

La viscosité des silicates vitreux et fondus

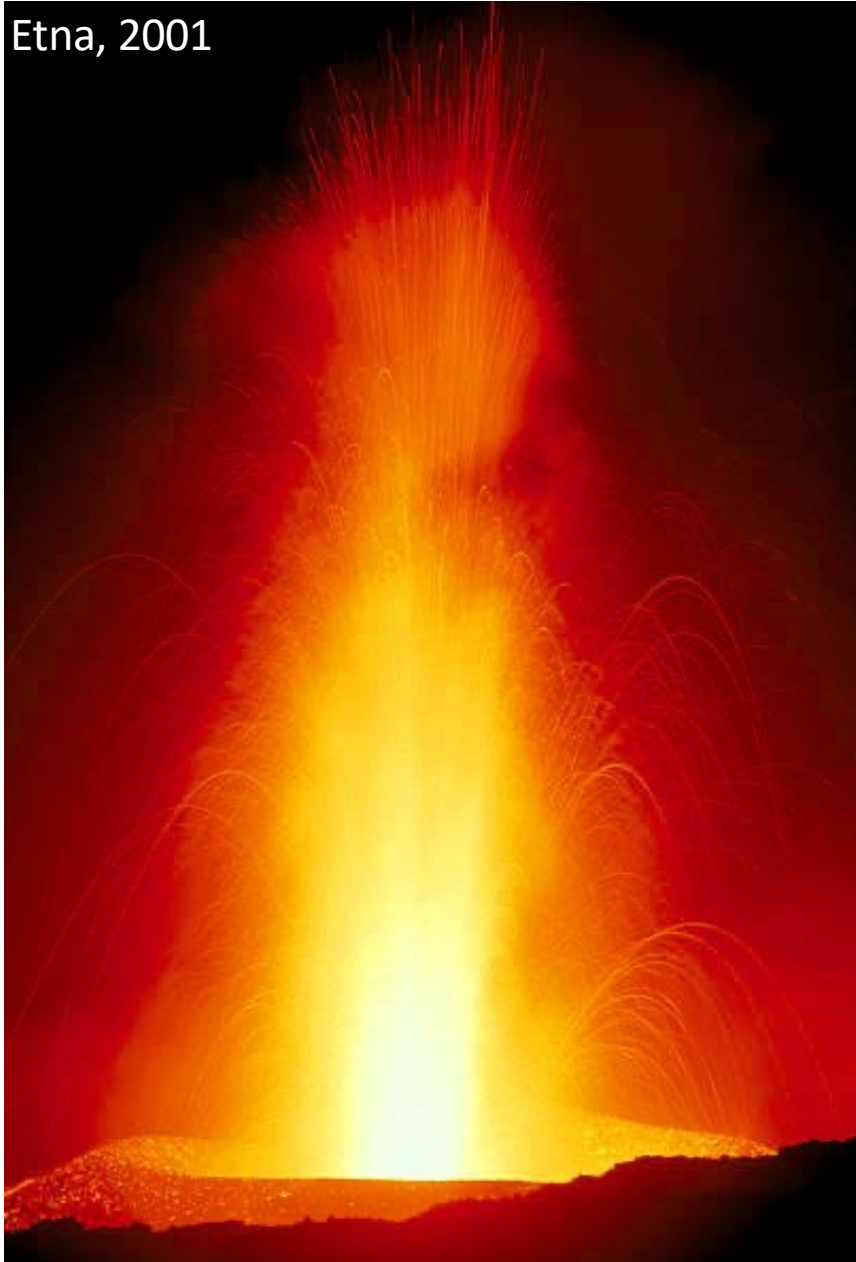
Daniel R. Neuville

Géomatériaux,
CNRS
institut de physique du globe de Paris
neuville@ipgp.fr





Etna, 2001

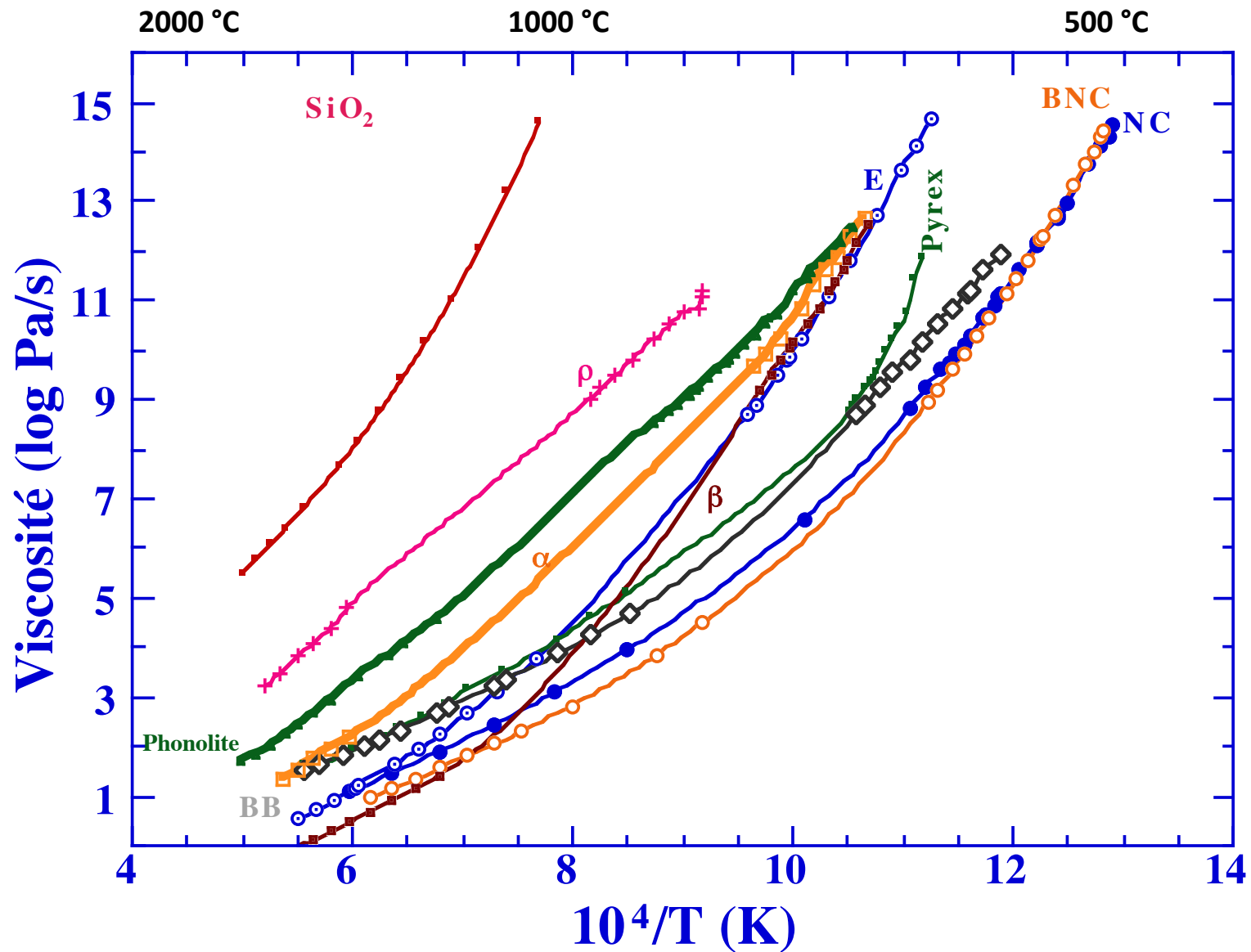


Tel Process, Saint-Gobain Isover



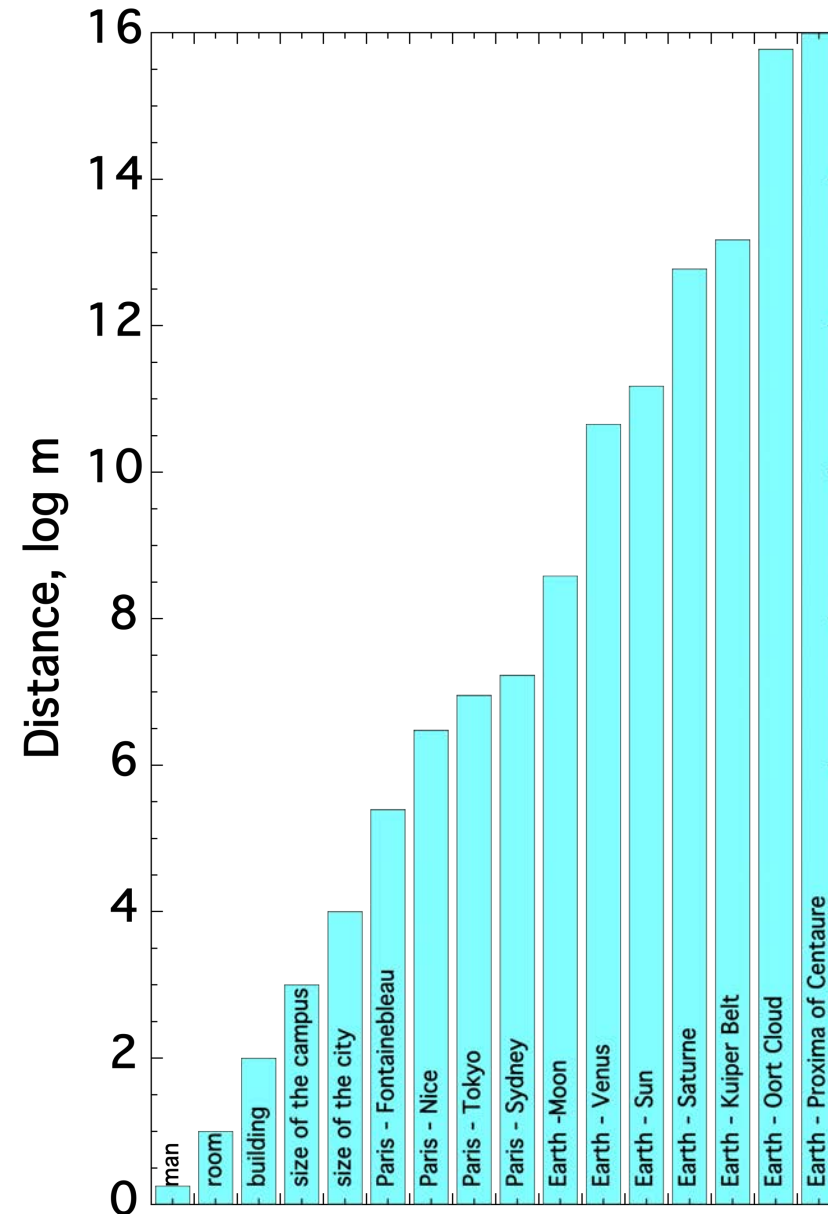
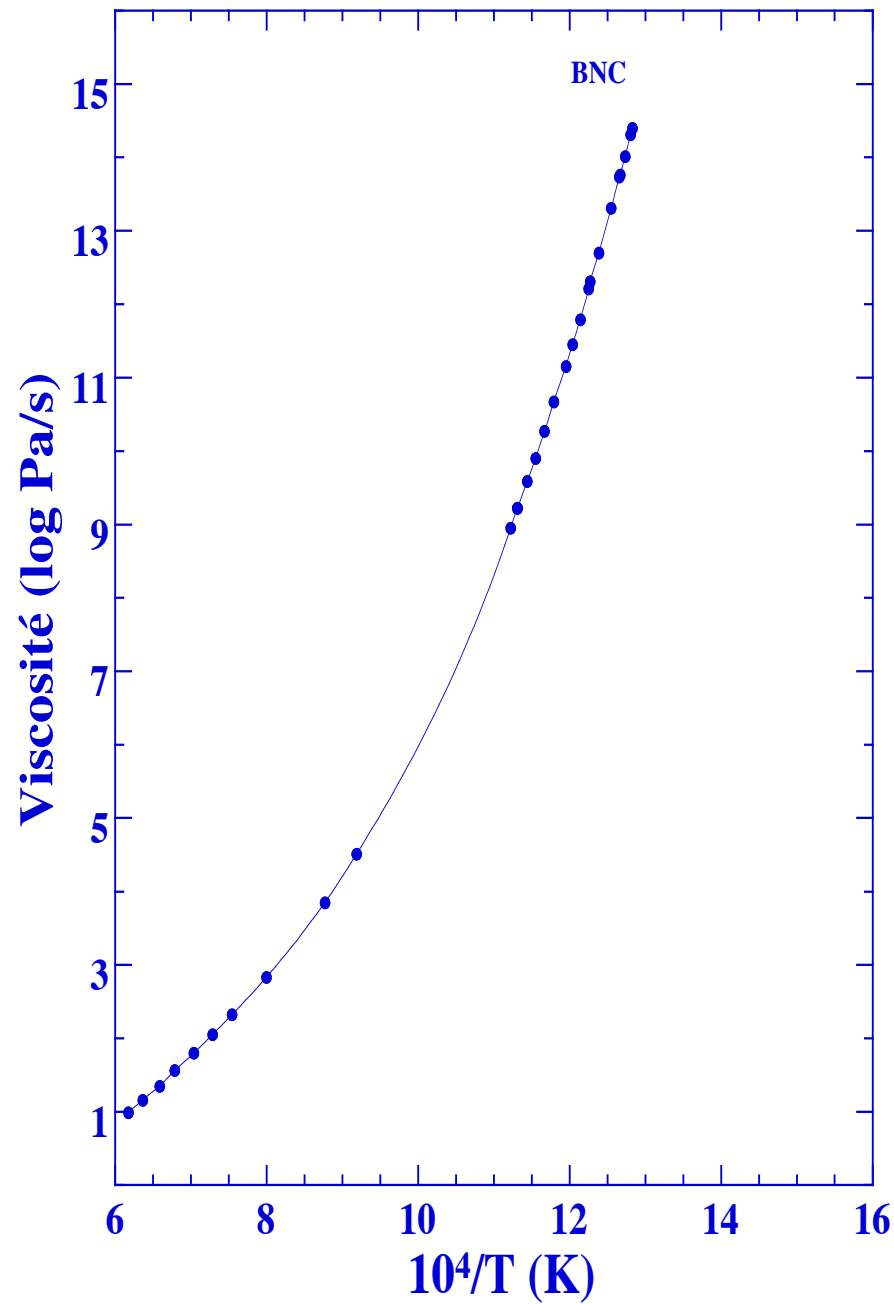


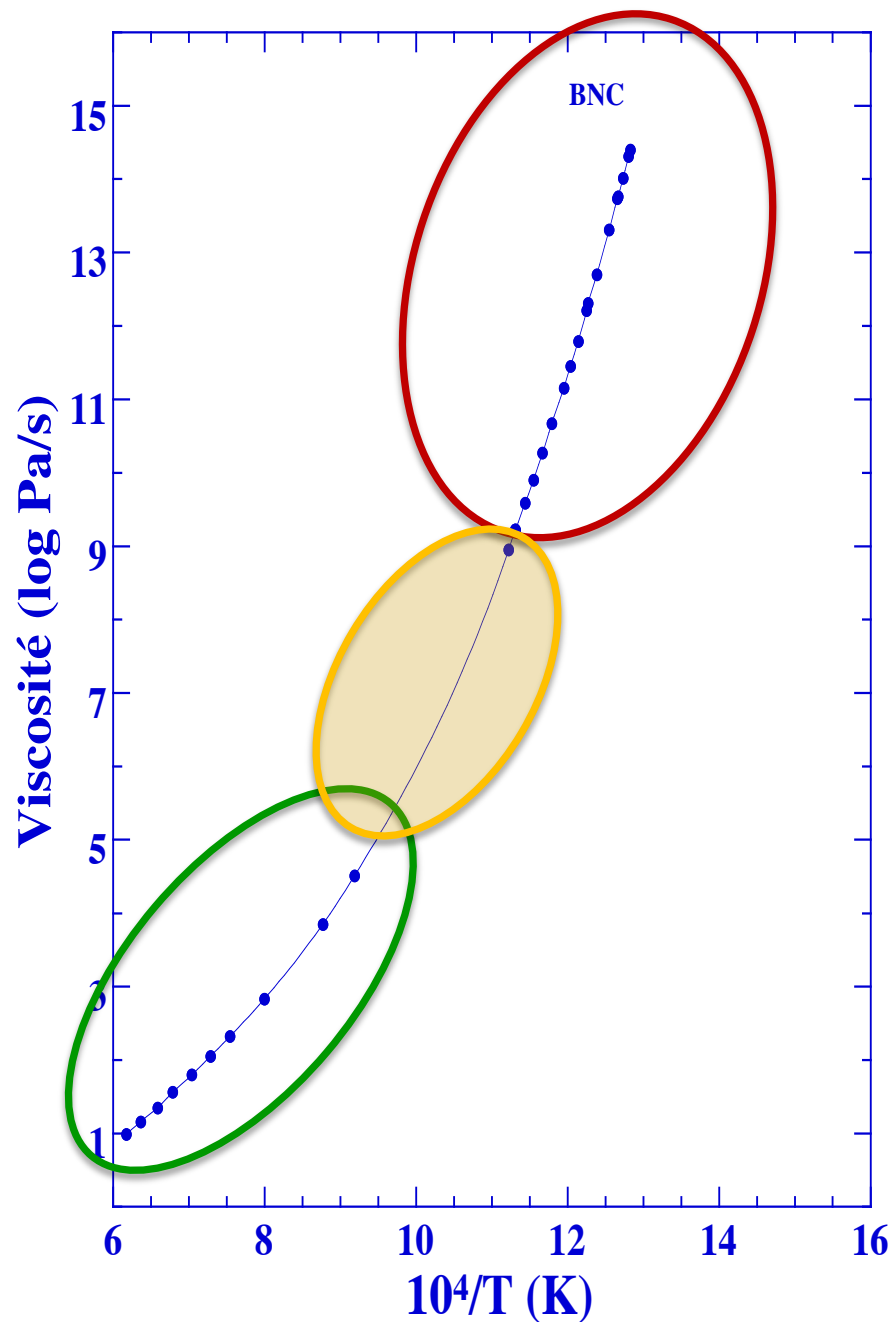
Une grande gamme de variation en fonction de X, T



10 Poise = 1 Pa.s

Grand nombre -> difficile à mesurer





Verre qui se déforme ? Mais lentement ...
pour info un vitrail de 6mm d'épaisseur pourrait
se déformer de 1micron en $8 \cdot 10^{19}$ secondes

Age de l'Univers $4.4 \cdot 10^{17}$ secondes

**Course contre la
cristallisation, une zone avec
peu de mesure**

Un liquide qui coule !

