

1. Généralités

On peut se rendre compte de l'importance de la viscosité en considérant la formation d'un verre, par exemple du verre de silice. La température de fusion élevée 1723°C , de la cristobalite, phase cristalline de SiO_2 stable à haute température, s'explique ainsi par la liaison forte Si-O. A la température de fusion, toutes les liaisons ne doivent pas se rompre, mais seulement une partie. Il apparaît dans la fusion des fragments de grandeur donnée, dont les possibilités de déplacements sont limitées ; autrement dit la silice fondue présente une grande viscosité. Plus la température est élevée, plus il y a de liaisons rompues et plus la viscosité diminue.

Les viscosités, généralement désignées par η , sont exprimées en pascal seconde (Pa s) ou en poise (P). La viscosité varie de plusieurs puissances de 10. C'est pourquoi, il est habituel de porter le logarithme de la viscosité $\log \eta$ en fonction de T comme sur la figure (5. 1) qui donne l'exemple d'un verre sodocalcique.

A la température ambiante, η est très élevée (environ 10^{19} poise), autrement dit on se retrouve en présence d'un corps fragile. Lorsque la température augmente η diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement et enfin plus lentement pour atteindre, aux températures de fusion (1400°C à 1500°C), une valeur encore relativement élevée d'environ 10^2 poise.

De nombreux essais ont été effectués en vue de traduire en termes mathématiques la variation de la viscosité avec la température. La façon la plus simple de décrire l'influence de la température sur un processus cinétique est d'utiliser la loi de distribution de Boltzmann :

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (1)$$

où l'énergie d'activation de la viscosité E_η représente la grandeur du seuil d'énergie à vaincre. Cette relation est vérifiée - autrement dit, la valeur d' E_η est constante - pour des liquides simples composés de sphères à liaisons non orientées.

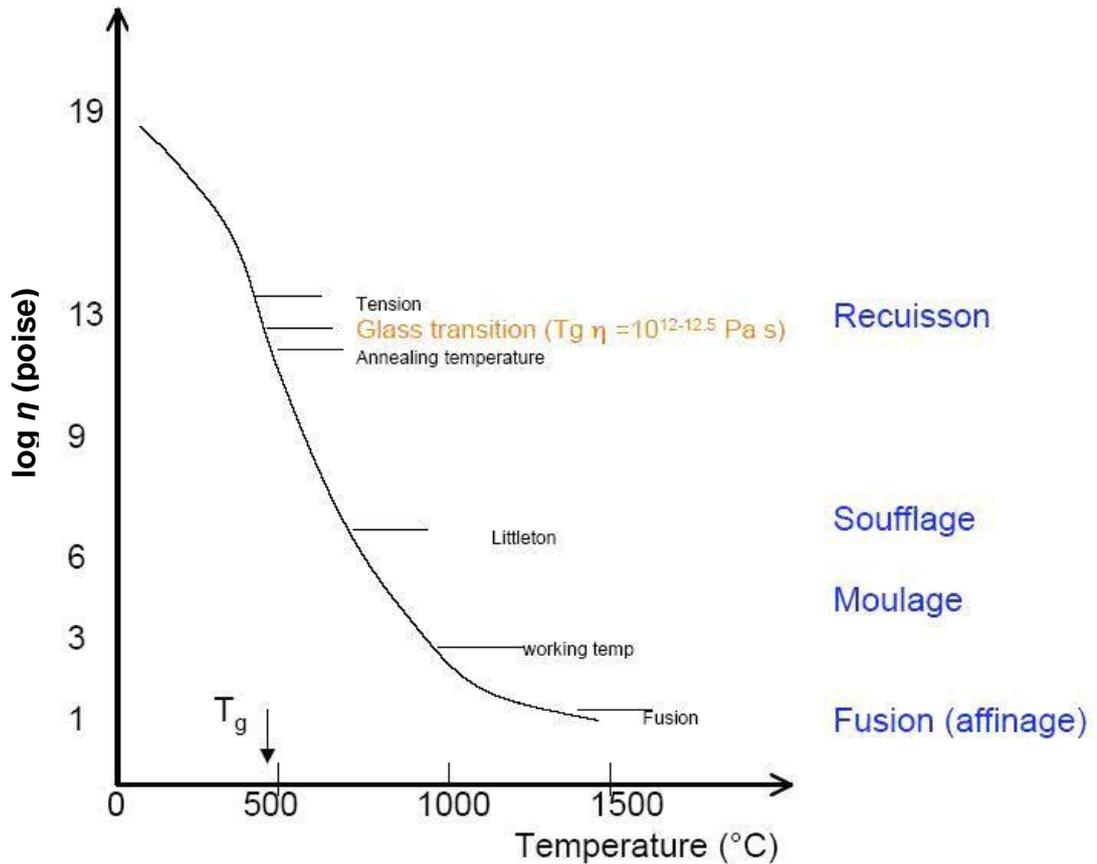


Figure 5. 1. Courbe de viscosité d'un verre sodocalcique

Afin de mieux représenter les résultats expérimentaux par l'équation (1), on prend la forme logarithmique de cette équation :

$$\log \eta = K' + \frac{E_\eta}{RT}$$

(avec E_η en J/mol et T en K). En portant $\log \eta$ en fonction de $1/T$, on doit obtenir une droite dont la pente permettra de calculer E_η . Dans l'exemple précédent du verre sodocalcique E_η augmente lorsque la température diminue. Pour T_g , l'énergie d'activation E_η est de 550 KJ/mol et dépasse l'énergie de la liaison Si-O qui est d'environ 420 KJ/mol.

Des considérations thermiques ont montré que la formule (1), ne donne que des valeurs approchées aux viscosités très faibles ou très élevées, ce qui a été souvent vérifié expérimentalement. Dans le domaine intermédiaire, Plumet et al. [1] ont admis que la

structure varie d'une manière discontinue à certaines températures, définissant des domaines où l'on peut appliquer la formule (1).

Wernbter [2] a montré que des courbes expérimentales peuvent être mieux ajustées mais il existe des limites de validité de la formule (1) pour certaines valeurs de la viscosité.

