

## Quelques aperçus sur la viscosité des silicates fondus



Pascal Richet\*

Comme les Babyloniens l'avaient déjà reconnu au <sup>XIV</sup><sup>e</sup> siècle av. J.-C, la viscosité tient son importance extrême au fait d'être le paramètre qui contrôle tous les stades de la fabrication d'un verre (Fig.1). Lors de la première étape de fusion, elle doit être assez faible pour permettre un brassage efficace de la composition et, donc, une homogénéisation rapide assurant la dissolution complète et régulière de toutes les matières premières. Lors du travail, elle doit être en revanche assez élevée pour que la pièce garde la forme qu'on lui donne, mais pas trop sans quoi la plasticité serait insuffisante: c'est pourquoi le verrier alterne phases de travail et de réchauffement afin de rester dans la bonne plage de valeurs. Enfin, la viscosité doit être très forte lors de la recuisson pour empêcher tout affaissement de la pièce sous son propre poids, sans toutefois être excessive auquel cas les contraintes internes accumulées lors du refroidissement ne pourraient plus être éliminées.

Ces notions sont très longtemps restées empiriques. La viscosité elle-même ne fut définie de manière rigoureuse qu'au

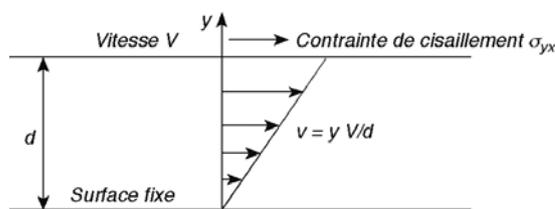


Fig. 1. Production de verre plat par l'ancienne méthode du manchon. Après avoir été fendu dans sa longueur, le manchon est mis à plat dans une étenderie à une température telle que la viscosité est de l'ordre de  $10^6$  Pa.s (cliché pris à la verrerie de St-Just, groupe St-Gobain). Traditionnellement, le manchon était obtenu par décalottage à froid des deux extrémités d'une longue pièce obtenue par soufflage.

<sup>XVII</sup><sup>e</sup> siècle par Isaac Newton (1642-1727) en personne. Selon la traduction d'époque de Mme du Châtelet, ce dernier nota que « la résistance qui vient du défaut de lubricité des parties d'un fluide doit être, toutes choses égales [par ailleurs], proportionnelles à la vitesse avec laquelle les parties de ce fluide

peuvent être séparées les unes des autres » (Fig. 2). Ayant la dimension du produit d'une pression par un temps, les viscosités ont longtemps été exprimées en poise, une unité CGS qui est désormais abandonnée au profit de l'unité SI, le Pascal seconde [10 poises = 1 Pa.s]. À titre d'illustration, l'eau à tem-

Fig. 2. Gradient de vitesse d'écoulement à l'intérieur d'un fluide d'épaisseur  $d$  reposant sur un support fixe et soumis à sa surface supérieure à une contrainte de cisaillement  $\sigma_{yx}$ . La viscosité est définie par  $\eta = \sigma_{yx} / (\delta\epsilon / \delta t)$ , où  $\epsilon$  est la déformation  $\Delta l / l$  subie par le liquide de longueur  $l$ . Elle est newtonienne, ce qui est toujours observé pour les silicates fondus homogènes, quand elle ne dépend ni de la contrainte  $\sigma_{yx}$ , ni de la vitesse de déformation  $\delta\epsilon / \delta t$  de l'échantillon. D'un point de vue pratique, la viscosité d'un liquide sert à définir un ensemble de points fixes dont les principaux sont les températures de tension ( $10^{13.5}$  Pa.s), de recuisson ( $10^{12}$  Pa.s), de ramollissement ( $10^{7.6}$  Pa.s), de travail ( $10^4$  Pa.s) et de fusion ( $10^2$  Pa.s).