Mesure aux fortes viscosités – basse température

Flexion de tige de verre

Hagy, 1963

Fontana et Plummet, 1966,

Napolitano et al., 1964

Étirement de fibre

Poole, 1948

Napolitano et al., 1964

Dingwell à Bayreuth jusqu'en 1998

Machine de torsion

Mesure de cisaillement, obtention
des modules de cisaillement,
jusqu'à 1000°C, avec des
fréquences entre 1 mHz et 10Hz.
Dispositif de S. Webb : Gottingen

Dispositif de pénétration

Saucier, 1952, ENS Paris

Y. Gueguen, Rennes

Dingwell, Munich

Ecrasement,

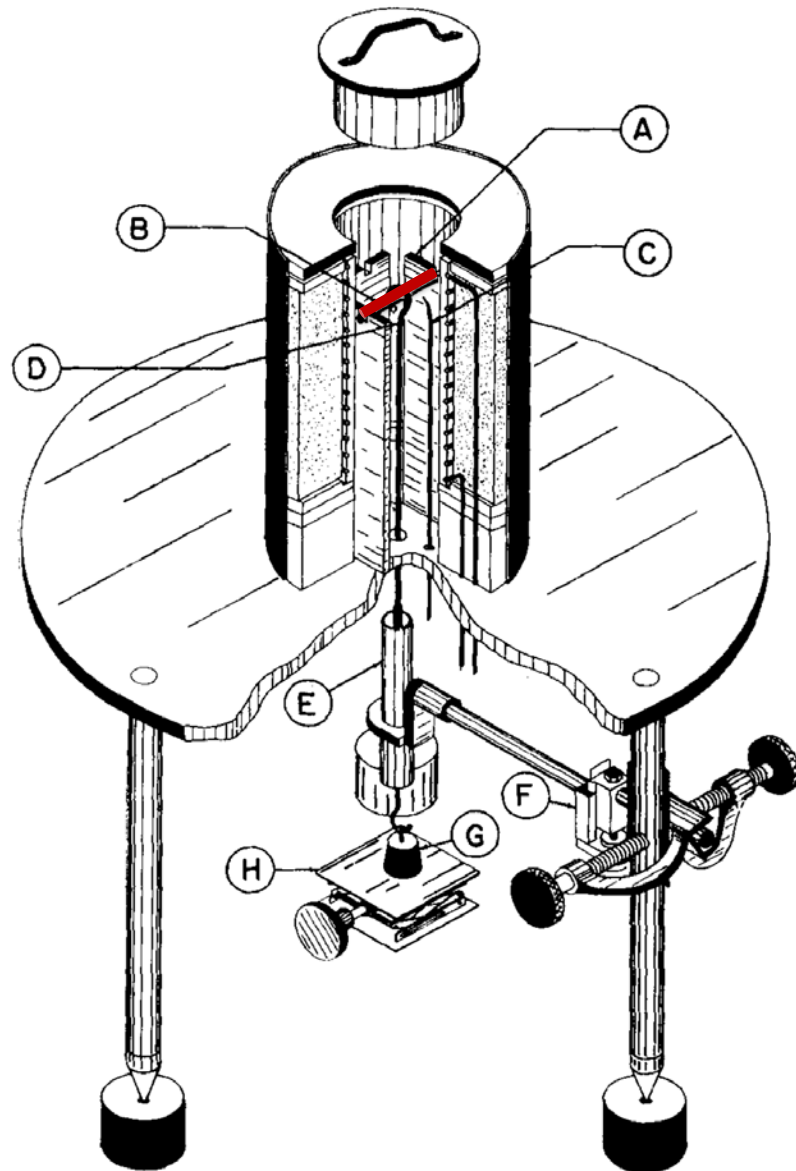
Sabatier, 1959

Fontana, 1969

marche bien, faible gradient

thermique <1°C

Mais charge de 12kg



Flexion de tige de verre

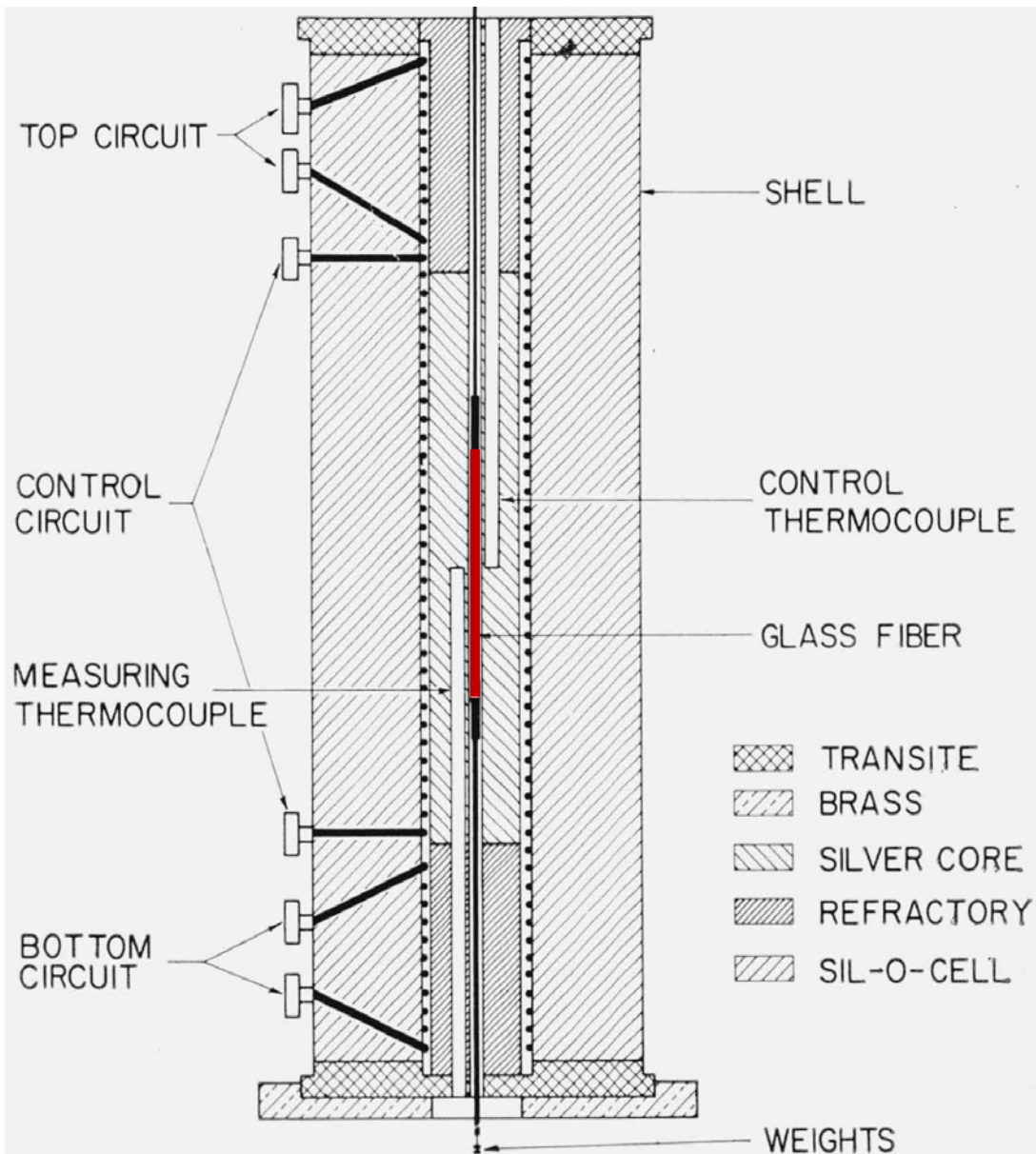
Hagy, 1963

Fontana et Plummet, 1966,

Napolitano et al., 1964

Fig. 1. Cutaway drawing of beam-bending apparatus showing (A) alumina support stand, (B) specimen beam, (C) thermocouple, (D) flame-bent sapphire loading rod, (E) linear variable differential transformer, (F) clamping arrangement for transformer, (G) weight, (H) small laboratory jack.

Mesure aux fortes viscosités



Étirement de fibre

Poole, 1948

Napolitano et al., 1964

Dingwell à Bayreuth jusqu'en 1998

problème de contrôle du gradient thermique

FIGURE 3. *Low-temperature viscosity furnace.*



Machine de torsion

Mesure de cisaillement, obtention des modules de cisaillement, jusqu'à 1000°C, avec des fréquences entre 1 mHz et 10Hz. Dispositif de S. Webb : Gottingen

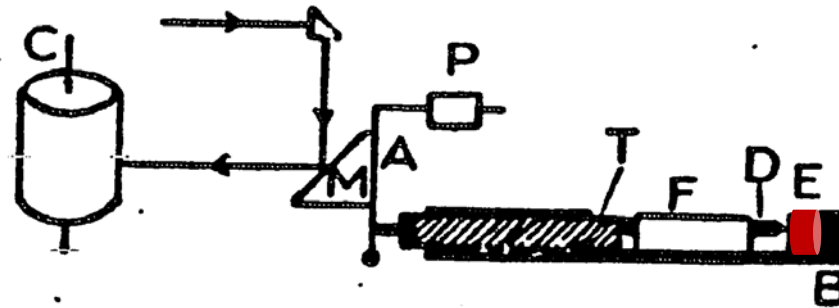


FIG. II-1. — Principe du pénétromètre. A bras mobile portant le contre poids P et le miroir M. B berceau de silice vitreuse, dans lequel coulisse la tige T en silice également ; la tige de corindon D est supportée par un patin F en silice. En E l'échantillon à étudier. C cylindre enregistreur.

Dispositif de pénétration

Saucier, 1952, ENS Paris

Y. Gueguen, Rennes

Dingwell, Munich

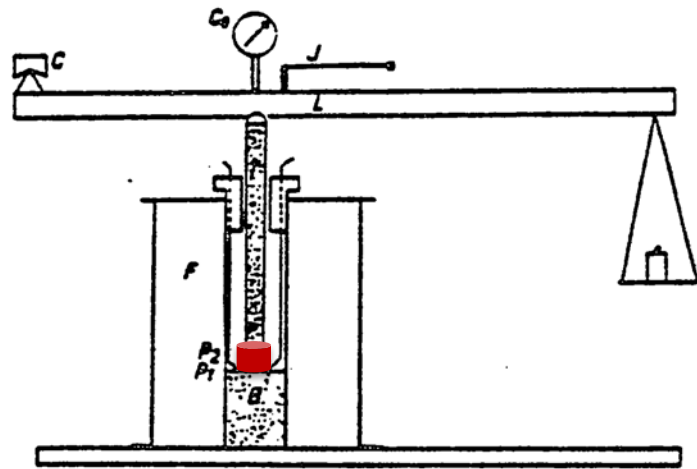


FIG. 1. — Dispositif expérimental.

B : bloc d'alumine frittée ; C : couteau ; Co : comparateur pouvant être remplacé par une jauge extensométrique J ; F : four ; L : bras de levier ; P₁, P₂ ; rondelles de platine ; T : tige en alumine frittée.

Ecrasement,

Sabatier, 1959

Fontana, 1969

marche bien, faible gradient

thermique <1°C

Mais charge de 12kg

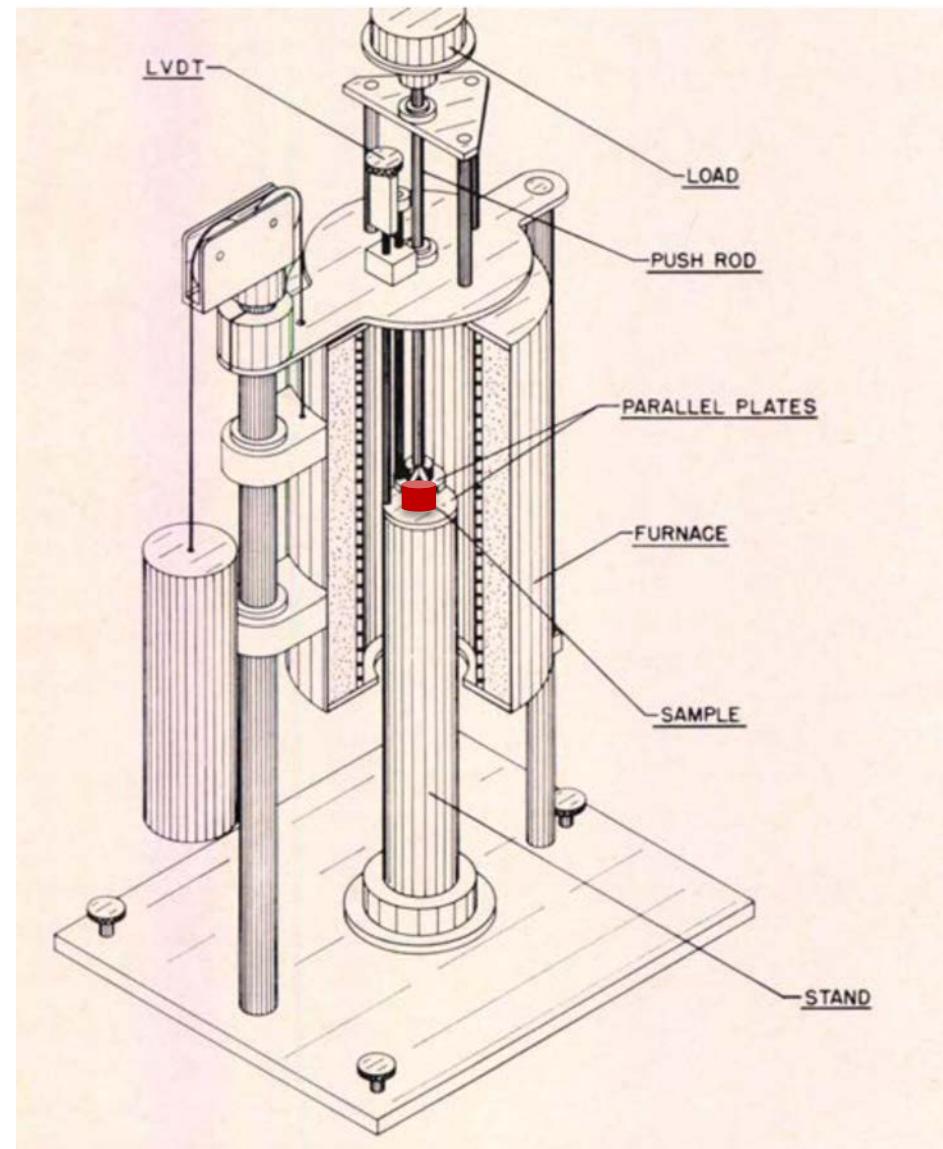


Fig. 1. Parallel plate viscometer.

Machine d'écrasement JP Caron, 1968

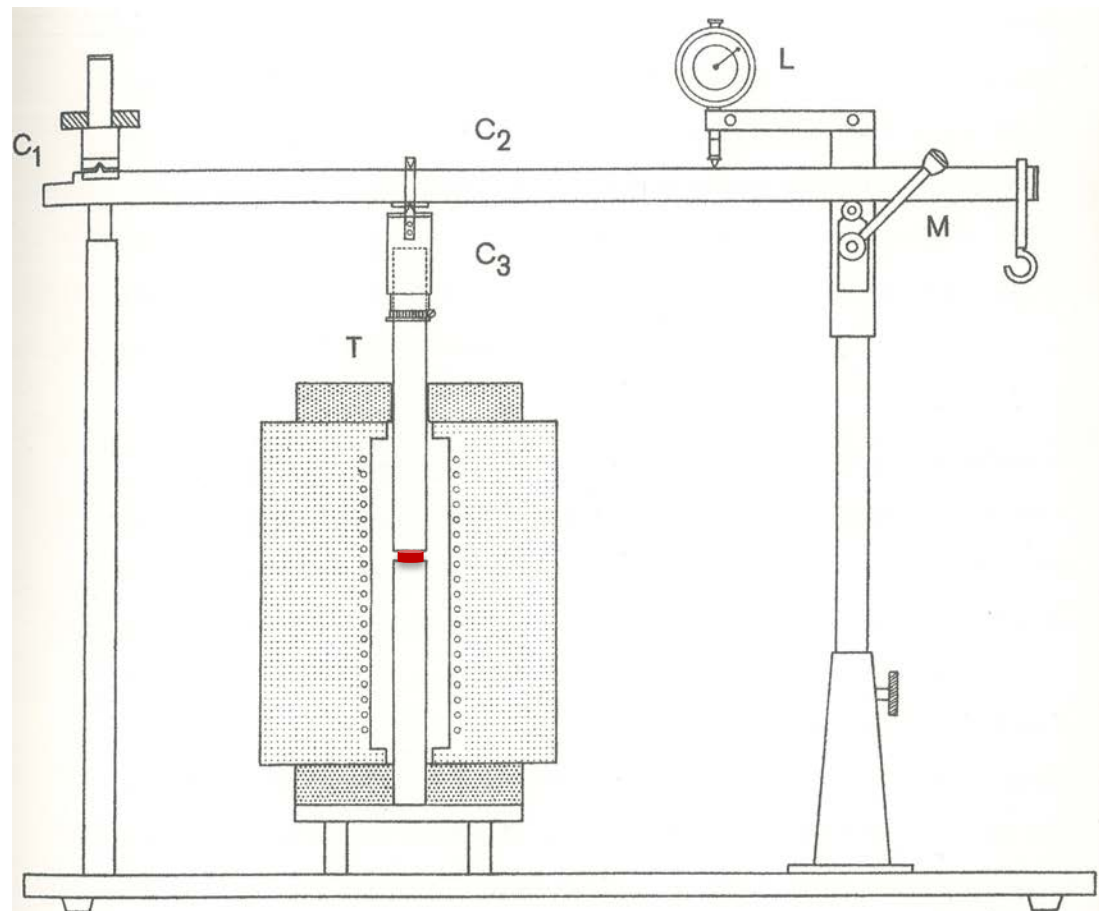
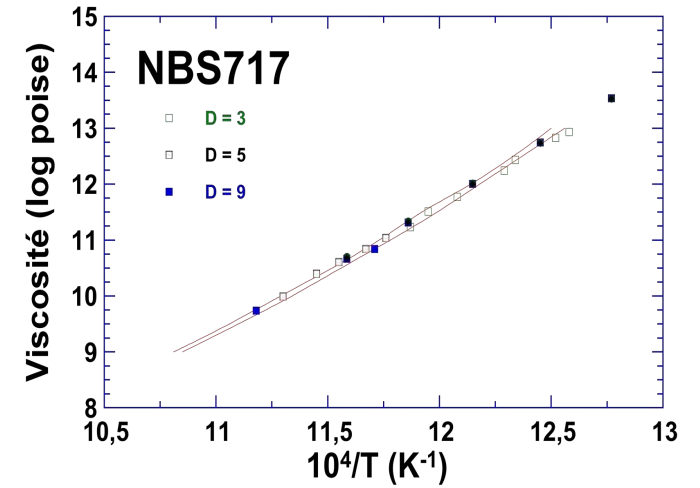
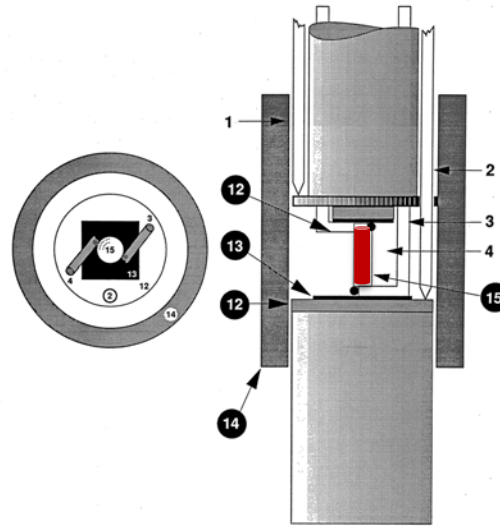
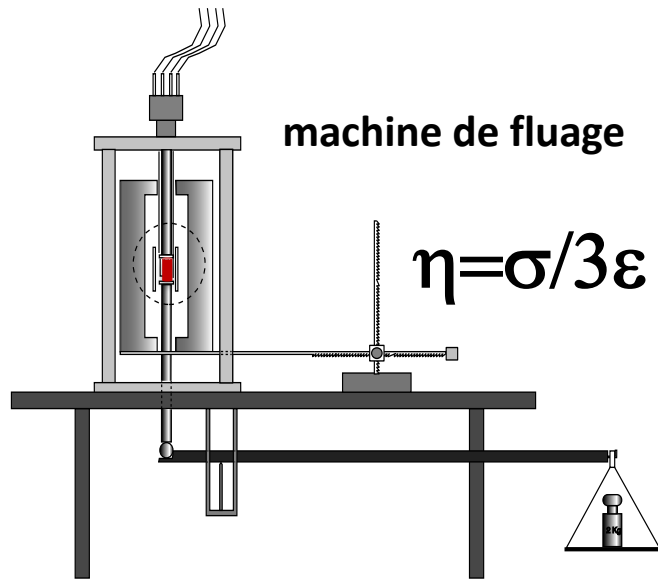
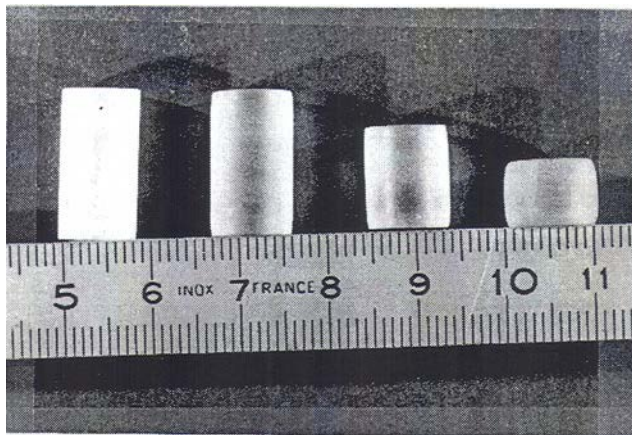


Fig. 1.- Schéma du dispositif de mesure des viscosités par écrasement. L'échantillon d'obsidienne, figuré en noir est placé dans un four à régulation (pointillés), et comprimé par une tige T qui transmet les forces exercées par des poids variés suspendus à l'extrémité d'un fléau horizontal mobile autour d'un couteau C₁. En position de repos, la tige T est suspendue par le couteau C₂, en position de travail, elle est articulée au niveau de C₃. M est une manette de blocage, L un dispositif de lecture des déformations (comparateur ou jauges extensométriques).