Vogel [3], Fulcher [4] et Tammann et Hess [5] ont introduit une troisième constante T_0 dans la formule (1) ce qui donne :

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_\eta}{T - T_0}\right)$$

d'où l'on peut déduire la formulation la plus usuelle :

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2)$$

On l'appelle l'équation VFT (Vogel-Fulcher-Tammann).

2. Définition de la viscosité

La propriété probablement la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité, car de nombreux processus en dépendent.

La viscosité n'est pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend aussi étroitement de la nature et de la structure du verre fondu.

La viscosité η est exprimée en pascal. Seconde (Pa.S) ou en poise (Pa.S=10poises). Par définition, η représente la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse deux plans parallèles distants d'un écart connu. La viscosité est exactement de 1 Pa.S si ces deux plans ont chacun une surface de 1 m^2 , sont distants de 1 m et nécessitent pour leur déplacement une force de 1N. Donc la viscosité est un paramètre physique caractérisant les solides pâteux et les liquides. Elle est très importante dans la technologie du verre, en particulier si l'on étudie la nucléation, la cristallisation ou la dévitrification. Lorsqu'il est solide, à température ambiante, un verre a une viscosité quasi infinie. Lorsqu'on chauffe, la viscosité chute brutalement au voisinage de T_g . En effet, à partir de cette température, le verre rentre progressivement dans l'état liquide.

3. Mesure de la viscosité

Etant donné que les valeurs de la viscosité des verres peuvent s'étendre sur un large domaine, plusieurs méthodes de mesure sont utilisées pour couvrir toute la plage de mesure.

❖ Le viscosimètre capillaire : Souvent utilisé pour les liquides, son emploi pour les verres est très limité à cause des difficultés expérimentales. Mills et Pincus ont utilisé cette méthode de mesure et ont pu constater que le verre sodocalcique se comporte comme un liquide newtonien.

❖ Le viscosimètre à chute de bille : Cette méthode n'a rencontré que peu d'intérêt en raison de la difficulté à suivre le déplacement de la bille. Elle est applicable dans le domaine $\log \eta = 2$ à 7 poises.

❖ Le viscosimètre à oscillation : Utilisé pour les viscosités très faibles ($\log \eta < 1$). A l'aide de cet appareil Heidtkamp et Endell [6] ont mesuré l'amortissement d'un corps suspendu à un fil de torsion et plongé dans la fonte. Si le rapport de deux amplitudes d'oscillations successives est k, on en déduit le décrement logarithmique $\lambda = \text{Ln } k$ et la viscosité est donnée par l'équation :

$$\eta = A \sqrt{\frac{DJ}{1 + \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2}} \quad (3)$$

Ou D représente la force de rappel du fil de torsion, J le moment d'inertie du corps oscillant et A la constante de l'appareil, dont la grandeur dépend des dimensions du dispositif.

❖ Le viscosimètre à rotation : On plonge dans la fonte un solide de révolution et on fait tourner la fonte et le solide de révolution l'un par rapport à l'autre.

❖ Le viscosimètre à étirage de fil : Utilisé pour la mesure des viscosités élevées. Cette méthode consiste à placer un fil de verre dans un four vertical, et mettre une charge à son extrémité inférieure. A partir de la vitesse d'allongement v on déduit la viscosité :

$$\eta = \frac{LF}{(3\pi r^2 v)} \quad (4)$$

Dans laquelle L représente la longueur du fil de verre, F l'effort de traction et r le rayon du fil. L'intervalle de mesure se situe entre $\log \eta = 8$ et $\log \eta = 14,5$.

❖ Le viscosimètre à pénétration : Le domaine de mesure s'étend de $\log \eta = 9$ à $\log \eta = 13$. Brucker et Demharter [7], ont utilisé cette méthode de mesure pour faire la comparaison entre les études antérieures et les études récentes.

❖ Le viscosimètre à plaques parallèles : C'est cet appareil qu'on a utilisé pour l'étude de la viscosité du système $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. On précisera le principe et les techniques de mesure lors de cette étude.

3. Etude de la viscosité du système $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

3. 1. Introduction

L'étude de la viscosité de ce système a pour but de collecter le maximum d'information sur la structure de ce verre basé sur l'association de $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4$ et de savoir comment varie la viscosité sous l'influence de la température et la composition.

Des études antérieures de Cormia sur la viscosité des verres de phosphate ont montré, à titre de comparaison, que la réticulation de la fonte de P_2O_5 se fait seulement par l'intermédiaire de trois ponts P-O-P. La viscosité est donc faible, mais se situe encore à $\log \eta = 7$ à environ 600°C , nettement au dessus de celle de la fonte de B_2O_3 ($\log \eta = 4,22$ à 522°C). Avec P_2O_5 on trouve, d'après Cormia et al. [8] une particularité intéressante à savoir que la viscosité de la fonte dépend de la forme cristalline de P_2O_5 de départ. Par fusion de la forme hexagonale qui présente une structure moléculaire, il apparaît tout d'abord une fonte très fluide dont la viscosité augmente rapidement par polymérisation, pour atteindre la même valeur que celle obtenue par fusion de la forme polymère tétragonale.

Lorsqu'on passe des verres à un seul constituant aux verres à plusieurs constituants, il résulte des considérations structurales que les coupures affaiblissant le réseau, diminuent la viscosité. Mais l'importance de cette influence dépend de la nature des modificateurs de réseau, car ceux d'entre eux qui possèdent des intensités de champs ionique élevées peuvent créer des ponts sur les ruptures de liaisons, c'est-à-dire que la diminution de la viscosité sera alors moins forte. Ce dernier phénomène est surtout sensible à basse température, tandis qu'à haute température, la tendance à la coordination des modificateurs de réseau à intensité de champs élevée devient prépondérante, d'où il résulte un affaiblissement du réseau restant et donc un abaissement de la viscosité. L'influence d'un modificateur de réseau dépend ainsi de la température.