\*Géophysicien, Institut de Physique du Globe de Paris, Département des géomatériaux, richet@ipgg.jussieu.fr

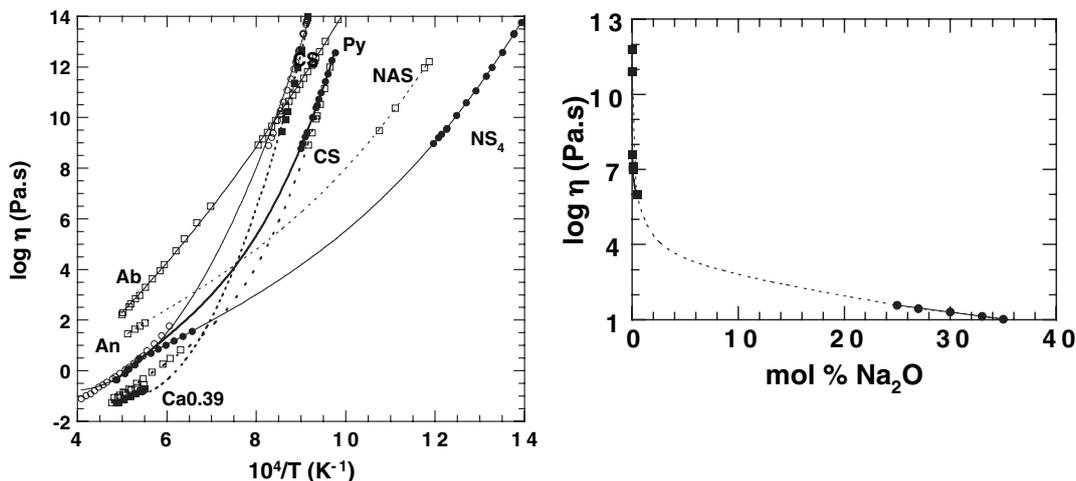


Fig. 3. Viscosités de quelques silicates dans un diagramme d'Arrhénius, le logarithme décimal de la viscosité étant représenté en fonction de l'inverse de la température absolue [ $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$ ]. Abréviations : Ab ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), An ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Ca0.39 ( $\text{CaO}$ )<sub>0,39</sub>( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sub>0,61</sub>, CS ( $\text{CaSiO}_3$ ), NAS ( $\text{Na}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{13}$ ), NS<sub>4</sub> ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) et Py ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ).

température ambiante a une viscosité de  $10^3$  Pa.s, la glycérine de  $10^2$  Pa.s et un miel épais de  $10^5$  Pa.s. Quant aux silicates fondus, leur viscosité augmente typiquement de quelques centaines de Pa.s aux températures auxquelles on les fond, jusqu'à  $10^{12}$  Pa.s aux températures de recuisson. Ces températures varient beaucoup avec la composition. Le cas extrême est celui de la silice pure dont la viscosité est de  $10^{12}$  Pa.s à  $1200^{\circ}\text{C}$  et vaut encore  $10^3$  Pa.s à  $2400^{\circ}\text{C}$ . À l'autre extrême se trouvent les silicates alcalins pour lesquels de telles viscosités sont atteintes respectivement vers  $450$  et  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Ces différences sont illustrées par les viscosités de divers silicates représentées dans la Fig. 3 sous forme de diagrammes d'Arrhénius. À une température de  $1000\text{ K}$ , les viscosités de ces liquides couvrent ainsi un intervalle de 10 ordres de grandeur ! D'importantes différences entre les variations de viscosité avec la température doivent par ailleurs être notées. Pour  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , cette variation suit quasiment une droite dans un diagramme d'Arrhénius alors

que des courbures parfois très marquées sont observées pour les autres liquides. De telles différences sont en fait connues depuis toujours par les verriers qui savent que les *verres longs* peuvent être travaillés sur des intervalles de température plus vastes que les *verres courts*, parce que la viscosité des premiers augmente moins vite que celle des seconds quand la température diminue.