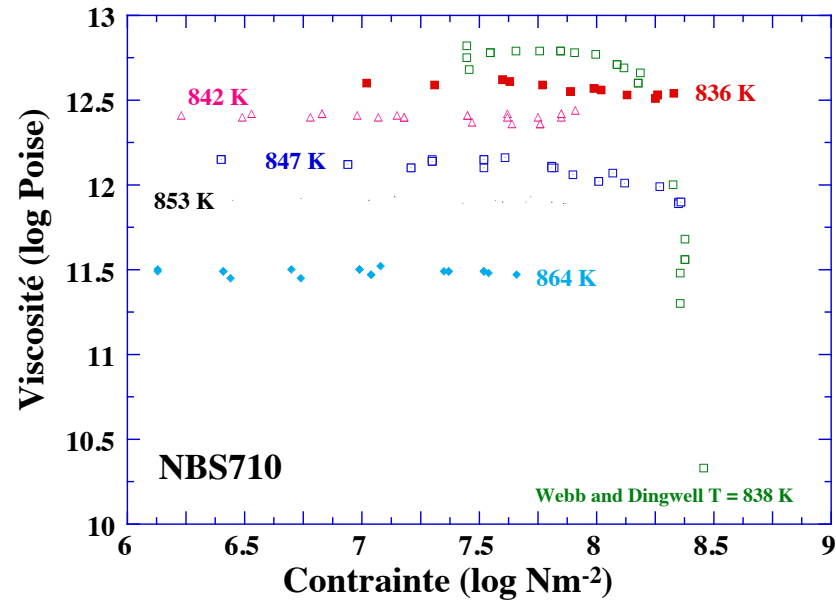
Mesure aux fortes viscosités



IPGP



$$\eta = MgL / (3\pi R_o^2 dL/dt (1 - 1/2 R_o^2/L^2)),$$



Neuville D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chem. Geol., 229, 28-42.

Mesure aux faibles viscosités – haute température

Viscosimètre par capillarité,
Bloom, Harrap et Heymann, 1956
Jusqu'à 700°C Tube en verre

Capillaire horizontal,
Speels, 1946,
tube de quartz jusqu'à 1100°C

Oscillation viscometer,
Towers and Kay, 1950
Barfield and Kitchener, 1947

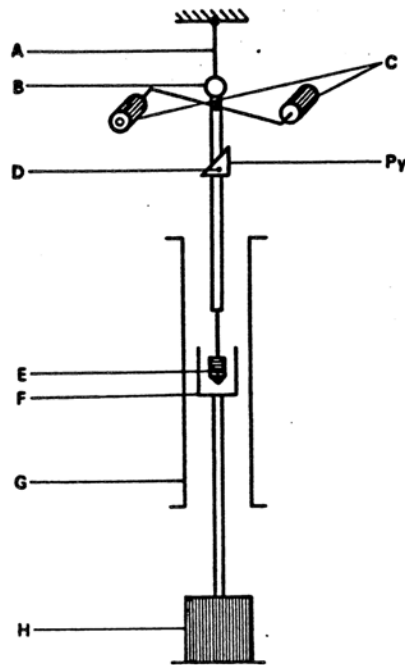
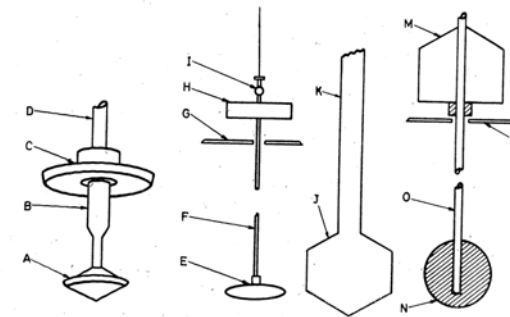
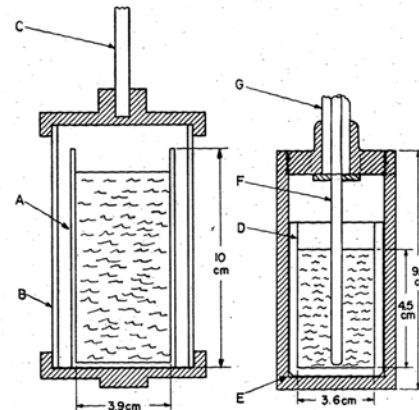


Schéma de principe du viscosimètre.

A) ruban de suspension soutenant l'équipage portant le miroir B) ; le prisme δ D) pour les visées avec le pyromètre optique (Py) ; C) Bobines d'équilibrage électrique ; F) Creuset entraîné à vitesse constante par (H) (Mo ou W) ; G) Tôle chauffante (Mo ou W) du four ; E) Plongeur (Mo ou W).

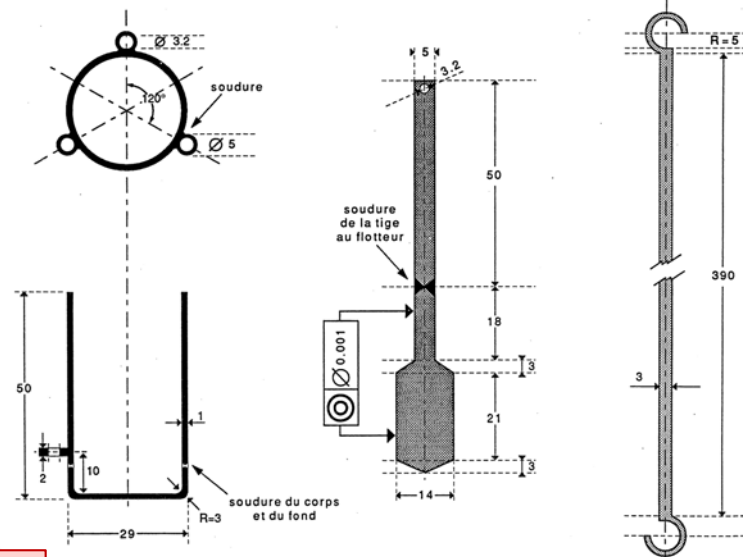
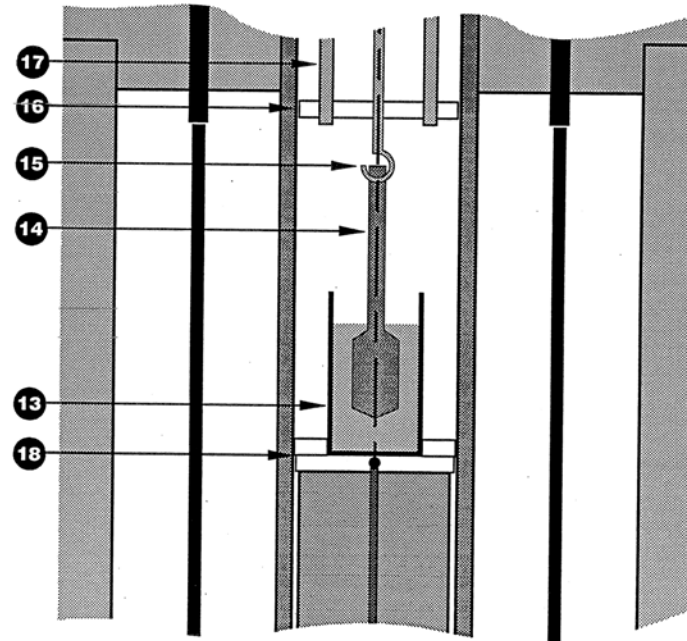
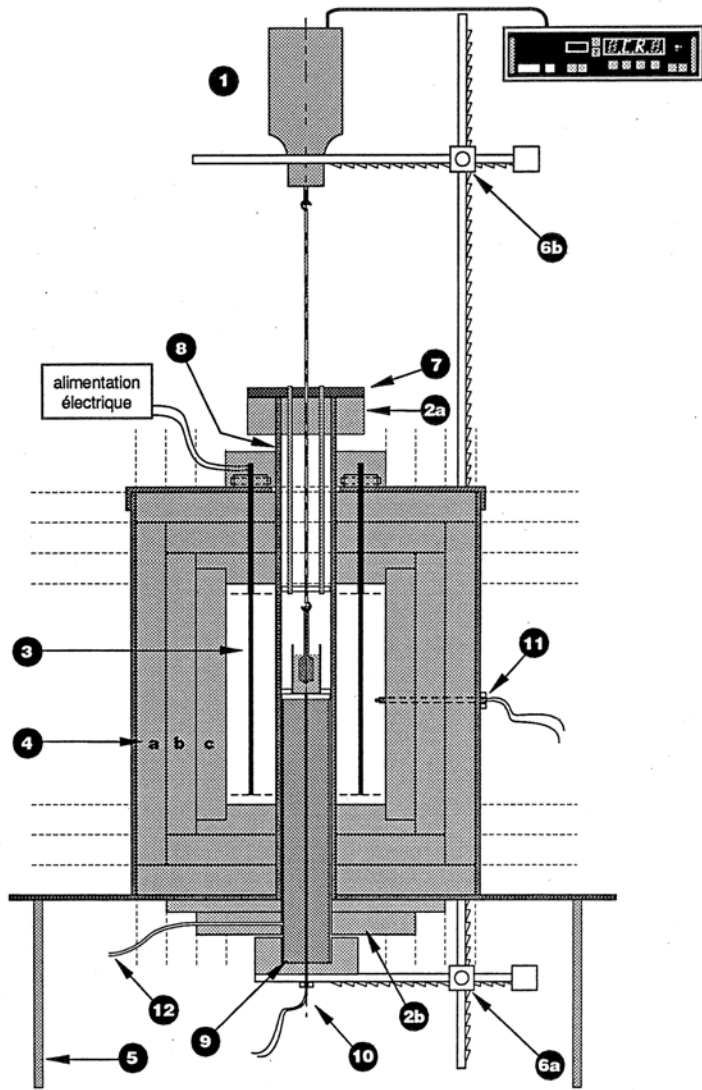
Urbain, 1974



Viscosimètre Rotatif

English, 1923,
Rait et Hay, 1938
Bockris and Lowe, 1953
Machin, 1954
Dingwell, 1986
IPGP

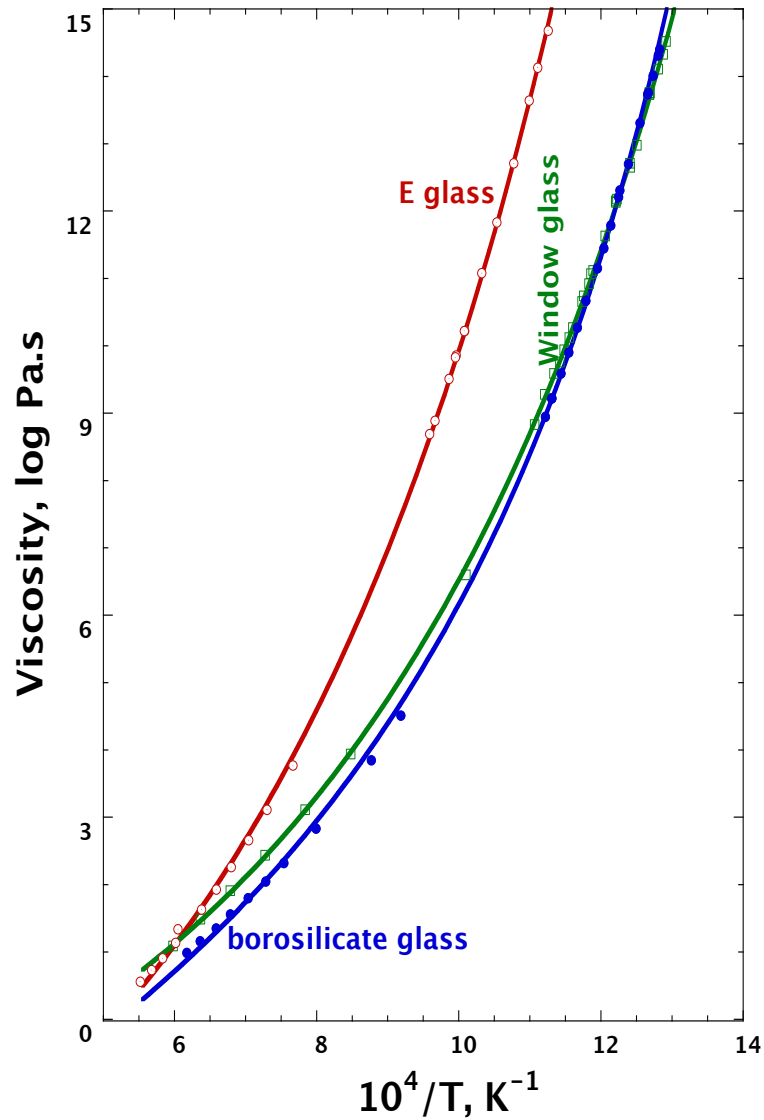
.....



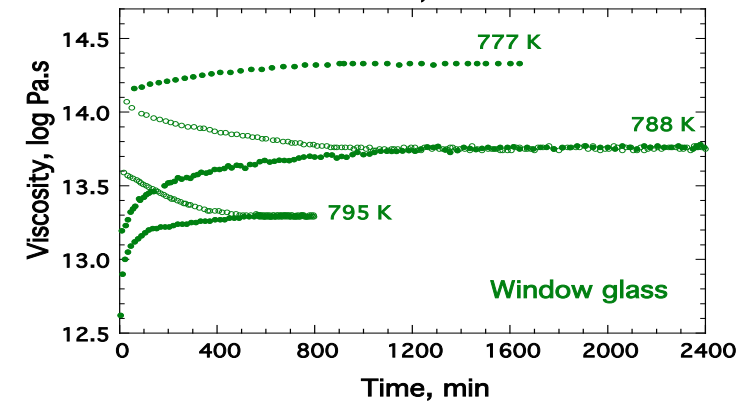
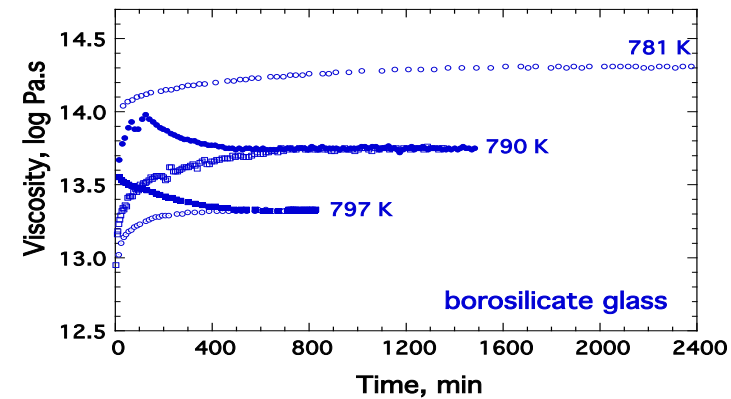
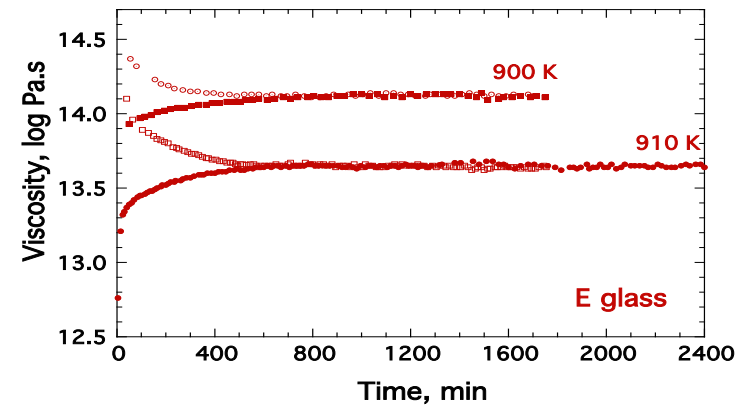
Viscosimètre Rotatif