Une étude récente de S. Gaylord [9], sur des verres de borophosphate de sodium, a montré que la viscosité du système $(1-x) \text{NaPO}_3\text{-}x \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($x = 5 - 20\%$), augmente avec la température et la teneur de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, tandis que l'énergie d'activation de la viscosité E_η diminue, à $T = 323^\circ\text{C}$, $E_\eta = 593 \text{ KJ/mol}$ pour $x = 20\%$ et $T = 405^\circ\text{C}$, $E_\eta = 409 \text{ KJ/mol}$. L'étude du système $50 \text{ RO-}50 \text{ P}_2\text{O}_5$ (R : Mg, Ca, Sr, Ba et Zn) par S. Toyoda [10] a montré que la viscosité croît avec la concentration de ZnO et MgO. L'énergie E_η augmente lorsque le rayon cationique diminue ($E_\eta = 101 \text{ KJ/mol}$, pour Mg et $E_\eta = 63 \text{ KJ/mol}$, pour Ba).

De nombreux auteurs sont intéressés sur l'étude de l'influence de la composition sur la viscosité. S. Fujino [11] a montré que la viscosité du système $\text{BaO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ augmente avec la teneur de ZnO. A. Mazuki [12] a étudié l'influence des ions Pb^{2+} sur les verres de AlF_3 et a montré que la viscosité diminue quand la teneur de PbF_2 diminue et la température augmente. P. Wange [13] a montré que la viscosité du système vitreux $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ augmente avec la teneur de MgO, Al_2O_3 et TiO_2 .

F. Munoz [14] a étudié la viscosité des verres phosphatés de nitrure d'oxygène.

On va traiter le système ternaire $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$ dans lequel le nombre de coupures augmente lorsque la teneur en $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$ croît, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité.

Dans un premier temps on déterminera l'énergie d'activation E_η de viscosité et dans un deuxième temps l'énergie d'activation à la transition vitreuse.

3. 2. Technique expérimentale

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre à plateaux parallèles Theta Industries^R [15]. La charge utilisée est de 200 grammes, avec une loi de chauffe de

5°C/min. L'échantillon est préalablement poli pour obtenir un état de surface exempt de défauts. La figure 5. 2 représente le dispositif utilisé pour effectuer ces mesures.

La viscosité est obtenue en mesurant la variation de hauteur d'un échantillon, de volume connu, chauffé sous charge. On prend soin de recouvrir l'échantillon de talc pour qu'il n'adhère pas aux plaques de silice. La mesure se fait de la température ambiante à une température $T = T_g + 80^\circ\text{C}$.

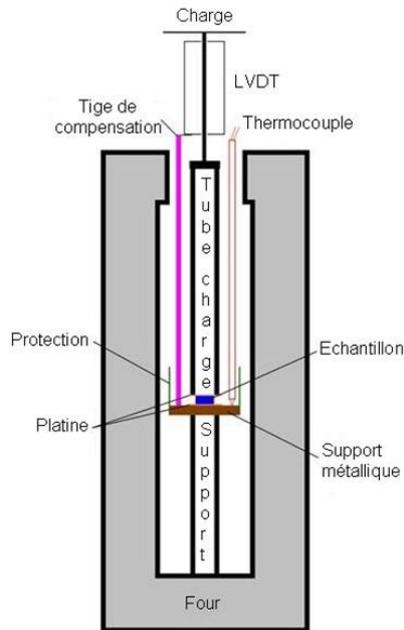


Figure 5. 2. Schéma de principe d'un viscosimètre à plateaux parallèles

3. 3. Déterminations de l'énergie d'activation de viscosité E_η

Pour déterminer l'énergie d'activation de viscosité, on utilise l'équation de Boltzmann : $\text{Log } \eta = K' + E_\eta/RT$.

Ensuite on représente $\text{Log } \eta = f(1/T)$. La pente de la droite nous permet de déterminer l'énergie d'activation de viscosité E_η .

Le tableau 5. 1 représente les compositions et les températures caractéristiques des verres pour l'étude de la viscosité.

Tableau 5. 1. Compositions et températures caractéristiques des verres pour l'étude de la viscosité

Composition (% mol)	Acronyme	Tg(°C)	Tx(°C)	Tp(°C)	Tx-Tg (°C)
60NaPO ₃ -30KHSO ₄ -10 C ₂ H ₃ O ₂ Li	60N30K10C	190	295	338	105
55NaPO ₃ -30KHSO ₄ -15C ₂ H ₃ O ₂ Li	55N30K15C	191	289	320	98
50NaPO ₃ -30KHSO ₄ -20 C ₂ H ₃ O ₂ Li	50N30K20C	193	246	262	53
40NaPO ₃ -30KHSO ₄ -30 C ₂ H ₃ O ₂ Li	40N30K30C	195	239	252	44

3. 3. 1. Résultats expérimentaux

Les valeurs de la viscosité η et $\text{Log } \eta$ en fonction de la température pour chaque composition étudiée, sont rassemblées dans les tableaux 5. 2-5.

Tableau 5. 2. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation de viscosité E_η du verre 60N30K10C

T (°C)	T(K)	$10^3/T$ (K⁻¹)	η (poise)	$\text{Ln}\eta$
198.2	471.2	2.12	3260000000	21.90
203.2	476.2	2.10	1390000000	21.05
208.5	481.5	2.08	447000000	19.92
213.6	486.6	2.06	190000000	19.06
218	491	2.04	96700000	18.39
223.5	496.5	2.02	43100000	17.58
228.9	501.9	1.99	19200000	16.77
233.6	506.6	1.97	7290422	15.80
238.5	511.5	1.95	2435306	14.70
243.7	516.7	1.93	586165	13.28
247.8	520.8	1.92	293140	12.59
252	525	1.90	136320	11.82

Tableau 5. 3. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation de viscosité E_η du verre 55N30K15C

T (°C)	T(K)	$10^3/T$ (K⁻¹)	η (poise)	$\text{Ln}\eta$
199.9	472.9	2.12	9050000000	22.93
202.5	475.5	2.10	3860000000	22.07
204.4	477.4	2.09	2130000000	21.48
206.3	479.3	2.08	1240000000	20.94
208.3	481.3	2.07	802000000	20.50
210.7	483.7	2.06	555000000	20.13
214.5	487.5	2.05	352000000	19.68
216.6	489.6	3.04	254000000	19.35
218.5	491.5	2.03	187000000	19.05
220.4	493.4	2.02	140000000	18.76
224.2	497.2	2.01	81000000	18.21
226.2	499.2	2.00	58400000	17.88
228.2	501.2	1.99	42300000	17.56
230.2	503.2	1.98	30700000	17.24
232.6	505.6	1.97	19900000	16.81