Quelle est l'origine microscopique de ces différences ? La viscosité étant une mesure de la mobilité atomique dans un liquide, ses variations extrêmement fortes indiquent que cette mobilité varie considérablement avec la température et la composition chimique. Comme l'illustrent les mesures représentées pour le système binaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (Fig. 4), aucune propriété physique des

Fig. 4. Abaissements de viscosité induits à une température de  $1200^{\circ}\text{C}$  par des ajouts croissants de  $\text{Na}_2\text{O}$  à  $\text{SiO}_2$  pur

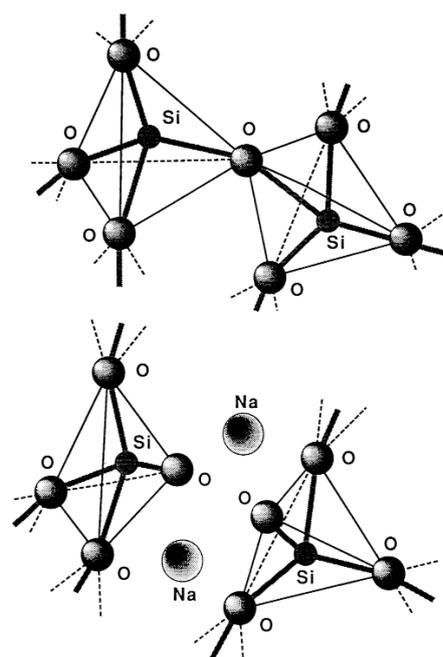


Fig. 5. Dépolymérisation de la trame silicatée induite par l'ajout d'oxydes de cations métalliques. Dans la silice pure, les tétraèdres  $\text{SiO}_2$  forment un réseau tridimensionnel continu où tous les oxygènes sont dits *pontants* car ils lient deux tétraèdres différents. Quand on ajoute des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, le réseau silicaté se trouve progressivement fragmenté et la taille des entités structurales diminue jusqu'à aboutir à des tétraèdres isolés  $\text{SiO}_4$  pour la stoechiométrie des orthosilicates ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , ...). Chaque fois qu'un groupe  $\text{Na}_2\text{O}$  est par exemple ajouté, un oxygène pontant disparaît et laisse place à deux oxygènes *non-pontants* auxquels se lient les deux cations  $\text{Na}^+$  introduits. En première approximation, on peut supposer que les liaisons entre cations et oxygènes sont essentiellement ioniques. Elles sont donc les plus fortes quand les cations sont petits et fortement chargés. De ce point de vue, le silicium se lie beaucoup plus fortement que le sodium en raison de sa charge nominale bien plus élevée (+4 par rapport à +1) et de son rayon ionique beaucoup plus petit ( $0,34\text{ \AA}$  par rapport à  $1,2\text{ \AA}$ ). De tels contrastes de liaison avec l'oxygène sont systématiques entre les cations formateurs (Si, Ti, Al) et modificateurs de réseau (alcalins, alcalino-terreux, etc.).

