna, J. D. Effects of Al:Si and (Al + Na):Si ratios on the properties of the international simple glass, part II: Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 183−207.
(71) Sivia, D. S. *Elementary Scattering Theory: For X-ray and Neutron Users*; Oxford University Press, 2011.
(72) Lorch, E. Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1969**, *2*, 229−237.
(73) Gaskell, P. H. Medium-range order and random networks. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *293*−*295*, 146−152.
(74) Benmore, C. J.; Hart, R. T.; Mei, Q.; Price, D. L.; Yarger, J.; Tulk, C. A.; Klug, D. D. Intermediate range chemical ordering in amorphous and liquid water, Si, and Ge. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 132201.
(75) Micoulaut, M.; Coulet, M.-V.; Piarristeguy, A.; Johnson, M. R.; Cuello, G. J.; Bichara, C.; Raty, J.-Y.; Flores-Ruiz, H.; Pradel, A. Effect of concentration in Ge-Te liquids: A combined density functional and neutron scattering study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 174205.
(76) Micoulaut, M. Diffraction patterns of amorphous materials as a series expansion of neighbor distribution functions. *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 285402.
(77) Du, J.; Xiang, Y. Investigating the structure-diffusion-bioactivity relationship of strontium containing bioactive glasses using molecular dynamics based computer simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *432*, 35−40.
(78) Greaves, G. N.; Fontaine, A.; Lagarde, P.; Raoux, D.; Gurman, S. J. Local structure of silicate glasses. *Nature* **1981**, *293*, 611−616.
(79) Galoisy, L.; Pélegrin, E.; Arrio, M.-A.; Ildefonse, P.; Calas, G.; Ghaleb, D.; Fillet, C.; Pacaud, F. Evidence for 6-Coordinated Zirconium in Inactive Nuclear Waste Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 2219−2224.
(80) Collin, M.; Fournier, M.; Frugier, P.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Deng, L.; Ren, M.; Du, J.; Gin, S. Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *npj Mater. Degrad.* **2018**, *2*, 4.
(81) Michel, F.; Cormier, L.; Lombard, P.; Beuneu, B.; Galoisy, L.; Calas, G. Mechanisms of boron coordination change between borosilicate glasses and melts. *J. Non-Cryst. Solids* **2013**, *379*, 169−176.
(82) Majérus, O.; Cormier, L.; Calas, G.; Beuneu, B. Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 024210.
(83) Krogh-Moe, J. The structure of vitreous and liquid boron oxide. *J. Non-Cryst. Solids* **1969**, *1*, 269−284.
(84) Pedesseau, L.; Ispas, S.; Kob, W. First-principles study of a sodium borosilicate glass-former. II. The glass state. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 134202.
(85) Cormier, L.; Ghaleb, D.; Delaye, J.-M.; Calas, G. Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 14495−14499.
(86) Waseda, Y.; Toguri, J. M. The structure of molten binary silicate systems CaO-SiO2 and MgO-SiO2. *Metall. Trans. B* **1977**, *8*, 563−568.
(87) Taniguchi, T.; Okuno, M.; Matsumoto, T. X-ray diffraction and EXAFS studies of silicate glasses containing Mg, Ca and Ba atoms. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *211*, 56−63.
(88) Okuno, M.; Marumo, F. The structure analyses of pyrope (Mg3Al2Si3Ol2) and grossular (Ca3Al2Si3O12) glasses by X-ray diffraction method. *Mineral. J.* **1993**, *16*, 407−415.
(89) Eckersley, M. C.; Gaskell, P. H.; Barnes, A. C.; Chieux, P. Structural ordering in a calcium silicate glass. *iNature* **1988**, *335*, 525−527.
(90) Montorsi, M.; Leonelli, C.; Menziani, M. C.; Du, J.; Cormack, A. N. Molecular dynamics study of zirconia containing glasses. *Phys. Chem. Glasses* **2002**, *43*, 137−142.
(91) Yin, C. D.; Okuno, M.; Morikawa, H.; Marumo, F. Structure analysis of MgSiO3 glass. *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, *55*, 131−141.
(92) Tabira, Y. Local structure around oxygen atoms in CaMgSi2O6 glass by O K-edge EXELFS. *Mater. Sci. Eng., B* **1996**, *41*, 63−66.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

(93) Yun, Y. H.; Bray, P. J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2. *J. Non-Cryst. Solids* **1978**, *27*, 363−380.
(94) Yun, Y. H.; Feller, S. A.; Bray, P. J. Correction and addendum to "Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System Na2O-B2O3-SiO2". *J. Non-Cryst. Solids* **1979**, *33*, 273−277.
(95) Lee, S. K.; Stebbins, J. F. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3141−3148.
(96) Angeli, F.; Boscarino, D.; Gin, S.; Mea, G. D.; Boizot, B.; Petit, J. C. Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour. *Phys. Chem. Glasses* **2001**, *42*, 279−286.
(97) Molières, E.; Angeli, F.; Jollivet, P.; Gin, S.; Charpentier, T.; Majérus, O.; Barboux, P.; de Ligny, D.; Spalla, O. Chemical Durability of Lanthanum-Enriched Borosilicate Glass. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2013**, *4*, 383−394.
(98) Tilocca, A.; Cormack, A. N.; de Leeuw, N. H. The Structure of Bioactive Silicate Glasses: New Insight from Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 95−103.
(99) Yamashita, H.; Inoue, K.; Nakajin, T.; Inoue, H.; Maekawa, T. Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M'2O)·0.673SiO2·(0.188−x)Al2O3·xB2O3 (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=Na and K) glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *331*, 128−136.
(100) Zheng, Q.; Potuzak, M.; Mauro, J. C.; Smedskjaer, M. M.; Youngman, R. E.; Yue, Y. Composition-structure-property relationships in boroaluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358*, 993−1002.
(101) Allwardt, J. R.; Stebbins, J. F. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using17O MAS and 3QMAS NMR. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 777−784.
(102) Delaye, J.-M.; Cormier, L.; Ghaleb, D.; Calas, G. Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *293*−*295*, 290−296.
(103) Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92−96.
(104) Rimsza, J. M.; Du, J. Nanoporous silica gel structures and evolution from reactive force field-based molecular dynamics simulations. *npj Mater. Degrad.* **2018**, *2*, 18.
(105) Rimsza, J. M.; Du, J. Structural and Mechanical Properties of Nanoporous Silica. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 772−781.
(106) Charpentier, T.; Menziani, M. C.; Pedone, A. Computational simulations of solid state NMR spectra: a new era in structure determination of oxide glasses. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10550−10578. The Royal Society of Chemistry: Publisher

https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c06990
J. Phys. Chem. B XXXX, XXX, XXX−XXX

Chapitre 5

Altération de verres magnésiens : liens structure–composition–propriétés

5.1 Résumé du chapitre **108**

5.2 Article : Structure–property relationship and chemical durability of magnesium containing borosilicate glasses : insight from topological constraints **108**

Abstract 108

5.2.1. Introduction 108

5.2.2. Results and discussion 110

5.2.2.1. Experimental results 110

5.2.2.2. TCT model and calculation 112

5.2.3. Materials and methods 117

5.2.3.1. Glasses composition 117

5.2.3.2. Glass alteration 117

5.2.3.3. Simulation methods 117

5.2.3.4. Topological constraints enumeration 118

References 120

5.1 Résumé du chapitre

Cet article, accepté dans *npj Material Degradation*, présente les résultats des expériences de lixiviation effectuées à 90°C et $pH^{90°C} = 9$ pour l'ensemble des verres étudiés dans cette thèse. Une approche de modélisation structurale est proposée en se basant sur un modèle de contraintes topologiques (TCT) avec pour objectif de corréler ces données à des propriétés macroscopiques des verres telles que leur vitesse initiale de dissolution r_0 ou encore leur température de transition vitreuse.

Il apparaît que la substitution totale du calcium par du magnésium (N19C8 à N19M8) entraîne une diminution de la vitesse initiale d'altération d'un facteur deux environ. Une substitution croissante du sodium par du magnésium conduit en revanche à une augmentation progressive de la vitesse initiale de dissolution des verres dont l'origine structurale demeure difficilement isolable. Par ailleurs, le verre AVMV4 et le verre simple en dérivant (N19M8) présentent des comportements et vitesses d'altération similaires dans les conditions étudiées : ce verre simplifié se présente donc comme un bon analogue au verre AVMV4 sur ce régime d'altération.

En se basant sur les simulations numériques par dynamique moléculaire présentées dans le chapitre précédent, le nombre de contraintes n_c par atome a été déterminé pour les différents verres après une analyse structurale réalisée au moyen du modèle de contraintes topologiques. Tandis que le nombre de contraintes associées aux formateurs de réseau est cohérent avec les données disponibles dans la littérature, l'étude des contraintes associées au magnésium permet de mettre en lumière son rôle au sein des verres. En effet, la distribution angulaire du magnésium avec ses premiers voisins semble mieux définie que celles autour du sodium ou du calcium quelle que soit la composition, et se rapproche des observations effectuées pour les éléments formateurs. Ces données tendent à confirmer un caractère intermédiaire du magnésium au sein des verres d'étude.

Enfin, les corrélations effectuées selon différents modèles entre le nombre de contraintes par atome n_c et la température de transition vitreuse T_g indiquent que l'énumération des contraintes a été correctement effectuée et est pertinente vis-à-vis de la température de T_g dans l'intervalle de composition considéré. En revanche, les corrélations entre n_c et r_0 se sont avérées infructueuses. Il est probable que les modifications structurales observées expérimentalement entraînent des modifications de réactivité trop importantes par rapport à la sensibilité du modèle dans ces conditions.

5.2 Article : Structure–property relationship and chemical durability of magnesium containing borosilicate glasses : insight from topological constraints

ARTICLE OPEN

Check for updates

Structure--property relationship and chemical durability of magnesium-containing borosilicate glasses with insight from topological constraints

N. Bisbrouck[1], M. Micoulaut[2], J. M. Delaye[1], S. Gin[1] and F. Angeli[1]✉

The initial dissolution rate of a series of multicomponent glasses is studied in order to discuss the influence of increasing magnesium content in the glass on this alteration regime and to highlight differences in behavior between calcium- and magnesium-bearing glasses. The application of MD-based topological constraint theory (TCT) is confronted to glass transition temperature (T_g) and initial dissolution rate (r_0) on a glass series containing the main oxides of a French nuclear glass (AVM). In addition, a comparison between a reference magnesium-containing nuclear waste glass, AVMV4 and a proposed derived simplified composition N19M8 is performed regarding r_0 values. Results indicate a similar behavior in this alteration regime for the two glasses, suggesting that this simple glass might be a good analogue to the complex one. Substituting calcium for magnesium decreases the initial dissolution rate by a factor two in the series, while an overall increase of magnesium leads to an increased dissolution rate. Analyses performed with TCT suggests that magnesium environment is better defined than calcium or sodium and may behave as an intermediate species. Finally, a correlation between the number of constraints per atom and T_g is established, while the model failed to link structural features to r_0.

npj Materials Degradation (2022)6:58 ; https://doi.org/10.1038/s41529-022-00268-8

INTRODUCTION

Multi-component silicate glasses have been increasingly used over the years, becoming of such stupendous importance that Morse et al. suggested our era to be referred to as *Glass Age*[1]. Indeed, this vitreous material has found various applications ranging from kitchen or laboratory glassware[2], windows or glass covers[3,4], to high-end technological glasses for medical applications[5–8] or nuclear waste immobilization[9–12]. This wide range of applications is possible accounting for the versatility of glasses, virtually endlessly tailorable to reach a targeted property. However, this can only be achieved through a thorough and deep understanding of the structure–composition–property relationship, which remains difficult to grasp, and becomes even harder with increasing glass complexity. Indeed, variations in composition intrinsically induces changes on the glass structure, and thus its properties, either mechanical properties[13–17], glass transition temperature[5], viscosity[15], and chemical durability[18–21].

Glass alteration is a rather complex phenomenon involving several concurrent and/or successive reactions in aqueous environment[22]. In addition to intrinsic parameters such as glass composition[23] and structure[18], extrinsic parameters such as solution temperature[23–25], pH[26–28] or chemistry[24,29] impact the dissolution process and kinetics. Furthermore, the alteration rate may vary over time, as for borosilicate glasses used for nuclear waste disposal[19]. Consequently, several alteration regimes have thus been evidenced, one of which referred to as forward dissolution rate (r_0) or Stage 1. Mechanistically, this stage is dominated by the hydrolysis of the silicate network, i.e., Si–O–M bond breaking (M a given network-forming cation, such as Si, B, Al...) and corresponds to the maximum alteration rate of the glass under a given temperature and pH conditions. Afterwards, a passivating alteration layer can be formed, leading to a decrease of the dissolution rate by several orders of magnitude. This alteration regime is called Stage 2 or residual rate. Finally, a resumption of the alteration (or Stage 3) can occur due to the precipitation of secondary phases, consuming the silicon from the alteration layer[11,30–33]. Magnesium can participate in the precipitation of secondary phases when present either as a dissolution product from the glass or initially as part of the solution[11,31–33], but does not contribute to Stage 3.

However, while there has been several studies on the effect of magnesium on the residual rate[11,31,33–38] on simple or industrial glasses for nuclear waste disposal such as Magnox (UK) and AVM (France) glasses, there is a limited amount of data on the impact of magnesium as part of the composition on the initial dissolution rate[10,21,38,39] of such glasses. In addition, the complexity of industrial glasses renders difficult ascribing variation in r_0 measurements with composition. As such, relying on the study of simple glasses has proven to be useful to achieve a better understanding of the alteration mechanisms, as is the case of the International Simple Glass (ISG)[9,19].

In recent years several models emerged linking structural characteristics and various properties of a given material. For instance, topological constraint theory (TCT)[40–43] has demonstrated promising correlations between a number of constraints per atom (n_c) and hardness[44,45], fracture toughness[46,47] or dissolution kinetics under varying conditions[48–53], and has given insight into the origin of complex and peculiar phenomenon such as the mixed-modifier effect[54]. This was made possible through advances made in molecular dynamic (MD) simulations in accurately reproducing the salient features of experimental data.

In this study, following a comprehensive experimental[55] and numerical[56] structural characterization of seven silicate glasses, part of them containing magnesium, initial dissolution rate

[1]CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, 30207 Marcoule, Bagnols-sur-Cèze Cedex, France. [2]Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, Sorbonne Université, CNRS UMR 7600, 4 Place Jussieu, 75252 Cedex 05 Paris, France. ✉email: frederic.angeli@cea.fr

Table 1. Nominal composition of the studied glasses, expressed in molar percent of oxide, alongside associated measured glass transition temperature (T_g), density (ρ) and NMR-extracted fourfold coordinated boron percentage.

Glass ID	Chemical composition (mol%)						T_g (°C)	ρ	B^{IV} (%)[55]
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO			
N26M0	51.3	14.9	7.7	26.1	–	–	523	2.505	57
N19M8	51.2	14.9	7.7	18.7	7.5	–	573	2.45	37
N13M13	51.2	14.9	7.7	13.1	13.1	–	594	2.421	24
N8M19	51.2	14.9	7.7	7.5	18.7	–	642	2.412	7
N0M12	51.3	24.2	12.4	–	12.1	–	703	2.31	2
N19C8	51.2	14.9	7.7	18.7	–	7.5	573	2.511	46
A0B0	66.1	–	–	24.2	9.7	–	495	2.486	–

experiments were performed to evaluate the influence of increasing sodium–magnesium substitution on the chemical durability of borosilicate glasses. One of the glass compositions is based on the five major oxide of the industrial glass AVMV4[11], with a calcium counterpart to investigate the impact of the two alkali-earth on the initial dissolution rate. Dissolution experiments were performed at 90 °C, $pH^{90°C} = 9$ and low glass-surface-area-to-solution-volume ratio to ensure that the alteration process is rate-controlled by the hydrolysis of the network. As such, r_0 measurements are based on the release of Si in the leaching solution. The calculation of n_c was performed on previously validated structure models, allowing an accurate topological constraint enumeration[40], as widely used in other studies on chalcogenide[57,58] and oxide[59–61] glasses.

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental results

The composition of the studied glasses is displayed in Table 1, alongside various physico-chemical properties, namely the vitreous transition temperature T_g, density ρ and percentage of fourfold coordinated boron extracted from ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in our previous study[55]. All glasses are found to be homogeneous. In the most magnesium-rich (N8M19) glass, two-sub-networks were suggested based on Raman and ^{17}O MQMAS analyses[55]. In addition, calculating the ratio ∑Alcalis/∑Cations reveals that two glasses are above the percolation threshold of 0.31 proposed by Devreux and Kold[62], namely N26M0 and A0B0, with a ratio value of 0.35 and 0.39 respectively. The release of silicon determined from UV-visible spectrophotometry is found to be linear through time for all glasses (see Fig. 1). For most of the glasses, the initial and final pH values remained unchanged within uncertainties, i.e $pH^{90°C} = 9 \pm 0.1$, except for the A0B0 glass for which the pH increased up to 9.4 despite regular addition of nitric acid during the test. This was to be expected considering the high sodium content leading to increased ion-exchange coupled to an absence of boron decreasing the pH.

For each glass, at least one series of experiments was analyzed by ICP-OES, allowing to observe the release of all the elements of the vitreous matrix. The results displayed in Fig. 2 shows that most glasses dissolve congruently within analyses uncertainties, with similar slopes obtained for all elements. The two glasses whose compositions were found to be above the percolation threshold, namely N26M0 and A0B0, dissolve incongruently, with a preferential release of boron and sodium (respectively only sodium) six and ten times faster that the other elements for N26M0 and A0B0, respectively. In both cases the release of sodium (and boron) is not linear and intercepting zero, suggesting that two mechanisms are at stakes: when in contact with the solution, a fast release of boron and sodium occurs, depleting the first nanometers of the glass. Following this depletion, the release of

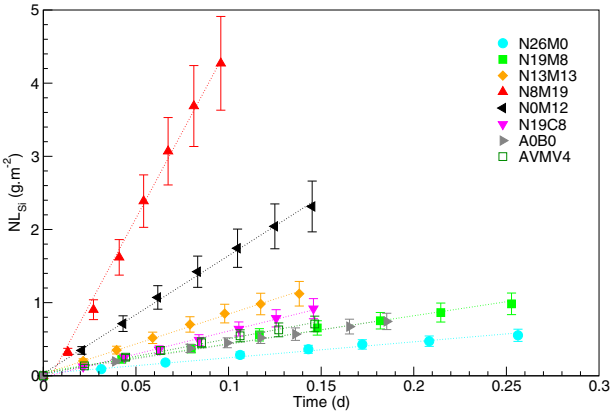


Fig. 1 Time dependence of normalized mass loss (NL) based on Si release obtained at $pH^{90\ °C} = 9$ and $T = 90$ °C for all the studied glasses. Dashed lines represents the linear regression. Uncertainties on NL based on silicon concentration for a given test are given at ± 15% based on instrumental measurements. Overall uncertainties r_0 determination are given at ± 30%.

these elements becomes partially rate-controlled by the hydrolysis of the vitreous system, but they remain preferentially accessible and released through sodium-rich channels. Interestingly, for A0B0, magnesium is released at the same rate as silicon, which indicates a stronger incorporation of this element into the silicate network. This could be linked to the fact that interactions between magnesium and oxygen atoms are higher than those between sodium and oxygen atoms, or that part of the magnesium is more deeply connected to the vitreous network through low coordination states suggested by ^{25}Mg MAS NMR[55] and MD simulations[56].

Finally, for the magnesium-rich glass N8M19, aluminium and magnesium release are found to be slightly lower than for the other elements, which may be due to the fact that magnesium partly compensates for aluminium in this glass, as observed previously by NMR[55]. However, the discrepancy between the slopes falls within uncertainties.

Altogether, the linear release of silicon (with an intercept close to zero) in highly diluted conditions coupled to congruent dissolution for most of the glasses confirms that experiments were conducted in the initial dissolution regime, and that the measured rates are equivalent to the forward dissolution rate. As such, silicon can be considered as tracer of the alteration, and used for r_0 determination, given in Table 2, which are spanning over one order of magnitude. For the glasses dissolving incongruently, this rate corresponds to the dissolution of the remaining sodium–boron- (respectively sodium-) depleted network, i.e., a relatively rich silicon–aluminium- (respectively silicon-) rich hydrated and potentially reorganized layer.

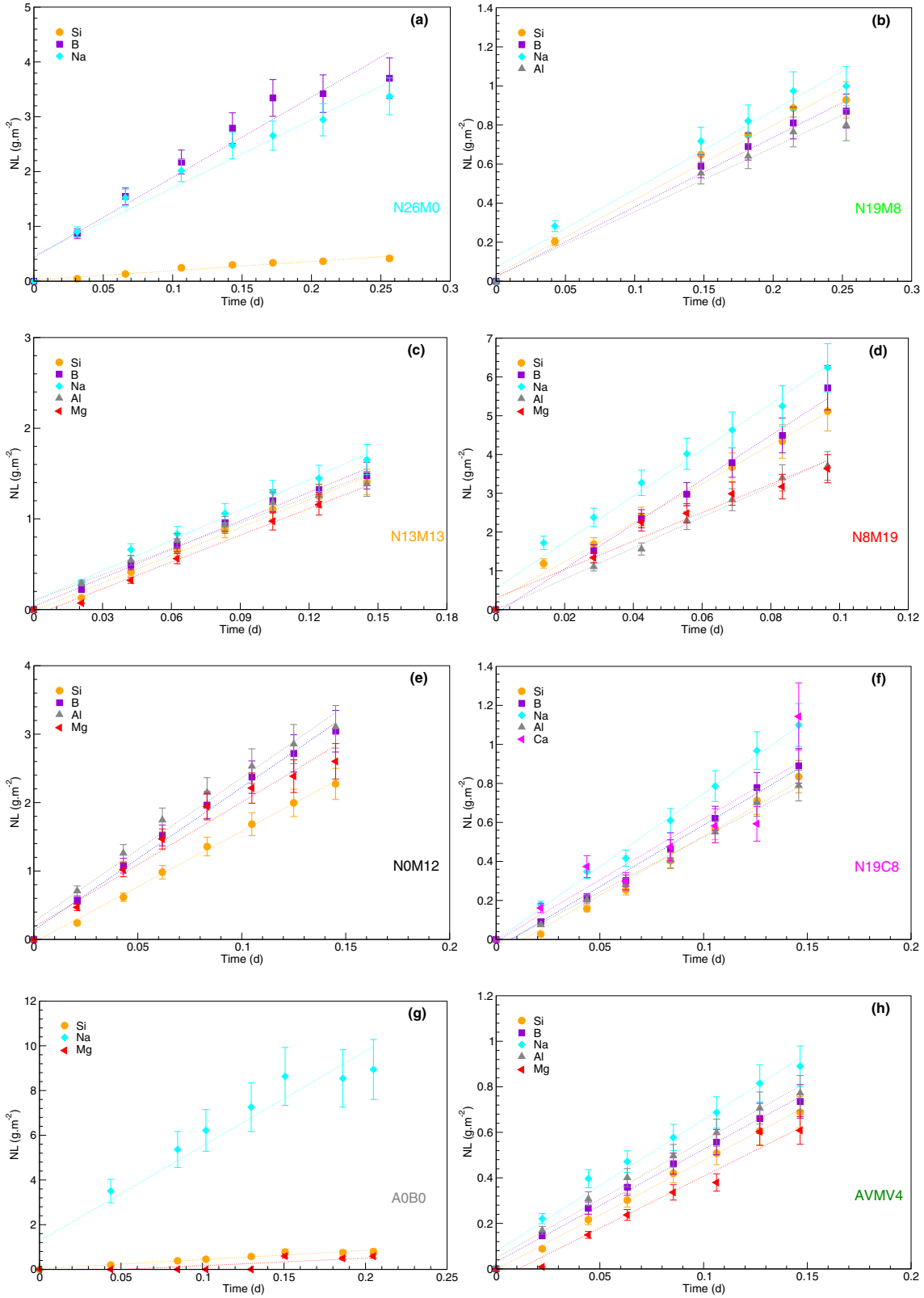


Fig. 2 Evaluation of the congruency of dissolution through ICP-OES-based NL calculation of all elements through time for the different glasses. a N26M0, **b** N19M8, **c** N13M13, **d** N8M19, **e** N0M12, **f** N19C8, **g** A0B0 and **h** AVMV4. Dashed lines represents the linear regression. Uncertainties on NL based on elemental concentration for a given test are given at ± 15% based on instrumental measurements.