Tableau 5. 4. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation de viscosité E_η du verre 50N30K20C

T (°C)	T(K)	$10^3/T$ (K⁻¹)	η (poise)	$\text{Ln}\eta$
208.6	481.6	2.07	9310000000	22.95
212.1	485.1	2.06	5090000000	22.35
216.1	489.1	2.04	1800000000	21.31
220	493	2.03	1110000000	20.83
224.5	497.5	2.01	689000000	20.35
228	501	1.99	396000000	19.79
232.4	505.4	1.98	204000000	19.13
236.4	509.4	1.96	120000000	18.60
240.4	513.4	1.95	76900000	18.16
244.4	517.4	1.93	56100000	17.84
248.4	521.4	1.92	51300000	17.75

Tableau 5. 5. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation de viscosité E_η du verre 40N30K30C

T (°C)	T(K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	η (poise)	$\text{Ln}\eta$
197.7	470.7	2.12	6952609000	22.66
200.6	473.6	2.11	4883335000	22.31
203.7	476.7	2.10	3346342000	21.93
206.6	479.6	2.08	2184096000	21.50
209.6	482.6	2.07	1493987000	21.12
212.5	485.5	2.06	968010400	20.70
215.5	488.5	2.05	653462800	20.30
218.5	491.5	2.03	416260500	19.85
221.5	494.5	2.02	278331100	19.45
224.5	497.5	2.01	207285500	19.15
227.3	500.3	2.00	168259900	18.94
230.3	503.3	1.99	136720000	18.73
233.7	506.7	1.97	98900770	18.41
236.3	509.3	1.96	73042420	18.11
240.1	513.1	1.95	64329390	17.98

3. 3. 2. Evolution de la viscosité

Les figures 5. 3 – 6 représentent la variation de $\text{Ln}\eta$ en fonction de $1/T$ pour chaque composition étudiée. Les pentes des droites donnent accès aux énergies d'activation de viscosité E_η . Les valeurs d' E_η sont regroupées dans le tableau 5.6.

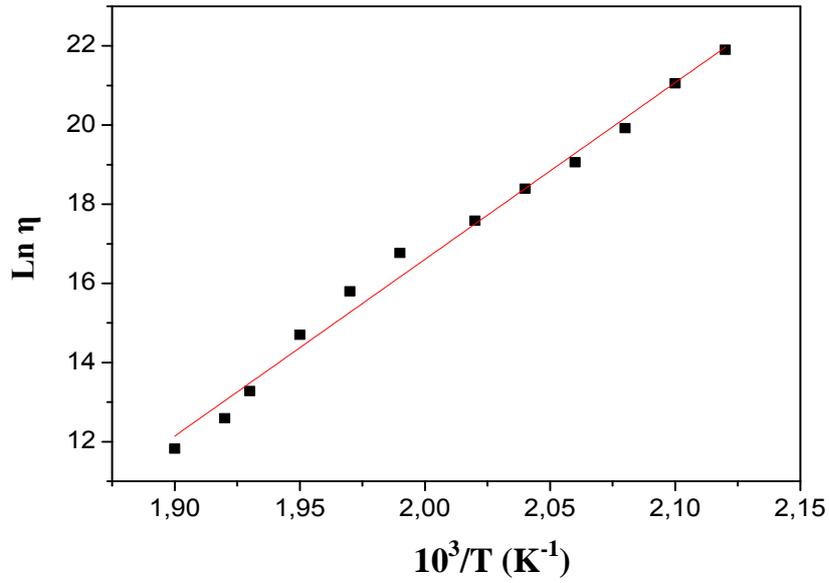


Figure 5. 3. Evolution de la viscosité du verre 60N30K10C en fonction de $10^3/T$

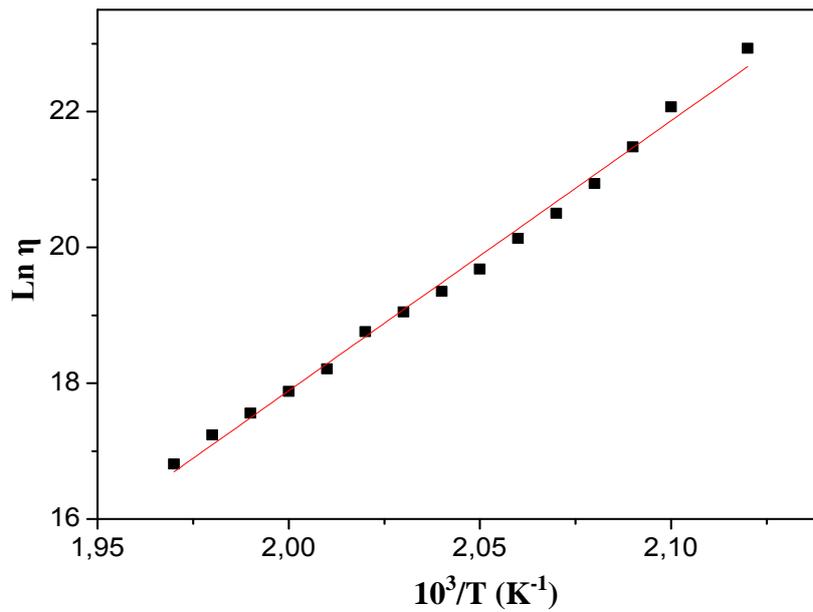


Figure 5. 4. Evolution de la viscosité du verre 55N30K15C en fonction de $10^3/T$