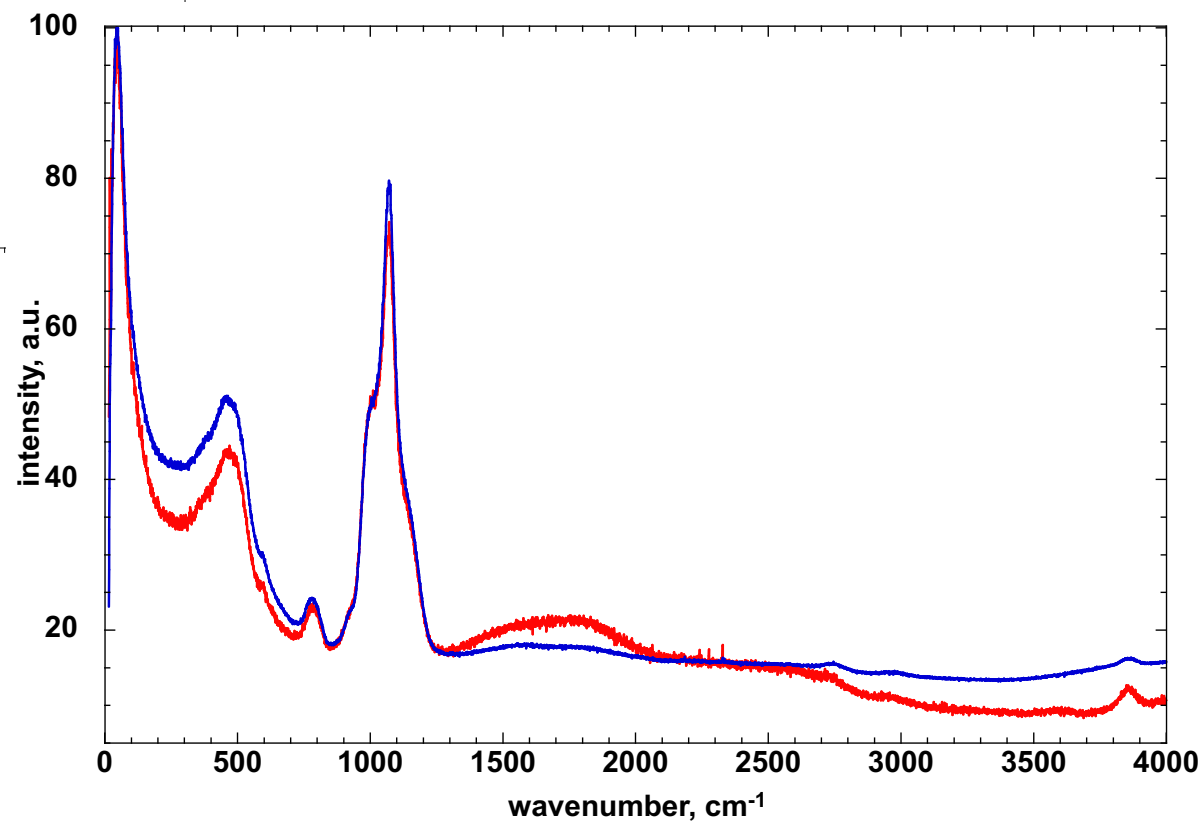
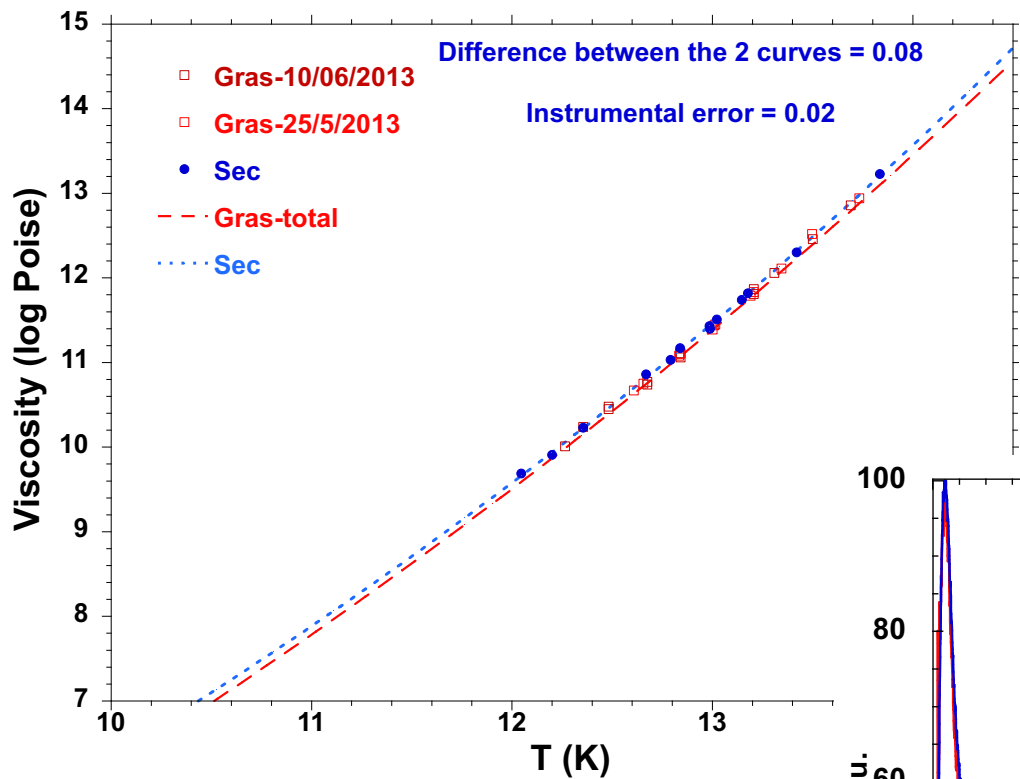
IPGP

Neuville D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chem. Geol., 229, 28-42.

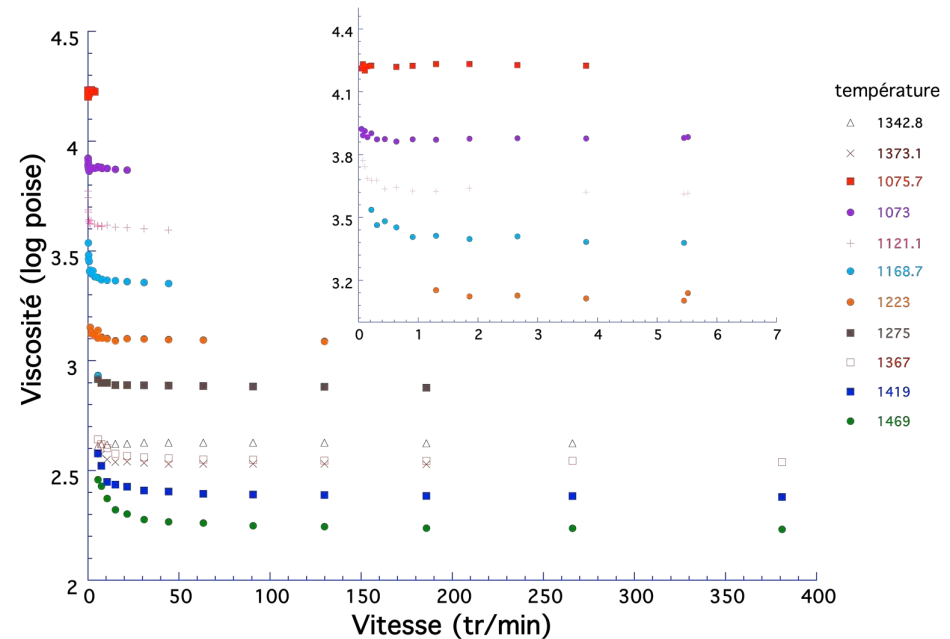
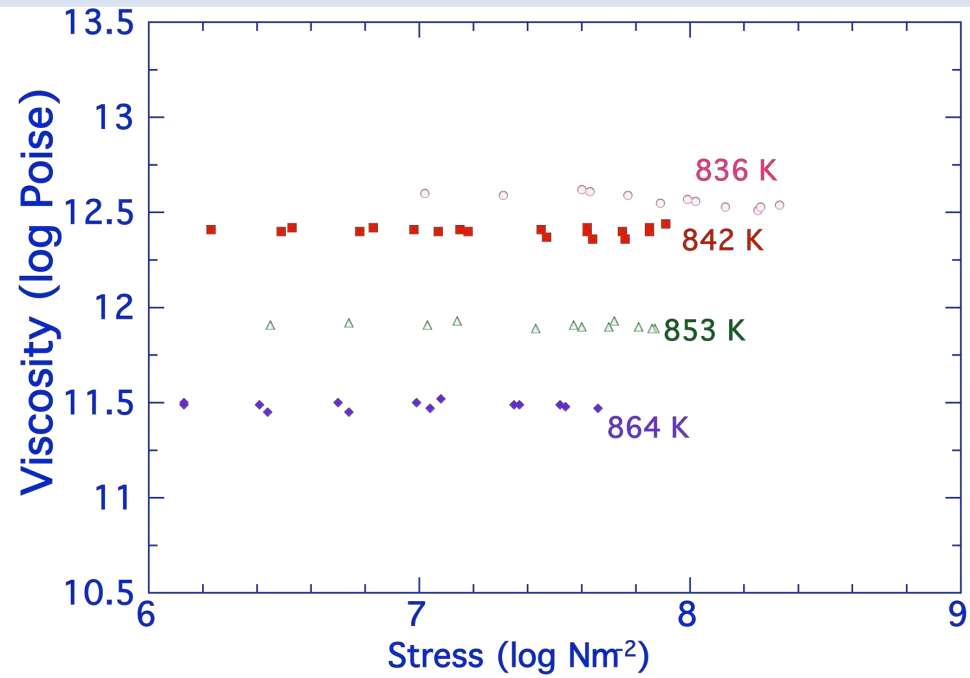
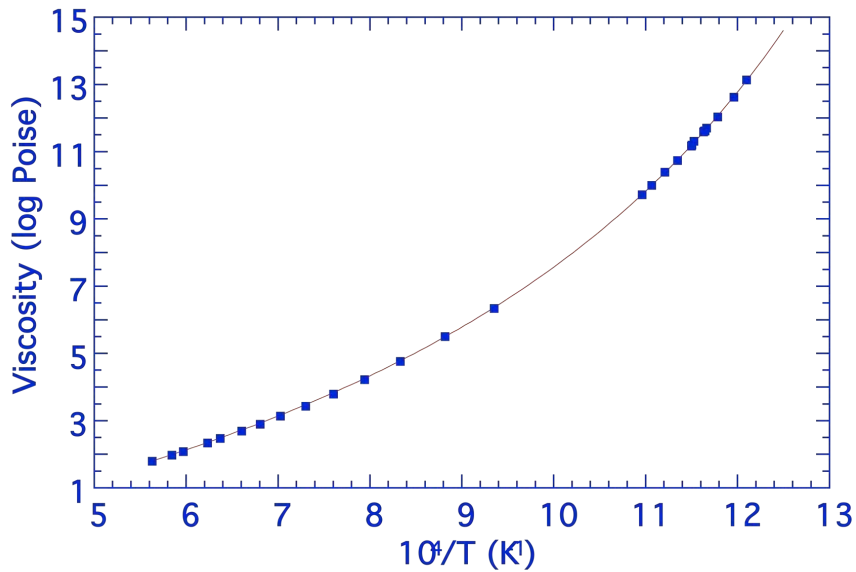


Sipp A., Neuville D.R. and Richet P. (1997) Viscosity and configurational entropy of borosilicate melts. *J. Non-Crystal. Solids.*, 211, 281-293.





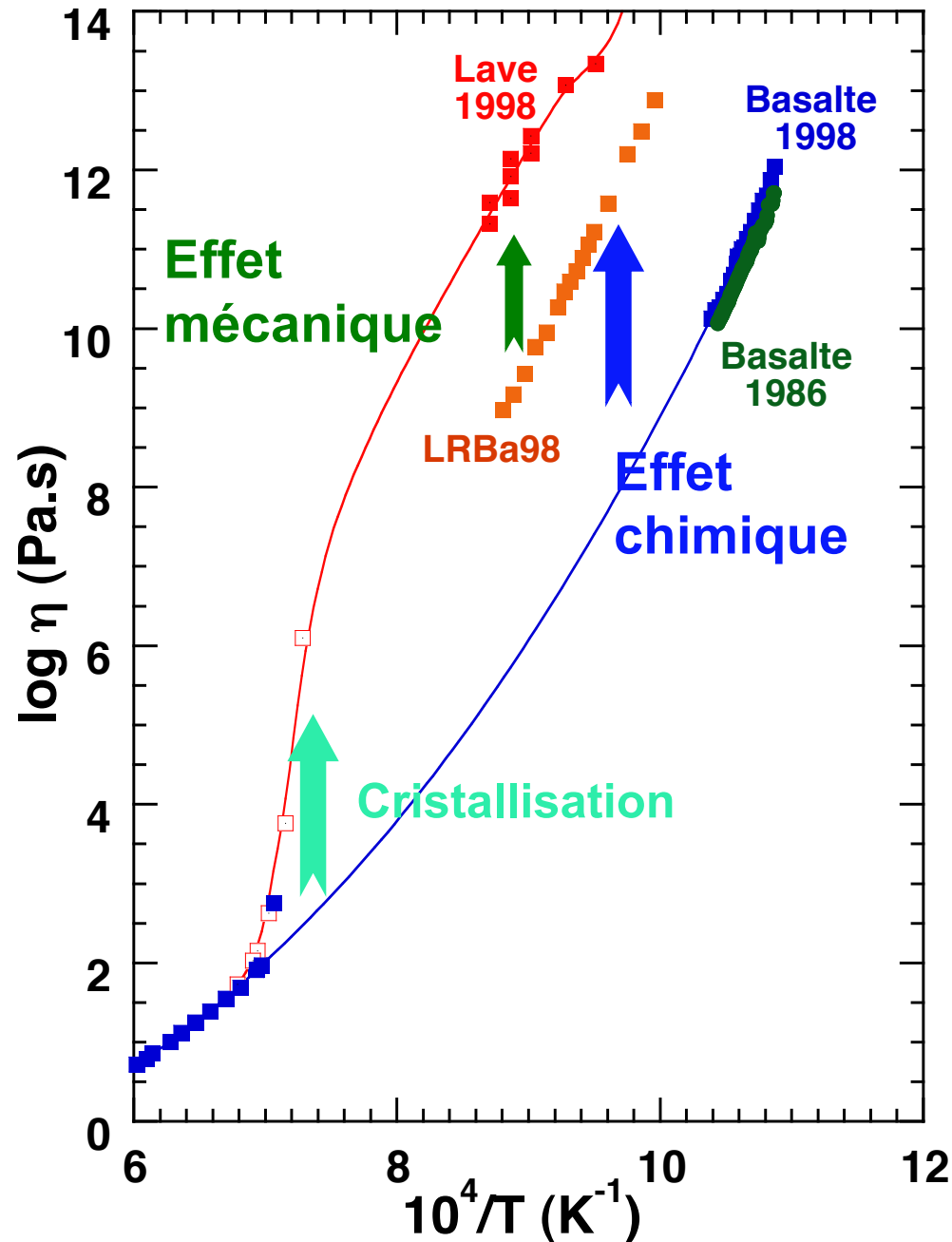
NBS710



Neuville D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chem. Geol., 229, 28-42.

Quels paramètres contrôlent la viscosité ?

Exemple basalte de la Réunion, 1998



- la composition chimique
- la température

Effet du fer, de Al, des alcalins et des alcalinoterreux

- les inclusions

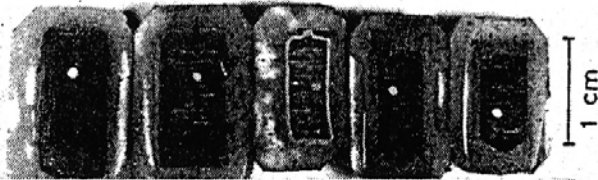
Bulles, cristaux, teneur en volatils

- La pression

D'après, Villeneuve N, Neuville D.R. Boivin P., Bachelery P. and Richet P. (2008) Magma crystallization and viscosity: A study of molten basalts from the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion island) Chemical Geology, 256, 242-251.

NaAlSi₃O₈ melt (1400°C)

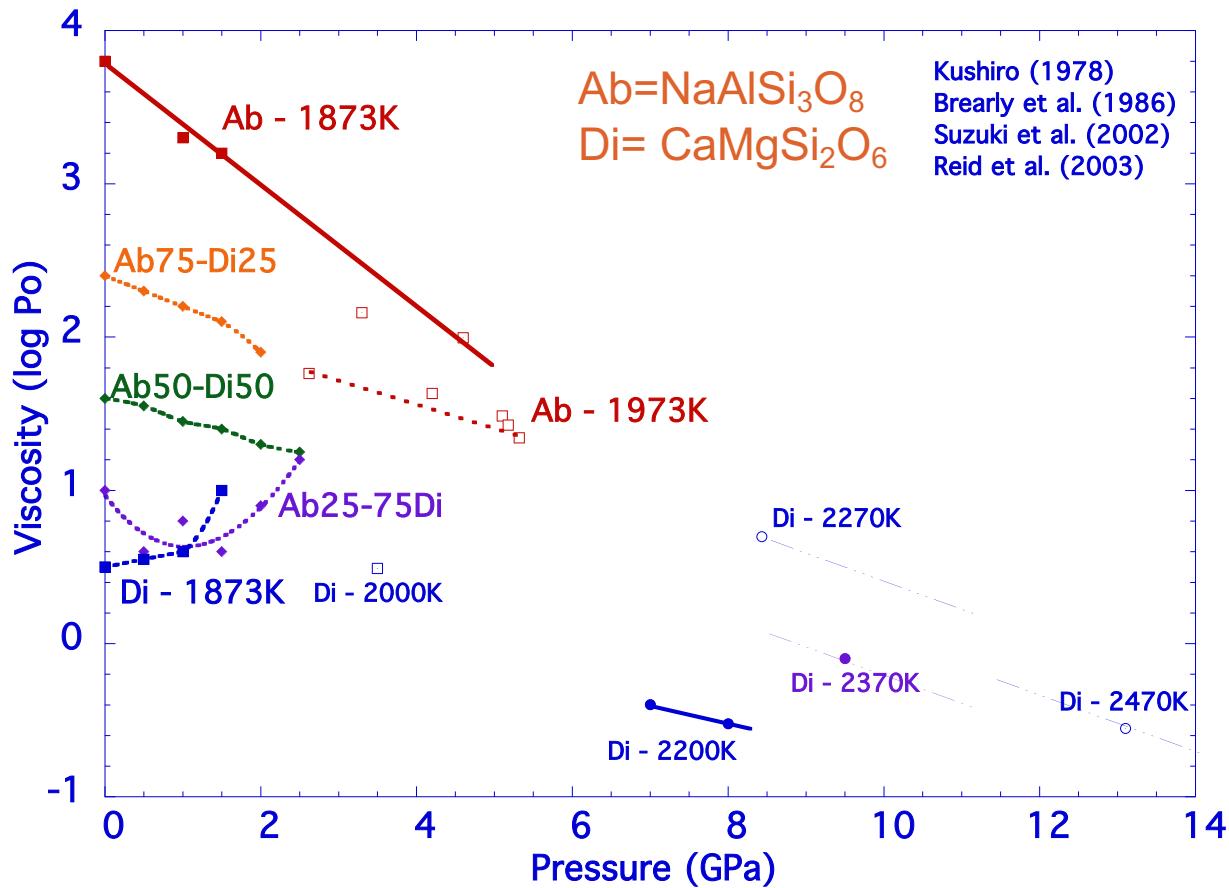
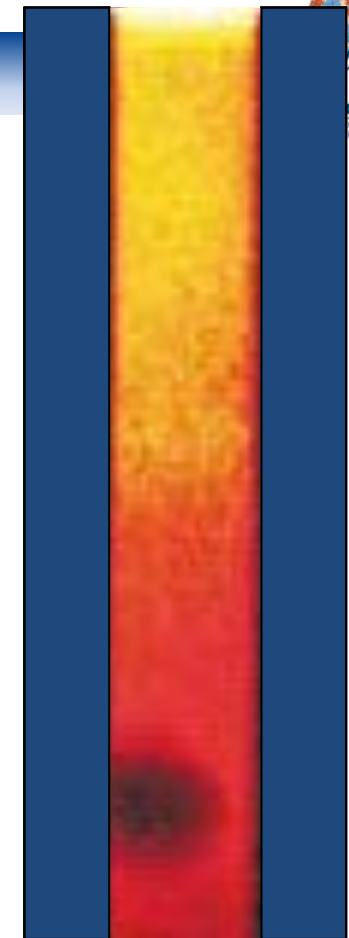
Chute de bille (Kushiro, 1978)



P, kb	5	12	15	15	20
a, mm	0.49	0.39	0.46	0.42	0.42

Chute de bille couplée à imagerie RX sur synchrotron

[Suzuki et al. (2002), Reid et al., (2003)]



pression => faible effet sur la viscosité

- Analyze of residual melts
- Proportion of bubbles
- Proportion of crystals

Volatiles quantification, H₂O, CO₂...