Table 2. Parameters of initial dissolution rate r_0 experiments, alongside r_0 values calculated by linear regression based on NL_{Si}. pH values are given with a ± 0.1 uncertainty.

Glass ID	Number of test	Mass of glass (g)	Volume (L)	Glass fraction powder (μm)	Initial S/V (cm^{-1})	r_0 Si ($g.m^{-2}.d^{-1}$)	ln(r_0 Si)	Final pH $_{90\,°C}$
N26M0	11	0.230	0.50	100–125	0.1	3.0 ± 0.9	1.09	8.9
N19M8	8	0.230	0.50	100–125	0.1	3.8 ± 1.1	1.35	9.0
N13M13	5	0.068	0.50	100–125	0.025	7.7 ± 2.3	2.04	9.0
N8M19	11	0.068	1.00	100–125	0.025	48.3 ± 14.5	3.88	9.1
N0M12	11	0.106	0.50	100–125	0.05	15.5 ± 4.7	2.74	8.9
N19C8	9	0.230	0.50	100–125	0.1	6.7 ± 2	1.91	9.0
A0B0	4	0.230	0.50	100–125	0.1	4.1 ± 1.3	1.43	9.4
AVMV4	1	0.106	0.50	40–63	0.1	4.8 ± 1.4	1.56	9.1

This is the case for the N26M0 glass, which does not contain magnesium. The r_0 measurement based on silicon release indicates a value of 3 g m^{-2} d^{-1}, while based on boron release from ICP-OES this value reaches 18 g m^{-2} d^{-1}. As such, we can hypothesize that if the glass was to be macroscopically homogeneous, the obtained r_0 would be in-between these two values, which here results in an underestimated apparent dissolution. It is important to highlight the fact the incongruency of dissolution of the sodium-rich glass renders difficult to assess primarily and only the role of sodium–magnesium substitution.

Substituting 7.5 mol% Na_2O by CaO, i.e., from N26M0 to N19C8, results in an increase in the dissolution rate by factor two, reaching 6.7 g m^{-2} d^{-1}. This increase might be partially related to the increase in the fraction of B^{III} and as a consequence the number of NBOs[55,56], favouring the dissolution[18,63–65] compared to the N26M0 glass. However, these structural modifications might be of secondary importance: totally substituting calcium for magnesium results in a further increase in NBO and tri-coordinated boron[55,56], but a decrease in r_0 is observed, reaching 3.8 g m^{-2} d^{-1}, which is slightly higher than for the N26M0 glass but falls within uncertainties.

Increasing further the sodium–magnesium substitution to 13.1 mol% of MgO (N13M13) leads to an increase of the r_0 value to 7.7 g m^{-2} d^{-1}. Interestingly, this value is quite close to that of the calcium-containing glass (N19C8), which could indicate that for a given number of calcium atom, a higher number of magnesium atoms is needed to generate the same impact on the dissolution rate, which highlight the distinctive role of magnesium compared to calcium. Again, increasing magnesium content lead to a further increase in both NBOs and B^{III} units, which confirms that these structural modifications are of second-order regarding the variation of the dissolution rate.

Finally, in the series, reaching 18.7 mol% of MgO drastically increases the initial dissolution rate, with an increase to 48.3 g m^{-2} d^{-1}, i.e an increase by a factor six compared to the N13M13. Previously obtained structural information[55] may partly explain this phenomenon, as it was evidenced that magnesium atoms generated more boroxol ring structure, easier to dissolve[64–66], up to the point where a phase-separation in two sub-network was observed for the N8M19 glass[55]. In addition, this glass contains the highest B^{III} and NBO content of sodium–magnesium substitution glass series. Altogether, increasing magnesium content at the expense of sodium appears to increase the initial dissolution rate along this series, but due to the various structural changes induced by a single elemental substitution (sodium for magnesium), it remains difficult to assess which modification is primarily responsible for the overall increase in r_0.

The industrial-like glass AVMV4 is found to dissolve at a similar rate, within uncertainties, as its derivate of simpler composition N19M8 ($r_0 = 3.8$ g m^{-2} d^{-1} and 4.8 g m^{-2} d^{-1} respectively). This result suggests that it is reasonable to assume that N19M8 is a good candidate to better understand far more complex glasses like the AVMV4, in the same way the ISG glass is used as a model for the SON68 glass[19]. As such, structure–composition–properties relationships evidenced here might be applicable for the industrial composition to some extent. The case of the N0M12 and A0B0 glasses is peculiar, as the compositions were designed as references for structural analyses but deviate from the systematic substitution that was applied for the rest of the glass series. It is therefore more difficult to ascribe the structural changes observed to the measured dissolution rate in a comparative study. As above-mentioned, the magnesium containing glass N19M8 dissolves two times slower than its calcium counterpart N19C8, which indicates that magnesium strengthen the vitreous network to some extent and may endorse an intermediate role in the glass as suggested in several studies[21,67–69]. This is usually attributed to magnesium in low coordination states, i.e., tetrahedral units, which has been suggested in the series in our previous NMR[55] and MD[56] studies. While some discrepancies between experimental and numerical glass structure were previously observed, which could result in variations of the enumeration of topological constraints, the latter is used to decipher the peculiar role of magnesium in the series through a complementary structural study.

TCT model and calculation

The number of constraints per atom n_c was calculated using numerical simulations by enumerating bond-stretching (BS) and bond-bending (BB) constraints generated by each type of atomic species. While several type of materials[40,44,48,60,70,71], thus elements, have been investigated in the past, there is no data available regarding the MD-obtained topological constraints induced by magnesium to the best of our knowledge. Silicon and tetrahedral aluminium atoms are usually found to generate four BS and five BB constraints, which is consistent with their respective coordination number[48,49,60,72,73]. The covalent nature of their bonds allows for both relatively small radial σ_r and angular σ_θ excursion. In a similar way, tri-coordinated boron are known to generate $n_c^{BS}(B^{III}) = 3$ BS and $n_c^{BB}(B^{III}) = 3$ BB constraints[51,53], while the case of tetrahedral boron is subject to more discussions. It is generally admitted that fourfold coordinated boron generates $n_c^{BS}(B^{III}) = 4$ BS constraints, however the enumeration of BB constraints differs depending on the studies, from usually five[51] (respective of the tetrahedron and consistent with other fourfold coordinated network-former) to none[53] (considering that the angular constraints are destabilized by the need to charge compensate). While the number of constraints generated by network-forming species is usually consistent with their coordination numbers, those induced by network-modifiers can also greatly vary depending on the composition of the studied system. Calcium atoms were suggested to generate from two to slightly over three BS constraints[53,60], whereas sodium atoms are usually

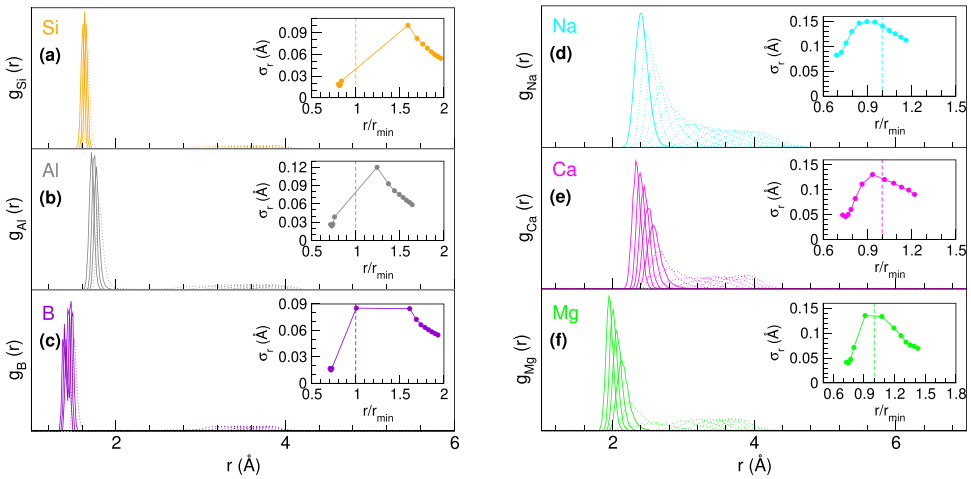


Fig. 3 Partial pair correlation function for the different cations and their 12 nearest neighbors in the N19M8 glass, with addition of calcium contribution from N19C8 as a comparison. a–f Refer to Si, Al, B, Na, Ca and Mg environment respectively. Dashed lines correspond to a large distribution of environments. Insets display the mean radial excursion value of the 12 nearest neighbors as a function of their distance to the considered element, rescaled by the minimum value of the partial pair correlation r_{min}. Dashed lines in insets allow to distinguish first (<1) and second (>1) shell of neighbor.

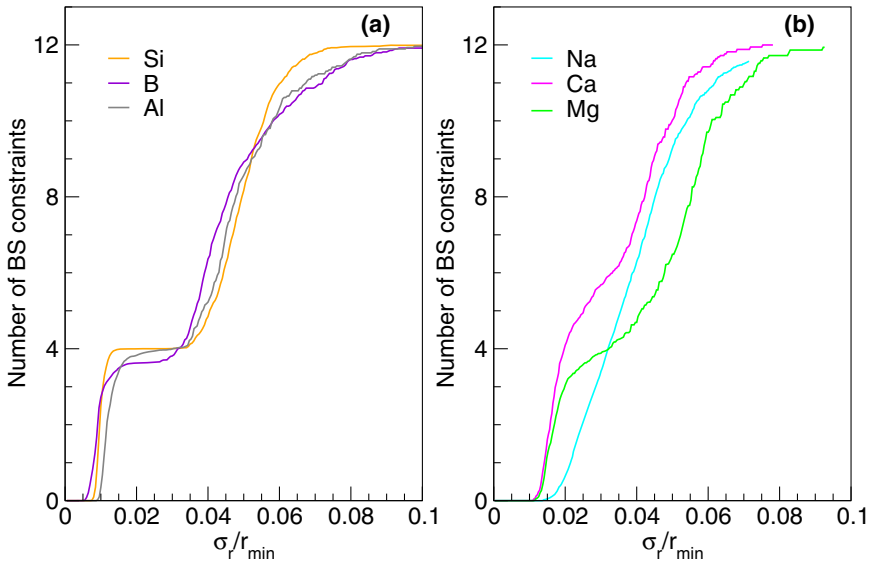


Fig. 4 Number of BS constraints for the different species in the N19M8 glass, with addition from Ca contribution from the N19C8 glass, as a function of a rescaled radial standard deviation. a Displays network formers while **b** displays network modifier. The values r_{min} are derived from the corresponding minimum of each partial pair correlation function reported elsewhere[56].

considered to generate between one and two BS constraints[53,60], requiring an accurate enumeration based on MD simulations. However, their angular environments being highly distributed, no BB constraints are usually associated with these modifiers.

BS constraints. Individual partial pair correlation functions were evaluated for a given element with its $N = 12$ nearest neighbors (Fig. 3), allowing for the local determination of a mean radial excursion between the considered elements and the nth closest atom, as displayed in the inset, together with separated contributions from first and second shell of atoms. In addition, the number of BS constraints per element was determined based on the evolution of the number of BS constraints as a function of σ_r, as displayed on Fig. 4 for the N19M8 glass, with complementary contribution rising from calcium for the N19C8 glass. In order to better compare the behavior of the different elements, values of the radial excursion were rescaled based on the cut-off value used in a previous study[56].

Partial pair correlation functions for silicon atoms indicates that their average environments are well-defined regarding the four closest neighbors, as expected from the tetrahedral geometry of silicon surrounded by four oxygen atoms. This induces a really small radial excursion ($\sigma_{BS} < 0.03$ Å) which drastically increases for atoms beyond the first coordination shell. As a result, the evolution of the number of BS constraints with increasing σ_r displays a well-defined plateau, which unambiguously yields $n_c^{BS}(\mathrm{Si}) = 4$ in the glass, as usually observed[45,53,60,74]. The value of σ_r used in this study to determine active and broken constraints is determined at the inflection point of the observed plateau, here $\sigma_r = 0.054$ Å for silicon. Similar observations are made for aluminium atoms, which are mainly tetra-coordinated, thus $n_c^{BS}(Al) = 4$ which also manifests by a well-defined plateau (Fig. 4a) and an associated radial excursion value $\sigma_r = 0.064$ Å. In the case of boron, the number of mean BS constraints is consistent with its mean coordination number, considering $n_c^{BS}(\mathrm{B^{III}}) = 3$ and $n_c^{BS}(\mathrm{B^{IV}}) = 4$ by taking a radial

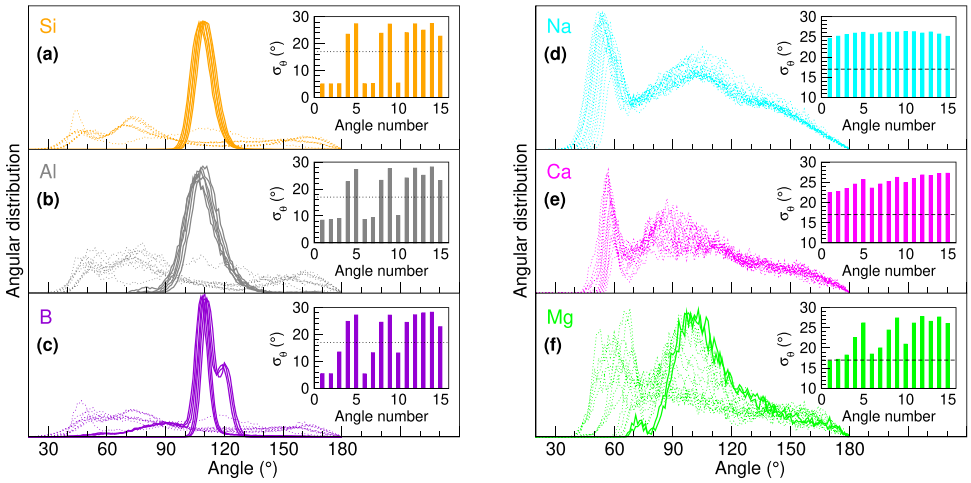


Fig. 5 Angles around the different cations, defined by $N = 6$ first neighbors, i.e., 15 possible bond angle distributions, in the N19M8 glass, with addition of calcium contribution from N19C8 as a comparison. a–f Refer to Si, Al, B, Na, Ca and Mg environment respectively. Dashed lines correspond to a large distribution of environments. Insets display the angular excursion relative to each of the 15 angles for a given element. Broken horizontal lines in the insets correspond to an approximate limit (17°) between active and broken angular constraints defined based on literature[74].

excursion value $\sigma_r = 0.046$ Å. It is important to highlight that thanks to the well-defined plateau displayed for the network-forming species, variation of σ_r values do not change significantly the number of enumerated BS constraints.

Regarding sodium atoms, partial pair correlation functions are overall wider than for network-forming species. As such, even the first neighbor mean radial excursion is relatively high. Further analysis indicates a linear increase in BS constraints with increasing σ_r (Fig. 4b), suggesting an overall loosely defined constraints and widely distributed environment. As no plateau can be defined, it is supposed that very few constraints are associated with sodium atoms so that $n_c^{BS}(Na)$ can be considered as negligibly small.

In order to perform a meaningful analysis of the differences between calcium and magnesium environments and their associated constraints, data compared herein are relative to the N19C8 glass for calcium and N19M8 glass for magnesium. Partial PDFs indicates that calcium environment is slightly more ordered than sodium, yet quite distributed as it follows a similar evolution. As one can see on the inset of Fig. 3f, the mean radial excursion value of the four closest neighbors of Mg is indeed relatively low ($\sigma_r < 0.04$ Å), and increases with each additional neighbor. The number of BS constraints associated to calcium atoms displays a plateau-like behavior, despite being less defined than for network-formers (Fig. 4b). In this case, the inflection point allows for the enumeration of the BS constraints with a radial excursion value of $\sigma_r = 0.096$ for Ca, leading to $n_c^{BS}(Ca) = 5.68$ which is lower than the anticipated value expected from the usual count $n_c^{BS} = r/2$ obtained from a r-coordinated atom, or in this study $n_c^{BS} = r$ as the number of BS on oxygen atoms is not expressed.

Based on the partial PDFs, the environment of magnesium atom appears to be more ordered than calcium as highlighted by the inset in Fig. 3, which shows similar behavior between magnesium and the network-forming species like boron with low radial excursion values for the first three to four closest neighbors located at $\sigma_r \simeq 0.04$ Å. Similarly, $n_c^{BS}(Mg)$ displays a more reduced change with σ_r/r_{min} (Fig. 4b) compared to Na and Ca, albeit not reproducing a plateau behavior typical of Si, Al or B (Fig. 4a). This may suggest that magnesium should be, at least partially, considered as an intermediate between modifier and network-forming species. Calculation of the inflection point of the plateau renders a value of $\sigma_r = 0.088$ for Mg. While this value is the same for all magnesium-containing glasses, the resulting number of constraints per atom is not identical: this point is to be addressed later in the manuscript.

BB constraints. In a similar fashion, the angular excursion of a given element with its $N = 6$ nearest-neighbor, resulting in a total of $N(N-1)/2 = 15$ possible angles, has been computed for all glasses. Results for the N19M8 glass of the 15 corresponding bond angle distributions per element are displayed in Fig. 5, together with their respective angular excursion per considered angle (insets). Note that panel e of Fig. 5 on calcium originate from the isochemical N19C8 glass.

For the case of silicon-centered bond angles, six over fifteen angles are considered as rigid and display small angular excursions ($\sigma_\theta < 5°$), which again is consistent with the tetrahedral geometry of silicon with four oxygen atoms, yielding a well-defined O–Si–O value of 109°. Note that only five angles are independent. Similar conclusion are drawn regarding aluminium atoms which display a somewhat increased angular excursion ($\sigma_\theta \approx 10°$), and this results in the same number of independent angular constraints $n_c^{BB}(Al) = 5$. For the case of boron, three BB constraints are associated to tri-coordinated boron units (angles 1, 2, 6 in the inset), and fourfold coordinated units display, indeed, five BB constraints in the present systems, as previously hypothesized.

As evidenced in Fig. 5d, no angular constraints are obviously associated with sodium atoms as the latter display a broad bond angle distribution for all 15 angles, the sharp peaks at 40° corresponding to hard-core repulsion that should not be considered. As a result, the angular excursion value for all angles is $\sigma_\theta \approx 25°$, which is larger than the limit for broken constraints. Similarly, a wide distribution of angular environments around calcium is observed in the N19C8 glass, with mean angular excursion found between 22° and 26°, resulting in no angular constraints and suggesting that calcium behaves, indeed, as a network modifier. These findings are globally compatible with the conclusions established for the soda-lime silicate[60] which showed that both Na and Ca were constraining the network only with BS interactions, the corresponding angles displaying distributions similar to those obtained in the present system (Fig. 5d,e).

Conversely, the angular environment around magnesium atoms appears to be intermediate between the features noticed for network-formers (small σ_θ for select rigid angles) and modifiers (all angular constraints broken) . While certain angles display, indeed a broad distribution as Na or Ca, certain bond angle distributions appear to be significantly narrower, which suggest a better defined geometry around magnesium. From the analysis, this feature manifests by the presence of at least two angles (inset of Fig. 5f)

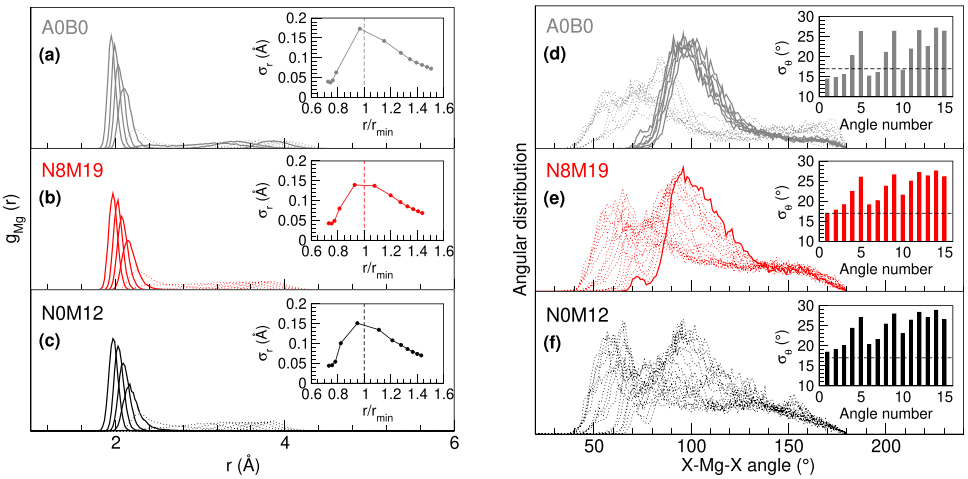


Fig. 6 Comparison of the radial and angular environment around magnesium for three different type of magnesium-containing glasses. Dashed lines correspond to a large distribution of environments. Insets (**a**–**c**) display the mean radial excursion value of the 12 nearest neighbors as a function of a their distance to the considered element, rescaled by the minimum value of the partial pair correlation r_{min}, while inset for (**d**–**f**) corresponds to angular excursion relative to each of the 15 angles for a given element. Dashed lines in insets correspond to the limit between active and broken angular constraints, as based on literature.

having a standard deviation σ_θ that is lower than the reported limit between broken and active constraints in such silicates[74]. Similarly to the analysis of the BS constraints, it appears that the number of angular constraints associated with magnesium varies in the glass series, and this is discussed next.