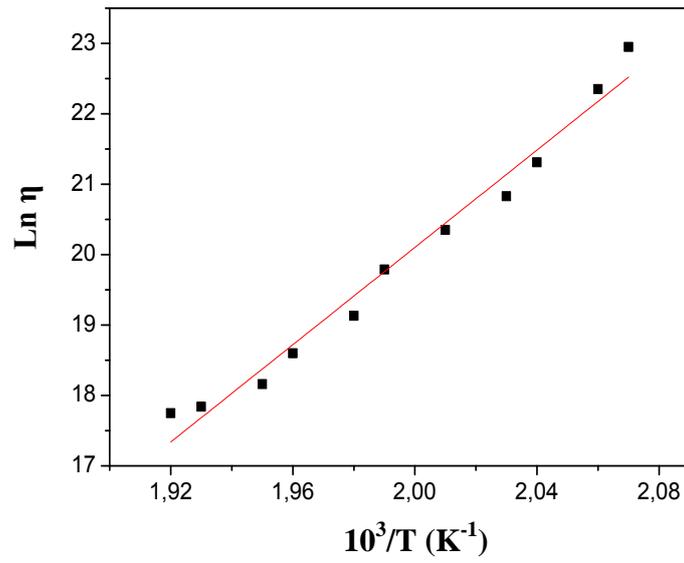


Figure 5. 5. Evolution de la viscosité du verre 50N30K20C en fonction de $10^3/T$

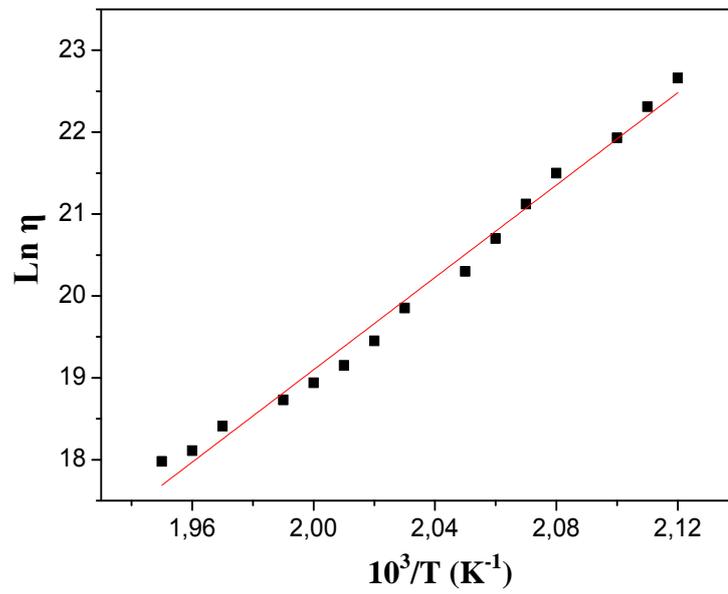


Figure 5. 6. Evolution de la viscosité du verre 40N30K30C en fonction de $10^3/T$

Tableau 5. 6. Energie d'activation de viscosité des verres étudiés

Composition (%mol)	$E_\eta \pm \Delta E$ (KJ mol ⁻¹)	r
60N30K10C	371 ± 1.4	0.989
55N30K15C	331 ± 0.8	0.994
50N30K20C	288 ± 1.7	0.977
40N30K30C	235 ± 0.8	0.988

L'examen des résultats expérimentaux recueillis dans les tableaux précédents, montre que la viscosité varie entre les valeurs, $\ln \eta = 23$ ($\log \eta = 10$) à des températures basses (196°C) et $\ln \eta = 11,5$ ($\log \eta = 5$) à des températures élevées (331°C). Donc il est très clair que la viscosité diminue lorsque la température augmente. Ceci est évident pour toutes les compositions. On peut remarquer aussi, que la viscosité varie également avec la composition à une température constante.

Dans notre cas à l'exception de la première composition, la viscosité diminue lorsque la teneur d'acétate de lithium augmente. A titre d'exemple à $T = 220^\circ\text{C}$ $\log \eta = 9,95$ à 15% de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$, $\log \eta = 9$ à 20% et $\log \eta = 8,84$ à 30% de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. Notons que lors de cette étude on a remarqué pour le verre 40N30K30C la viscosité commence à diminuer à partir de 196°C ($\log \eta = 10$) jusqu'à 240°C ($\log \eta = 7$), elle augmente pour atteindre la valeur $\log \eta = 9$ à $T = 256^\circ\text{C}$, puis elle continue à décroître de nouveau jusqu'à 331°C. Ce phénomène produit est due probablement à une cristallisation du verre.

L'examen des figures 5. 3 – 6 montre que l'évolution de la viscosité en fonction de $1/T$ est quasi linéaire. Les pentes des droites décroissent avec l'augmentation de la teneur de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. Par conséquent l'énergie d'activation de viscosité E_η diminue avec l'augmentation de la composition.

3. 4. Détermination de l'énergie d'activation à la transition vitreuse

On s'est intéressé à déterminer l'énergie d'activation à la transition vitreuse, dans le but de la comparer à l'énergie d'activation de viscosité.

Kissinger [16], Ozawa [17], Chen [18], Takhor [19], Augis et Bennett [20] ont proposé, par des approches diverses, différentes relations entre la température de cristallisation maximale, T_p , et la vitesse de chauffe α . Pour déterminer l'énergie d'activation à la transition vitreuse, on a utilisé la relation d'Ozawa, en remplaçant T_p par T_g :

$$\frac{d[\ln(\alpha)]}{d\left[\frac{1}{T_g}\right]} = -\frac{E_a}{R} \quad (5)$$

Avec:

T_g : température de transition vitreuse (K)

α : loi de chauffe ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)

E_a : énergie d'activation à la transition vitreuse

R : constante des gaz parfaits

Nous avons donc enregistré le flux thermique en fonction de la température, $dH/dT = f(T)$, pour différentes lois de chauffés α , avec α compris entre 2 et 11 K/min, et noté la température de transition vitreuse T_g . Ensuite, il suffit de tracer les droites :

$\ln \alpha = f(1/T)$. Les pentes nous permettent de calculer E_a .

3. 4. 1. Résultats expérimentaux

Les tableaux 5. 7 – 10 rassemblent les valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse des verres étudiés.

Les figures 5. 7 – 10 présentent l'évolution des droites $\ln \alpha = f(1/T_g)$, des quatre verres étudiés.