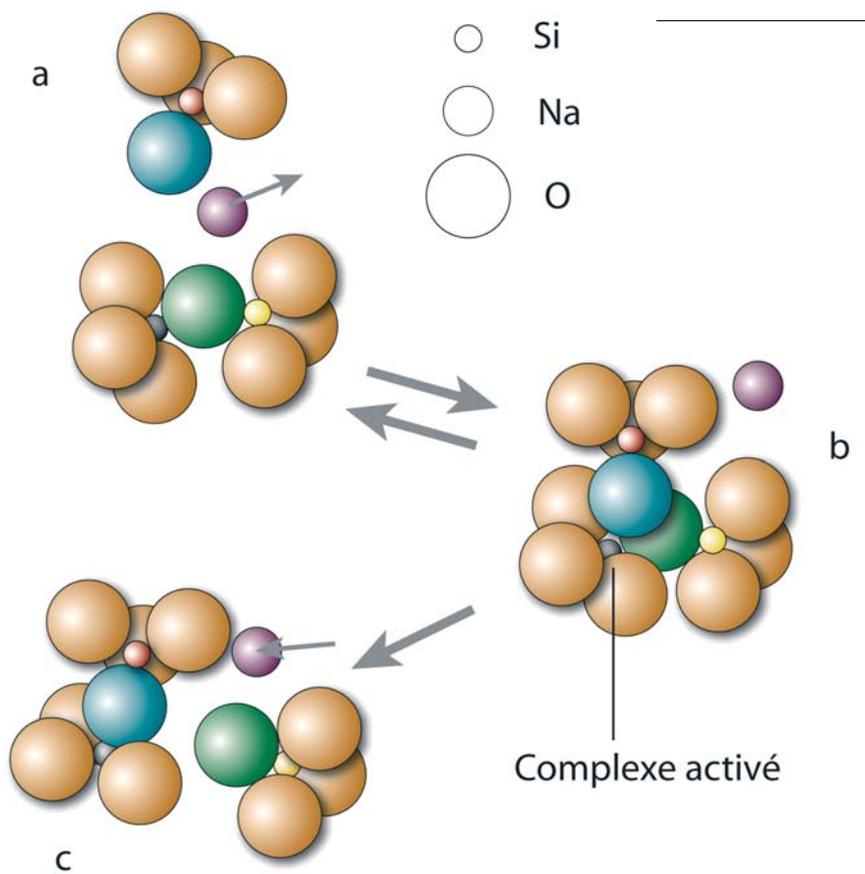


Fig. 6. Écoulement visqueux et échange de liaisons (Farnan et Stebbins, 1994) lors de l'écoulement d'un silicate fondu sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. En (a) une entité comportant un oxygène non-pontant (bleu) et son sodium associé s'approche de l'oxygène pontant (vert) d'une autre entité. En (b) les deux entités se sont regroupées pour former un complexe activé, le sodium s'étant écarté. En (c) le complexe activé s'est décomposé en ayant donné deux nouvelles entités au sein desquels les oxygènes "vert" et "bleu" ont permuté leurs rôles. Le taux d'échange de ces liaisons dépend de deux facteurs distincts: (1) l'énergie mise en jeu pour former le complexe activé, qui est déterminée par l'ensemble des forces de liaisons, et non seulement par celle des liaisons Si-O; (2) un facteur configurationnel qui reflète la facilité plus ou moins grande qu'ont des entités différentes à s'approcher puis à s'assembler pour former le complexe activé.

silicates fondus ne varie en réalité autant avec la composition que la viscosité. La tentation est grande d'attribuer ces variations à la fragmentation de la structure induite par la présence de cations modificateurs de réseau (Fig. 5). Il est en effet beaucoup plus facile de faire s'écouler de petites entités que des grosses. Mais cet effet de taille est trompeur car la structure des silicates fondus n'est pas statique, mais dynamique en ce sens que les liaisons chimiques entre les différents cations et les oxygènes ont des durées de vie très brèves. L'écoulement visqueux n'est donc pas gouverné par le glissement, les unes par rapport aux autres, d'entités atomiques de taille et de forme différentes, mais par la manière dont ces différentes entités échangent leurs liaisons en s'interpénétrant mutuellement lors du mouvement d'ensemble du liquide (Fig. 6). Dans ces échanges, le rôle primordial est joué par les liaisons fortes Si-O, comme l'ont montré des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire qui ont établi que les taux de réarrangements de ces liaisons suivaient les mêmes lois d'échelle que la viscosité. D'un point de vue quantitatif,