Evolution of magnesium constraints in the series. As introduced earlier, the number of bond stretching constraints associated with magnesium atoms differ from one system to another. Figure 6 indicates that increasing magnesium content in the series only induces slight variations in the enumeration of BS and BB constraints. The mean radial excursion value of the four closest atom appears to be similar, which is confirmed when the evolution of the number of BS constraints with increasing radial excursion is represented (insets of Fig. 6a–c), and this leads to a nearly identical number of BS constraints for N19M8, N13M13 and N8M19. As the base glass A0B0 is examined, one notices however that the mean radial excursion values of the four closest atoms appears to be the lowest of all magnesium-containing glasses ($\sigma_r < 0.06$ Å), with slightly sharper partial PDFs. The inset of Fig. 6 indicates, indeed, that the fourth neighboring atom around magnesium displays smaller radial excursions with respect to the other compositions. Furthermore, one acknowledges the same important increase of σ_r between the fourth and the fifth closest neighbor that has been previously identified for the network-forming species (Fig. 3a–c). Furthermore, for this glass A0B0, the obtained plateau (Fig. 7) is the steepest of the glass series, and might indicate that magnesium partly endorse an intermediate role in the series, and more particularly for A0B0. However, the mean number of BS constraints, associated with magnesium does not differ significantly compared to the three aforementioned glasses (N19M8, N13M13, and N8M19), while for the sodium-free glass N0M12, somewhat fewer constraints are generated. This result indicates that when magnesium is acting as the only charge-compensator, fewer constraints are generated but its environment is more defined than for calcium or sodium.

More striking differences are revealed when the evolution of the angular behavior of magnesium along the series is considered. Increasing magnesium content from N19M8 to N8M19 appears to decrease the number of associated BB constraints : the bond angle distribution is wider which is reflected in the increasing value of the mean angular excursion for all considered angles. While the widest distribution and highest angular excursion value regarding magnesium among all the glasses is attributed to the

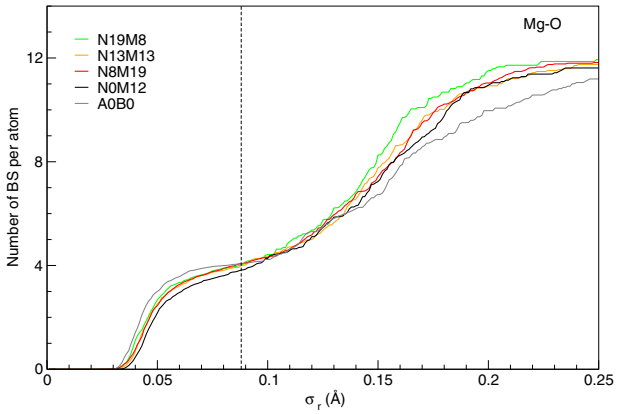


Fig. 7 Number of BS constraints for magnesium in the different glasses, as a function of radial excursion. Dashed lines correspond to the threshold values for the enumeration of the constraints.

sodium-free glass N0M12, the number of BB constraints is similar to the N8M19 glass. As suggested by the results obtained on BS constraints, this may be linked to magnesium increasingly acting as a charge-compensator, thus displaying an overall more distributed environment. Conversely, as observed in the ternary silicate A0B0 when enumerating BS constraints, the bond angle distribution is significantly narrower in this glass, with obvious six rigid angles (inset of Fig. 6d). While their corresponding standard deviation is about $\sigma_\theta \simeq 15°$, the profile of σ_θ with angle number clearly mimicts the one observed for network-forming species (Fig. 5a–c). On the overall, it appears from the results that the main variations in the enumeration n_c of the constraints originates from the angular environment of magnesium, whereas BS contributions are independent of composition effect. The number of BS and BB constraints associated to each element depending on glass composition is given in Table 3.

TCT–properties correlation. As the detailed enumeration of constraints per atom has been established, possible correlations between n_c and measured properties such as glass transition temperature or initial dissolution rate were tested out. A clear linear correlation is observed with respect to the T_g (Fig. 8) for the studied glasses: the more constrained a glass is, the higher its glass

Table 3. Number of BS and BB constraints per element for all glasses depending on their composition.

Glass ID	Bond Stretching							Bond Bending							
	Si	B^{III}	B^{IV}	Al	Na	Mg	Ca	Si	B^{III}	B^{IV}	Al	Na	Mg	Ca	O
N26M0	4	3	4	4	–	–	–	5	3	5	5	–	–	–	0.94
N19M8	4	3	4	4	–	4.04	–	5	3	5	5	–	1.43	–	1.09
N13M13	4	3	4	4	–	3.99	–	5	3	5	5	–	1.41	–	1.15
N8M19	4	3	4	4	–	4.07	–	5	3	5	5	–	1.08	–	1.23
N0M12	4	3	4	4	–	3.82	–	5	3	5	5	–	1.17	–	1.31
N19C8	4	3	4	4	–	–	5.68	5	3	5	5	–	–	–	0.94
A0B0	4	–	–	–	–	4.04	–	5	–	–	–	–	1.95	–	0.79

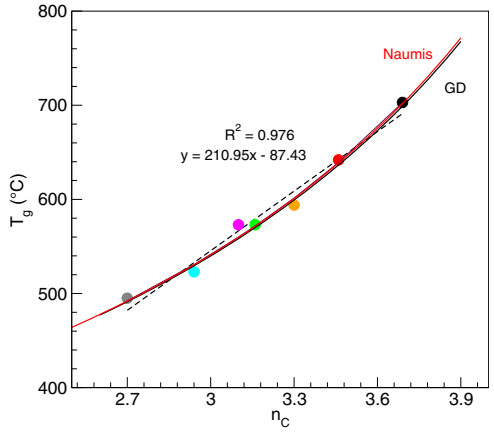


Fig. 8 Glass transition temperature for the seven simple glasses as a function of the number of constraint per atom n_c, averaged on all elements. The broken line is a linear fit to the data, the solid line is a GD[76] fit yielding $T_g(n_c = 2) = 406$ K and $\beta = 0.62$. The red curve is a fit from Naumis model[77]. Colors attributed to each point corresponds to each glass as used in Fig. 1.

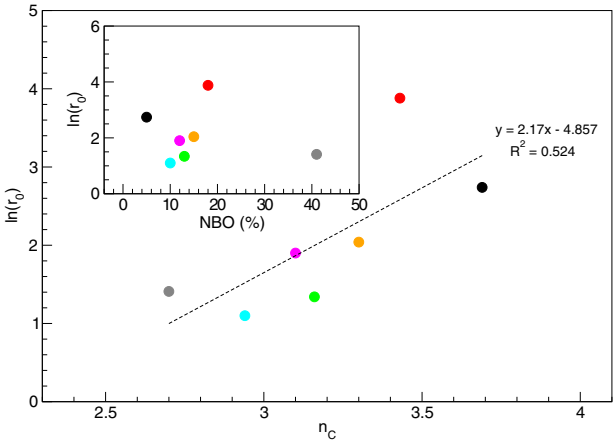


Fig. 9 Silicon-based $ln(r_0)$ for the seven simple glasses as a function of the number of constraint per atom n_c, averaged on all elements. Inset displays the evolution of silicon-based $ln(r_0)$ as a function of NBOs. Colors attributed to each point corresponds to each glass as used in Fig. 1.

transition temperature. This result is consistent to some extent with observation made on binary alkali borate by Mauro et al.[75] considering that a different calculation methods was used, and suggests a good enumeration of the constraints for the different elements. It also highlights the general observation that the glass transition temperature is an increasing function of the network connectivity which is proportional to network rigidity (or constraint density n_c). For more simple glasses such as network-forming chalcogenides, such a correlation has been established from a modified Gibbs–Dimarzio (GD) equation[76] which scales as [Eq. 1]:

$$T_g = \frac{T_g(\bar{r} = 2)}{1 - \beta(\bar{r} - 2)} = \frac{5T_g(n_c = 2)}{5 - 2\beta(n_c - 2)} \quad (1)$$

if the mean-field condition[70] $\bar{r} = (2n_c + 6)/5$ is assumed, with $\bar{r}$ corresponding to the mean coordination of the network. Alternatively, Naumis[77] has determined from a more general ground (Lindemann criterion of solidification) a relationship predicting the variation of the glass transition temperature with constraint density. These analytical models are helpful in understanding the effect of composition on T_g, and emphasize the central role played by network connectivity. Furthermore, it highlights the necessity to use MDs simulations to render the variation with composition of n_c based on network-modifiers and charge-compensators, as network-formers usually display constraints based on their coordination number, and provides additional information to help discussing the role of a given element in the glass.

However, while a relatively good correlation has been observed for different glasses between the initial dissolution rate and the number of constraints per atom in several studies, the present systems do not seem to lead to a similar obvious correlation (Fig. 9) that intuitively suggests that a more constrained glass will dissolve more slowly. There are nonetheless several factors that might explain this unexpected trend when investigating correlation with the reactivity of the glass, as well as the tremendous discrepancy observed here, even when calculating n_c differently based on a more simple model[53] as displayed in Fig. 10. In the TCT approach, no difference is made between a fourfold coordinated aluminium or boron and silicon, who generates the same number of constraints whereas the presence of aluminium or boron in the glass impacts glass durability when substituted for silicon. Recent MDs studies coupled with potential mean force calculations[78] showed that the presence of aluminium as a second neighbor of silicon increased the energy barrier to dissociate bonds when small concentrations of aluminium are present in the glass, while in high concentration it weakens the silicate network. Moreover, it has been showed in a previous study[53] that when glasses are displaying peculiar behavior such as percolation or the presence of sub-networks, which translates to inhomogeneities or incongruent dissolution, the TCT approach could not describe such subtle features : this is confirmed in this study as no percolation channel nor sub-networks were observed in the simulations. As such, it is possible that structural changes observed when increasing magnesium content (increase in boroxol rings for instance), not discriminated by the TCT model, are more important and generates higher reactivity differences in the series than in other glasses, as in Gin et al. study[53]. A more accurate structural description of the glass by MDs may provide a better enumeration of the number of constraints.

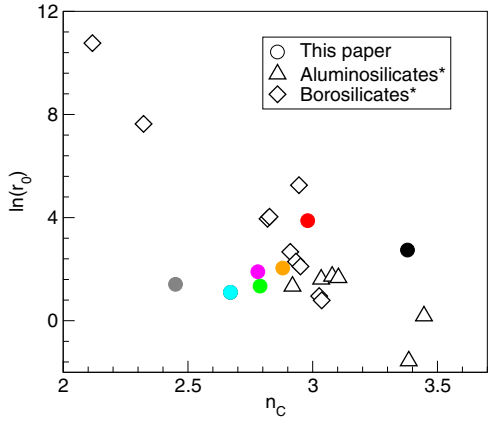


Fig. 10 Silicon-based ln (r_0) for different glasses as a function of n_c, averaged on all elements. n_c is here calculated based on work performed by Gin et al.[53] with asterisks (*) near the glasses type in the legend denoting data obtained in similar conditions from said paper. Colors attributed to each point corresponds to each glass as used in Fig. 1.

In summary, in the studied glasses and conditions, adding magnesium in rather small proportions appeared to increase the chemical durability of glasses in the initial dissolution regime, by a factor two compared to calcium. In addition, the simple five-oxide glass N19M8 displays similar dissolution behavior with the reference nuclear glass on which it is based, the AVMV4, as well as as a decrease in boron coordination coupled to an increase in NBO concentration. Further increase in magnesium however induces drastic structural modifications leading to an increase in the initial dissolution rate, which could also be linked to a modification of the role of magnesium, from intermediate to network-modifier. Application of the TCT model and constraint enumeration strengthen this hypothesis, additionally highlighting the major differences between the environment of calcium and magnesium. However, while good correlations were obtained regarding the glass transition temperature with the number of constraints, no correlation could be made regarding the initial dissolution rate, which suggests that further improvement is needed to refine the model to take into account the influence of the nature of the cation on the glass chemical durability.

METHODS

Glasses composition

The seven silicate glasses studied herein were subject to prior extensive structural characterization, by both experimental[55] and computational means[56]. As such, detailed synthesis and sample preparation is reported elsewhere. Glasses were prepared from a mix of analytical grade oxides and carbonates, and followed a classical melt-quench route. A second fusion was performed to ensure a better homogeneity of the glasses, which was followed by a 1.5 h annealing step at $T_g + 20$ °C. Powders were obtained by successive grinding, sieving, and ultrasonic cleaning in both acetone and ethanol. Composition were analyzed both by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) after acid dissolution ($HCl + HNO_3 + HF$) and using an electron probe microanalyzer at the Camparis facility, which ensured the homogeneity of the glasses at the micrometer scale. In addition, transmission electron microscopy (TEM) observations were performed to ensure the absence of nanometre-scale crystallization. All names and compositions are given in Table 1, N and M represent the nominal rounded concentration (mol%) of Na_2O and MgO, respectively. Four of the compositions (N26M0, N19M8, N13M13, and N8M19) aimed to better understand the role of increasing magnesium content on the structure and leaching behavior of these glasses by maintaining a Si/Al and Si/B ratio constant. In addition, a calcium containing counterpart to N19M8, namely N19C8, allowed for a direct comparison between the effect of the two alkaline earth. Glass tranisition temperature T_g was determined with a SETARAM SETSYS TMA S60/58507 operating in differential scanning calorimetry mode under an argon atmosphere. Density measurements were carried out by hydrostatic weighting.

Glass alteration

The initial dissolution rate r_0 experiments of each glass were conducted in static mode at 90 °C and $pH^{90°C} = 9$. The onset solution was prepared with 18.2 MΩ cm deionized water heated in an oven to 90 °C ± 3 °C, adjusted with addition of LiOH 1 M to reach a pH value of 9 ± 0.1. In these conditions, the glass dissolution is governed by the hydrolysis of the silicate network through covalent bonds[22,79–81] (e.g., Si–O–M, M = Si, Al or B), allowing for the use of Si to calculate the dissolution rate. 100–125 μm and 40–63 μm powder fractions were used for all of the experiments, and the geometric surface S_{geo} was determined as follow [Eq. 2]:

$$S_{geo} = \frac{6}{\rho \varnothing_m} \quad (2)$$

with ρ the glass density, and $\varnothing_m$ the mean diameter of the glass powder. This estimation of the surface area of glass powder was used previously and demonstrated a fair approximation of the surface[53,82].

To achieve and maintain the initial dissolution regime, the glass-surface-to-solution-volume ratio *S/V* has to be low enough to prevent retroaction from dissolved silica on the glass, which would result in a decrease of the alteration rate. Hence, preliminary experiments allowed for the determination of an initial value in the range $0.03\ cm^{-1} < S/V < 0.1\ cm^{-1}$. Experiments were conducted in 500–1000 mL perfluoroalcoxy (PFA) vessels inside of which a 3–5 cm long magnetic bar is introduced, thus maintaining the powder in suspension through the experiment. Several 5 mL samples, respectively 1 mL for inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) analyses, were taken at regular intervals with a 5 mL syringe, filtrated at 0.45 μm and the *S/V* variations were reported to be taken into account when calculating the dissolution rate. Regarding that matter, Si concentration was determined by colorimetry, using a Cary Varian UV-visible spectrophotometer at a wavelength of 820 nm and Merck Spectroquant kit, resulting in an accessible concentration range of 0.05–5 mg L^{-1}. ICP-OES analyses, performed on a Thermo Scientific ICAP 6300 Duo, allowed for both a confirmation of the obtained UV-visible Si concentrations and the acquisition of data on other elements, giving insight into the congruency of the dissolution process. Normalized mass loss were then calculated following equation (3):

$$NL_{Si} = \frac{[Si]}{x_{Si}.S/V} \quad (3)$$

with [Si] the concentration of Si at a time t, x_{Si} the mass fraction of Si in the glass and *S/V* the glass-surface-to-solution-volume ratio. NL_{Si} is expressed in $g.m^{-2}$. The linear regression of the evolution of NL_{Si} through time gives access to the initial dissolution rate r_0, expressed in $g.m^{-2}.d^{-1}$ as follows [Eq. 4]:

$$r_0 = \frac{dNL_{Si}}{dt} \quad (4)$$

Uncertainties on r_0 were estimated based on the work performed by Fournier et al.[82], resulting in a ± 30% upper uncertainties accounting for both reproductibility and error propagation.

Simulation methods

MD simulations used for the constraints enumeration were performed with the LAMMPS package[83] using Wang et al.[84] Coulomb–Buckingham-type interatomic potential, as detailed in a previous study[56]. A summary of the protocol followed for the simulations is found therein. 5000-atom cubic boxes were simulated with respect to the experimentally measured density (Table 1 and reported elsewhere[55]), using periodic boundary conditions. Short- and long-range interactions were defined with a cut-off value of 10 Å. An Ewald summation with a defined accuracy of 10^{-5} was performed. For all simulations, performed in the NVT ensemble (i.e., constant number of atoms, volume, and temperature), a 1 fs timestep was applied. A first equilibration step was performed for 0.1 ps at 1000 K, which allows the removal of the most energetic interactions. The systems were then heated to 3000 K during 1 ns, ensuring a total loss of the initial configuration. Afterwards, the systems were quenched at a 2 K/ps rate to 300 K. Two successive 20 ps equilibration steps were finally performed, firstly in the canonical ensemble, then in the microcanonical NVE ensemble (i.e., constant number of atoms, volume, and energy).

Topological constraints enumeration

Topological constraints enumeration can be precisely evaluated and computed from MD simulations by following doublets or triplets of neighbor atoms over the simulated trajectory to evaluate bonds and angle rigidity respectively. As such, a topological constraint can be identified if the motion of a doublet (or triplet in the case of an angle) is correlated over time. Conversely, if their motion is to high and the considered atoms are no longer first neighbors, no constraints are generated. These information can be quantified by computing the pair or angle distribution from radial and angular motion of a doublet or triplet of atoms. These distributions are characterized by a radial σ_r or angular σ_θ excursion around a mean value for a given doublet or triplet of atoms. As a result, it provides additional structural data and insights about the strength of an underlying BS or BB constraints. A small excursion will be characteristic of an active constraint, whereas a high excursion will define a broken constraint. Detailed calculation methods can be found elsewhere[60,70,85,86].

DATA AVAILABILITY

The data that supports the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Received: 6 January 2022; Accepted: 12 March 2022;
Published online: 15 July 2022

REFERENCES

1. Morse, D. L. & Evenson, J. W. Welcome to the Glass Age. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7**, 409–412 (2016).
2. Smedskjaer, M. M., Youngman, R. E. & Mauro, J. C. Principles of Pyrex®glass chemistry: structure-property relationships. *Appl. Phys. A* **116**, 491–504 (2014).
3. Mauro, J. C., Philip, C. S., Vaughn, D. J. & Pambianchi, M. S. Glass Science in the United States: Current Status and Future Directions. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **5**, 2–15 (2014).
4. Ball, P. Concrete mixing for gorillas. *Nat. Mater.* **14**, 472–472 (2015).
5. Oliveira, J. M., Correia, R. N., Fernandes, M. H. & Rocha, J. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase-separated glasses: a solid state 29Si and 31P MAS NMR study. *J. Non-Cryst. Solids* **265**, 221–229 (2000).
6. Kokubo, T., Kushitani, H., Ohtsuki, C., Sakka, S. & Yamamuro, T. Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **3**, 79–83 (1992).
7. Diba, M., Tapia, F., Boccaccini, A. R. & Strobel, L. A. Magnesium-Containing Bioactive Glasses for Biomedical Applications. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **3**, 221–253 (2012).
8. Bellucci, D., Veronesi, E., Dominici, M. & Cannillo, V. A new bioactive glass with extremely high crystallization temperature and outstanding biological performance. *Mater. Sci. Eng. C* **110**, 110699 (2020).
9. Gin, S. et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater. Today* **16**, 243–248 (2013).
10. Backhouse, D. J., Corkhill, C. L., Hyatt, N. C. & Hand, R. J. Investigation of the role of Mg and Ca in the structure and durability of aluminoborosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* **512**, 41–52 (2019).
11. Thien, B. M. J., Godon, N., Ballestero, A., Gin, S. & Ayral, A. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mater.* **427**, 297–310 (2012).
12. Vernaz, t & Bruezière, J. History of Nuclear Waste Glass in France. *Procedia Mat. Sci.* **7**, 3–9 (2014).
13. Bechgaard, T. K. et al. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. *J. Non-Cryst. Solids* **470**, 145–151 (2017).
14. Bradtmuller, H. et al. Structural Origins of Crack Resistance on Magnesium Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **123**, 14941–14954 (2019).
15. Mauro, J. C., Tandia, A., Vargheese, K. D., Mauro, Y. Z. & Smedskjaer, M. M. Accelerating the Design of Functional Glasses through Modeling. *Chem. Mater.* **28**, 4267–4277 (2016).
16. Wang, M. Y., Smedskjaer, M. M., Mauro, J. C., Sant, G. & Bauchy, M. Topological Origin of the Network Dilation Anomaly in Ion-Exchanged Glasses. *Phys. Rev. Appl.* **8**, 054040 (2017).
17. Lograd, M., Eckert, H., Murata, T., Nakane, S. & Yamazaki, H. Structure-property relations in crack-resistant alkaline-earth aluminoborosilicate glasses studied by solid state NMR. *J. Am. Ceram. Soc.* **105**, 2250–2267 (2021).
18. Angeli, F. et al. Effect of thermally induced structural disorder on the chemical durability of International Simple Glass. *npj Mat. Deg.* **2**, 31 (2018).
19. Gin, S., Beaudoux, X., Angeli, F., Jégou, C. & Godon, N. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2559–2570 (2012).
20. Reiser, J. T. et al. Effects of Al:Si and (Al.Na):Si Ratios on the Static Corrosion of Sodium-Boroaluminosilicate Glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci. n/a*. **13**, 91–111 (2022).
21. Guo, R., Brigden, C. T., Gin, S., Swanton, S. W. & Farnan, I. The effect of magnesium on the local structure and initial dissolution rate of simplified UK Magnox waste glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **497**, 82–92 (2018).
22. Bunker, B. C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 300–308 (1994).
23. Vienna, J. D., Neeway, J. J., Ryan, J. V. & Kerisit, S. N. Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. *npj Mat. Deg.* **2**, 22 (2018).
24. Jollivet, P., Gin, S. & Schumacher, S. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chem. Geol.* **330-331**, 207–217 (2012).
25. Neeway, J. et al. Vapor hydration of SON68 glass from 90 °C to 200 °C: a kinetic study and corrosion products investigation. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2894–2905 (2012).
26. Inagaki, Y., Kikunaga, T., Idemitsu, K. & Arima, T. Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 317–327 (2013).
27. Fournier, M., Gin, S. & Frugier, P. Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. *J. Nucl. Mater.* **448**, 348–363 (2014).
28. Gin, S. et al. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: a mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 68–85 (2015).
29. Jollivet, P. et al. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *J. Nucl. Mater.* **420**, 508–518 (2012).
30. Ribet, S. & Gin, S. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *J. Nucl. Mater.* **324**, 152–164 (2004).
31. Fleury, B., Godon, N., Ayral, A. & Gin, S. SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation. *J. Nucl. Mater.* **442**, 17–28 (2013).
32. Debure, M., Frugier, P., De Windt, L. & Gin, S. Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. *J. Nucl. Mater.* **420**, 347–361 (2012).
33. Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T. & Gin, S. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *J. Nucl. Mater.* **346**, 194–207 (2005).
34. Aréna, H. et al. Impact of iron and magnesium on glass alteration: characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants. *Appl. Geochem.* **82**, 119–133 (2017).
35. Aréna, H. et al. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **239**, 420–445 (2018).
36. Iwalewa, T. M., Qu, T. & Farnan, I. Investigation of the maximum dissolution rates and temperature dependence of a simulated UK nuclear waste glass in circumneutral media at 40 and 90 °C in a dynamic system. *Appl. Geochem.* **82**, 177–190 (2017).
37. Goût, T. L., Harrison, M. T. & Farnan, I. Evaluating the temperature dependence of Magnox waste glass dissolution. *J. Non-Cryst. Solids* **518**, 75–84 (2019).
38. Harrison, M. T. The Effect of Composition on Short- and Long-term Durability of UK HLW Glass. *Procedia Mater. Sci.* **7**, 186–192 (2014).
39. Cassingham, N. et al. The initial dissolution rates of simulated UK Magnox-ThORP blend nuclear waste glass as a function of pH, temperature and waste loading. *Mineral. Mag.* **79**, 1529–1542 (2015).
40. Bauchy, M. Deciphering the atomic genome of glasses by topological constraint theory and molecular dynamics: a review. *Comput. Mater. Sci.* **159**, 95–102 (2019).
41. Mauro, J. Topological constraint theory of glass. *Am. Ceramic Soc. Bullet.* **90**, 31–37 (2011).
42. Thorpe, M. F. Continuous deformations in random networks. *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355–370 (1983).
43. Phillips, J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153–181 (1979).
44. Smedskjaer, M. M., Mauro, J. C. & Yue, Y. Prediction of Glass Hardness Using Temperature-Dependent Constraint Theory. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115503 (2010).
45. Zheng, Q., Yue, Y. & Mauro, J. C. Density of topological constraints as a metric for predicting glass hardness. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 011907 (2017).
46. Wang, B., Yu, Y., Wang, M., Mauro, J. C. & Bauchy, M. Nanoductility in silicate glasses is driven by topological heterogeneity. *Phys. Rev. B* **93**, 064202 (2016).
47. Bauchy, M. et al. Fracture toughness anomalies: viewpoint of topological constraint theory. *Acta Materialia* **121**, 234–239 (2016).
48. Pignatelli, I., Kumar, A., Bauchy, M. & Sant, G. Topological Control on Silicates' Dissolution Kinetics. *Langmuir* **32**, 4434–4439 (2016).