Tableau 5. 7. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse du verre 60N30K10C

α (K mn^{-1})	Tg (K)	$10^3/\text{Tg}$ (K^{-1})	$\text{Ln}\alpha$
2	456	2.1930	0.6932
4	458	2.1800	1.3863
7	461	2.1690	1.9459
11	463	2.1590	2.3978

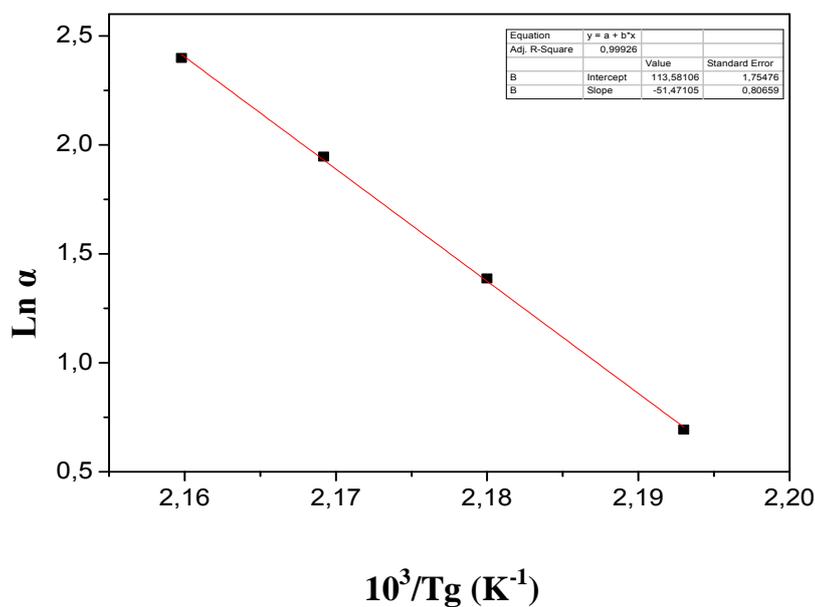


Figure 5. 7. Détermination de l'énergie d'activation à la transition vitreuse du verre 60N30K10C

Tableau 5. 8. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse du verre 55N30K15C

α (K mn^{-1})	Tg (K)	$10^3/\text{Tg}$ (K^{-1})	$\text{Ln}\alpha$
2	457	2.1890	0.6932
4	459	2.1760	1.3863
7	462	2.1645	1.9459
11	462	2.1550	2.3978

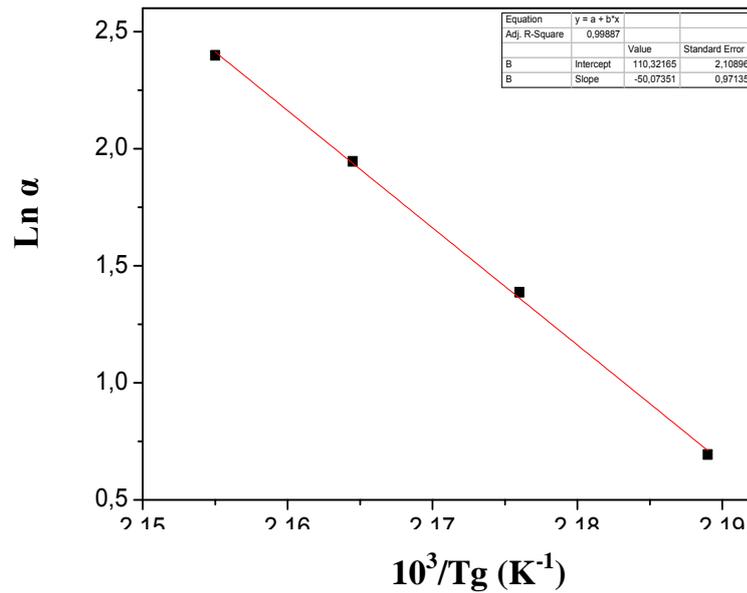


Figure 5. 8. Détermination de l'énergie d'activation à la transition vitreuse du verre 55N30K15C

Tableau 5. 9. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse du verre 50N30K20C

α (K mn^{-1})	Tg (K)	$10^3/\text{Tg}$ (K^{-1})	$\text{Ln}\alpha$
2	459	2.1800	0.6932
4	461	2.1670	1.3863
7	464	2.1550	1.9459
11	466	2.1460	2.3978

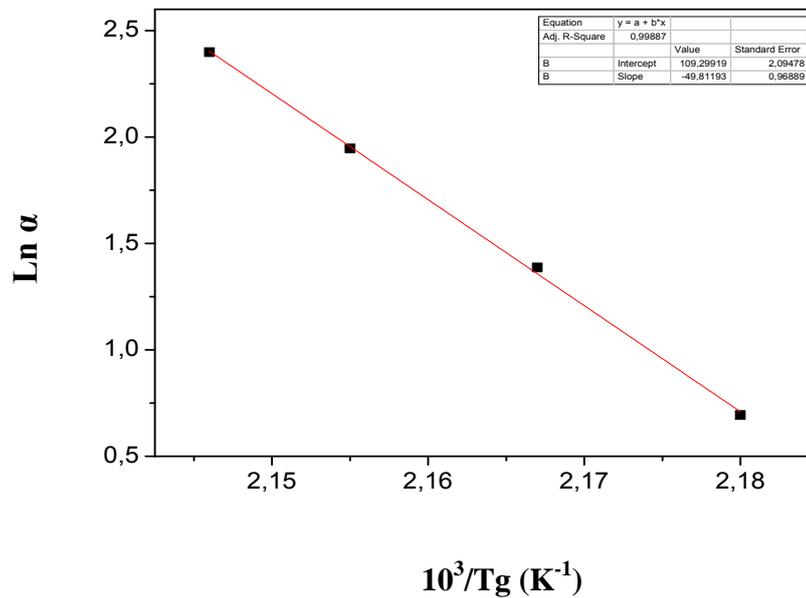


Figure 5. 9. Détermination de l'énergie d'activation à la transition vitreuse du verre 50N30K20C

Tableau 5. 10. Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse du verre 40N30K30C

α (K mn^{-1})	Tg (K)	$10^3/\text{Tg}$ (K^{-1})	$\text{Ln}\alpha$
2	461	2.1720	0.6932
4	463	2.1590	1.3863
7	466	2.1459	1.9459
11	468	2.1367	2.3978