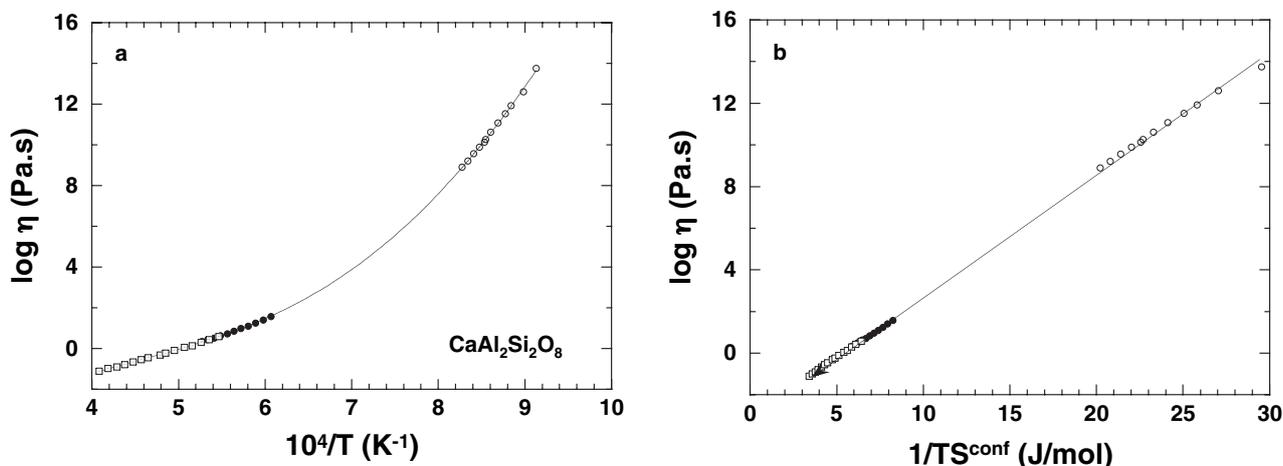


Fig. 7a et 7b. Viscosité du liquide  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  représentée en fonction de l'inverse de la température en (a) et en fonction de  $1/TS^{\text{conf}}$  en (b). Les points blancs et noirs représentent les mesures d'auteurs différents.

une analyse formelle des mesures permet d'aller beaucoup plus loin. Pendant longtemps, on a considéré que la viscosité des silicates fondus suivait des lois d'Arrhénius :

$$\log \eta = A_e + \Delta H/RT, \quad (1)$$

où  $A_e$  est un terme pré-exponentiel,  $\Delta H$  une énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Cette hypothèse venait du fait qu'on ne considérait souvent que les mesures de hautes températures, qui dessinent approximativement des droites dans des diagrammes d'Arrhénius.

Sur de vastes plages de viscosité il apparaît cependant que  $\Delta H$  n'est pas constante mais décroît fortement quand la température augmente (Fig. 3). Or les énergies d'activation croissent avec la force moyenne des liaisons chimiques au sein des silicates, et celle-ci ne varie pas appréciablement avec la température. Ceci conduit à écrire  $\Delta H/R$  sous forme d'un rapport de deux termes,

$$\Delta H/R = B_e/X. \quad (2)$$

L'un,  $B_e$ , est constant et est une mesure des forces interatomiques en représentant l'énergie devant être apportée pour réarranger les liaisons chimiques. L'autre,  $X$ , doit donc croître quand la température augmente pour assurer la décroissance de  $\Delta H$  aux hautes températures. Comme il représente le terme de configuration impliqué dans l'échange de liaison, l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est de le prendre proportionnel à l'entropie de configuration,  $S^{conf}$ , la mesure thermodynamique du désordre atomique qui est caractéristique d'un liquide et croît continûment quand la température augmente. Et comme le terme  $X$  a la dimension d'une énergie, cette condition est satisfaite en le posant