49. Oey, T. et al. The role of the network-modifier's field-strength in the chemical durability of aluminoborate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **505**, 279–285 (2019).
50. Oey, T. et al. Topological controls on the dissolution kinetics of glassy aluminosilicates. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 5521–5527 (2017).
51. Mascaraque, N., Bauchy, M. & Smedskjaer, M. M. Correlating the Network Topology of Oxide Glasses with their Chemical Durability. *J. Phys. Chem. B* **121**, 1139–1147 (2017).
52. Mascaraque, N. et al. Dissolution Kinetics of Hot Compressed Oxide Glasses. *J. Phys. Chem. B* **121**, 9063–9072 (2017).
53. Gin, S. et al. Can a simple topological-constraints-based model predict the initial dissolution rate of borosilicate and aluminosilicate glasses? *npj Mat. Deg.* **4**, 6 (2020).
54. Wilkinson, C. J. et al. Topological Origins of the Mixed Alkali Effect in Glass. *J. Phys. Chem. B* **123**, 7482–7489 (2019).
55. Bisbrouck, N. et al. Impact of magnesium on the structure of aluminoborosilicate glasses: a solid-state NMR and Raman spectroscopy study. *J. Am. Ceram. Soc.* **104**, 4518–4536 (2021).
56. Bisbrouck, N. et al. Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates: insights from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments. *J. Phys. Chem.* **125**, B11761–11776 (2021).
57. Bauchy, M. et al. Angular rigidity in tetrahedral network glasses with changing composition. *Phys. Rev. B* **84**, 054201 (2011).
58. Bauchy, M., Micoulaut, M., Boero, M. & Massobrio, C. Compositional Thresholds and Anomalies in Connection with Stiffness Transitions in Network Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 165501 (2013).
59. Bauchy, M. & Micoulaut, M. Densified network glasses and liquids with thermodynamically reversible and structurally adaptive behaviour. *Nat. Commun.* **6**, 6398 (2015).
60. Laurent, O., Mantisi, B. & Micoulaut, M. Structure and Topology of Soda-Lime Silicate Glasses: Implications for Window Glass. *J. Phys. Chem. B* **118**, 12750–12762 (2014).
61. Bauchy, M. & Micoulaut, M. Transport Anomalies and Adaptative Pressure-Dependent Topological Constraints in Tetrahedral Liquids: evidence for a Reversibility Window Analogue. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 095501 (2013).
62. Devreux, F. & Kolb, M. Kinetics of leaching near the percolation threshold. *J. Non-Cryst. Solids* **242**, 14–18 (1998).
63. Nicoleau, E. et al. Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* **427**, 120–133 (2015).
64. Veléz, M. H., Tuller, H. L. & Uhlmann, D. R. Chemical durability of lithium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 351–362 (1982).
65. Bunker, B. C., Arnold, G. W., Day, D. E. & Bray, P. J. The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. *J. Non-Cryst. Solids* **87**, 226–253 (1986).
66. George, J. *Dissolution of borate glasses and precipitation of phosphate compounds*. Doctoral Dissertations (Missouri University of Science and Technology, 2015).
67. Fiske, P. S. & Stebbins, J. F. The Structural of Mg in Silicate Liquids - a High-Temperature Mg-25, Na-23, and Si-29 NMR-Study. *Am. Mineral.* **79**, 848–861 (1994).
68. Shimoda, K., Tobu, Y., Hatakeyama, M., Nemoto, T. & Saito, K. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field 25Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* **92**, 695–698 (2007).
69. Watts, S. J., Hill, R. G., O'Donnell, M. D. & Law, R. V. Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 517–524 (2010).
70. Micoulaut, M. Concepts and applications of rigidity in non-crystalline solids: a review on new developments and directions. *Adv. Phys-X* **1**, 147–175 (2016).
71. Liu, H., Du, T., Krishnan, N. M. A., Li, H. & Bauchy, M. Topological optimization of cementitious binders: advances and challenges. *Cem. Concr. Compos.* **101**, 5–14 (2019).
72. Yang, K. et al. Analytical model of the network topology and rigidity of calcium aluminosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **104**, 3947–3962 (2021).
73. Yang, K. et al. Prediction of the Young's modulus of silicate glasses by topological constraint theory. *J. Non-Cryst. Solids* **514**, 15–19 (2019).
74. Bauchy, M. Topological Constraints and Rigidity of Network Glasses from Molecular Dynamics Simulations. *American Ceramic Society Bulletin*. **91**, 34 (2012).
75. Mauro, J. C., Gupta, P. K. & Loucks, R. J. Composition dependence of glass transition temperature and fragility. II. A topological model of alkali borate liquids. *J. Chem. Phys.* **130**, 234503 (2009). Publisher: American Institute of Physics.
76. Sreeram, A. N., Swiler, D. R. & Varshneya, A. K. Gibbs-DiMarzio equation to describe the glass transition temperature trends in multicomponent chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 287–297 (1991).
77. Naumis, G. G. Variation of the glass transition temperature with rigidity and chemical composition. *Phys. Rev. B* **73**, 172202 (2006).
78. Damodaran, K., Delaye, J.-M., Kalinichev, A. G. & Gin, S. Deciphering the Non-Linear Impact of Al on Chemical Durability of Silicate Glass. *Acta Materialia*. **225**, 117478, https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117478 (2022).
79. Hamilton, J. P., Brantley, S. L., Pantano, C. G., Criscenti, L. J. & Kubicki, J. D. Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3683–3702 (2001).
80. Zapol, P., He, H., Kwon, K. D. & Criscenti, L. J. First-Principles Study of Hydrolysis Reaction Barriers in a Sodium Borosilicate Glass. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 395–407 (2013).
81. Gin, S., Delaye, J.-M., Angeli, F. & Schuller, S. Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives. *npj Mater Degra.* **5**, 1–20, https://doi.org/10.1038/s41529-021-00190-5 (2021).
82. Fournier, M. et al. Glass dissolution rate measurement and calculation revisited. *J. Nucl. Mater.* **476**, 140–154 (2016).
83. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
84. Wang, M. et al. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **498**, 294–304 (2018).
85. Bauchy, M., Abdolhosseini Qomi, M. J., Bichara, C., Ulm, F.-J. & Pellenq, R. J.-M. Nanoscale Structure of Cement: Viewpoint of Rigidity Theory. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12485–12493 (2014).
86. Micoulaut, M., Bauchy, M. & Flores-Ruiz, H. Topological Constraints, Rigidity Transitions, and Anomalies in Molecular Networks. In *Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials: from Network Glasses to Phase-Change Memory Alloys*, 275–311 (Springer, Cham, 2015).

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) and Electricité de France (EDF).

AUTHOR CONTRIBUTIONS

N.B. wrote the paper and performed the leaching experiments. N.B. and M.M. performed the TCT calculation and analyses. F.A., S.G., and J-M.D. supervised the study. All the authors helped on the paper editing.

COMPETING INTERESTS

The authors declare no competing interests.

ADDITIONAL INFORMATION

Correspondence and requests for materials should be addressed to F. Angeli.

Reprints and permission information is available at http://www.nature.com/reprints

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2022

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Lors des études menées sur le régime de vitesse initiale pour les verres du domaine AVM[1], la grande variabilité de vitesses déterminées soulève notamment la question du rôle des différents éléments au sein du verre, et particulièrement du magnésium qui caractérise ce type de verre. La complexité de ces systèmes vitreux, aussi bien chimique que structurale, ne permet l'identification précise ni de l'impact structural du magnésium au sein du verre, ni des modifications de réactivité induites. Plusieurs verres représentatifs de ce domaine de composition ont donc été formulés, dont le verre AVMV4. Comme l'ensemble des compositions vitreuses du domaine, ce verre demeure complexe et implique le recours à des verres simplifiés afin de mieux appréhender le rôle des éléments majeurs, dont le magnésium, sur la durabilité chimique des verres AVM. Au cours de cette thèse, cette démarche a conduit, à l'instar du verre ISG, à la formulation et à l'élaboration d'un verre simplifié composé des cinq oxydes majeurs du verre AVMV4 tout en conservant sa stœchiométrie : le verre N19M8. Á cette composition se sont ajoutés un premier verre pour lequel le magnésium a été complètement substitué par du calcium, afin de mettre en lumière la différence d'impact des deux alcalino-terreux, ainsi que plusieurs autres verres à teneurs variables en magnésium, obtenus principalement par substitution de l'oxyde de sodium par de l'oxyde de magnésium.

Les modifications structurales induites par la présence de magnésium, en quantité variable, ont ainsi été explorées sur l'ensemble des éléments chimiques présents au sein des verres simples. Ces résultats apportent des informations qui peuvent globalement enrichir la compréhension de systèmes plus complexes que représentent les verres AVM. Des données complémentaires ont été obtenues au moyen de différentes approches, aussi bien au moyen de techniques de caractérisation expérimentales (RMN multinucléaire du solide, spectroscopie Raman, diffraction de neutrons) qu'à celui de la simulation atomistique (dynamique moléculaire classique). Il a été également nécessaire de valider la représentativité du verre N19M8 comparativement à l'AVMV4, notamment vis-à-vis de l'altération en régime de vitesse initiale. Le choix des conditions d'altération s'est porté sur un $pH^{90°C} = 9$ et une température T = 90°C, afin d'accélérer les cinétiques d'altération et de limiter le nombre de facteurs à étudier. Enfin, nous avons discuté la pertinence de l'utilisation des modèles basés sur des descripteurs structuraux tels que le modèle de contraintes topologiques, pour relier les informations structurales au comportement à l'altération des verres en régime de vitesse initiale.

La RMN MAS de ^{29}Si, de même que la spectroscopie Raman, montre que la substitution progressive de Na_2O par MgO affecte fortement le degré de polymérisation des verres et tend à l'augmenter. En revanche, il apparaît que dans certains cas le magnésium génère la formation de deux sous-réseaux plus ou moins polymérisés, plus particulièrement à forte teneur en magnésium (N8M19) ou encore lorsque le magnésium est la seule espèce pouvant dépolymériser le réseau (N0M12). Ces résultats indiquent, pour la substitution du sodium par le magnésium, qu'il existe une teneur seuil à partir de laquelle cette séparation intervient, teneur qui reste à déterminer. Par ailleurs, il est également évoqué dans la littérature que le magnésium pourrait partiellement s'insérer dans le réseau silicaté sous forme tétraédrique suivant sa teneur et la nature des autres éléments présents dans le verre[2], soulevant un caractère potentiellement intermédiaire du magnésium. La RMN de ^{27}Al, quant à elle, indique qu'en l'absence de sodium le magnésium ne compense que partiellement l'aluminium, pouvant résulter en la formation d'unités AlO_5 et AlO_6, et potentiellement impacter la durabilité chimique du verre.

Aspects structuraux importants des verres borosilicatés, la coordinence moyenne et l'interconnexion des atomes de bore peuvent intervenir au premier ordre sur les propriétés des verres et en particulier sur leur durabilité chimique. Lors de la substitution du sodium par du calcium (N26M0 à N19C8), une diminution significative de la proportion des unités tétracoordinées du bore est observée, cohérente avec les résultats disponibles dans la littérature[3] indiquant que le calcium ne compense pas (ou très peu) les atomes de bore quand un alcalin peut jouer ce rôle. Cet effet est encore accentué lors de la substitution du calcium par du magnésium (N19C8 à N19M8), conduisant à une nouvelle diminution de la coordinence moyenne du bore d'environ 9%, atteignant 63% de BO_3, ce qui révèle le comportement différent du magnésium comparativement au calcium. Il est important de souligner ici que la coordinence moyenne du bore a également été déterminée pour l'AVMV4 (Figure C.1), indiquant une coordinence moyenne presque identique (62% de BO_3) entre le verre complexe et la composition simplifiée en dérivant. Les analyses RMN des autres noyaux (^{27}Al en Figure C.2 et ^{23}Na en Figure C.3) du verre AVMV4 montrent également des environnements très proches de ceux observés pour le verre simplifié. Le verre N19M8 est donc potentiellement un bon analogue du verre AVMV4 d'un point de vue structural, du moins vis-à-vis des interactions entre les éléments majeurs le composant. La décroissance continue de la coordinence du bore avec l'augmentation de la substitution du sodium par du magnésium s'accompagne par ailleurs d'une plus forte interconnexion des atomes de bore en coordinence 3 sous forme d'anneaux, également visible lorsque le calcium est substitué par du magnésium. Cette interconnexion peut entraîner une inhomogénéité locale liée à la formation de sous-réseaux boratés qui peuvent accélérer les cinétiques d'altération. Par ailleurs, la décroissance de la coordinence moyenne du bore indique non seulement que le magnésium ne compense pas les atomes de bore, mais également qu'il tend à réduire la compensation du bore en coordinence 4 par le sodium, ce qui est confirmé par les expériences RMN de corrélations entre le bore et le sodium (REDOR ^{11}B{^{23}Na}).

De fait, il est mis en évidence notamment par RMN MQMAS de ^{17}O que le magnésium génère des sites de mélange Mg–Na proches en plus forte proportion que ce qui était observé entre le calcium et le sodium[4]. Toutefois, la superposition des sites du sodium, de l'aluminium et du magnésium sur les spectres RMN de ^{17}O ne permet pas d'aller jusqu'à une quantification des différentes contributions. Ces spectres mettent cependant en évidence de fortes similitudes entre les contributions Si–O–Mg et Si–O–Al, ce qui tend

à montrer que le magnésium présente potentiellement un rôle qui peut avoir des analogies avec celui d'un formateur de réseau dans les verres étudiés. Enfin, les informations déduites des compensations de charge des différentes espèces permettent de calculer le pourcentage de NBO pour chacun des verres étudiés. Ces pourcentages suggèrent une augmentation du nombre de NBO corrélée à l'augmentation de la teneur en magnésium, résultant d'un effet indirect lié à l'augmentation des atomes de bore en coordinence 3 qui favorisent la formation de NBO–Na. Compte tenu des différentes informations structurales obtenues, il apparaît dans certains cas que les NBO ne sont pas répartis de façon homogène au sein des verres, ce qui peut parfois expliquer l'apparente formation de sous-réseaux.

Ainsi, les modifications structurales induites par la présence de magnésium sur l'ensemble du réseau aluminoborosilicaté s'avèrent non seulement nombreuses mais également significatives. Bien qu'elles apportent certains éléments de réponse vis-à-vis du rôle du magnésium dans ces verres, demeure la question de l'environnement local de ce dernier. Des enrichissements isotopiques en ^{25}Mg ont été menés pour rechercher les informations qui pouvaient être extraites à partir des données RMN acquises directement sur ce noyau. Ainsi, l'accroissement progressif de la substitution du sodium par du magnésium pourrait se traduire par une augmentation de la coordinence moyenne du magnésium au sein des verres, probablement comprise entre 5 et 6. Il n'est cependant pas possible d'exclure la présence de magnésium tétraédrique, présent vraisemblablement en plus grande proportion dans le verre ternaire A0B0. Ces informations confirment également ce rôle intermédiaire du magnésium, avec un rôle modificateur/formateur qui est variable en fonction de la nature et de la proportion des autres cations présents.

Afin d'explorer plus avant les caractéristiques structurales des verres, des simulations atomistiques par dynamique moléculaire classique ont été effectuées, puis validées après une confrontation avec les données structurales expérimentales, notamment les spectres obtenus par diffraction de neutrons. Ces systèmes numériques permettent ainsi d'accéder à une description détaillée des arrangements structuraux, comme la distribution des unités Q^n des formateurs, les tailles d'anneaux ou encore les distributions radiales et angulaires des différentes liaisons chimiques. Entre autres, les simulations reproduisent qualitativement et de manière satisfaisante la diminution de la coordinence du bore en présence de magnésium, de même que les écarts observés lorsque le calcium est substitué par du magnésium. Particulièrement, les simulations indiquent une préférence du magnésium à proximité des NBO comparativement au sodium ou au calcium, et permettent de sonder plus en détail son environnement. Cette analyse a révélé une tendance à la séparation des atomes de magnésium pentacoordinés en tétra- et hexacoordinés lorsque la teneur en magnésium augmente dans les verres, et donc une augmentation de sa distribution de coordinence autour d'une coordinence moyenne égale à 5. Par ailleurs, le verre ternaire A0B0 indique que, lorsque le magnésium est en présence d'un grand nombre d'alcalins, sa coordinence tend à diminuer et à très fortement favoriser les unités tétraédriques et pentaédriques : dans ces conditions, son rôle peut se rapprocher de celui d'un formateur, à l'instar du Ni^{2+} d'après une étude récente[5].

L'application du modèle de contraintes topologiques apporte des informations complémentaires en se basant sur les données issues de la dynamique moléculaire associée à la mise en place d'une énumération des contraintes qui dépend de l'environnement de chaque cation. Ceci procure de nouvelles informations vis-à-vis du rôle du magnésium, et souligne sa différence comparativement au calcium. Il apparaît que le nombre

de contraintes radiales associées aux atomes de magnésium (environ quatre) évolue assez peu en fonction de la composition du verre. Parallèlement, l'évolution du nombre de contraintes radiales en fonction de l'excursion radiale considérée, c'est-à-dire l'écart à la valeur moyenne de longueur de la liaison chimique, révèle que le magnésium présente un comportement intermédiaire dans les verres étudiés, entre sodium et calcium d'une part, et silicium, aluminium et bore d'autre part. Par ailleurs, la distribution angulaire du magnésium avec ses premiers voisins est fondamentalement différente de celle du calcium et du sodium et apparaît nettement mieux définie, présentant à nouveau des similitudes avec les formateurs de réseau tout en étant moins définie que celle des formateurs, appuyant l'hypothèse d'un rôle intermédiaire. Ceci semble d'autant plus marqué lorsque le verre est riche en alcalin, stabilisant potentiellement l'environnement du magnésium et permettant à ce dernier d'adopter des coordinences plus faibles, se rapprochant cette fois-ci du rôle d'un formateur.

L'ensemble de ces informations a été mis à profit pour évaluer l'implication des modifications structurales engendrées par la présence de magnésium au sein des verres sur leur résistance à l'altération aqueuse. Dans un premier temps, après une analogie structurale entre le verre complexe AVMV4 et son verre simplifié N19M8, il est établi que cette analogie est retrouvée sur le régime de vitesse initiale. En effet, les cinétiques déterminées à $pH^{90°C} = 9$ et une température T = 90°C sont de 4,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($\pm$ 1.4) pour le verre AVMV4 et de 3,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($\pm$ 1.1) pour le verre N19M8. Ensuite, les résultats des tests de lixiviation sur l'ensemble des compositions étudiées ont permis de tirer deux conclusions majeures pour discuter du rôle du magnésium :

- d'une part, à quantités égales (N19M8 et N19C8), la présence de magnésium au sein du verre apparaît comme bénéfique vis-à-vis de la durabilité chimique des verres en régime de vitesse initiale, divisant par deux la vitesse d'altération comparativement au calcium ;
- d'autre part, l'augmentation de la teneur en magnésium dans les verres tend à augmenter progressivement leur vitesse initiale de dissolution, avec l'existence d'une teneur seuil dans la série d'étude à partir de laquelle cette augmentation devient très importante (un ordre de grandeur), traduisant un impact non linéaire de la teneur en magnésium.

L'origine structurale de ces variations de durabilité chimique demeure en revanche mal appréhendée. En effet, les modifications structurales liées à l'ajout de magnésium sont de différentes natures et ont des répercussions sur l'ensemble du réseau silicaté à travers sa polymérisation, les compensations préférentielles de charge ou encore les coordinences des formateurs tels que le bore ou l'aluminium. Il est donc délicat de quantifier l'impact de chacune d'entre elles. C'est dans cet objectif qu'a été utilisé le modèle TCT pour rechercher des corrélations directes entre paramètres structuraux et propriétés. Le modèle s'est avéré très pertinent dans la description de l'évolution de la température de transition vitreuse T_g au sein des compositions de verre étudiées, mais n'a cependant pas permis de lier les vitesses initiales d'altération aux variations structurales observées.

Perspectives

Du fait de leur temporalité face à l'ampleur des questions soulevées, il est souvent nécessaire de choisir et de prioriser certains axes de recherche tout au long des travaux d'une thèse : ceux présentés dans ce manuscrit ne dérogent pas à cette règle notamment par leur caractère transverse, traitant d'aspect structuraux aussi bien numériques qu'expérimentaux ou encore de lixiviation. Au cours de ceux-ci, un grand nombre de verres a été synthétisé pour les besoins de caractérisations structurales expérimentales poussées, particulièrement la RMN de ^{17}O et de ^{25}Mg ou encore la diffraction de neutrons. Le large domaine de compositions balayé a permis d'observer un certain nombre de modifications structurales majeures, qui pourraient gagner en finesse avec l'exploitation de variations moins importantes de compositions. Parallèlement, les travaux effectués afin d'accroître la finesse du modèle TCT, au moyen de simulations atomistiques, ont permis une étude inédite de l'environnement du magnésium. Enfin, un grand nombre d'expériences de lixiviation a été effectué pour une condition donnée, un nombre important de paramètres pouvant influer sur la vitesse initiale d'altération, permettant la mise en évidence d'une variation du rôle du magnésium en fonction de sa teneur au sein du verre vis-à-vis de l'altération aqueuse.