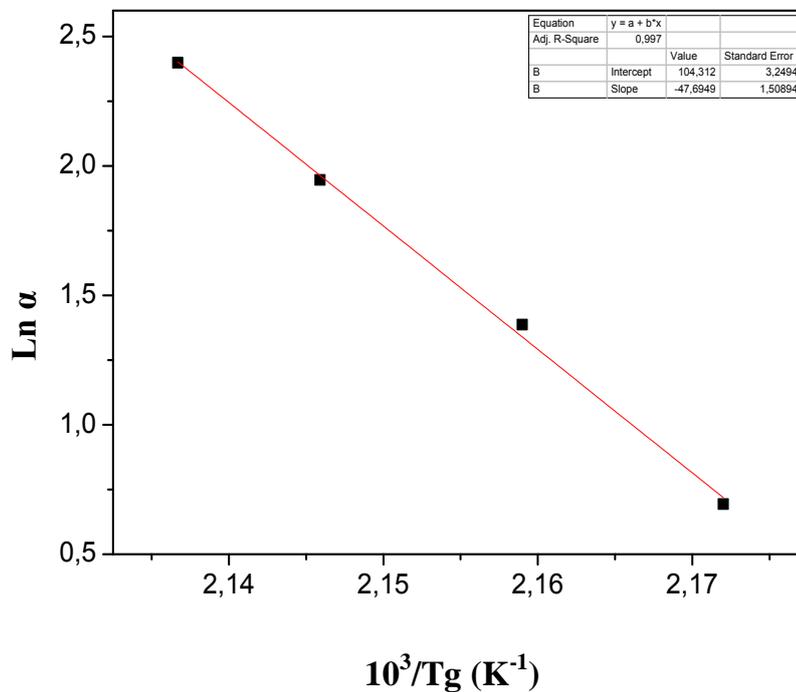


Figure 5. 10. Détermination de l'énergie d'activation à la transition vitreuse du verre 40N30K30C

D'après les tableaux 5. 7 – 10, la température de transition vitreuse T_g des verres étudiés, croît avec la vitesse de chauffe α .

En examinant les figures 5. 7 – 10, on remarque que les pentes des droites $\ln \alpha = f(1/T_g)$, diminuent lorsque la teneur d'acétate de lithium augmente et par conséquent, l'énergie d'activation E_a à la transition vitreuse diminue avec l'augmentation de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. Les valeurs d' E_a sont données dans le tableau 5. 11 et le tableau 5. 12 présente une comparaison entre E_η et E_a .

Tableau 5. 11. Energie d'activation à la transition vitreuse des verres étudiés

Composition (%mol)	$E_a \pm \Delta E$ (KJ mol ⁻¹)	r
60N30K10C	428 ± 0.8	0.999
55N30K15C	416 ± 1.0	0.998
50N30K20C	414 ± 1.0	0.998
40N30K30C	396 ± 1.5	0.997

Tableau 5. 12. Comparaison entre les valeurs d' E_η et d' E_a

Composition (%mol)	E_η (KJ mol ⁻¹)	E_a (KJ mol ⁻¹)
60N30K10C	371	428
55N30K15C	331	416
50N30K20C	288	414
40N30K30C	235	396

4. Discussion

De nombreuses études sur la viscosité ont montré qu'il n'existe pas de relation directe entre l'énergie d'activation de viscosité E_η et les énergies de liaison. Ceci est particulièrement net lorsqu'on compare une fonte de B_2O_3 avec celle de SiO_2 dans lesquelles les énergies de liaison pour B-O et S-O sont à peu près identiques, tandis que l'énergie d'activation des fontes de SiO_2 , égale à 710 KJ/mol, est nettement supérieure à celle des fontes de B_2O_3 avec 310 KJ/mol.

D'après les études de Weyl et Marboe [21], l'écoulement visqueux des verres n'est pas du aux ruptures de liaisons mais à une réduction temporaire de la coordinence des cations et par conséquent de l'effet d'écran. L'énergie nécessaire correspond à l'énergie d'activation de la viscosité. L'effet d'écran du cation est d'autant plus important et l'abaissement de la coordinence d'autant plus facile que le rapport oxygène-cation est plus grand. Ainsi s'explique la viscosité beaucoup plus faible des verres de P_2O_5 qui est le constituant formateur de notre matrice vitreuse.

Stanworth [22] a indiqué dans son étude sur la viscosité, que la variation de l'énergie d'activation de viscosité est égale à la chaleur de vaporisation :

$$E_{\eta, T \approx T_g} - E_{\eta, T \gg T_g} = Q_v \quad (6)$$

Il ya une assez bonne concordance pour les verres de B_2O_3 ($\Delta E_\eta = 230$ KJ/mol, $Q_v = 270$ KJ/mol), mais il existe aussi des écarts plus importants. C'est le cas du sélénium, une substance vitrifiable, pour lequel ΔE_η (335 KJ/mol) est nettement plus grand que Q_v (105 KJ/mol) ce qui est du probablement à la structure en chaîne du sélénium [23].

Généralement, l'énergie d'activation de la viscosité, pour une substance vitrifiable, est plus grande que Q_v à la température de transition vitreuse T_g ou à la température de fusion du cristal. Pour les verres le rapport Q_v / E_η est donc plus petit que 1. Ce rapport se situe par contre pour les sels le plus souvent entre 4 et 5, pour les métaux entre 8 et 25 et pour les liquides moléculaires entre 3 et 4.

Les mesures de viscosité ont très souvent servi à obtenir des informations sur la structure du verre.

D'après les études de Bockris [24, 25], pour interpréter la diminution de l'énergie E_η des verres binaires de silicate, il admet que pour les teneurs élevées en oxyde R_mO_n , il apparaît dans la fonte, séparés par des cations, des anions discrets constituant des unités d'écoulement,

il se formera de préférence des anneaux à trois et à quatre tétraèdres à cotés de courtes chaînes. Par exemple :

Anneaux simples de la forme $[(\text{SiO}_3)_3]^{6-}$ ou $[(\text{SiO}_4)]^{8-}$, association par groupe de deux anneaux : $[(\text{Si}_2\text{O}_5)_3]^{6-}$ ou $[(\text{Si}_2\text{O}_5)_4]^{8-}$.