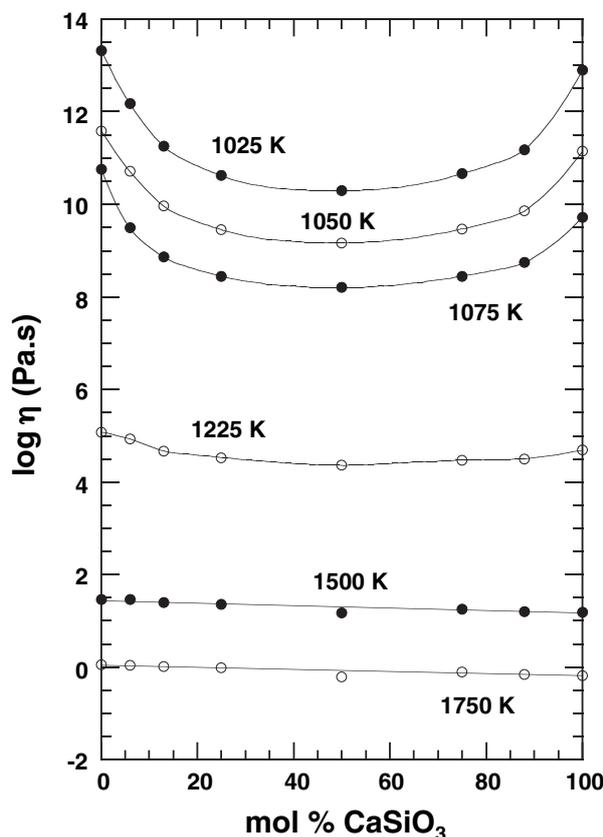


Fig. 8. Effet alcalino-terreux mixte. La viscosité de liquides  $(Ca,Mg)SiO_3$  varie de façon quasiment linéaire avec le rapport  $Ca/(Ca+Mg)$  à haute température alors qu'elle montre un profond minimum près de la transition vitreuse. Cette différence est simplement due au fait que l'entropie de mélange de Ca et Mg est constante (valant  $-R \sum x_i \ln x_i$ , où les  $x_i$  sont les fractions molaires de  $CaSiO_3$  et  $MgSiO_3$ ) ; dans l'éqn (3), sa contribution relative à l'entropie de configuration totale est donc beaucoup plus importante à basse qu'à haute température.

égal non à  $S^{conf}$ , mais à  $TS^{conf}$ . On écrit de la sorte :

$$\log \eta = A_e + B_e/TS^{conf}. \quad (3)$$

Chose importante,  $S^{conf}$  peut être déterminée à partir de mesures purement calorimétriques pour les liquides qui cristallisent sans changer de composition. Pour tester la validité de l'éqn (3), il suffit alors de reporter  $\log \eta$  en fonction du produit  $1/TS^{conf}$ , tel que le donnent les mesures calorimétriques, et de voir si l'on obtient une droite. Ce test s'est toujours montré concluant. Il est fait dans la Fig. 7 pour le liquide de composition  $CaAl_2Si_2O_8$  : la forte courbure dans la représentation de  $\log \eta$  en fonction de  $1/T$  disparaît effectivement quand on porte  $1/TS^{conf}$  en abscisse. Ce résultat peut en réalité être déduit de la théorie "entropique" des phénomènes de relaxation dans les liquides visqueux établie par Adam et Gibbs en 1965.

Il apparaît ainsi que le terme  $B_e$  varie en fonction des forces moyennes de liaisons propres à chaque composition, étant par exemple plus élevé pour les silicates alcalino-terreux que pour les silicates alcalins. Par ailleurs, les déviations plus ou moins grandes des viscosités par rapport à des lois d'Arrhénius sont dues à des variations plus ou moins fortes de l'entropie de configuration avec la température. Ces déviations reflètent donc l'ampleur plus ou moins grande des changements de structure subis par les liquides quand la température varie. Des liens profonds entre rhéologie, thermodynamique et structure des silicates fondus sont de la sorte mis en évidence. Une discussion de ces liens sort cependant du cadre de cet article. On se bornera à noter que l'éqn (3) permet de rendre compte quantitativement des effets de tem-

pérature, de composition et même de pression sur la viscosité. Un cas particulièrement intéressant est celui des effets alcalin et alcalino-terreux mixte, qui résultent de l'importance différente prise par l'entropie de mélange des cations à basse et à haute température dans l'entropie de configuration (Fig. 8).

Le temps de relaxation ( $\tau$ ) est un autre concept important lié à la viscosité qui doit finalement être mentionné. Cette grandeur est une mesure du temps nécessaire pour qu'un liquide ajuste sa structure à la température à laquelle on le porte. Ce temps croît considérablement quand la température diminue au point que la structure du liquide se fige et que la substance devient un verre quand  $\tau$  devient plus grand que le temps caractéristique d'une mesure macroscopique. Cela se produit bien entendu à la transition vitreuse. Un modèle simple dû à J. Clerk Maxwell (1831-1879) en rend bien compte. En supposant que la réponse d'un liquide à une contrainte n'est pas seulement visqueuse, mais aussi élastique, on déduit de ce modèle que les temps de relaxation sont liés à la viscosité par une relation très simple:

$$\eta = G_{\infty} \tau, \quad (4)$$

où  $G_{\infty}$  est le module de cisaillement à fréquence infinie. Or ce module dépend très peu de la composition chimique et de la température en valant de l'ordre de  $10^{10}$  Pa. Il s'ensuit que les temps de relaxation peuvent être directement estimés à partir