Ainsi, certains travaux entrepris au cours de cette thèse n'ont pu être complètement explorés, et mériteraient d'être approfondis : il semble donc à propos de présenter ces résultats comme perspectives de cette thèse. Bien qu'il s'agisse parfois d'études connexes, pouvant dévier du cœur du sujet traité, ces approches permettent aussi bien de mieux comprendre les résultats présentés précédemment que d'élargir leur portée, et ainsi d'ouvrir de nouvelles pistes de recherche pour de futures études.

Effet de la substitution du calcium par du magnésium sur le verre ISG : de ISG 1 à ISG 2

Au verre ISG, largement étudié par la communauté internationale, succède désormais un verre dénommé ISG 2 possédant deux particularités : premièrement, la moitié de la teneur en CaO a été substituée par du MgO, soit environ 2,8 mol% (voir Table 5.1) et, deuxièmement, ce verre est légèrement dopé au lanthane pour permettre des analyses structurales complémentaires (sonde atomique tomographique). Parallèlement à la synthèse de ce verre, élaboré de façon industrielle, un nouveau lot de verre ISG (nommé ISG 1) ainsi que trois verres de transition à ratio Mg/Ca variable entre ISG 1 et ISG 2 ont été élaborés (voir Table 5.1). L'étude de ces verres, chimiquement et structuralement plus complexes que les verres présentés dans ces travaux de thèse, permet d'analyser les effets d'une variation de la teneur en magnésium sur la structure et sur l'altération de verres aluminoborosilicatés sur un intervalle de composition restreint.

Chacun des cinq verres a donc été analysé par RMN de ^{11}B, ^{27}Al et ^{23}Na selon le même protocole que présenté dans le Chapitre 3. À l'instar des résultats présentés dans le Chapitre 3, la Figure 5.1 montre que la substitution progressive du calcium par du magnésium augmente significativement la proportion de bore tricoordiné, passant de 50% à 58% pour une substitution de seulement 2,8 mol% de MgO. Cette augmentation est marquée dès la première substitution (54% de bore tricoordiné), soit $\approx 0,7$ mol% de MgO,

Verre	Composition (mol%)							
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	ZrO_2	La_2O_3
ISG 1	60,09	15,96	3,85	12,64	-	5,73	1,72	0,02
ISG 1a	60,09	15,96	3,85	12,64	0,72	5,02	1,72	0,02
ISG 1b	60,09	15,96	3,85	12,64	1,43	4,30	1,72	0,02
ISG 1c	60,09	15,96	3,85	12,64	2,15	3,59	1,72	0,02
ISG 2	60,09	15,96	3,85	12,64	2,86	2,87	1,72	0,02

Table 5.1 – *Composition nominale des verres de la série ISG 1 à ISG 2, exprimée en pourcentage molaire d'oxyde.*

indiquant que les modifications structurales engendrées par le magnésium apparaissent à très faible teneur.

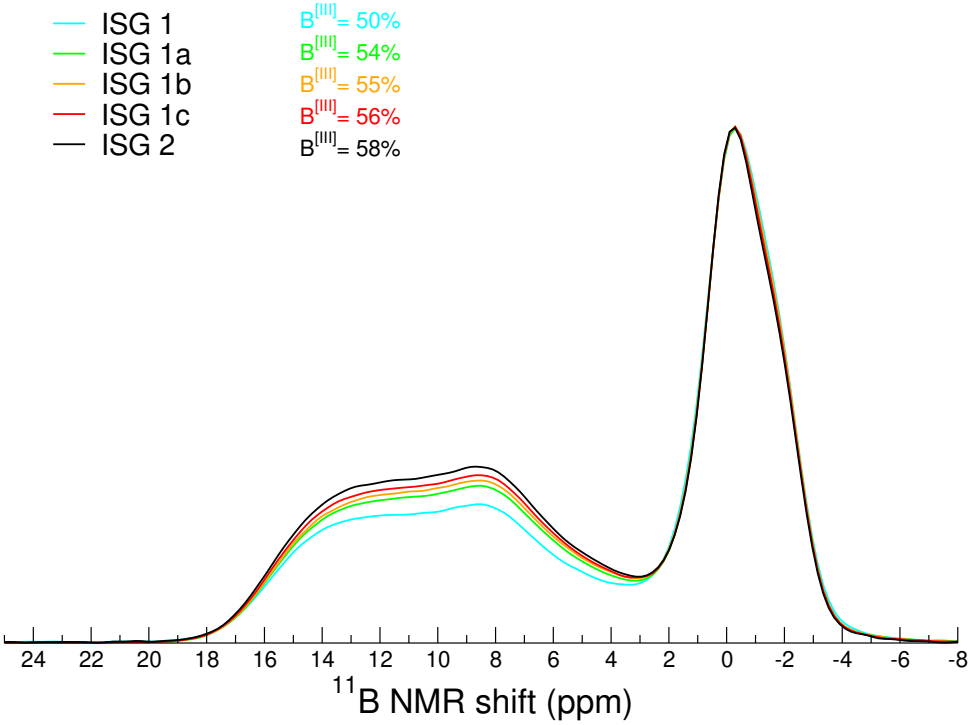


Figure 5.1 – *Spectres RMN MAS de ^{11}B et quantification des atomes de bore tricoordinés pour les verres ISG 1 à ISG 2.*

Parallèlement, des expériences de lixiviation sur poudre ont été menées dans les mêmes conditions que dans le Chapitre 5, à savoir $pH^{90°C} = 9$ et une température T = 90°C. Les résultats de ces expériences, présentés en Figure 5.2, confirment un rôle bénéfique du magnésium au sein du verre, entraînant ici une diminution de la vitesse initiale d'altération passant de 9,65 $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($\pm$ 2,9) pour le verre ISG à 6,08 $g.m^{-2}.j^{-1}$ ($\pm$ 2). La diminution de la vitesse d'altération, comme de la coordinence moyenne du bore, ne semble pas linéaire avec l'augmentation de la substitution, toutefois les analyses de compositions de verres intermédiaires n'ont pas encore pu être effectuées et les ratio Mg/Ca pourraient être plus ou moins éloignés des valeurs théoriques. Cependant, les résultats des tests de lixiviation soulignent un caractère potentiellement formateur du magnésium

dans certaines conditions et, couplés aux données présentées précédemment, permettent d'envisager un comportement du magnésium proche de celui de l'aluminium proposé par Vienna *et al.*[6], Reiser *et al.*[7] ou plus récemment Damodaran *et al.*[8] : dans un premier temps, le magnésium diminue les cinétiques d'altération en régime de vitesse initiale, puis finit par les augmenter au-delà d'une certaine teneur, jusqu'à entraîner une très forte augmentation de la vitesse initiale d'altération.

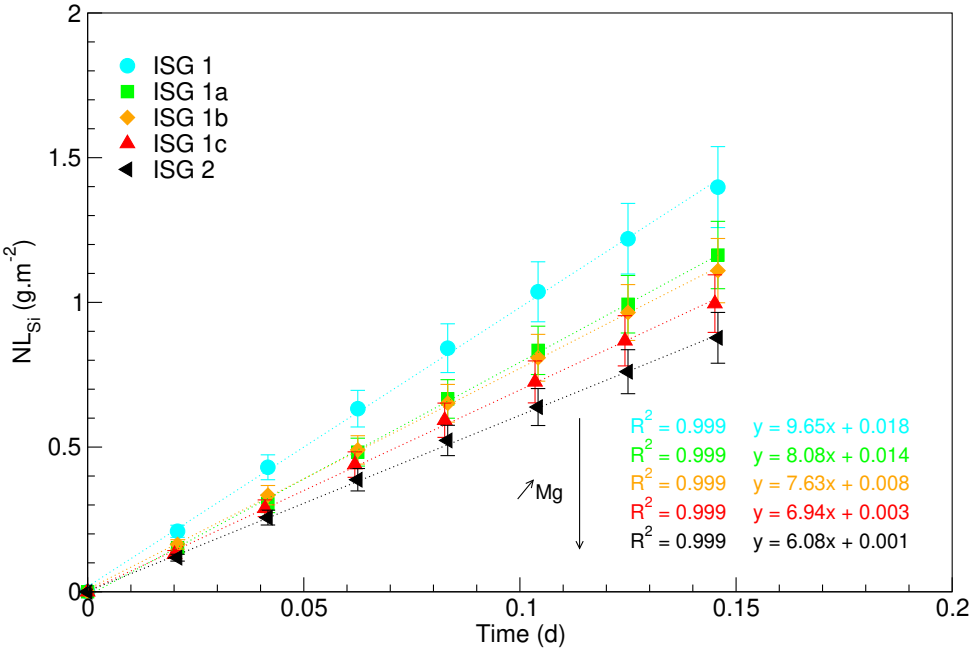


Figure 5.2 – *Pertes de masse normalisées en Si en fonction du temps pour les verres ISG 1 à ISG 2, obtenues à $pH^{90°C}$ = 9 et une température T = 90°C. Les vitesses initiales associées correspondent aux coefficients directeurs des différentes droites.*

Vers un nouveau modèle basé sur les descripteurs structuraux

Tandis que seul le modèle TCT a été utilisé au cours de cette thèse, il existe d'autres modèles permettant d'ébaucher des liens entre structure et réactivité, au travers par exemple du descripteur F_{net}, cette fois en tenant compte de considérations énergétiques. Ce modèle a été utilisé lors d'une étude connexe[9] sur plusieurs familles de verres afin de corréler les mesures de vitesse initiale aux données structurales obtenues par DM classique, et d'effectuer une comparaison vis-à-vis des corrélations obtenues sur les mêmes verres en usant cette fois-ci du modèle TCT[10]. Dans un premier temps, lorsque seul un critère énergétique est pris en compte, basé sur des énergies de formation d'oxyde, la corrélation entre F_{net} et vitesse initiale est satisfaisante mais présente un coefficient de corrélation $R^2 = 0{,}888$, soulignant quelques écarts entre les prédictions données par le modèle et les vitesses mesurées. En revanche, avec la prise en compte aussi bien de considérations structurales via la connectivité du réseau vitreux que du critère énergétique, ce coefficient de corrélation passe à $R^2 = 0{,}944$, démontrant ainsi un bien meilleur accord avec les données expérimentales. Ainsi, ce modèle pourrait être utilisé sur les verres présentés dans cette thèse afin de tenter de nouvelles corrélations entre les données de structure et les vitesses initiales obtenues. Par ailleurs, il pourrait être envisageable d'améliorer les corrélations

obtenues à l'aide du modèle TCT en y intégrant des considérations énergétiques. Vis-à-vis du descripteur F_{net}, considérant le fait que le critère énergétique est basé sur des énergies de formation d'oxydes, il pourrait être pertinent d'améliorer ce modèle en tenant compte cette fois d'énergies d'hydrolyse. Ceci pourrait toutefois impacter les corrélations effectuées avec ce modèle sur d'autres propriétés.

La modélisation au service des techniques de caractérisation structurale

Tandis que les techniques de caractérisation structurale employées ont mis en évidence les modifications structurales induites par la présence de magnésium au sein des verres, il est toujours possible d'explorer plus avant la structure du réseau vitreux au travers de nouvelles expériences de corrélations. Ainsi, plusieurs expériences $^{11}B\{^{17}O\}$ (voir la Figures 5.3) ont été effectuées dans le but d'observer l'éventuelle présence de NBO sur les unités boratées. Elles ont été réalisées sur le verre N19M8 et son *alter ego* calcique N19C8 afin de mettre en lumière les éventuelles différences entre calcium et magnésium sur la répartition des NBO autour des atomes de bore. Tandis que ceux-ci sont très clairement distinguables sur les atomes de bore tricoordinés pour le verre calcique, il n'a pas été possible de les distinguer pour le verre magnésien (Figure 5.3), conduisant à deux hypothèses : l'absence de NBO autour des atomes de bore, ou l'impossibilité de les détecter à cause d'une superposition avec les contributions des BO.

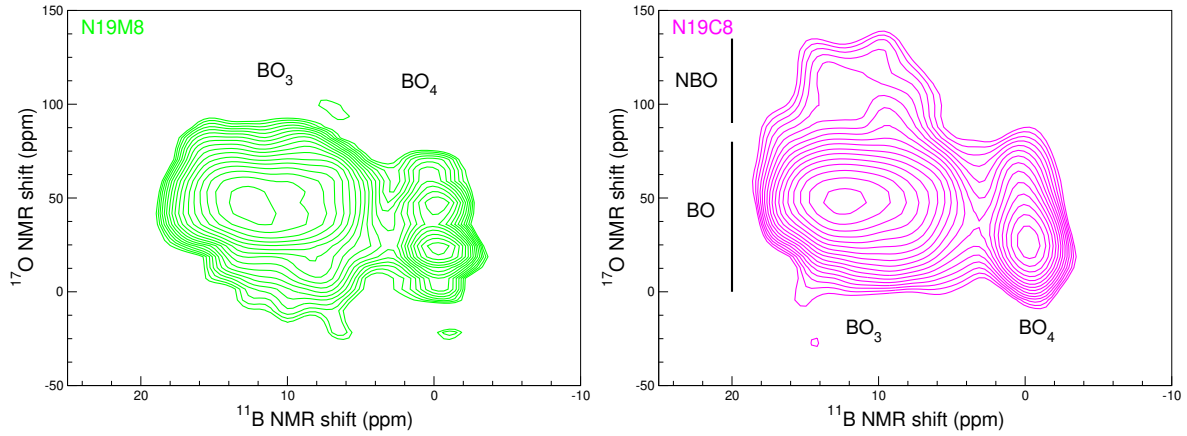


Figure 5.3 – *Spectres RMN JHQC de corrélation $^{11}B\{^{17}O\}$ des verres N19M8 et N19C8, pour lesquels les contributions des atomes de bore en coordinence 3 et 4 ainsi que les éventuels NBO sont indiqués.*

La simulation de spectres RMN au moyen de calculs GIPAW[11–13] pourrait permettre d'éclaircir ce point, mais également d'étudier et de quantifier les contributions des différentes espèces au sein du verre, et notamment de distinguer les contributions Si–O–Al et Si–O–Mg sur les spectres MQMAS de ^{17}O. Un exemple de simulation à titre illustratif est donné en Figure 5.4 ci-après, effectuée sur le verre N13M13.

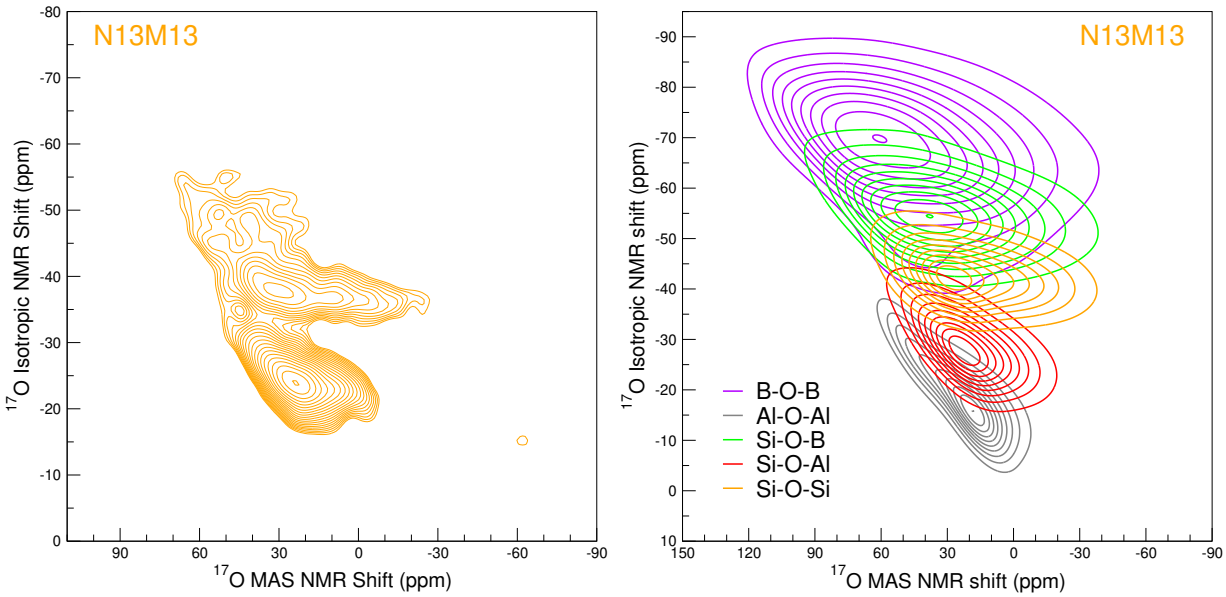


Figure 5.4 – *Spectre RMN MQMAS de ^{17}O expérimental du verre N13M13 (gauche) et simulé (droite) des contributions de différentes espèces associées.*

Outre les simulations et expériences de corrélations supplémentaires, il serait souhaitable d'effectuer de nouvelles mesures de RMN du ^{25}Mg à plus haut champ, permettant ainsi d'obtenir une meilleure résolution des spectres et potentiellement de mieux identifier l'environnement local du magnésium dans les verres sains. De même, les verres enrichis en ^{25}Mg pourraient être altérés jusqu'à formation d'un gel, puis analysés par RMN afin de mieux comprendre le rôle du magnésium dans la pellicule d'altération.

Effet des cations en solution sur le régime de vitesse initiale

Enfin, les conditions d'altération présentées dans ces travaux, et particulièrement la composition de la solution (simplifiée par rapport à l'eau souterraine présente dans la couche argileuse), ne permettent pas d'étudier l'impact des cations en solution sur la vitesse initiale d'altération des verres. À l'instar des travaux effectués par Jollivet *et al.*[14] sur le verre SON68 et présentés dans le Chapitre 1, il est important d'un point de vue opérationnel d'étudier l'impact de cations en solution ainsi que les mécanismes mis en jeu sur les verres de type AVM. En effet, Jollivet *et al.* ont mis en évidence une augmentation de la vitesse initiale d'altération du verre SON68 en présence de cations en solution dépendante de la nature du cation. Ces résultats permettent d'extrapoler les données obtenues en eau pure au moyen d'un coefficient multiplicateur k_0 afin d'obtenir une estimation des résultats en eau du site. Ainsi, deux séries d'expériences ont été effectuées afin de mesurer l'impact du calcium et du magnésium en solution, ainsi qu'une référence en eau pure. Ces expériences sont réalisées dans des conditions analogues aux mesures présentées dans ces travaux de thèse, excepté vis-à-vis de la composition de la solution. Il s'agit ici de mesurer des vitesses initiales en eau initialement pure, ou en présence d'une concentration élémentaire initiale en calcium ou en magnésium imposée par ajout de $MgCl_2$ ou $CaCl_2$ de sorte que la force ionique de la solution soit égale à 0,1 mol.L^{-1}, à l'instar de l'étude menée

par Jollivet *et al.* sur le verre SON68. Le pH est également ajusté par ajout éventuel de HNO_3 pour l'ensemble des expériences afin de maintenir un intervalle 6,3 < pH < 7,3. La Figure 5.5 présente les résultats obtenus sur trois des verres étudiés au cours de cette thèse. La complexité des mécanismes en jeu, dépendant de la composition des verres, et le nombre important de paramètres à contrôler n'ont pour l'instant pas permis d'obtenir des données fiables sur les autres verres étudiés.

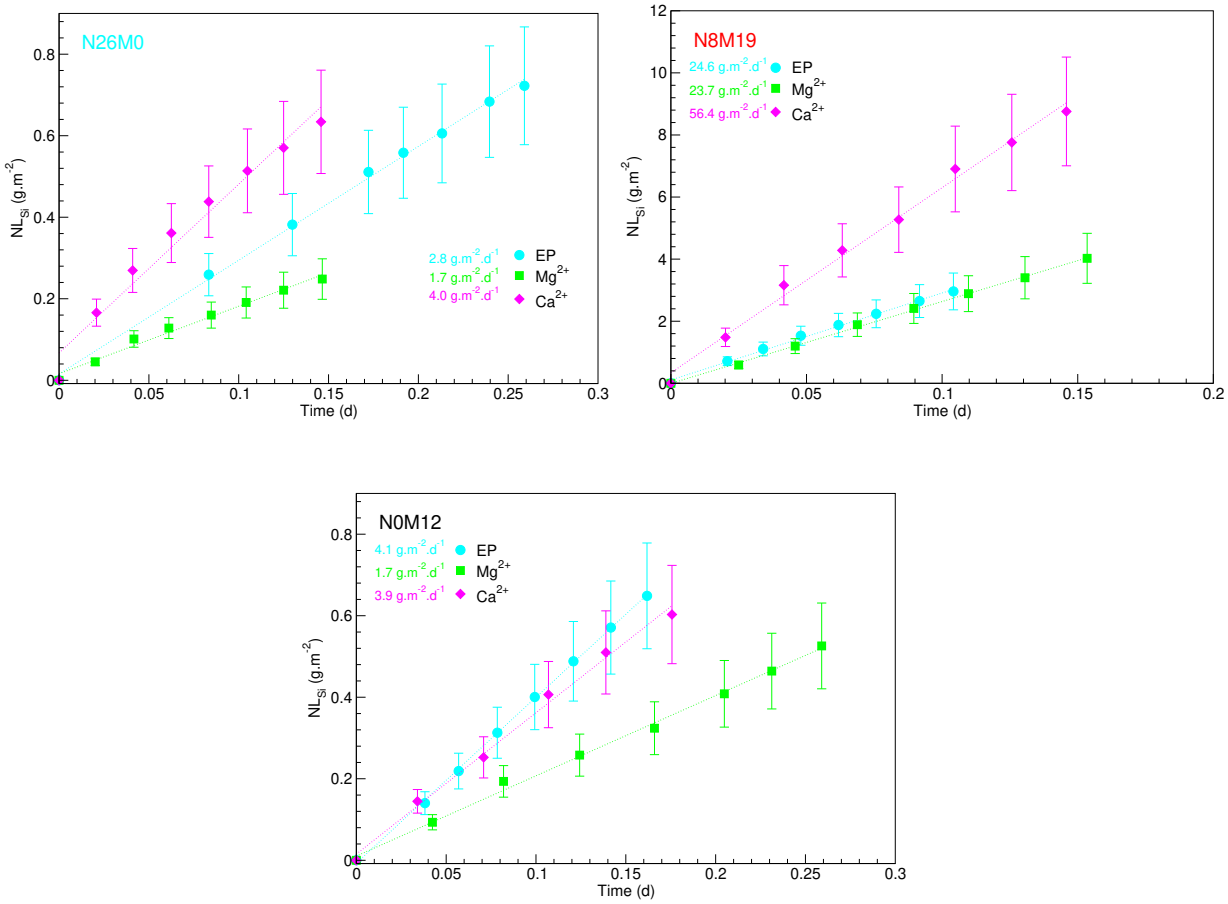


Figure 5.5 – *Pertes de masse normalisées en Si en fonction du temps pour les verres N26M0, N8M19 et N0M12, obtenues en eau pure (cyan), solution chargée en magnésium (vert) et solution chargée en calcium (magenta), T = 90°C. Les vitesses initiales mesurées sont indiquées pour chaque expérience, dans sa couleur respective.*

Il apparaît dans ces expériences que, pour le verre N26M0, la présence de magnésium en solution diminue sensiblement les cinétiques d'altération, passant de 2,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 1,7 $g.m^{-2}.j^{-1}$, tandis que la présence de calcium en solution augmente la vitesse d'altération à 4,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$. Pour le verre N8M19, la présence de magnésium en solution ne semble pas affecter les cinétiques, semblables à celles en eau initialement pure (23,7 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et 24,6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement), tandis que la présence de calcium en solution augmente la vitesse initiale d'altération d'un facteur 2,5 environ, atteignant 56,4 $g.m^{-2}.j^{-1}$. Enfin, pour le verre N0M12, la présence de magnésium en solution diminue la vitesse d'altération d'un facteur deux par rapport à l'eau pure (1,7 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et 4,1 $g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement), tandis que la présence de calcium en solution semble n'avoir que peu d'effet sur les cinétiques d'altération (3,9 $g.m^{-2}.j^{-1}$). Ces résultats apparaissent ainsi fortement dépendants

de la composition du verre, et indiquent des facteurs multiplicatifs bien plus faibles que ceux trouvés par Jollivet *et al.* sur le verre SON68. Les expériences réalisées méritent d'être étendues et les résultats confirmés sur les autres compositions de verres étudiés. Par ailleurs, des analyses XPS ou ToF-SIMS sur monolithes altérés en solution chargée pourraient permettre de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de l'altération en présence d'ions exogènes en solution. De nouvelles approches de simulations atomistiques[8] peuvent également permettre de mieux comprendre l'effet des cations en solution en calculant les variations statistiquement significatives d'énergie d'hydrolyse de différents types de liaisons en fonction de la nature du cation exogène présent en solution.