Le Losq et al., Amer Min, 2012

Amalberti et al., 2011

$$\text{Log}\eta_{\text{lava}} = \text{log}\eta_{\text{melt}} + X_{\text{volatile}} + Y_{\text{crystal}} + Z_{\text{bubble}}$$

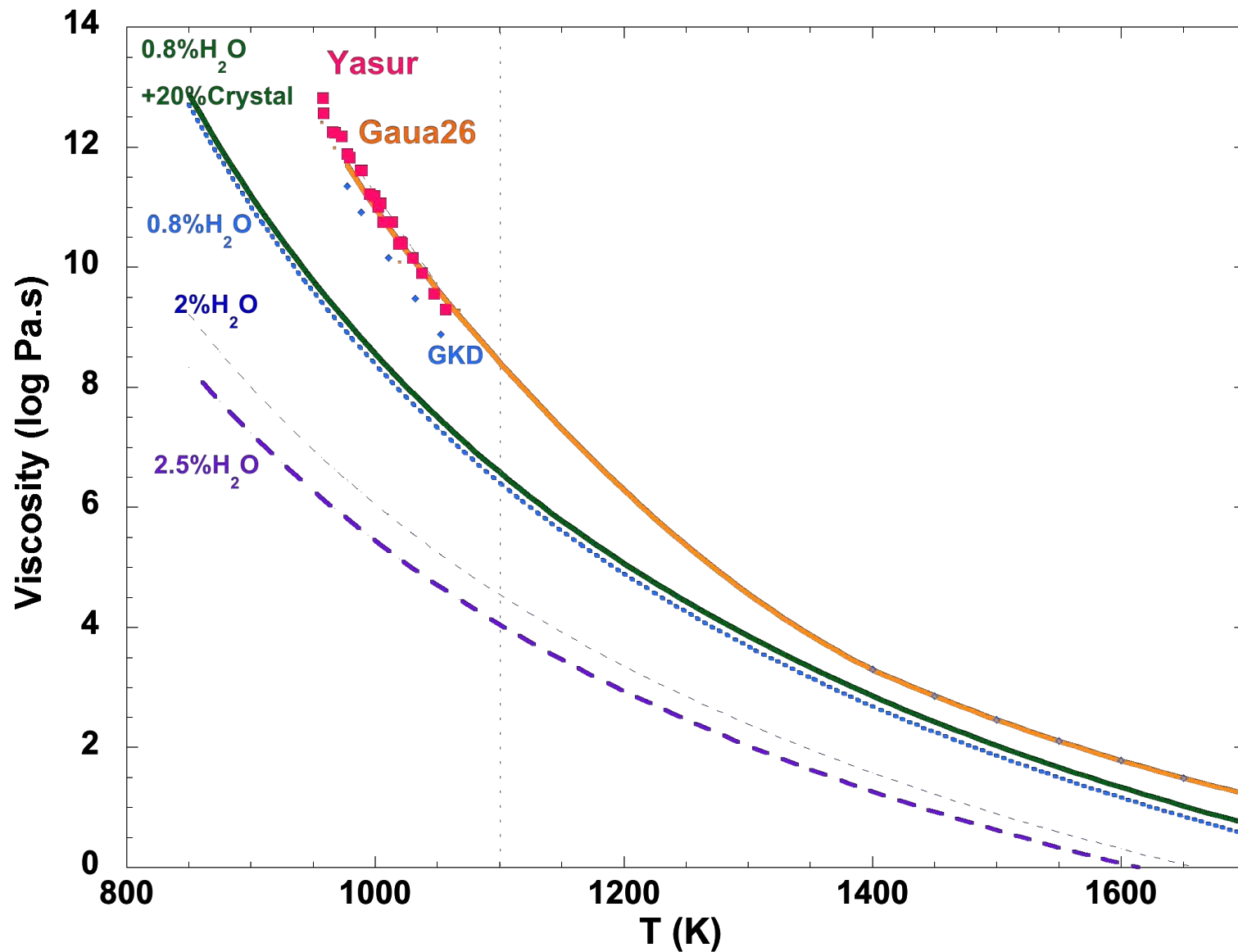
$$\log\eta_{\text{H}_2\text{O}} = A + \left(B^{\text{anh}} + K_1 \times C_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \right) \\ \div \left(T - \left(T_1^{\text{anh}} + K_3 \times C_{\text{H}_2\text{O}} + K_4 \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \right) \right)$$

Whittington et al., (2001)

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \Phi/\Phi_m \right)^{-n} \quad \text{Roscoe, 1952}$$

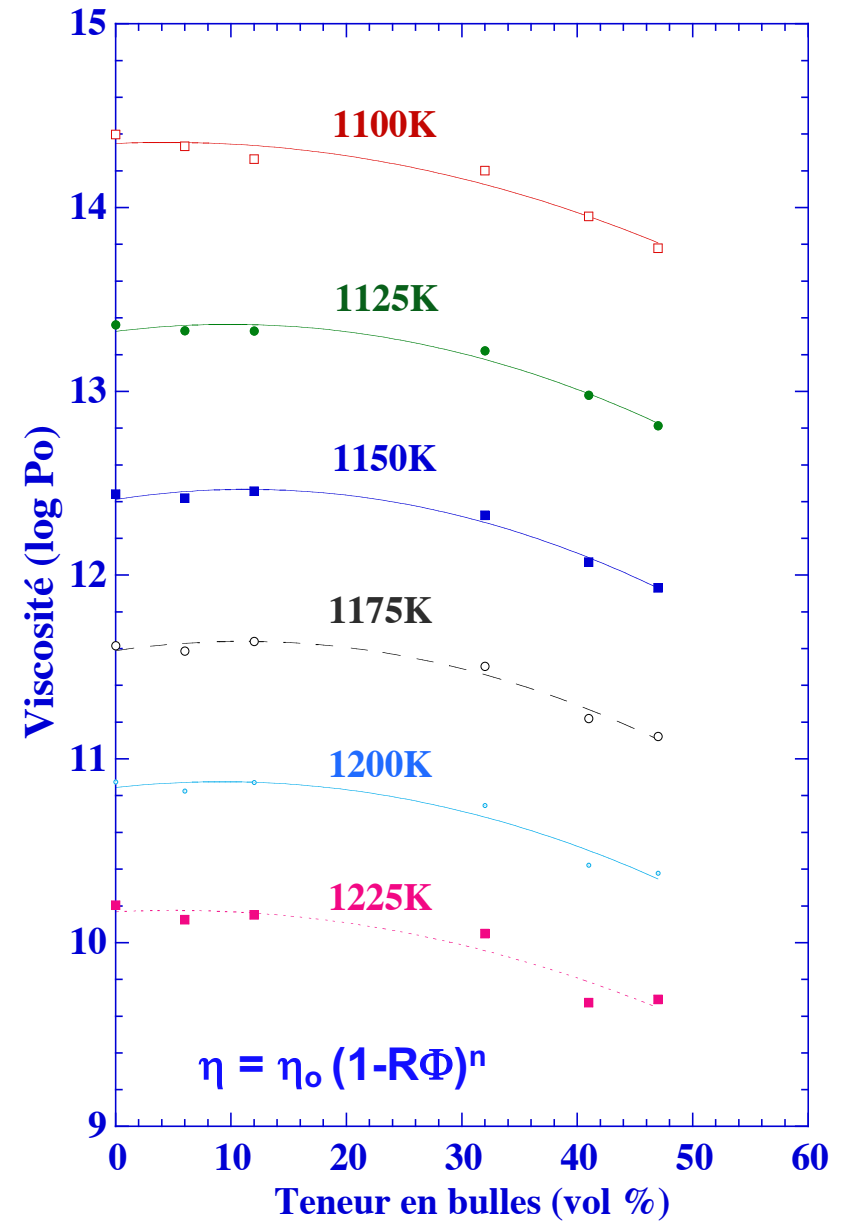
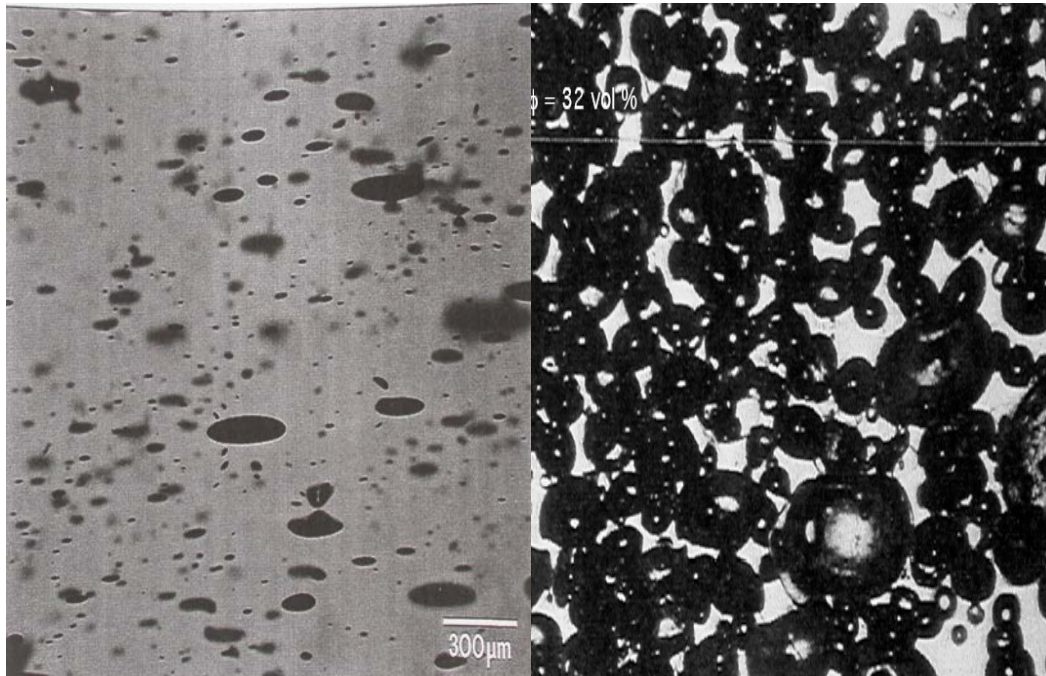
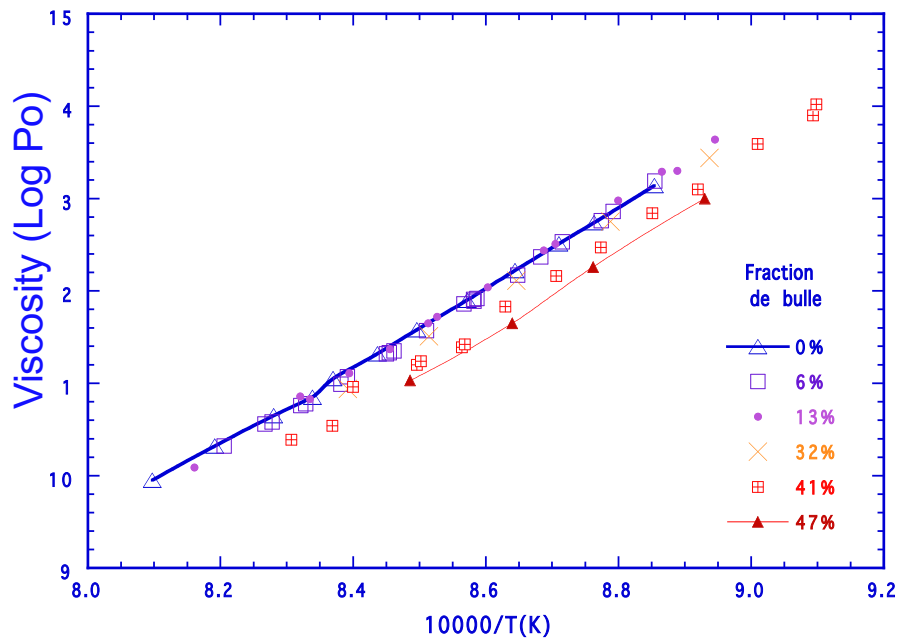
$$\eta_r(T) = \eta(\Phi, T) / \eta(0, T) \quad \text{Lejeune et al., 1999}$$

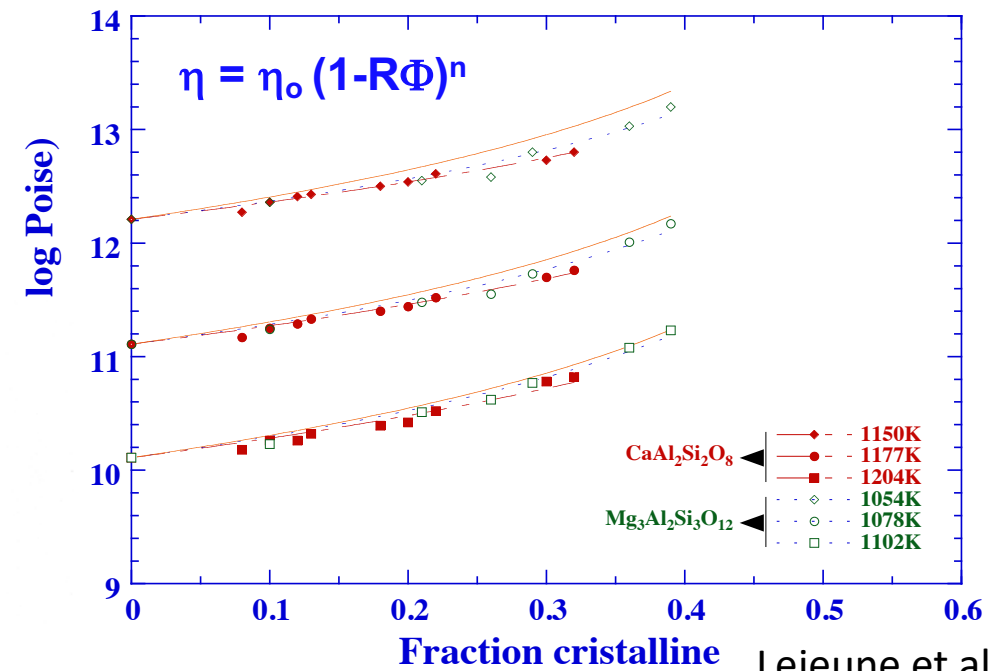
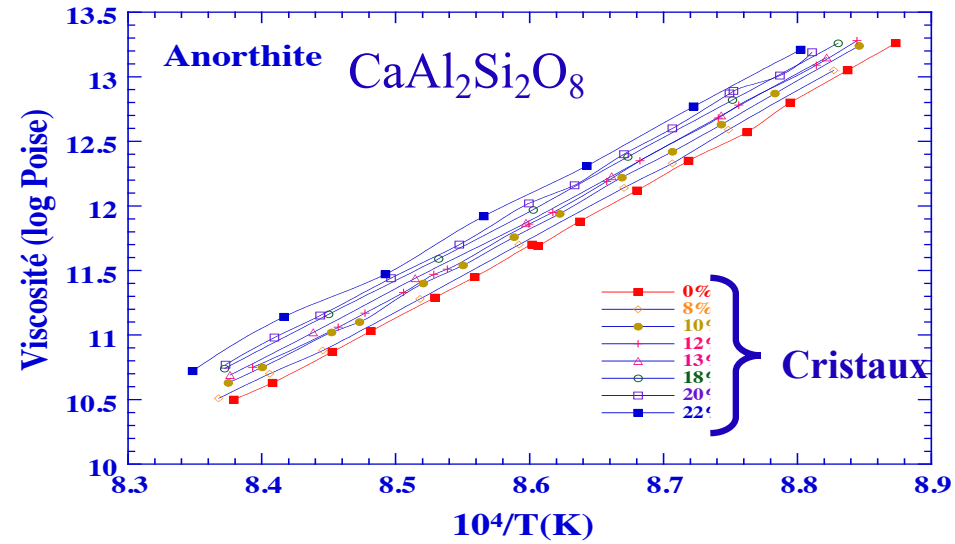
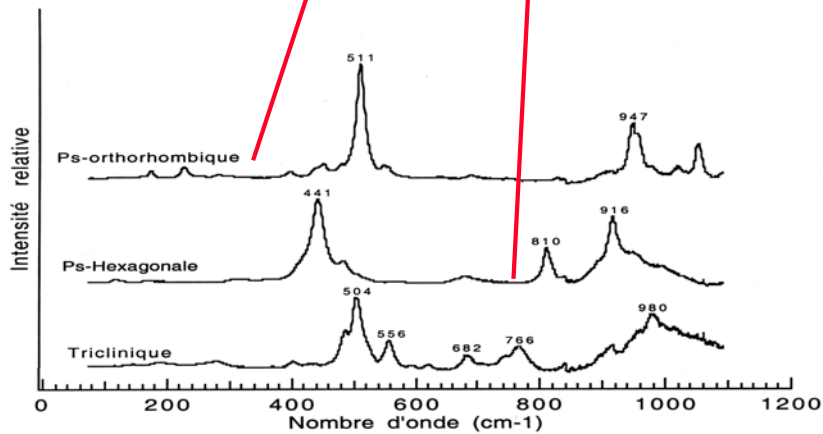
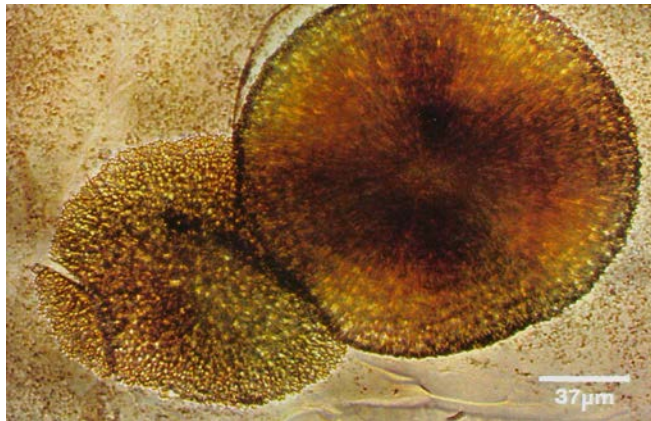
$$\text{Log}\eta_{\text{lava}} = \text{log}\eta_{\text{melt}} + X_{\text{volatile}} + Y_{\text{crystal}} + Z_{\text{bubble}}$$



Métrich N., Bertagnini A., Garaebiti E., Vergnolle S., Bani Ph., Beaumais A., and Neuville D.R. (2016) Magma transfer and degassing budget during the 2009-2010 unrest at Mt Garet (Vanuatu arc). Journal of Volcanology and Geothermal Research. 322, 48-62.