Le tableau 5. 12 présente les valeurs de l'énergie d'activation de la viscosité E_η et celles de l'énergie d'activation à la transition vitreuse E_a . Il est remarquable que , dans tous les cas, il ya un écart entre E_η et E_a qui augmente avec la teneur de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. On peut dire qu'il ya une concordance pour la composition 60N30K10C ou l'écart est faible (65 KJ/mol).

Les verres recuits assez longtemps à une température plus basse présentent une diminution de la viscosité. C'est le cas de nos verres recuits à 160°C . Il se produit alors des réarrangements des éléments du réseau et, pour chaque température, on atteint un certain degré de réticulation et par conséquent une certaine viscosité.

A titre de comparaison, la réticulation de la fonte de P_2O_5 se fait seulement par l'intermédiaire de trois ponts P-O-P. La viscosité est donc également faible, mais se trouve encore, avec $\log \eta = 7$ à environ 600°C nettement au dessus de celle de la fonte de B_2O_3 . Avec P_2O_5 on trouve, d'après Cormia et al. [9] une particularité intéressante à savoir que la viscosité de la fonte dépend de la forme cristalline de P_2O_5 de départ. Par fusion de la forme hexagonale qui présente une structure moléculaire, il apparait tout d'abord une fonte très fluide dont la viscosité augmente rapidement par polymérisation, pour atteindre la même valeur que celle obtenue par fusion de la forme tétragonale.

L'addition d'éléments modificateurs au réseau de P_2O_5 (NaPO_3), comme les cations K^+ (KHSO_4) ou Li^+ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$) provoque une diminution de la viscosité. Du fait que les cations K^+ et Li^+ ont des intensités de champs ionique élevées, favorisent la coordinence, ce qui résulte à haute température, un affaiblissement de la viscosité. L'influence d'un modificateur de réseau dépend ainsi de la température.

5. Conclusion

L'étude de la viscosité du système $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$ a montré la faisabilité, pour la première fois, de déterminer la viscosité des verres de phosphates de sodium contenant à la fois de sulfate et d'acétate. L'utilisation du viscosimètre à plateaux parallèles a permis d'avoir des résultats homogènes avec des temps courts.

Cette étude a montré que la viscosité décroît lorsque la température et la teneur en acétate augmentent. De sa part l'énergie d'activation de viscosité E_η diminue quand la teneur en acétate et la température augmentent.

On a pu montrer aussi qu' à la température de transition vitreuse, les valeurs de l'énergie d'activation de viscosité E_η sont proches de celles de l'énergie d'activation à la transition vitreuse E_a pour le verre 60N30K10C et s'écartent pour les autres verres. L'écart augmente avec la teneur de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$.

Les mesures de viscosité ont très souvent servi à obtenir des informations sur la structure du verre. L'effet d'écran du cation est d'autant plus important et l'abaissement de la coordinence d'autant plus facile que le rapport oxygène-cation est plus grand. Ainsi s'explique la viscosité beaucoup plus faible des verres de P_2O_5 qui est le constituant formateur de notre système vitreux étudié.

Bibliographie du chapitre 5.

- [1] E. R. Plumat, G. Pecriaux, R. Marit, J. Dela Ruye, J. Mairesse. : Discussion sur les relations entre la courbe de viscosité et la structure du verre à haute température. *Silic. Ind.* 29 (1964) 517 – 524
- [2] H. Wermbter, H. Scholz. *Glastechn. Ber.* 43 (1970) 315 – 322
- [3] H. Vogel, *Physik. Z.* 22 (1921) 645 – 646
- [4] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Amer. Soc.* 8 (1925) 339 – 335, 789 – 794
- [5] G. Tammann, W. Hesse. *Z. Anorg. Alleg. Chem.* 156 (1926) 245 – 257
- [6] G. Heidtkamp, K. Endell. *Glastechn. Ber.* 14 (1936) 89 – 103
- [7] R. Brukner, G. Demharter. *Glastechn. Ber.* 48 (1975) 12 – 18
- [8] R. L. Cormia, J. D. Mackenzie, D. Turnbull. : Viscous flow and melt allotropy of phosphorus pentoxide. *J. Appl. Physics* 34 (1963) 2245 – 2248
- [9] S. Gaylord, B. Tincher, L. Petit, K. Richardson. *Mat. Res. Bull* 44 (2009) 1031 - 1035.
- [10] S. Toyoda, S. Fujino, K. Morinaga, *J. Of. Non – Crystalline. Solids* 321 (2003) 169 – 174.
- [11] S. Fujino, C. Hwang and K. Morinaga, *Shigen – to – Sozai Vol.* 119 (2003) 423 – 426.
- [12] A. Mazuki, A. Jha, *J. of. Non – Cryst. Solids* 353 (2007) 1283 – 1286.
- [13] P. Wange et al., *Glass Science and Technology*, 77 (4) (2004) 172 – 176.
- [14] F. Munoz et al. *Physics and Chemistry of Glasses* 46 (1) (2005) 39 – 45.
- [15] E. H. Fontana, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 49 (1970) 594.
- [16] H. E. Kissinger, *Analytical Chem.* 29 (1957) 1702.
- [17] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38 (1965) 1881.
- [18]] H. S. Chen., *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 257.
- [19] R. L. Takhor, *Am. Ceram. Soc., Columbus*, (1972) 166.
- [20] J. A. Augis et J. E. Bennett, *J. Thermal Anal.* 13 (1978) 283.
- [21] W. A. Weyl, E. C. Marboe. : Conditions of glass forofmation among simple compounds. *Glass. I nd.* 41 (1960) 429 – 433.
- [22] J. E. Stanworth. : Oxide glass formation from the melt. *J. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1971) 61 – 63.
- [23] J. D. Mackenzie, W. K. Murphy. : Structure of glass forming halides. *J. Chem. Physics* 33 (1960) 366 – 369.

[24] J. OM. Bockris, D. C. Lowe. : Viscosity and the structure of molten silicates. Proc. Roy. Soc. (London) A 226 (1954) 423 – 435.

[25] J. OM. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener. : Viscous flow in silica and binary liquid silicates. Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1734 – 1748.