En résumé

En se basant sur une démarche à la fois de simplification du verre AVMV4 et de substitutions élémentaires systématiques sur une série de verres simples, ces travaux mettent en lumière le rôle singulier du magnésium au sein des verres aluminoborosilicatés. Les caractérisations structurales complètes des verres, accompagnées de modélisation atomistique par dynamique moléculaire, ont permis de mieux comprendre les modifications structurales induites par les variations de teneur en magnésium, et ainsi révéler un caractère potentiellement intermédiaire de cet élément habituellement considéré comme modificateur de réseau générant des NBO[15,16]. Le caractère bénéfique du magnésium au sein du verre en régime de vitesse initiale, jusqu'à une certaine teneur et comparativement au calcium, a également été mis en évidence. Enfin, l'ensemble des données obtenues permet d'envisager l'utilisation du verre N19M8 comme analogue simplifié du verre AVMV4 pour de futures études, au même titre que le verre ISG *(**i**nternational **s**imple **g**lass*, contenant six oxydes) est un bon analogue du verre SON68 (équivalent inactif du verre R7T7). Parallèlement, certains résultats obtenus sur des études connexes permettent aussi bien d'appuyer les résultats présentés dans ce manuscrit que d'ouvrir un certain nombre de perspectives à ces travaux. Ainsi, le caractère bénéfique du magnésium en régime de vitesse initiale comparativement au calcium est mis en évidence y compris pour de très faibles teneurs sur les verres de type ISG, de même que les variations de coordinence moyenne du bore. Plusieurs pistes d'amélioration de modèles reliant structure et propriétés peuvent être proposées afin d'accroître la compréhension des mécanismes en jeu d'une part, et de proposer un certain degré de prédiction des propriétés du verre en fonction de sa composition d'autre part. La simulation de spectres RMN pourrait lever le voile sur l'identification et la quantification des contributions des différents éléments au sein du verre. Enfin, il serait nécessaire, notamment d'un point de vue opérationnel, de poursuivre les expériences de lixiviation en présence de cations en solution afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu et d'améliorer la robustesse des modèles.

Bibliographie

[1] Frugier, P.; Martin, C.; Ribet, I.; Advocat, T.; Gin, S. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials* **2005**, *346*, 194–207.

[2] Watts, S. J.; Hill, R. G.; O'Donnell, M. D.; Law, R. V. Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, *356*, 517–524.

[3] Backhouse, D. J.; Corkhill, C. L.; Hyatt, N. C.; Hand, R. J. Investigation of the role of Mg and Ca in the structure and durability of aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *512*, 41–52.

[4] Lee, S. K.; Stebbins, J. F. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3141–3148.

[5] Galoisy, L.; Calas, G. Role of alkali field strength on the speciation of Ni2+ in alkali borate glasses: comparison with crystalline Ni-borates. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, 121320.

[6] Vienna, J. D.; Crum, J. V. Non-linear effects of alumina concentration on Product Consistency Test response of waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **2018**, *511*, 396–405.

[7] Reiser, J. T.; Parruzot, B.; Gin, S.; Bonnett, J. F.; Smoljan, C. S.; Seymour, L. M.; Ryan, J. V.; Vienna, J. D. Effects of Al:Si and (Al+Na):Si ratios on the static corrosion of sodium-boroaluminosilicate glasses. *International Journal of Applied Glass Science* **2022**, *13*, 94–111, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ijag.16109.

[8] Damodaran, K.; Delaye, J.-M.; G. Kalinichev, A.; Gin, S. *Deciphering the Non-Linear Impact of Al on Chemical Durability of Silicate Glass*; SSRN Scholarly Paper ID 3878341, 2021.

[9] Du, J.; Lu, X.; Gin, S.; Delaye, J.-M.; Deng, L.; Taron, M.; Bisbrouck, N.; Bauchy, M.; Vienna, J. D. Predicting the dissolution rate of borosilicate glasses using QSPR analysis based on molecular dynamics simulations. *Journal of the American Ceramic Society* **2021**, *104*, 4445–4458, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.17857.

[10] Gin, S.; Wang, M.; Bisbrouck, N.; Taron, M.; Lu, X.; Deng, L.; Angeli, F.; Charpentier, T.; Delaye, J.-M.; Du, J.; Bauchy, M. Can a simple topological-constraints-based model predict the initial dissolution rate of borosilicate and aluminosilicate glasses? *npj Materials Degradation* **2020**, *4*, 6.

[11] Charpentier, T.; Kroll, P.; Mauri, F. First-Principles Nuclear Magnetic Resonance Structural Analysis of Vitreous Silica. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7917–7929, WOS:000265687600067.

[12] Charpentier, T. The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2011**, *40*, 1–20.

[13] Bonhomme, C.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Coelho, C.; Pourpoint, F.; Azaïs, T.; Ashbrook, S. E.; Griffin, J. M.; Yates, J. R.; Mauri, F.; Pickard, C. J. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5733–5779, Publisher: American Chemical Society.

[14] Jollivet, P.; Gin, S.; Schumacher, S. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology* **2012**, *330-331*, 207–217.

[15] Allwardt, J. R.; Stebbins, J. F. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using 17O MAS and 3QMAS NMR. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 777–784.

[16] Shimoda, K.; Nemoto, T.; Saito, K. Local structure of magnesium in silicate glasses: A Mg-25 3QMAS NMR study. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 6747–6752.

Annexe A

Supplementary Information : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman Spectroscopy Study

Supplementary Information : Impact of Magnesium on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: A Solid-State NMR and Raman spectroscopy Study

Nicolas Bisbrouck[1], Marco Bertani[2], Frédéric Angeli*[1], Thibault Charpentier*[2], Dominique de Ligny[3], Jean-Marc Delaye[1], Stéphane Gin[1], and Matthieu Micoulaut[4]

[1]CEA, ISEC, DEN, DE2D, Université de Montpellier, Marcoule, France
[2]Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif Sur Yvette, France.
[3]Department of Materials Science and Engineering, University of Erlangen-Nürnberg, DE91058 Erlangen, Germany
[4]Sorbonne Université, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

*Corresponding authors : Frédéric Angeli and Thibault Charpentier

Email : frederic.angeli@cea.fr; thibault.charpentier@cea.fr

1 Introduction

This work is meant to accompany the main article and to provide further structural data on the studied glasses series. Both the figures and table appear in the order referred to in the main article.

2 Supplementary information

2.1 Additionnal NMR Data

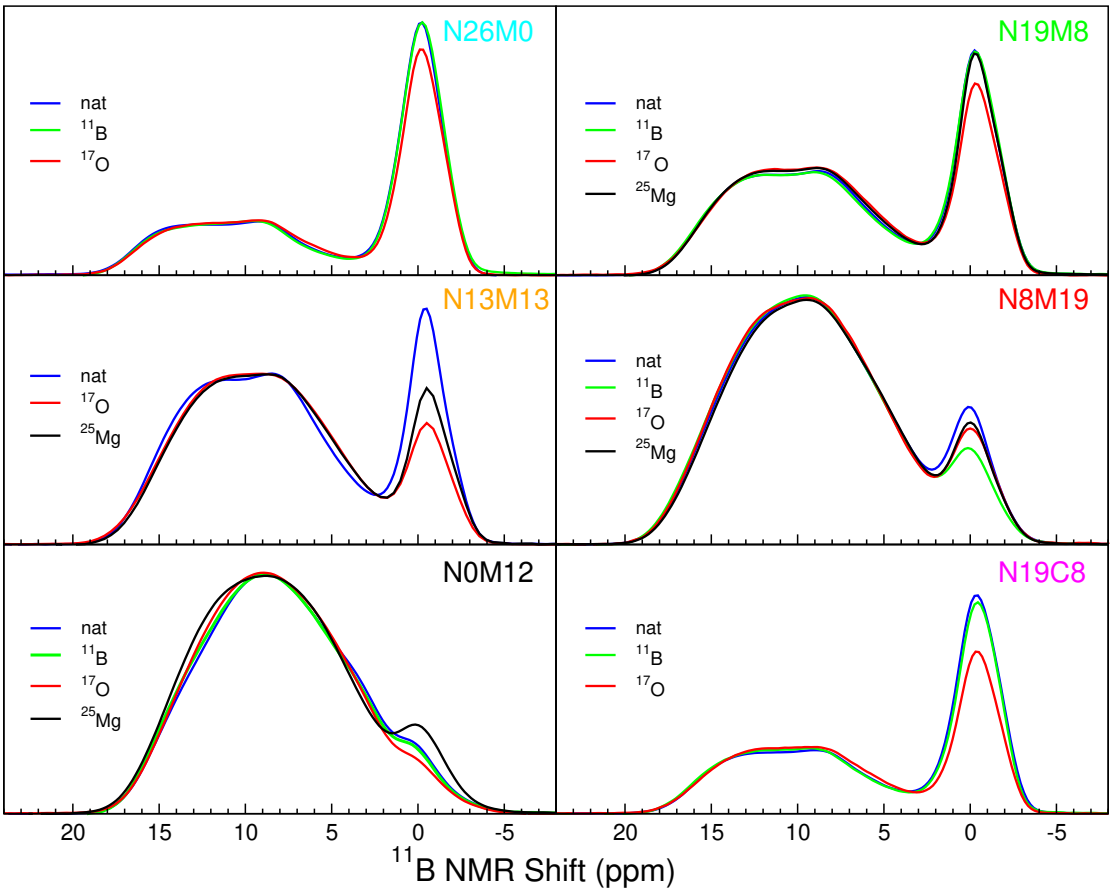


FIGURE S1 (Colour online) Comparison between the ^{11}B NMR spectra obtained from all glass series.

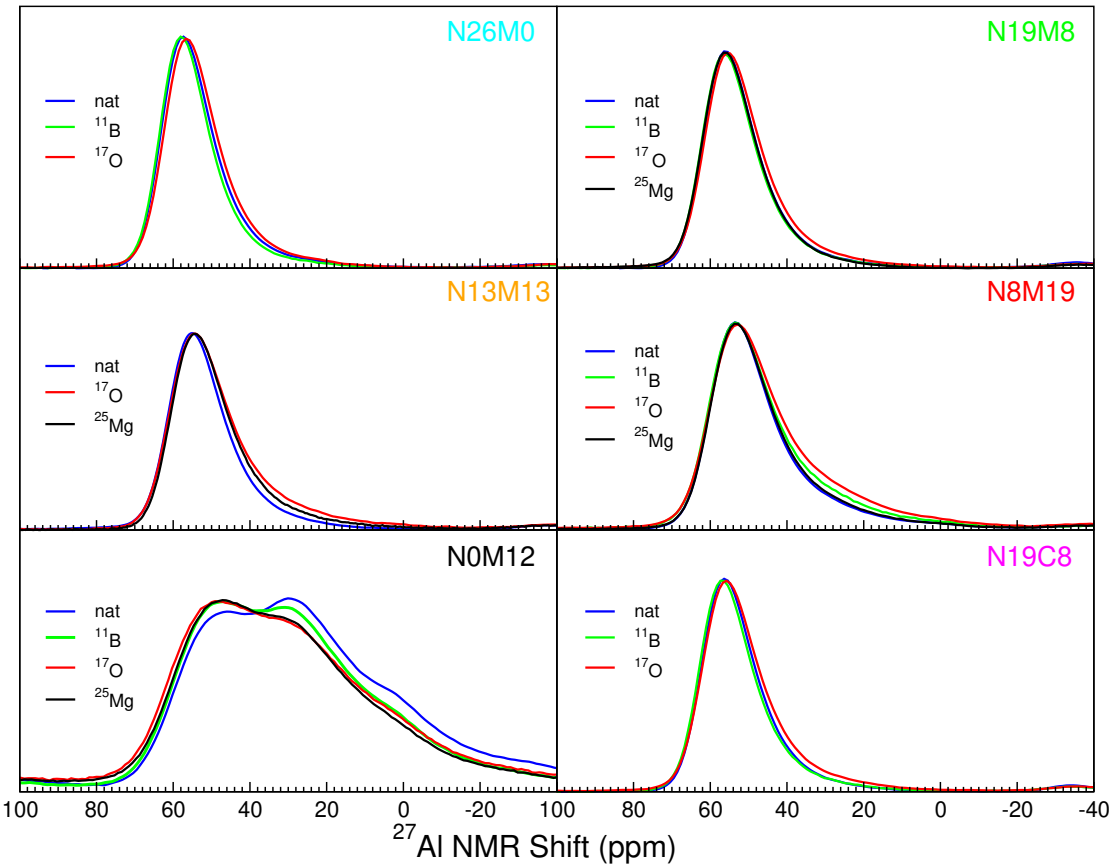


FIGURE S2 (Colour online) Comparison between the ^{27}Al NMR spectra obtained from all glass series.

		N26M0	N19M8	N13M13	N8M19	N0M12	N19C8	A0B0
Na	δ_{iso} (ppm)	-5.3 (9.7)	-10 (7.8)	-11.8 (7.6)	-14.1 (7.3)	x	-9.6 (8.2)	-0.6 (9.0)
	C_Q (MHz)	2.5 (1.1)	2.1 (0.9)	2 (0.9)	1.8 (0.8)	x	2.1 (0.9)	2.8 (1.2)
Al	δ_{iso} (ppm)	63 (4)	61.8 (4.1)	61.1 (4.2)	60.8 (4.2)	60.1 (8.13)	62.1 (4.2)	x
	C_Q (MHz)	4.5 (1.5)	4.5 (1.5)	4.6 (1.5)	6.4 (1.8)	7.8 (2.55)	4.6 (1.5)	x
$B[IV]_{(3Si,1B)}$	δ_{iso} (ppm)	0.28 (1.13)	0.17 (0.97)	0 (0.91)	0.43 (1.06)	0.5 (0.81)	0.07 (1.12)	x
	C_Q (MHz)	0.55 (0.18)	0.55 (0.18)	0.55 (0.18)	0.55 (0.18)	0.55 (0.18)	0.55 (0.18)	x
	η_q	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	x
$B[IV]_{(4Si,0B)}$	δ_{iso} (ppm)	-1.8 (0.36)	-1.86 (0.58)	-2.14 (0.55)	-1.88 (0.07)	-1.24 (0.77)	-1.84 (0.51)	x
	C_Q (MHz)	0.21 (0.07)	0.21 (0.07)	0.21 (0.07)	0.21 (0.07)	0.21 (0.07)	0.21 (0.07)	x
	η_q	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	0.64 (0.27)	x
$B[III]_{ring}$	δ_{iso} (ppm)	18 (1.46)	17.4 (1.58)	17.1 (1.62)	18.2 (1.62)	17.3 (1.42)	17.4 (1.63)	x
	C_Q (MHz)	2.5 (0.12)	2.56 (0.12)	2.57 (0.12)	2.62 (0.12)	2.64 (0.12)	2.54 (0.12)	x
	η_q	0.24 (0.06)	0.24 (0.06)	0.24 (0.06)	0.24 (0.06)	0.24 (0.06)	0.21 (0.06)	x
$B[III]_{non-ring}$	δ_{iso} (ppm)	13.2 (1.5)	13.2 (2.31)	13.2 (2.32)	15 (2.32)	13.6 (1.76)	13.2 (1.69)	x
	C_Q (MHz)	2.7 (0.12)	2.5 (0.12)	2.5 (0.12)	2.6 (0.12)	2.6 (0.12)	2.7 (0.12)	x
	η_q	0.22 (0.06)	0.22 (0.06)	0.22 (0.06)	0.22 (0.06)	0.22 (0.06)	0.22 (0.06)	x

TABLE S1 Parameters used to fit the NMR spectra of the studied glasses. Mean values are given for the glasses of the Nat series in regard to the rather small differences between the spectra obtained on the different series, with standard deviation indicated in parentheses. Mean η value for Na and Al is fixed to 0.6 due to the selected model (GIM).

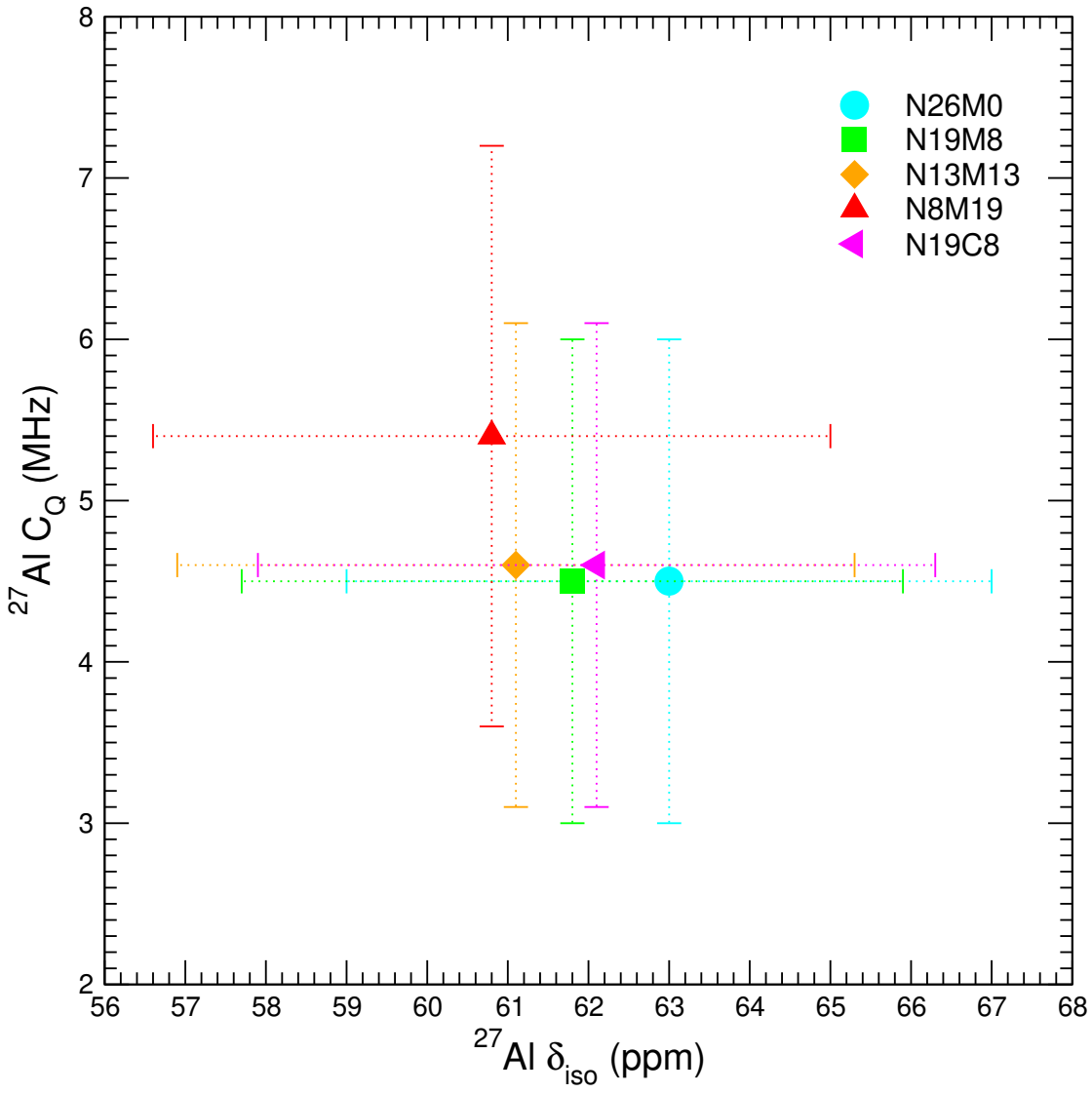


FIGURE S3 (Colour online) ^{27}Al Mean values of the quadrupolar coupling constant (C_q) and isotropic chemical shift δ_{iso} for representative glasses. Error bars represent the standard deviation values (spectra are fitted using models of NMR parameter distribution, as described in the manuscript text).