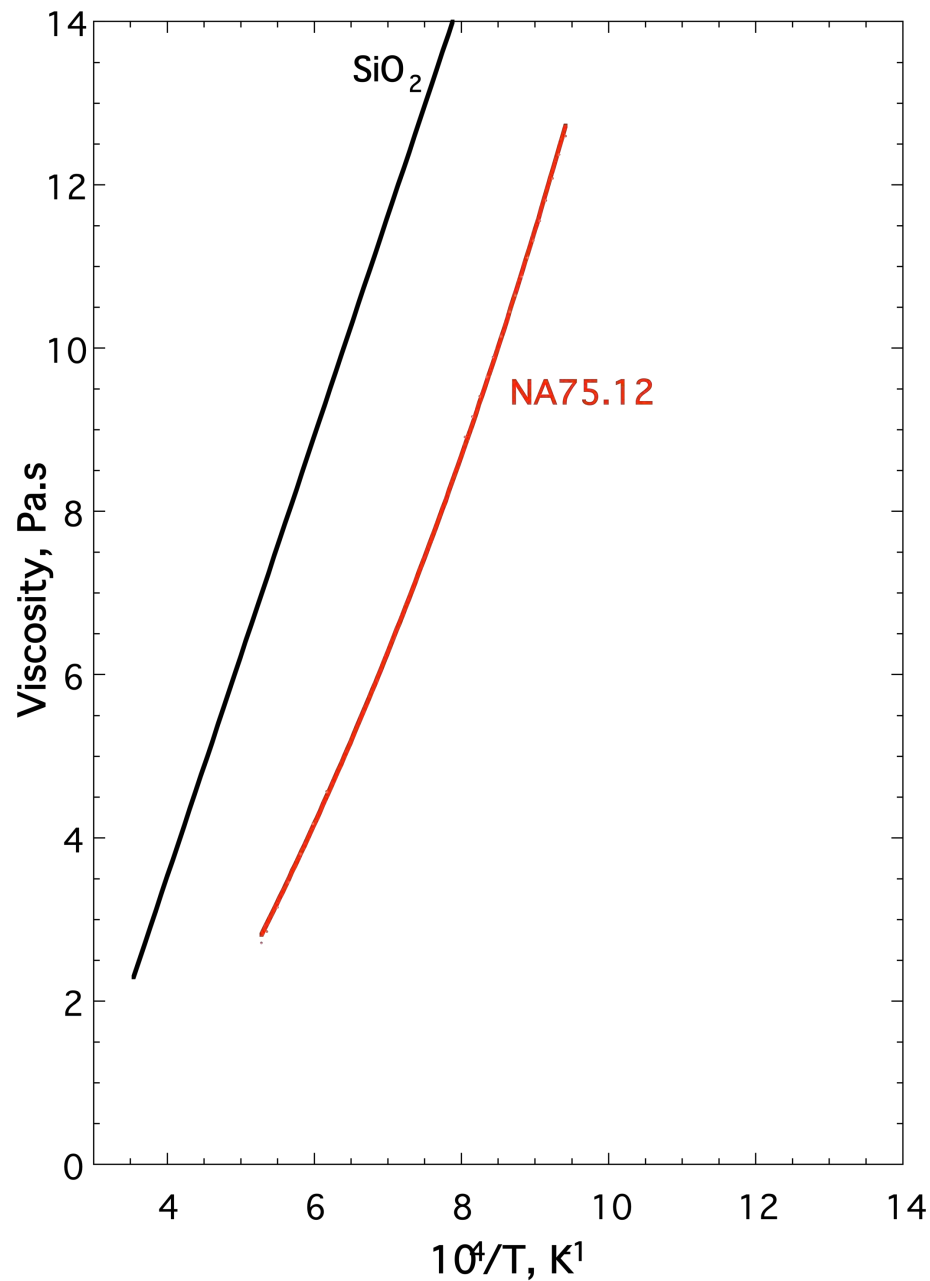
Effet des bulles





Lejeune et al.
Levesque et al.

Quelle équation choisir?

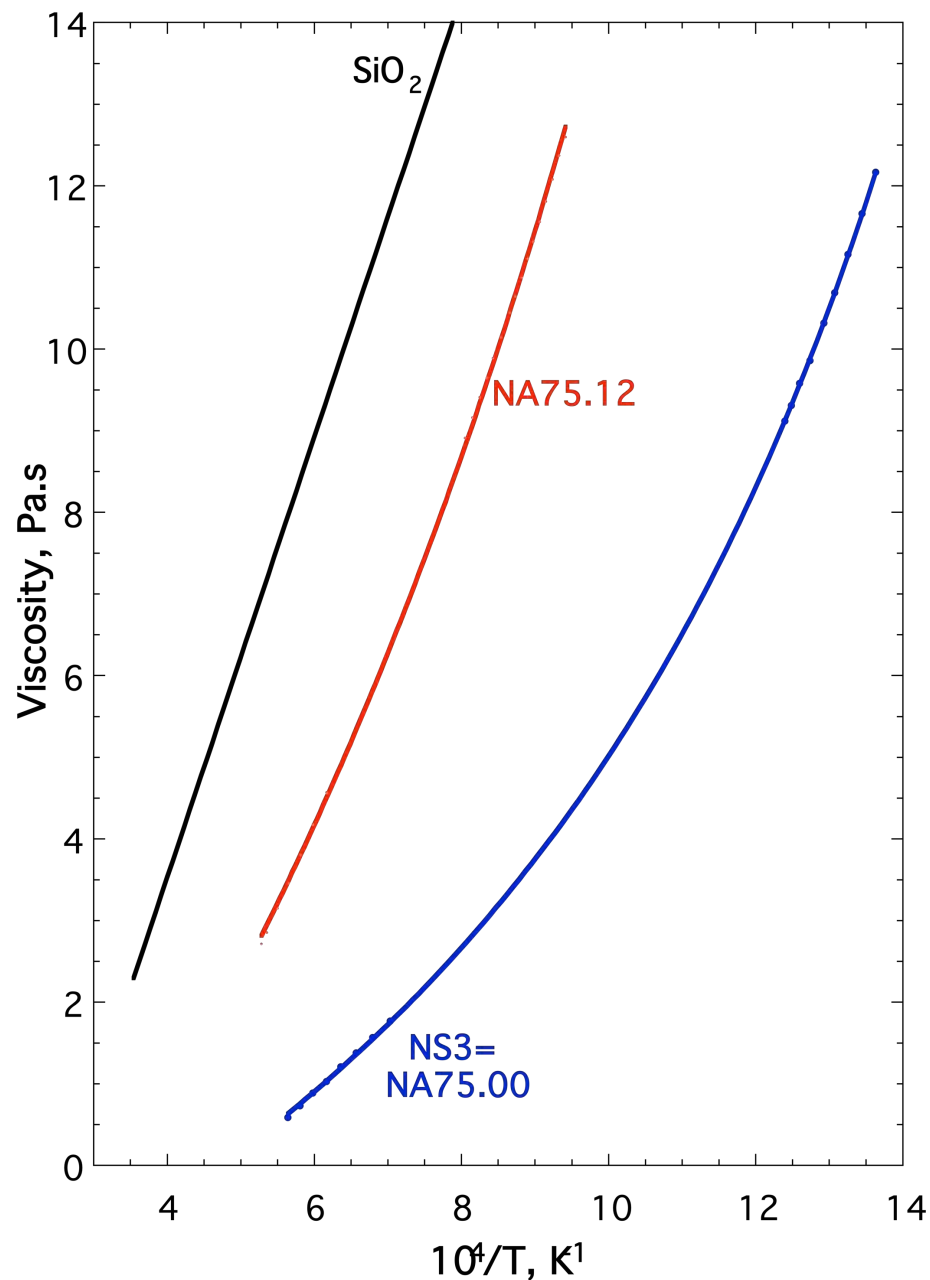


Modèle d'Arrhénus

$$\log \eta = A + B/T \quad (1)$$

Mais, cette loi ne fonctionne que pour quelques systèmes silicatés, SiO₂, NaAlSi₃O₈ (NA75.12)...

Quelle équation choisir?



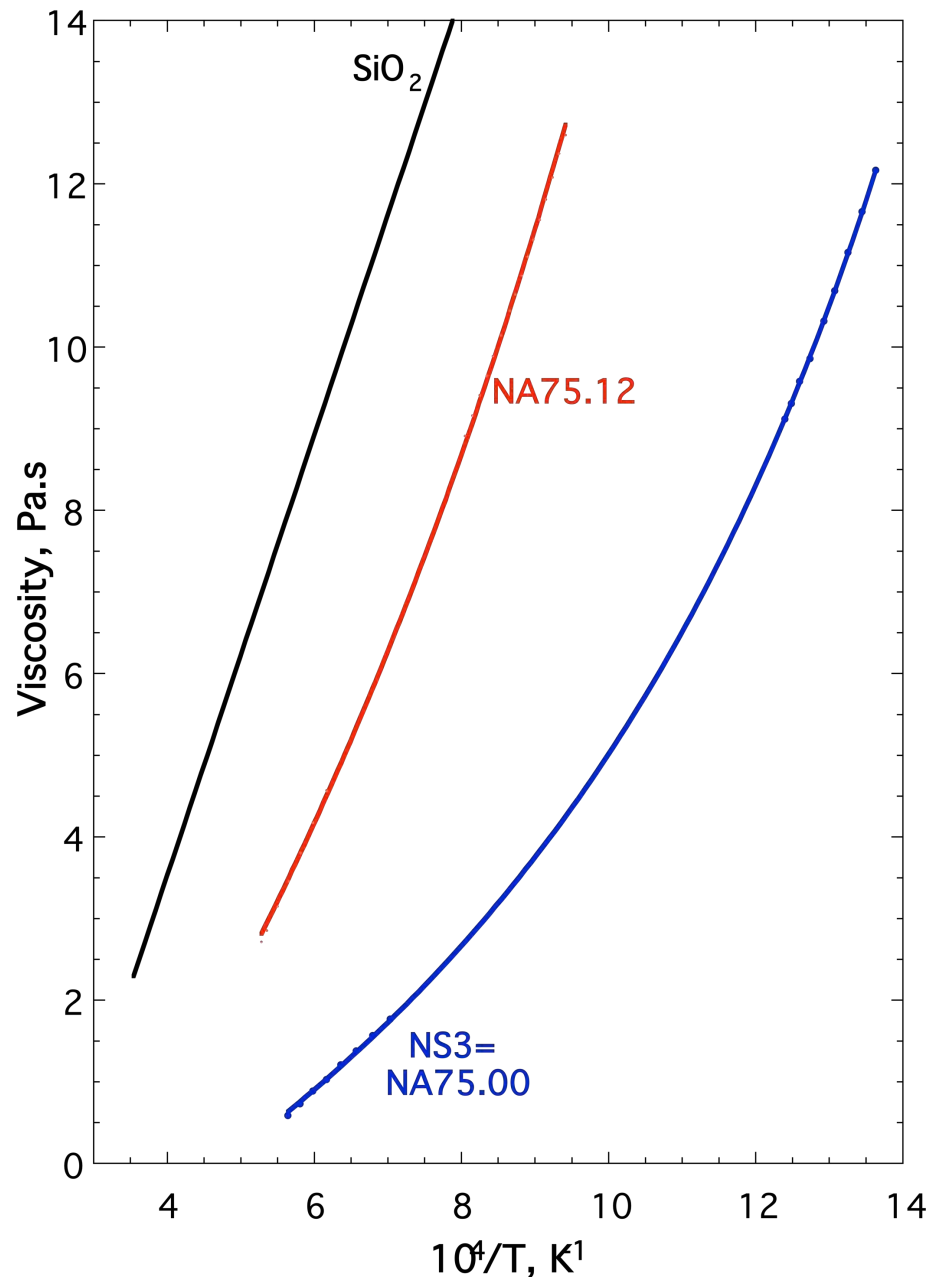
Modèle d'Arrhénus

$$\log \eta = A + B/T \quad (1)$$

Mais... cette loi ne fonctionne que pour quelques systèmes silicatés, SiO₂, NaAlSi₃O₈ (NA75.12)...

Dans le cas d'un silicate de sodium, NS3, l'énergie d'activation est de 2000kJ/mol à 1000K et de 300kJ/mol à 1800K, donc l'équation (1) ne peut pas reproduire correctement des changements continus lorsque la température varie.

Quelle équation choisir?



Modèle d'Arrhénus

$$\log \eta = A + B/T \quad (1)$$

Mais... cette loi ne fonctionne que pour quelques systèmes silicatés, SiO₂, NaAlSi₃O₈ (NA75.12)...

Dans le cas d'un silicate de sodium, NS3, l'énergie d'activation est de 2000kJ/mol à 1000K et de 300kJ/mol à 1800K, donc l'équation (1) ne peut pas reproduire correctement des changements continus lorsque la température varie.

Modèle Tamman-Vogel-Fulcher, TVF

Travaux de Vogel (1921), Fulcher (1925) et Tamman et Hesse (1926), propose

$$\text{Log } \eta = A + B/(T-T_1) \quad (2)$$

A, B, T₁ sont des paramètres ajustables empiriques qui permettent de reproduire les données.

A sans signification

B peut correspondre à une énergie d'activation

Théorie d'Adam et Gibbs : Théorie des réarrangements coopératifs

Par un modèle de mécanique statistique, Adam et Gibbs ont calculé la probabilité de transition moyenne. Elle est de la forme $W(T) = A \exp(-z^* \Delta\mu/kT)$, où A est un facteur de fréquence, k la constante de Boltzmann et $\Delta\mu$ le potentiel chimique. La zone critique z^* , peut être reliée à l'entropie de configuration par la relation $z^* = S_c^*/S_{conf}$, et S_c^* l'entropie de configuration critique qui est toujours supérieure à $k \ln 2$. On arrive ainsi à :

$$W(T) = A \exp(-\Delta\mu S_c^*/T k S_{conf}).$$

Si on pose $Be = -\Delta\mu k S_c^*$, ce qui correspond à un terme d'énergie d'activation, on peut écrire :

$$W(T) = A \exp(-Be/T S_{conf}).$$

En faisant intervenir les temps de relaxation, sachant que la mobilité et donc la viscosité sont proportionnelles aux temps de relaxation, on obtient :

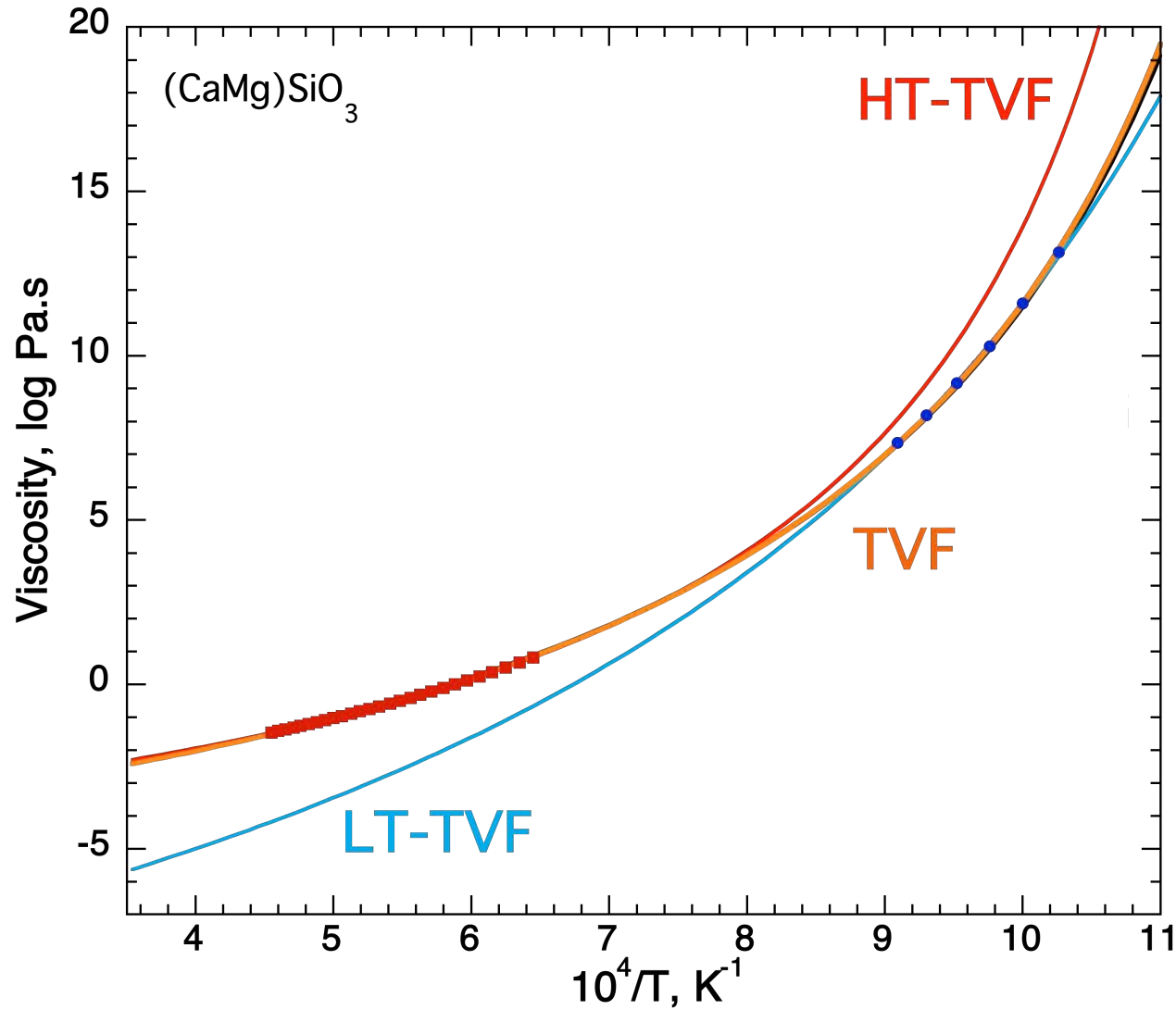
$$\eta = Ae \exp Be/T S_{conf}.$$

On écrit plus souvent la relation sous sa forme logarithmique:

$$\log \eta = Ae + Be/T S_{conf} (T),$$

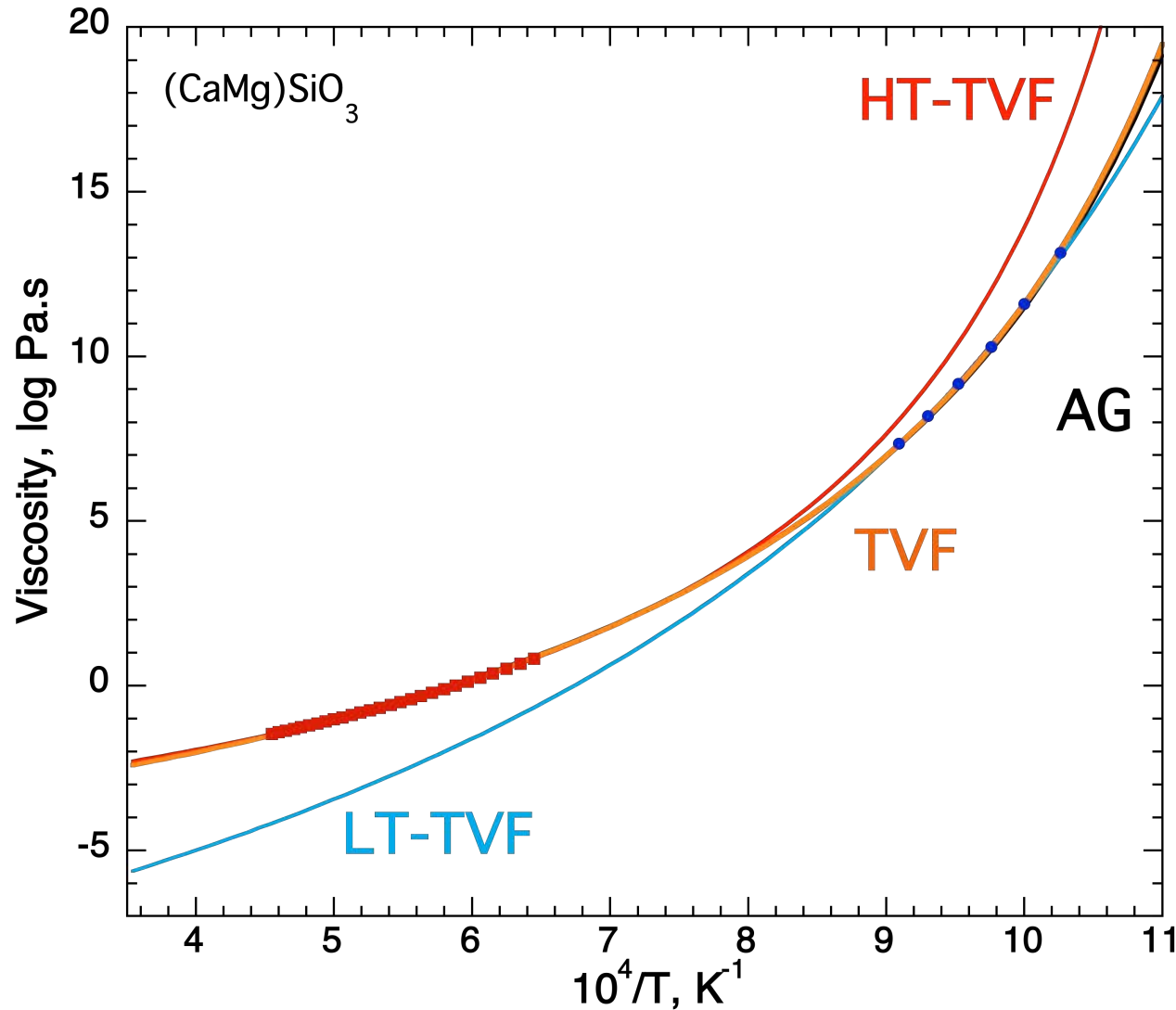
où Ae et Be sont deux constantes. Cette formulation de la viscosité en fonction de la température et l'entropie de configuration a le mérite de bien rendre compte des variations de la viscosité en fonction de la température quelque soit le produit considéré.

(Ca,Mg)SiO₃ : quelles équations choisir?



- LT-TVF extrapolation des mesures à basse température
- HT-TVF extrapolation des mesures à haute température
- TVF lissage des mesures à haute et basse température

(Ca,Mg)SiO₃ : quelles équations choisir?



- LT-TVF extrapolation des mesures à basse température
- HT-TVF extrapolation des mesures à haute température
- TVF lissage des mesures à haute et basse température
- AG: lissage avec Adam&Gibbs

D'autres équations ?

La théorie du volume libre (Cohen and Grest, 1979)

$$\log \eta(T, x) = A_{FV}(x) + 2B_{FV}(x) / \left(T - T_{FV}(x) + \sqrt{\left((T - T_{FV}(x))^2 + C_{FV}(x)T \right)} \right)$$

L'équation de Avramov and Milchev (1988)

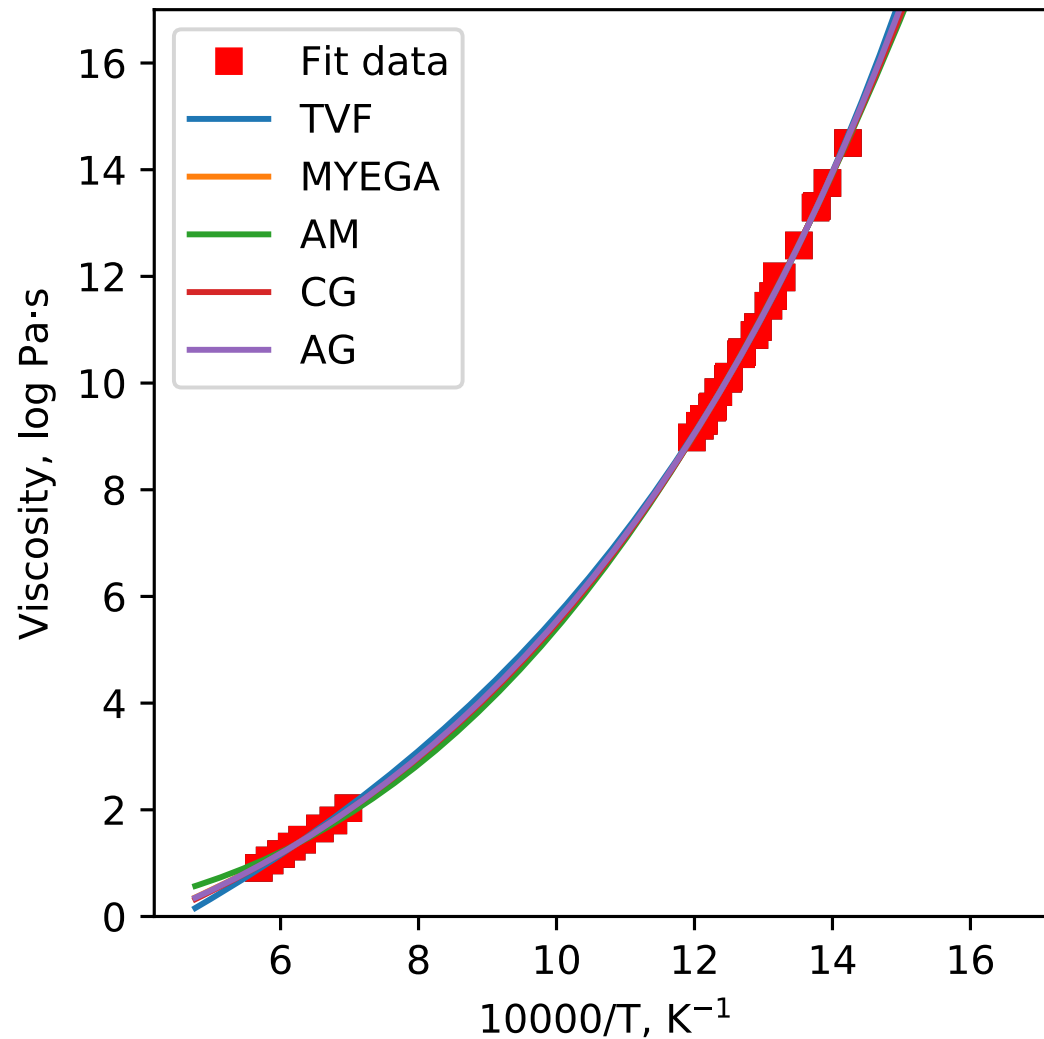
$$\log \eta(T, x) = A_{AM}(x) + (12 - A_{AM}(x)) (T_g(x)/T)^{m(x)/(12 - A_{AM}(x))}$$

L'équation MYEGA (Mauro et al., 2009)

$$\log \eta(T, x) = A_e(x) + (12 - A_e(x)) (T_g(x)/T) e^{(m(x)/(12 - A_e(x)) - 1) \left(\frac{T_g(x)}{T} - 1 \right)}$$

Composition de NS4 : $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Ensemble de mesure : haute et basse température

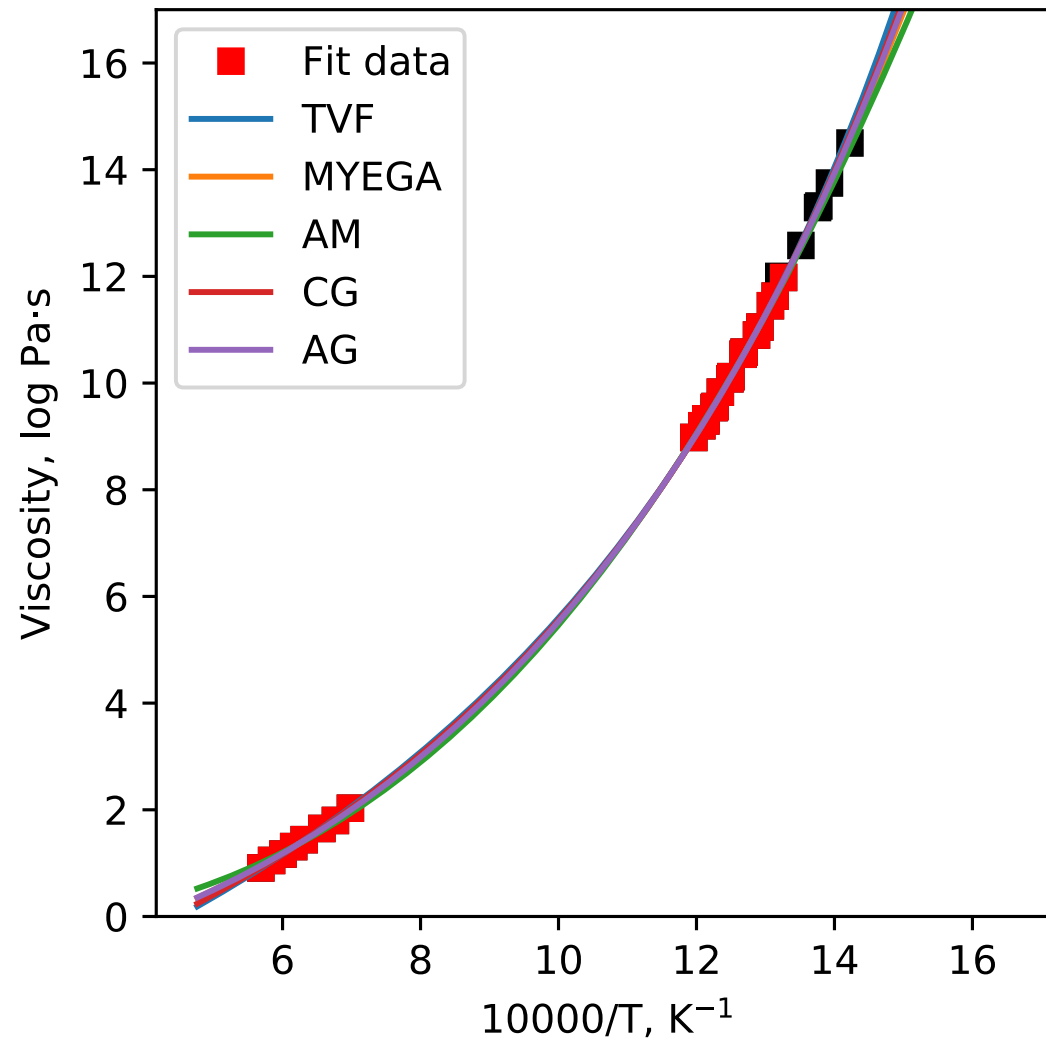


L'ensemble des équations donne de bon résultats et reproduise bien les mesures

D'autres équations ?

Composition de NS4 : $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Ensemble de mesure : haute et basse température

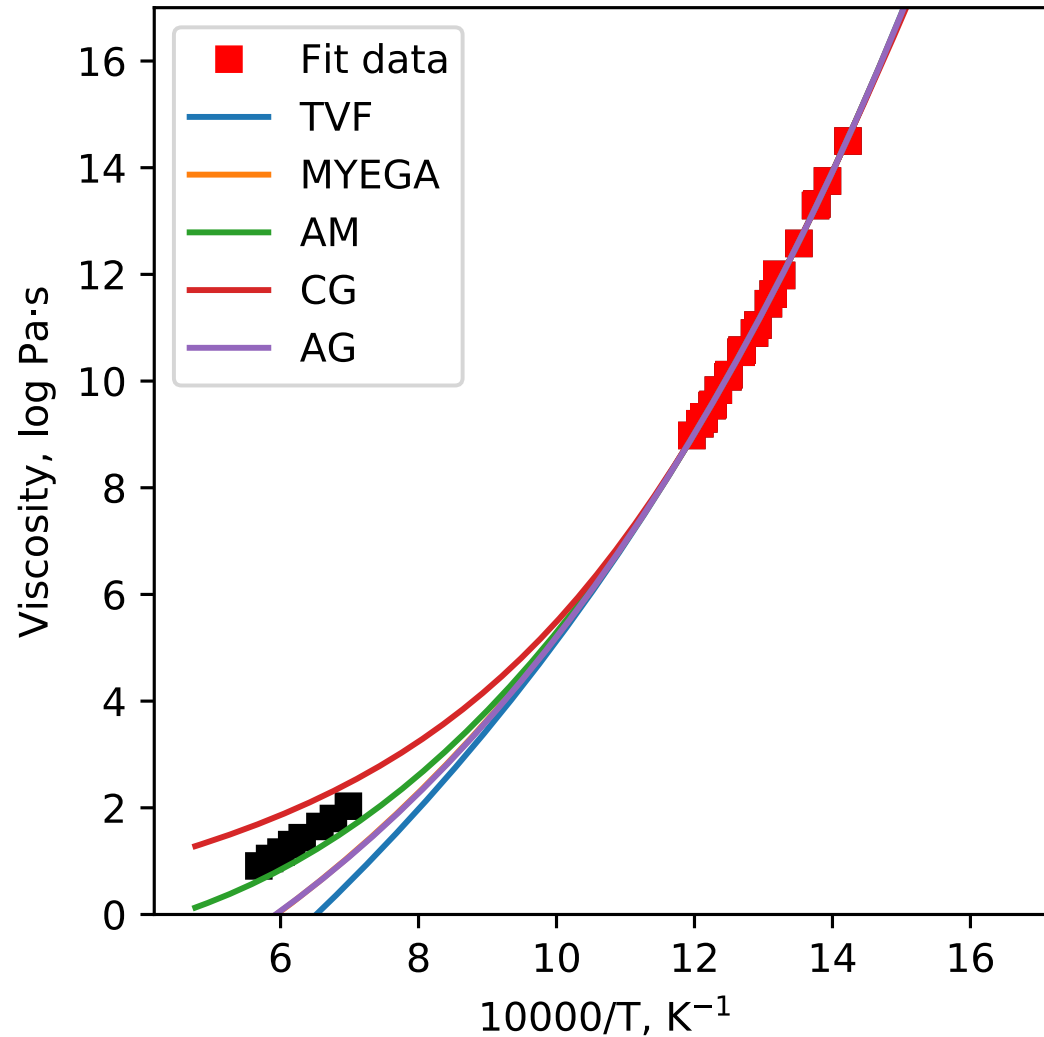


L'ensemble des équations donne de bon résultats et reproduise bien les mesures

Manque mesure aux très fortes viscosités : extrapolation à basse température : **difficile sauf AG**

Composition de NS4 : $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Ensemble de mesure : haute et basse température

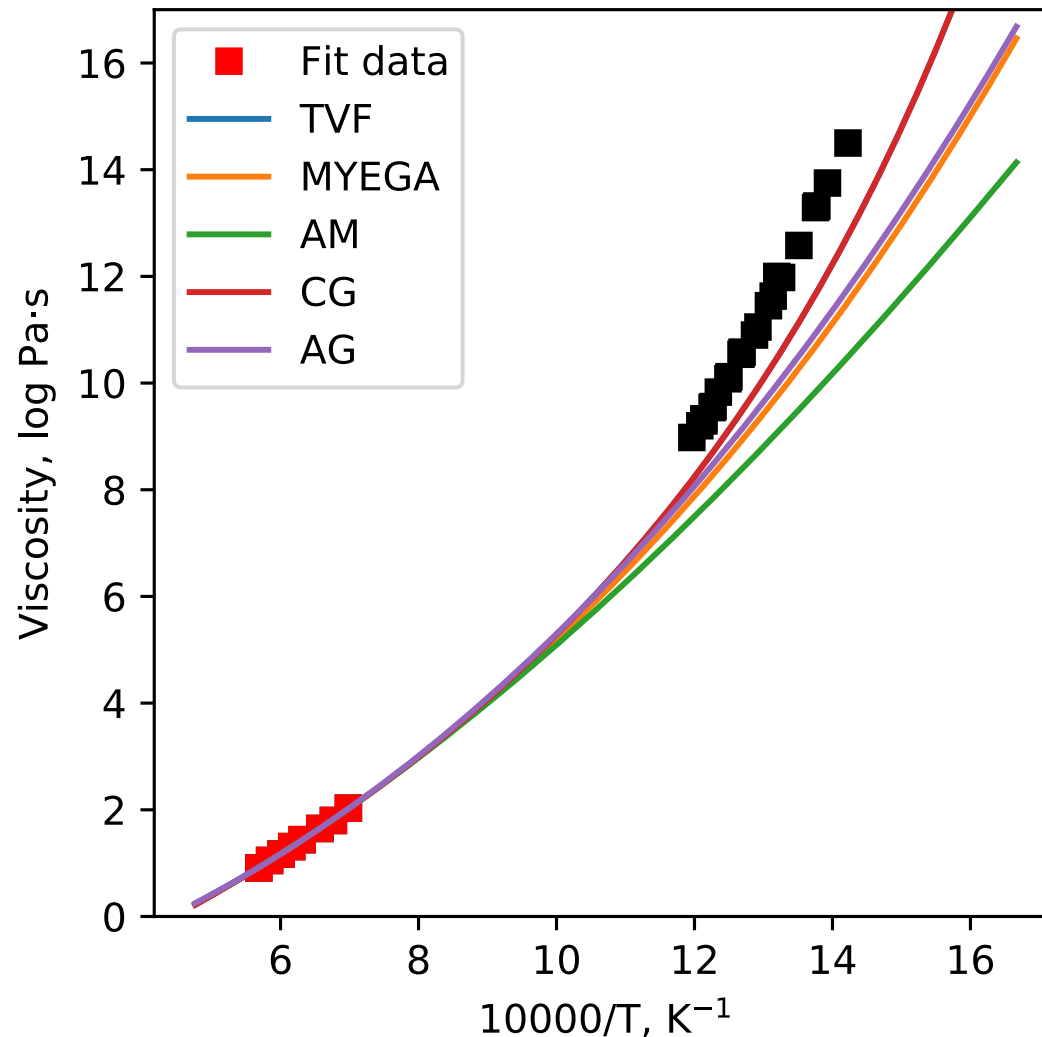


L'ensemble des équations donne de bon résultats et reproduise bien les mesures

Manque mesure aux très fortes viscosités : extrapolation à basse température : **difficile sauf AG**