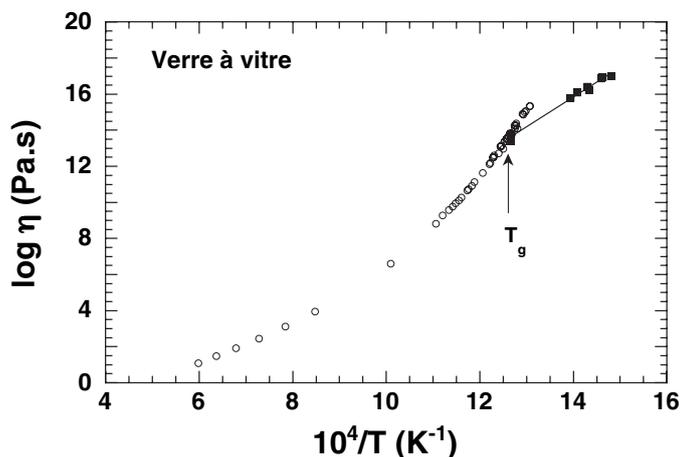


Fig. 9. Passage lors de la transition vitreuse d'une viscosité d'équilibre, à haute température, à une viscosité isostructurale, arrhénienne, à basse température, quand les temps de relaxation deviennent plus longs que le temps d'une mesure de viscosité. Dans cette loi arrhénienne, l'énergie d'activation est donnée par  $RB_g/TS^{\text{conf}}(T_g)$ , où  $S^{\text{conf}}(T_g)$  est l'entropie de configuration figée à la température de transition vitreuse  $T_g$ .

de la viscosité. Quand la viscosité vaut  $10^{10}$  Pa.s, les temps de relaxation sont par exemple l'ordre de 100 s. Ces temps étant comparables aux durées de mesures macroscopiques, on comprend alors pourquoi la transition vitreuse standard est définie par une viscosité de  $10^{12}$  Pa.s. Si la viscosité est mesurée à des températures auxquelles les temps de relaxation sont plus longs que le temps caractéristique de la mesure, la structure ne change pas et l'entropie de configuration reste constante. L'éqn (3) se ramène alors à une loi d'Arrhénius. Or l'expérience montre que de telles viscosités *isostructurales* sont précisément reproduites par cette équation sans avoir à introduire de nouveaux paramètres (Fig. 9). Quant au terme  $A_e$  de l'éqn (3), il représente la viscosité à température infinie. Il varie en fait peu avec

la composition en valant de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa.s, raison pour laquelle les viscosités tendent à converger dans la limite des hautes températures (Fig. 3). Cette valeur de  $A_e$  correspond à des temps de relaxation de l'ordre de  $10^{-13}$  s. Ce résultat est cohérent avec le fait que, à température infinie, les seuls temps caractéristiques pertinents sont les périodes des vibrations atomiques qui sont effectivement de l'ordre de  $10^{-13}$  s.

Pour conclure, soulignons que le seul cas des silicates fondus homogènes a été traité dans cet article. La présence d'inclusions solides ou gazeuses peut exercer une très forte influence, les inclusions solides "armant" par exemple le liquide au point d'induire d'importantes augmentations de viscosité et un passage à une rhéologie fortement non-newtonienne quand leur fraction devient supérieure à 30 vol % environ. Ces effets sont en outre compliqués car ils dépendent non seulement de la fraction volumique totale des inclusions, mais aussi de la taille et de la forme de ces dernières. ■

## Références

- FARNAN, I., STEBBINS J.F., The nature of the glass transition in a silica-rich oxide melt, *Science*, 265(1994), p. 1206-1209  
 MYSEN, B.O., RICHEL P., *Silicate Glasses and Melts. Properties and Structure*, Elsevier, Amsterdam, 2005.  
 RICHEL P., Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(1984), p. 471-483