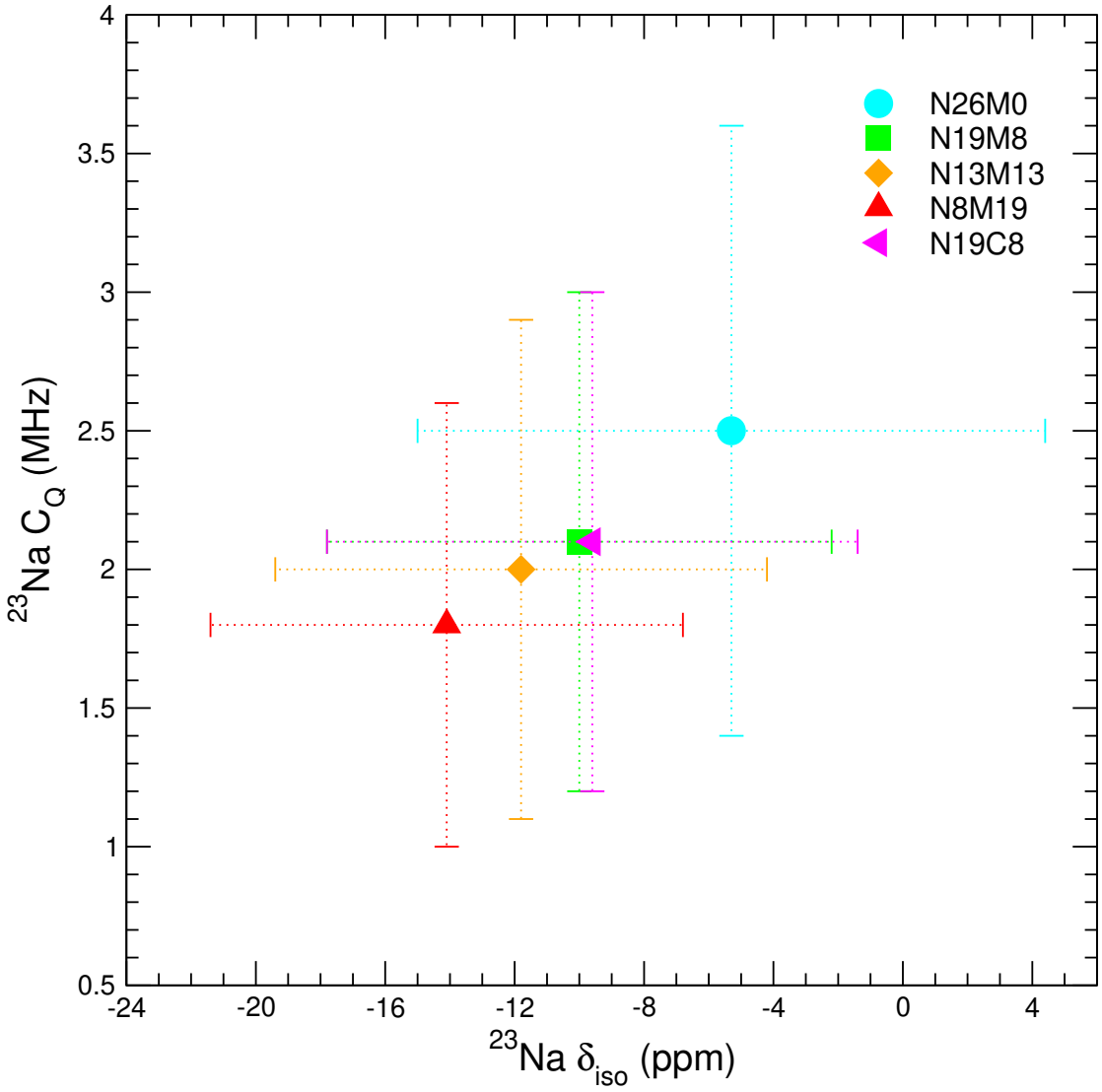


FIGURE S4 (Colour online) ^{23}Na mean values of the quadrupolar coupling constant (C_q) and isotropic chemical shift δ_{iso} for representative glasses. Error bars represent the standard deviation values (spectra are fitted using models of NMR parameter distribution, as described in the manuscript text).

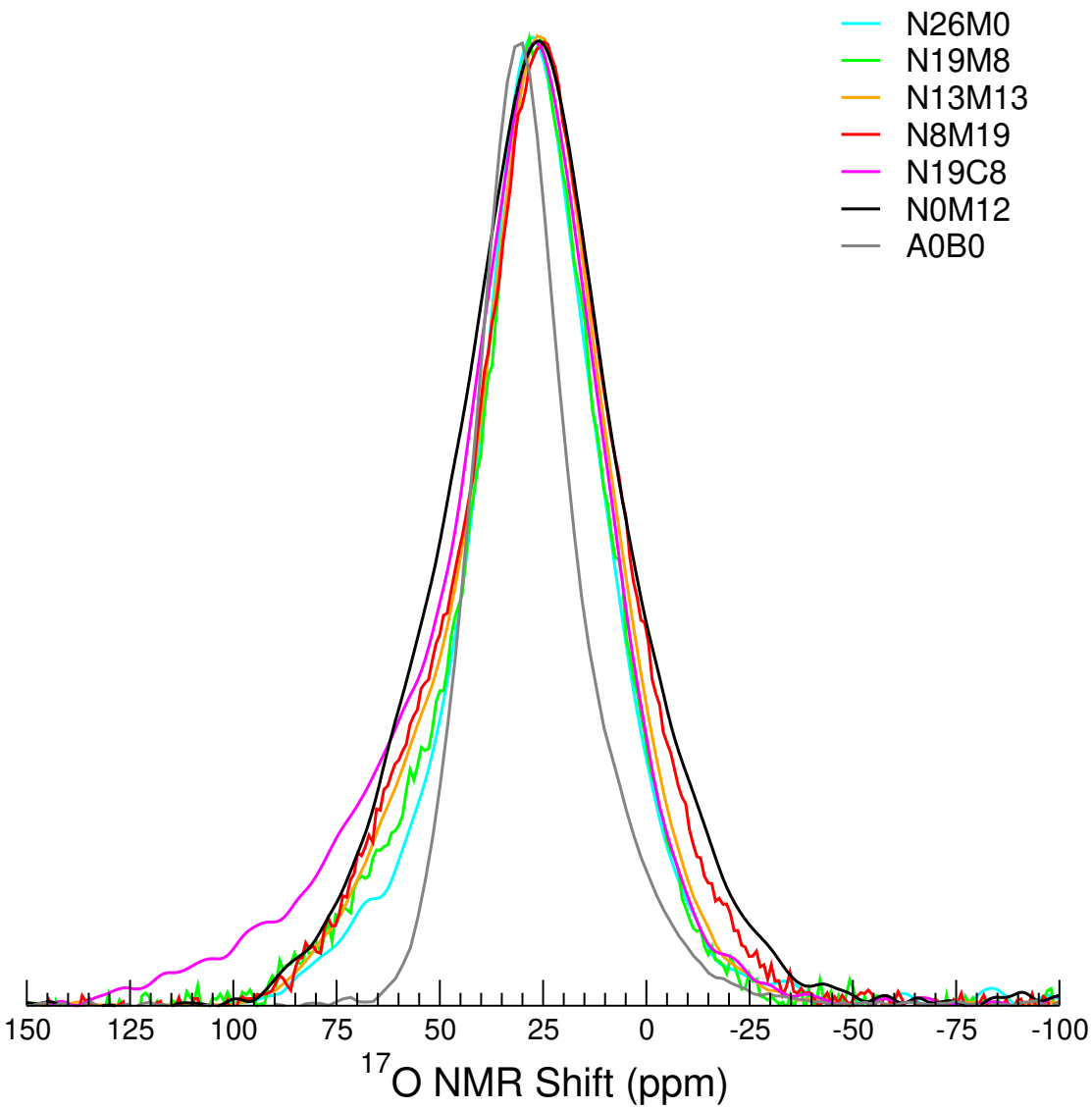


FIGURE S5 (Colour online) ^{17}O MAS spectra of ^{17}O-enriched glasses.

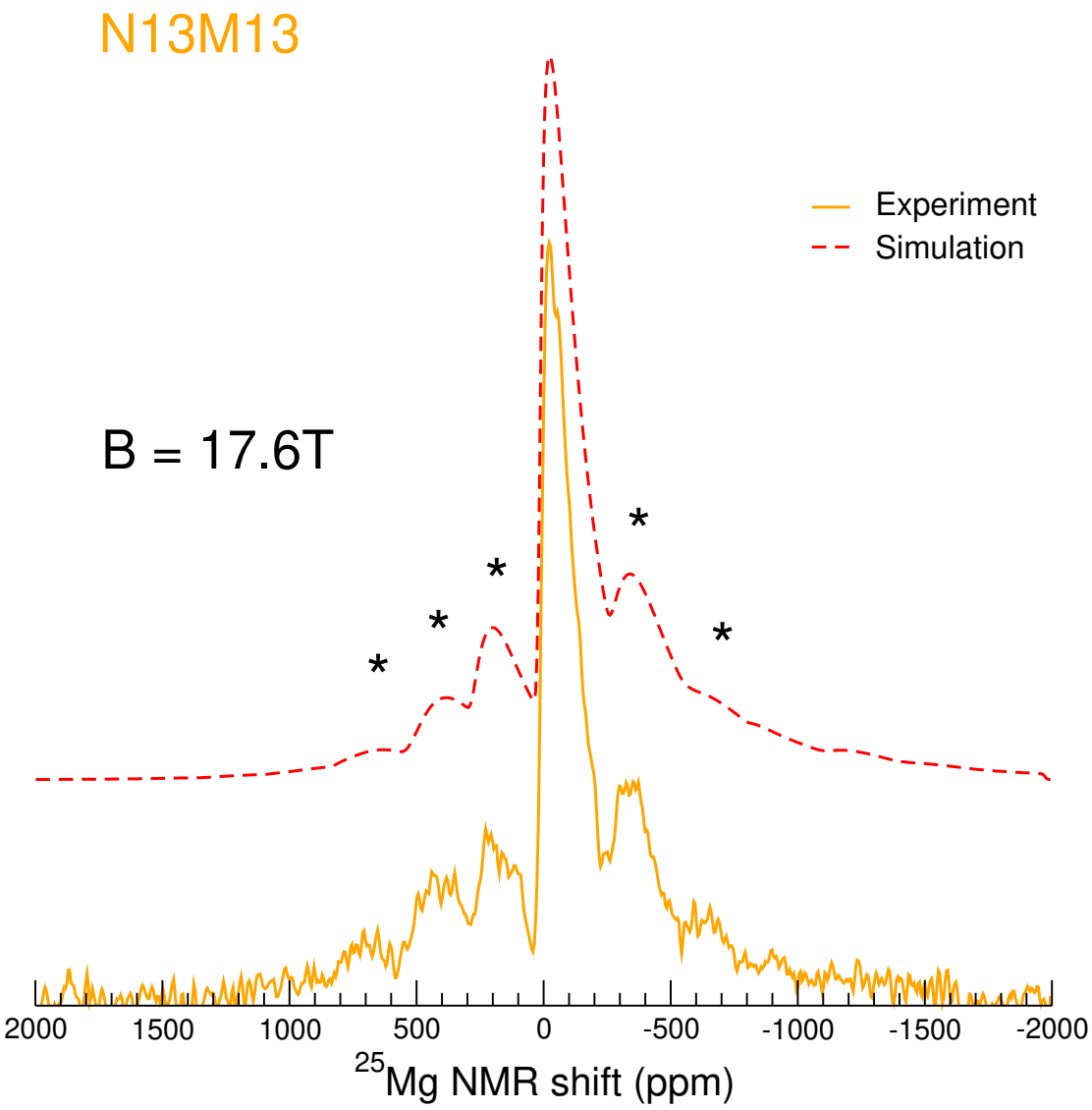


FIGURE S6 (Colour online) Experimental and simulated ^{25}Mg MAS NMR spectra (used for NMR parameters determination) of the N13M13 glass, acquired at 17.6T and a spinning frequency of 12.5 kHz.

2.2 Raman Spectra

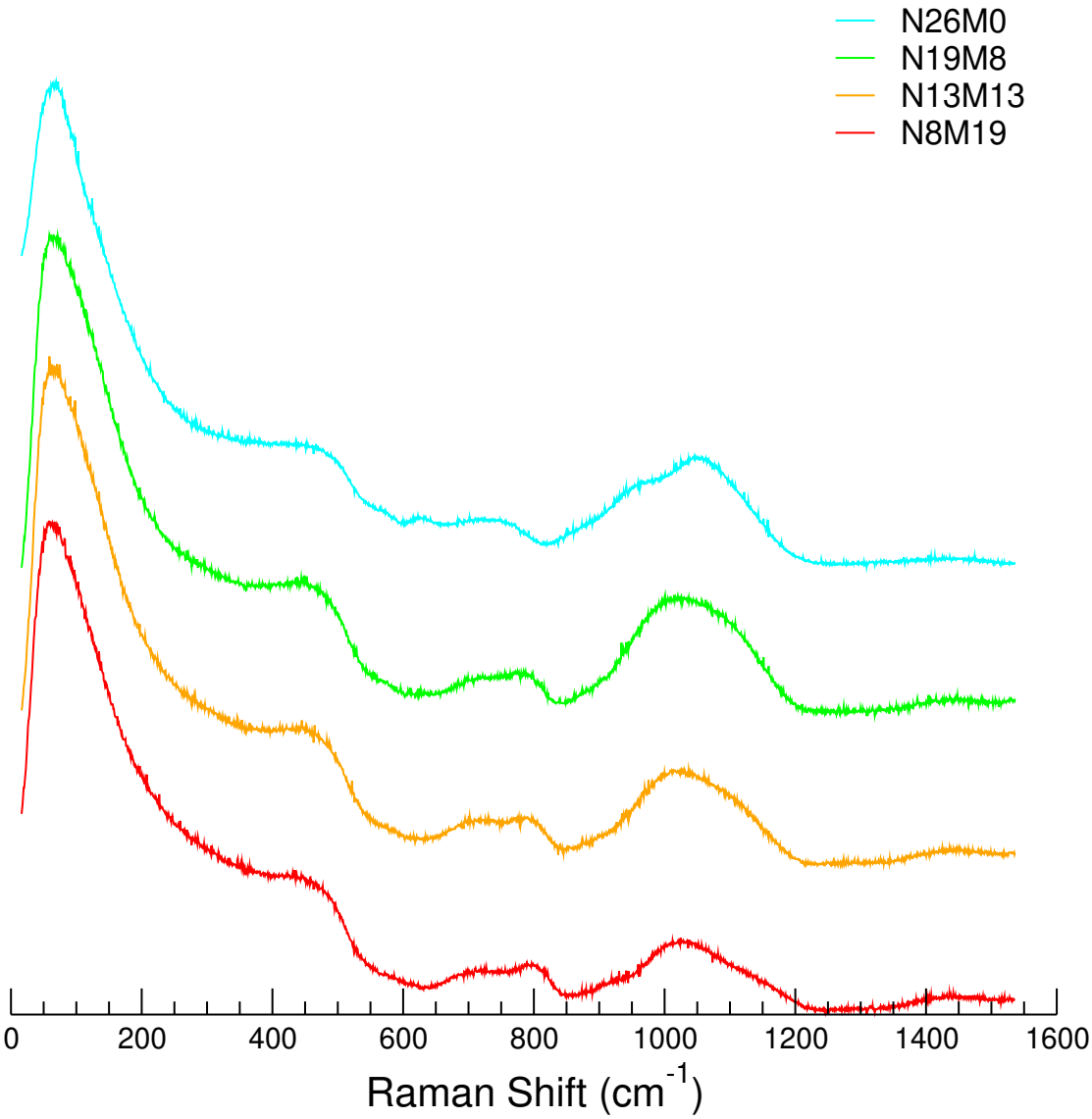


FIGURE S7 (Colour online) Raman VH spectra obtained on monolith of the four glasses with increasing Mg content from the Nat series.

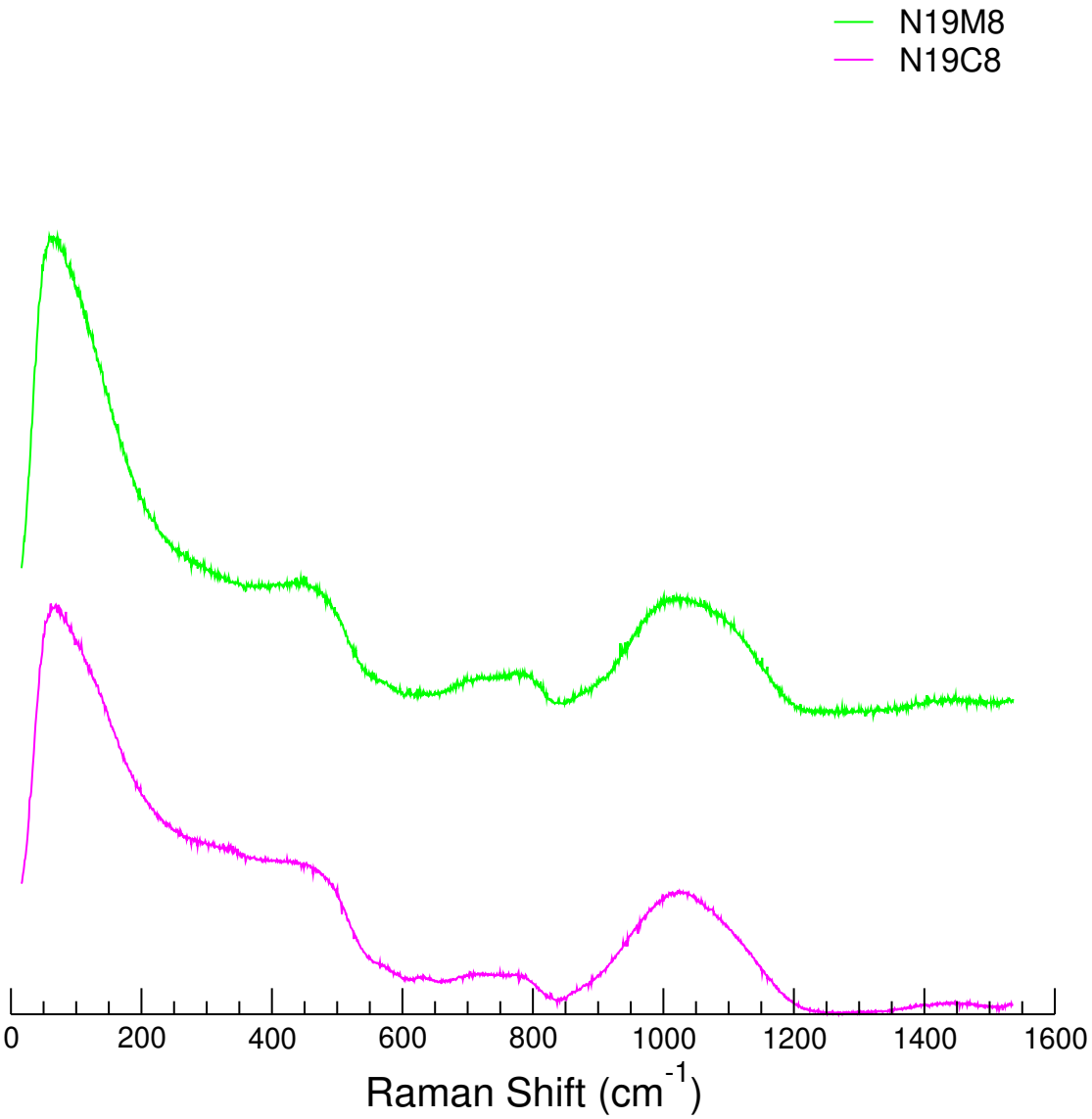


FIGURE S8 (Colour online) Comparison between Raman VH spectra obtained on monolith of a magnesium glass and its calcium counterpart from the Nat series.

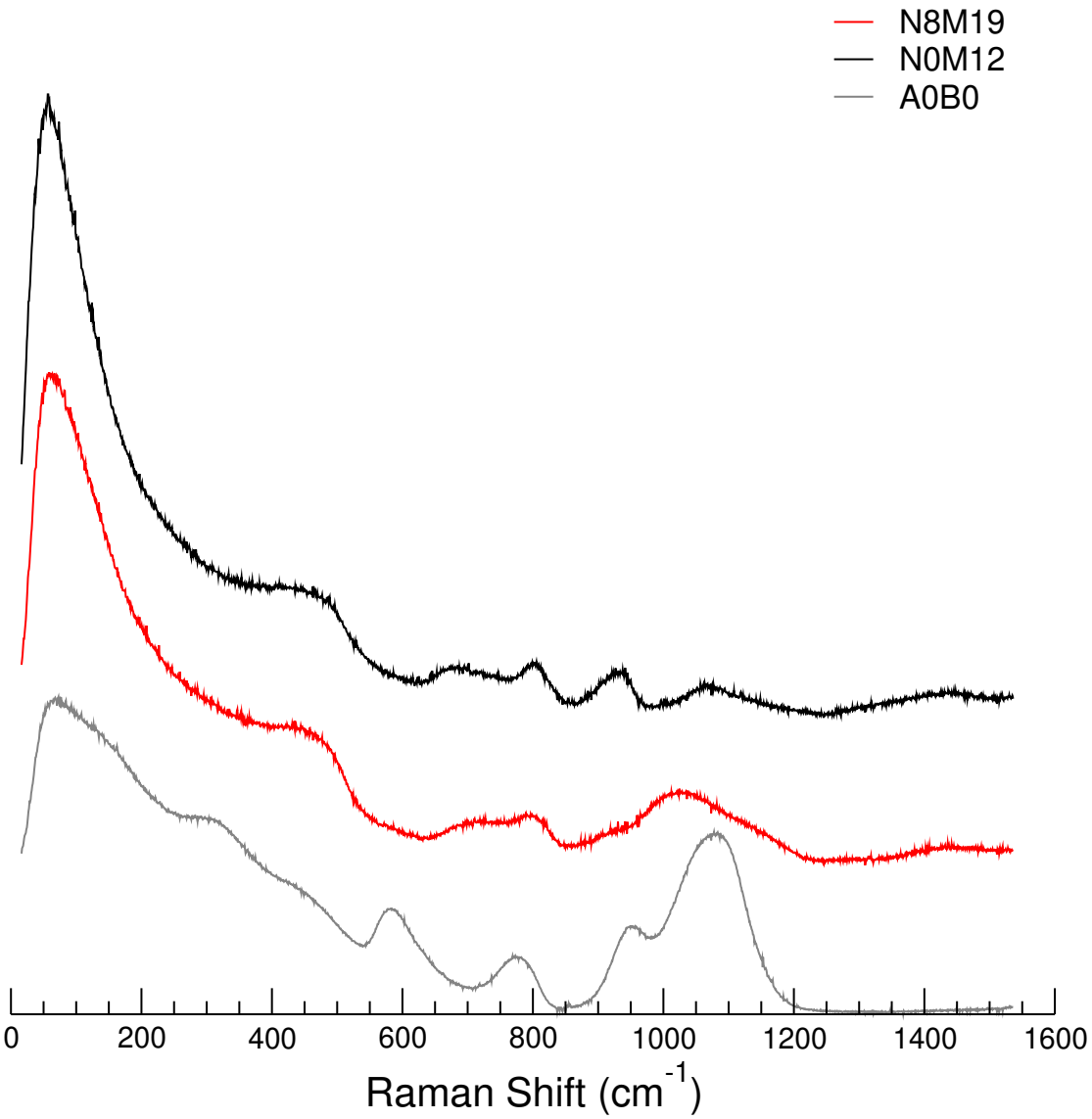


FIGURE S9 (Colour online) Raman VH spectra obtained on monolith of the 2 simple glasses and comparison with the N8M19 glasses from the Nat series.

Annexe B

Supplementary Information : Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments

Supplementary Information : Influence of Magnesium on Complex Multicomponent Silicates : Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments

Nicolas Bisbrouck[1], Matthieu Micoulaut[*,2], Jean-Marc Delaye[*,1], Marco Bertani[3,4], Thibault Charpentier[3], Stéphane Gin[1], and Frédéric Angeli[1]

[1]CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

[2]Sorbonne Université, Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[3]Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif Sur Yvette, France.

[4]Department of Chemical and Geological Sciences, University of Modena and Reggio Emilia, via G.Campi 103, 41125, Modena, Italy.

*Corresponding authors : Matthieu Micoulaut and Jean-Marc Delaye

Email : matthieu.micoulaut@sorbonne-universite.fr; jean-marc.delaye@cea.fr

1 Introduction

This work is meant to accompany the main article and to provide further structural data on the studied glasses series. Both the figures and table appear in the order referred to in the main article.

2 Supplementary information

2.1 Partial structure factor $S_{ij}(k)$

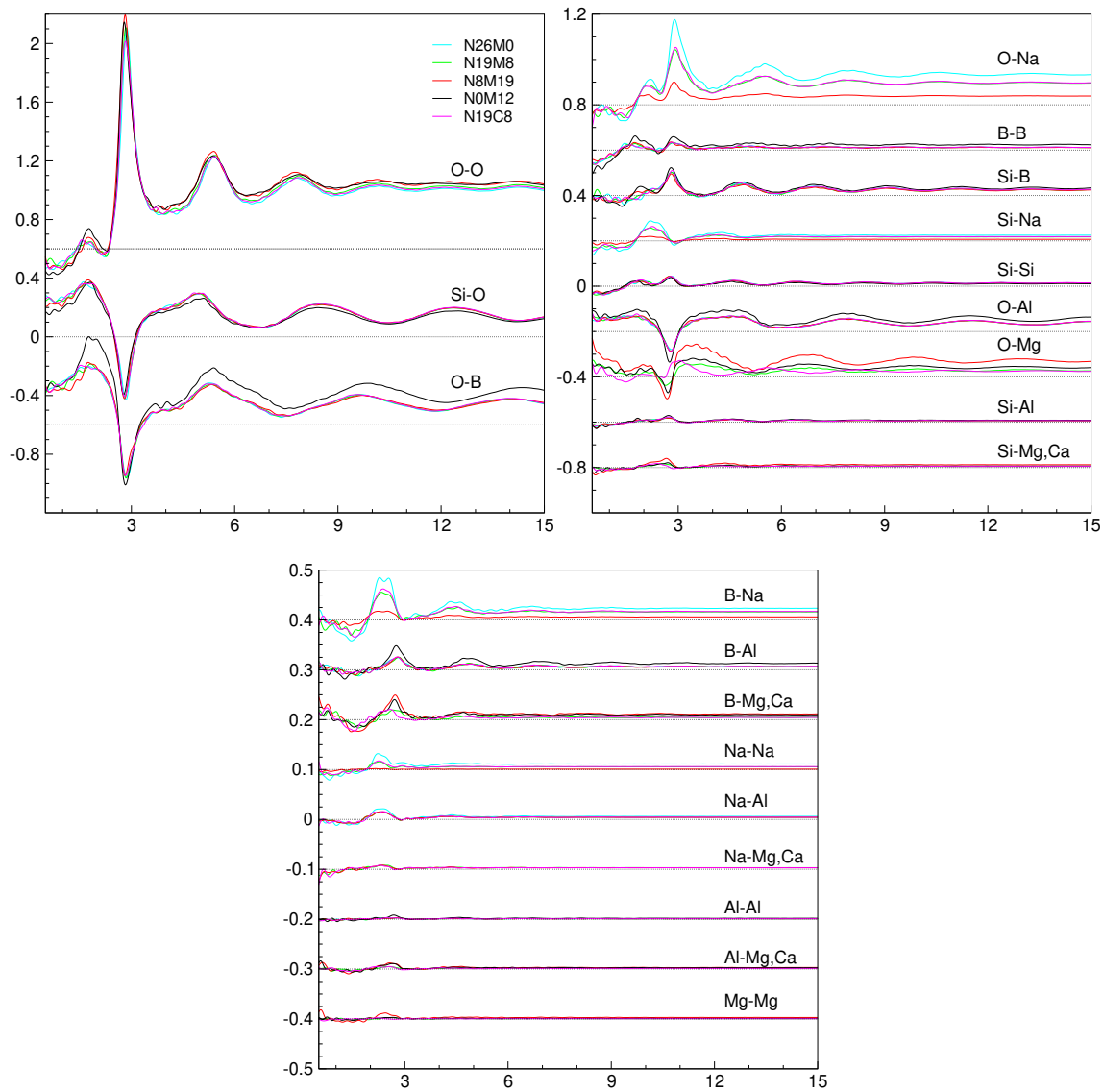


FIGURE S1 Additional calculated partial pair structure factor of the five experimentally characterised glasses.

2.2 Partial pair distribution functions

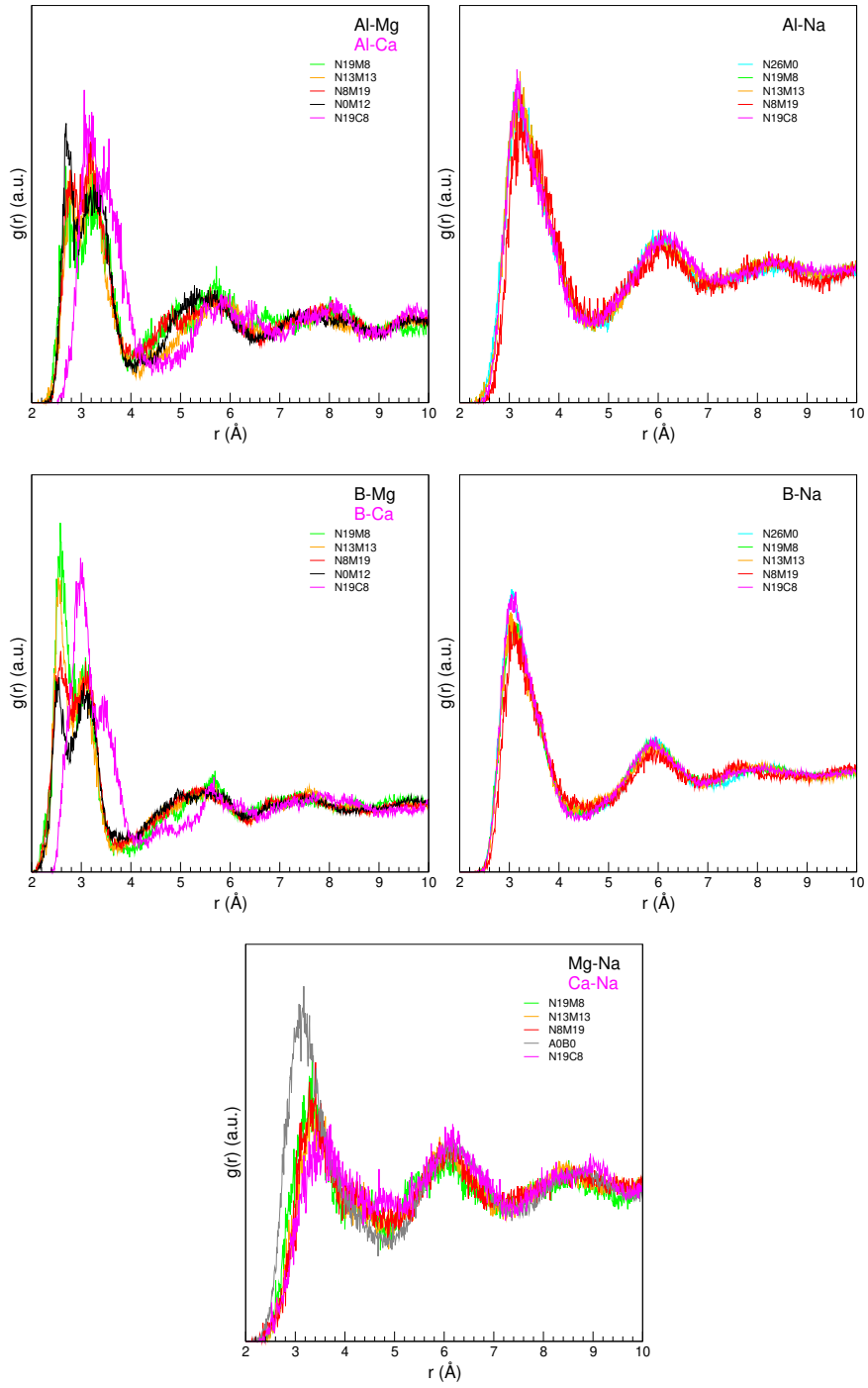


FIGURE S2 Additional calculated partial pair distribution function of all the glasses.

2.3 Oxygen speciation and Q_n distribution

Glass ID	% of NBO-T bonds					NBO preference			
	Al	Si	B	B^{III}	B^{IV}	Al/Si	Al/B	Si/B	B^{III}/B^{IV}
N26M0	4.77	68.81	26.42	12.43	13.99	0.23	0.35	1.51	2.24
N19M8	2.82	64.38	32.80	13.72	19.08	0.14	0.16	1.14	1.31
N13M13	6.09	63.17	30.74	16.28	14.46	0.32	0.38	1.20	1.41
N8M19	6.28	60.91	32.81	18.26	14.55	0.35	0.38	1.08	1.17
N0M12	5.29	38.45	56.26	44.23	12.03	0.28	0.18	0.65	0.85
A0B0	-	100	-	-	-	-	-	-	-
N19C8	1.39	62.98	35.63	16.49	19.14	0.07	0.07	1.03	2.00

TABLE S1 Percentage of NBO bounded to each network-former and associated NBO preference.

Glass ID	% of NBO-M bonds		Number of NBO per atom		NBO preference
	Mg\Ca	Na	Mg\Ca	Na	(Mg\Ca)/Na
N26M0	-	23.20	-	1.46	-
N19M8	38.20	22.78	2.01	1.36	1.47
N13M13	44.94	19.10	2.31	1.13	2.05
N8M19	45.30	21.58	2.36	1.20	1.97
N0M12	22.29	-	1.11	-	-
A0B0	85.69	65.08	4.18	3.71	1.13
N19C8	22.75	22.33	1.68	1.37	1.23

TABLE S2 Percentage of NBO bounded to each network-modifier and associated NBO preference.

Glass ID	% Q_n Si				% Q_n Al			
	Q_4	Q_3	Q_2	Q_1	Q_4	Q_3	Q_2	Q_1
N26M0	75.55	21.77	2.69	0	91.79	5.73	0.48	0
N19M8	75.39	22.23	2.25	0.13	96.10	3.90	0	0
N13M13	73.25	24.01	2.61	0.13	91.04	8.96	0	0
N8M19	71.19	25.81	2.61	0.38	89.70	9.38	0.92	0
N0M12	94.00	5.86	0.14	0	98.19	1.81	0	0
A0B0	30.27	43.08	21.73	4.66	-	-	-	-
N19C8	78.12	19.90	1.85	0.13	98.17	1.83	0	0

TABLE S3 Percentage of Si and Al Q_n for all glasses.

Glass ID	% Q_n B^{IV}				% T_n B^{III}		
	Q_4	Q_3	Q_2	Q_1	T_3	T_2	T_1
N26M0	88.01	10.69	1.30	0	75.99	19.13	4.08
N19M8	80.37	17.87	1.76	0	73.9	24.18	1.92
N13M13	79.42	20.28	0.40	0	72.95	24.53	2.52
N8M19	75.18	22.17	2.65	0	71.37	25.24	3.39
N0M12	89.18	10.82	0	0	91.98	7.01	1.09
N19C8	82.72	16.63	0.65	0	68.66	26.81	4.53

TABLE S4 Percentage of B^{IV} Q_n and B^{III} T_n for all relevant glasses.

Annexe C

Données structurales complémentaires : AVMV4

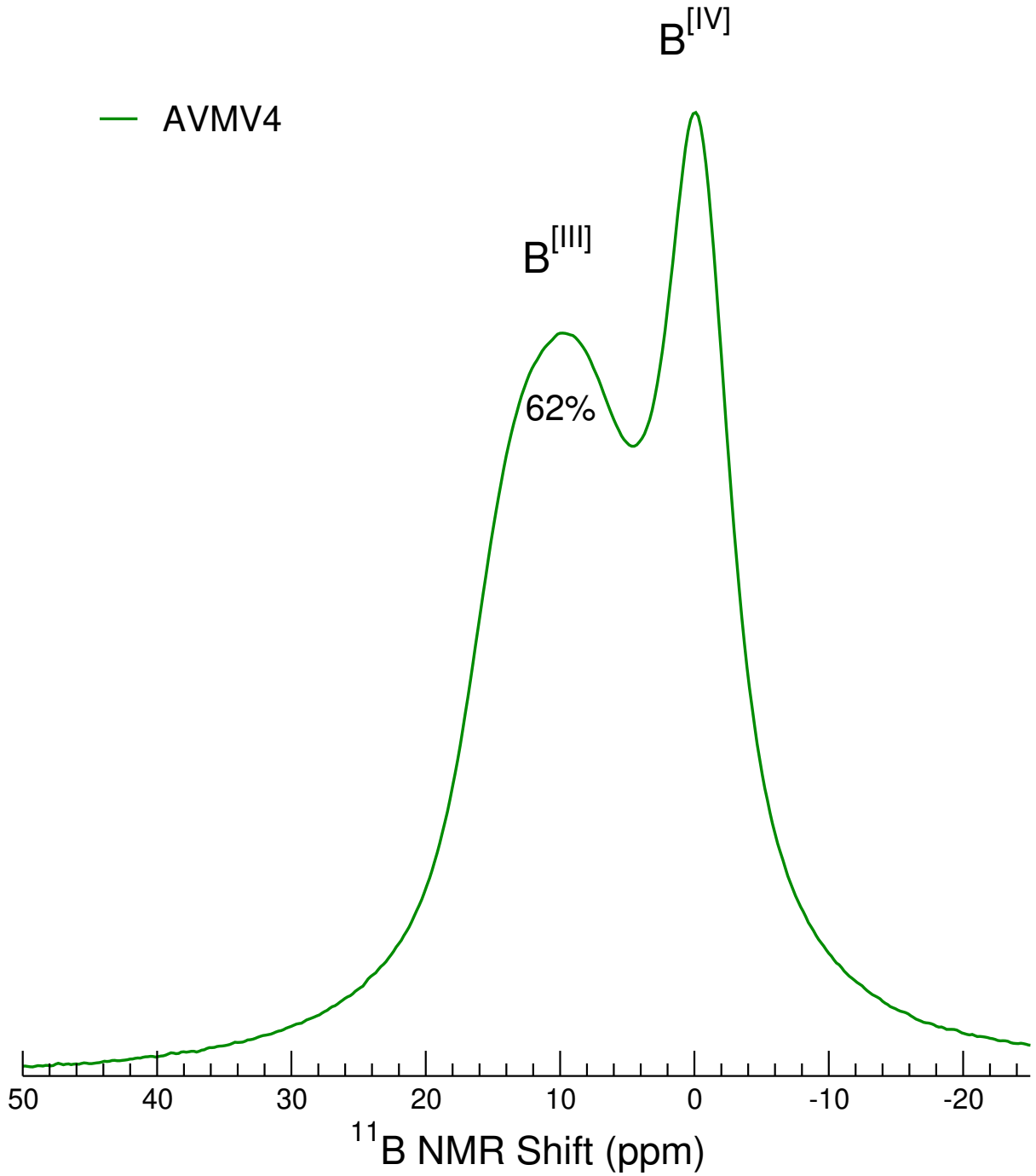


Figure C.1 – *Spectres RMN MAS de ^{11}B et quantification des atomes de bore tricoordinés pour le verre AVMV4.*

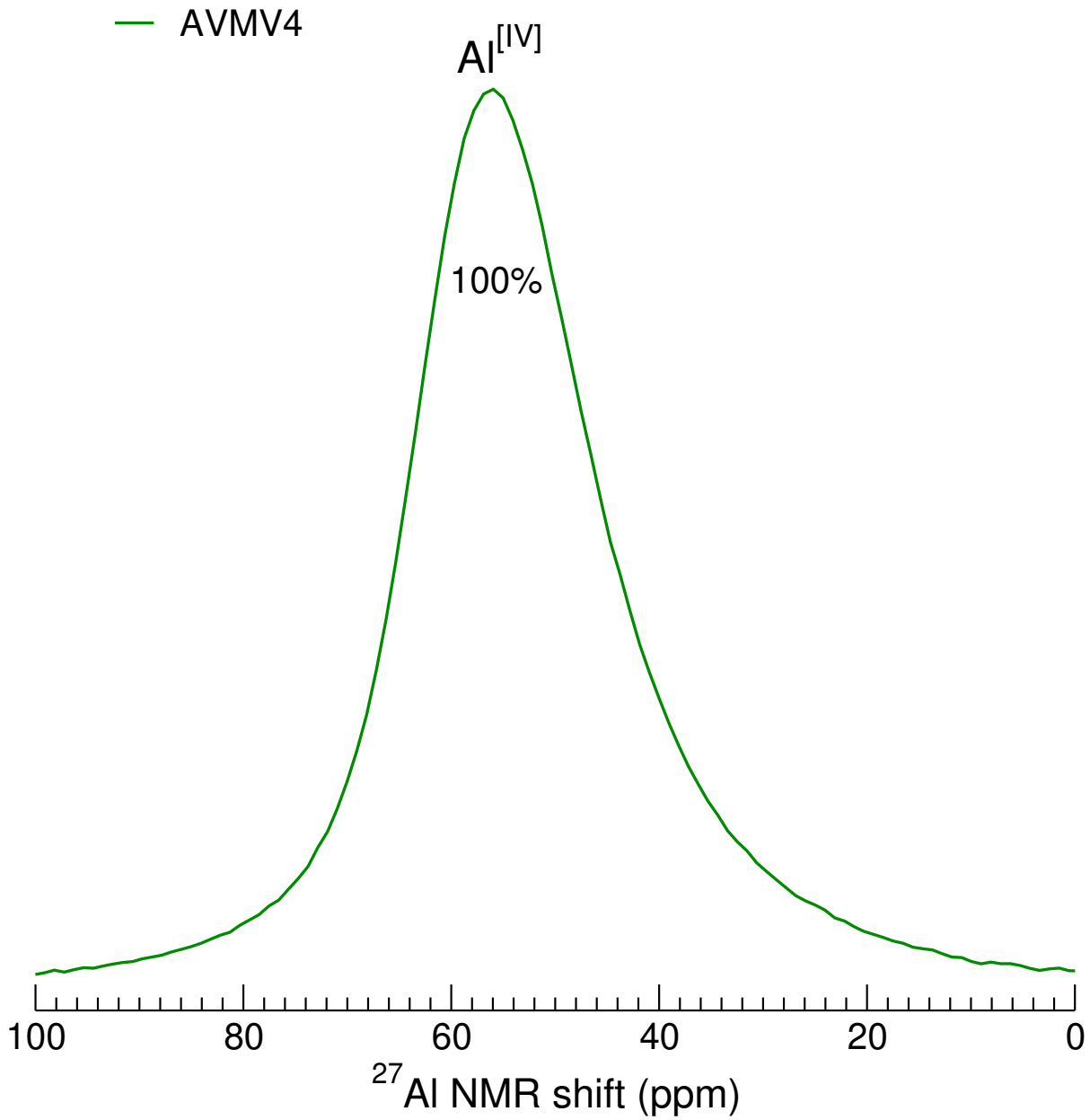


Figure C.2 – *Spectres RMN MAS de ^{27}Al et quantification des atomes d'aluminium tétracoordinés pour le verre AVMV4.*

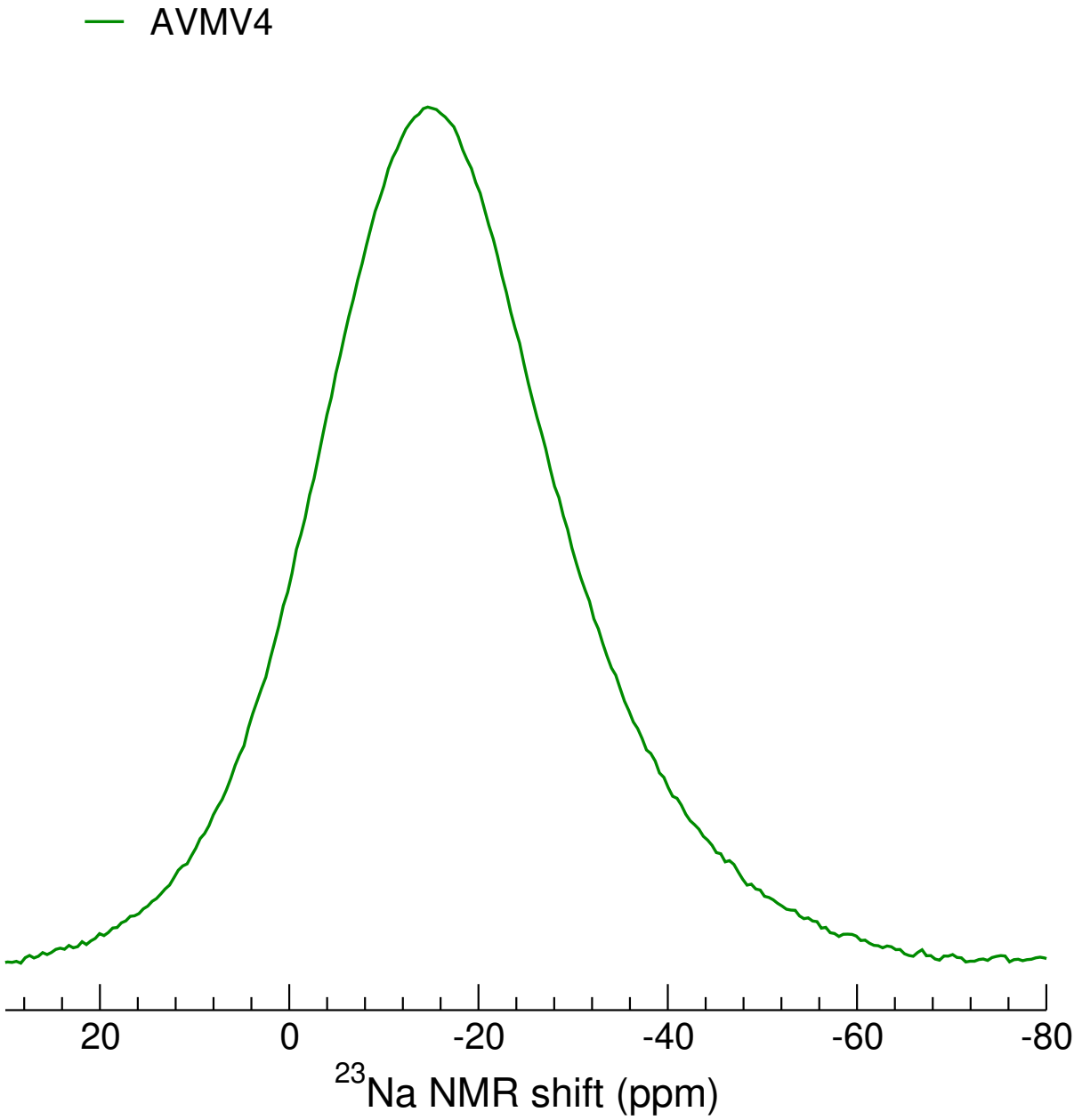


Figure C.3 – *Spectres RMN MAS de ^{23}Na pour le verre AVMV4.*