mesure uniquement à BT : **difficile sauf AG et AM**

Composition de NS4 : $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$



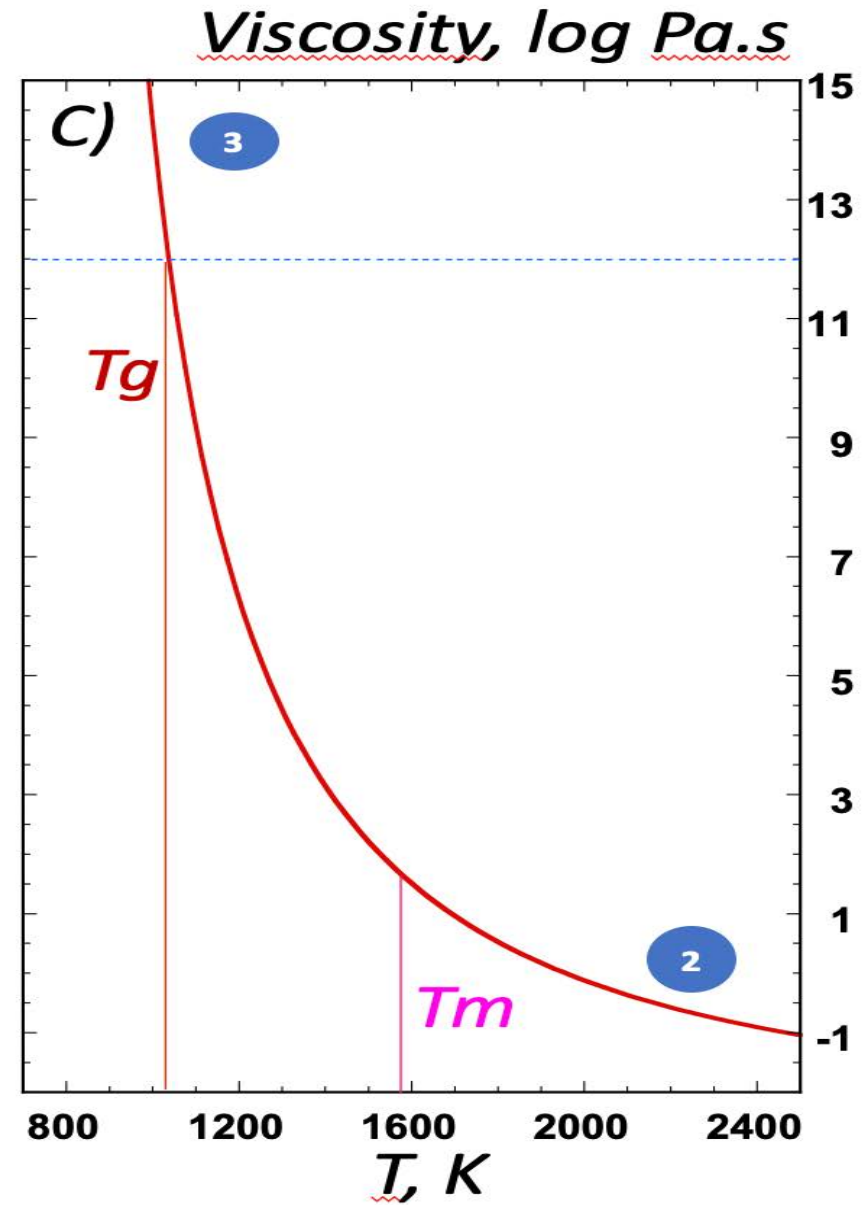
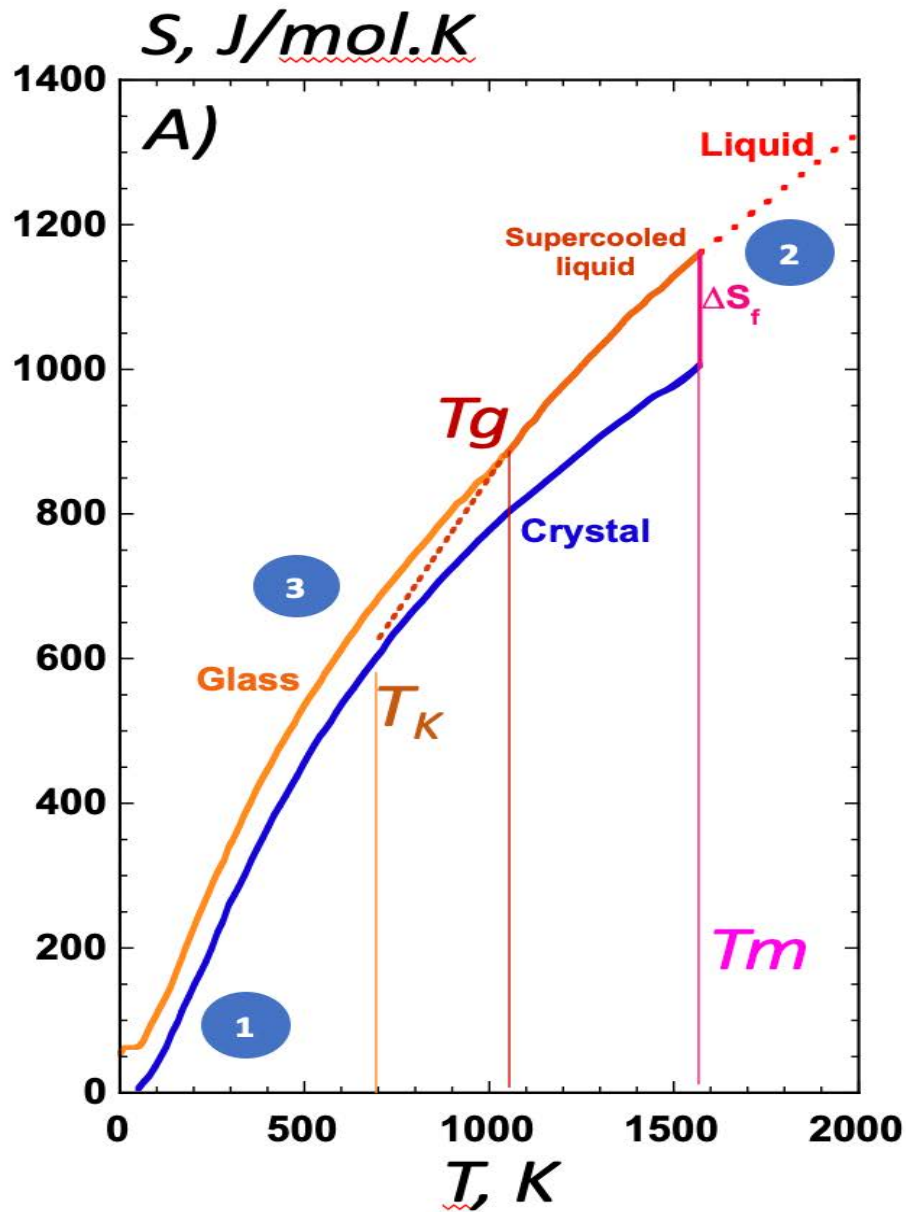
Ensemble de mesure : haute et basse température

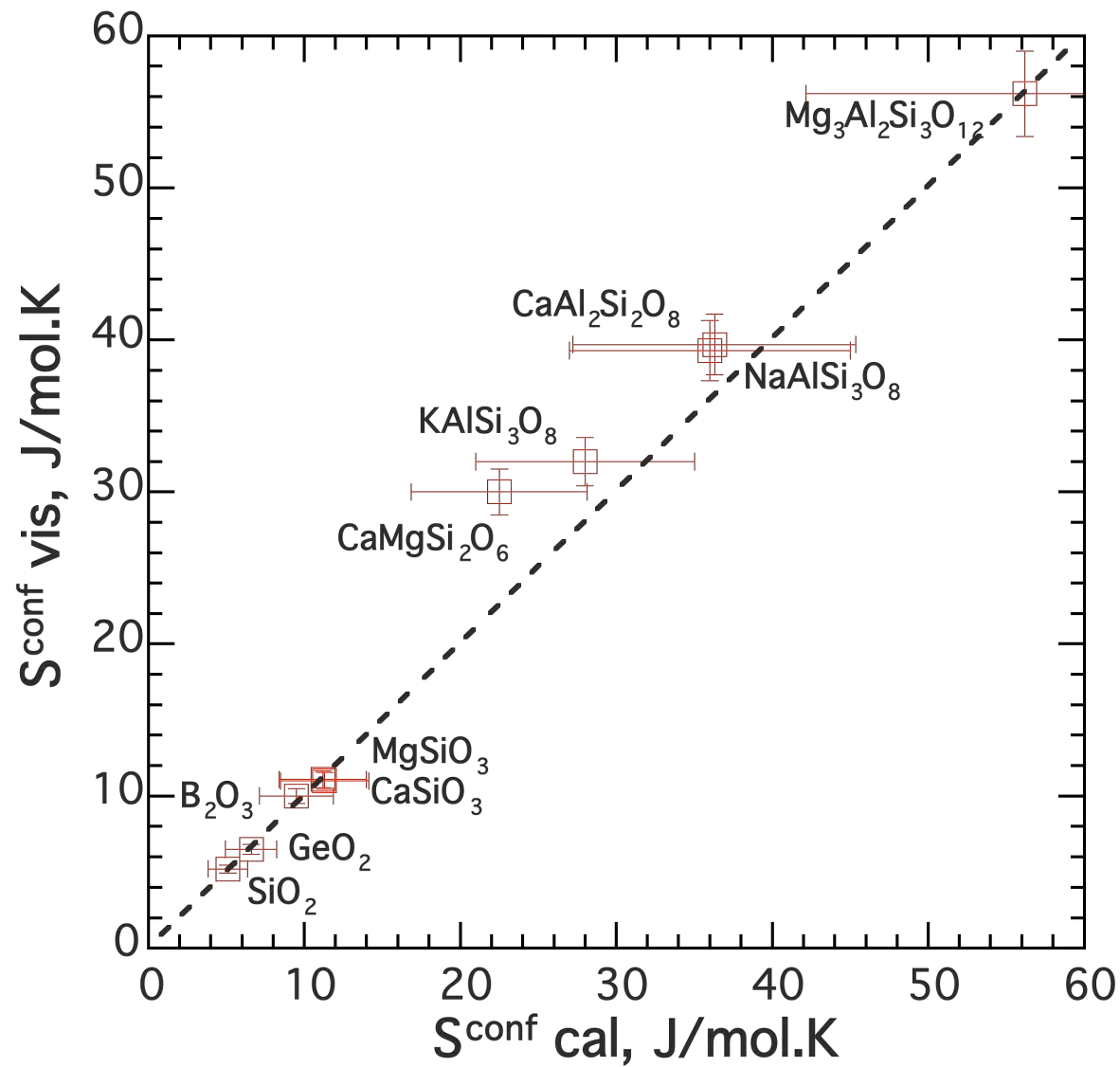
L'ensemble des équations donne de bon résultats et reproduise bien les mesures

Manque mesure aux très fortes viscosités : extrapolation à basse température : **difficile sauf AG**

mesure uniquement à BT : **extrapolation difficile sauf AG et AM**

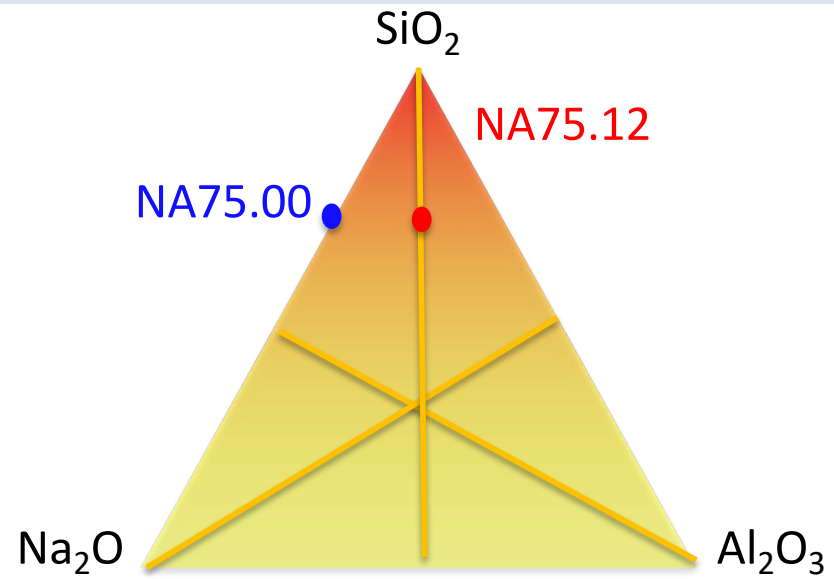
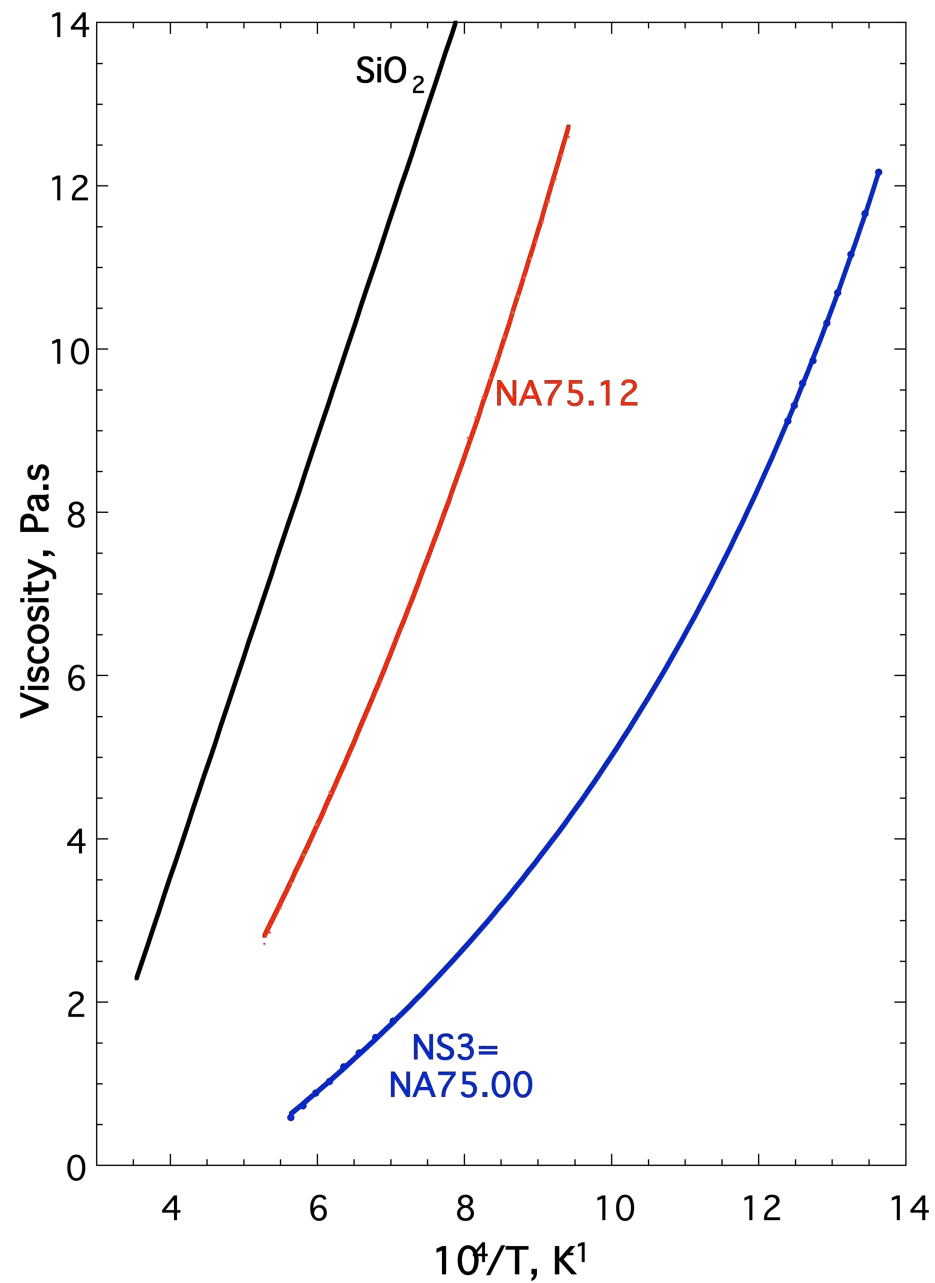
mesure uniquement à HT : **extrapolation très difficile sauf CG et AG si on a les Cp**



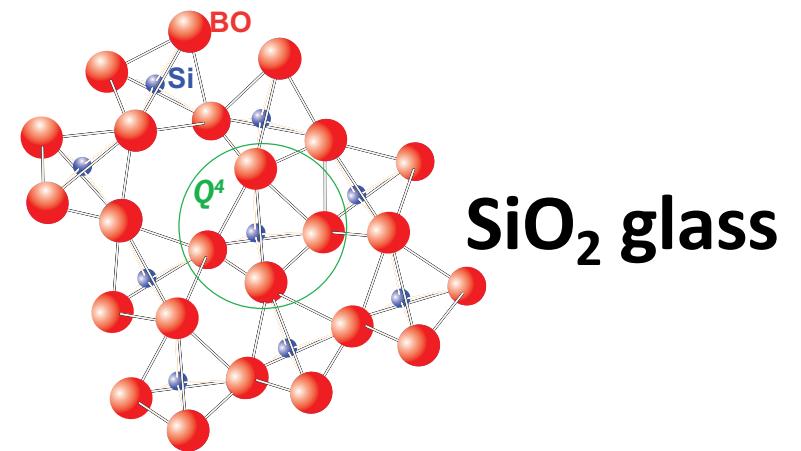
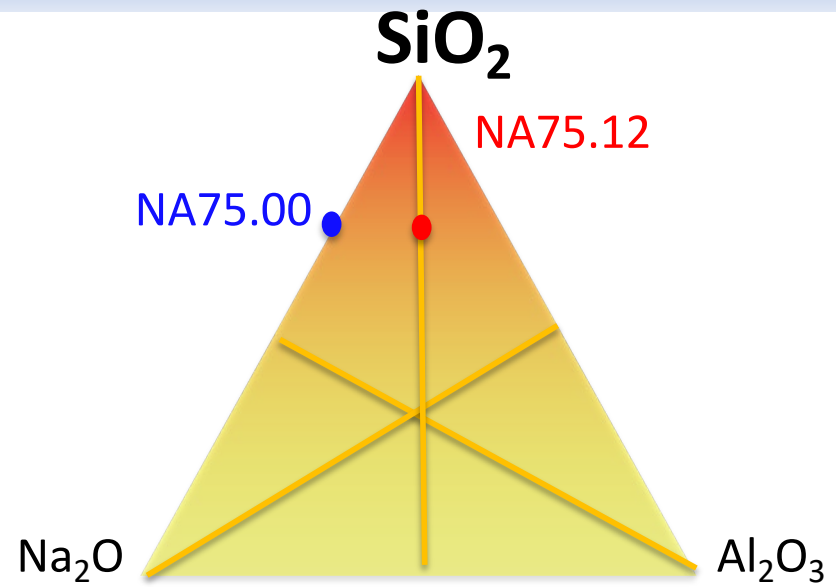
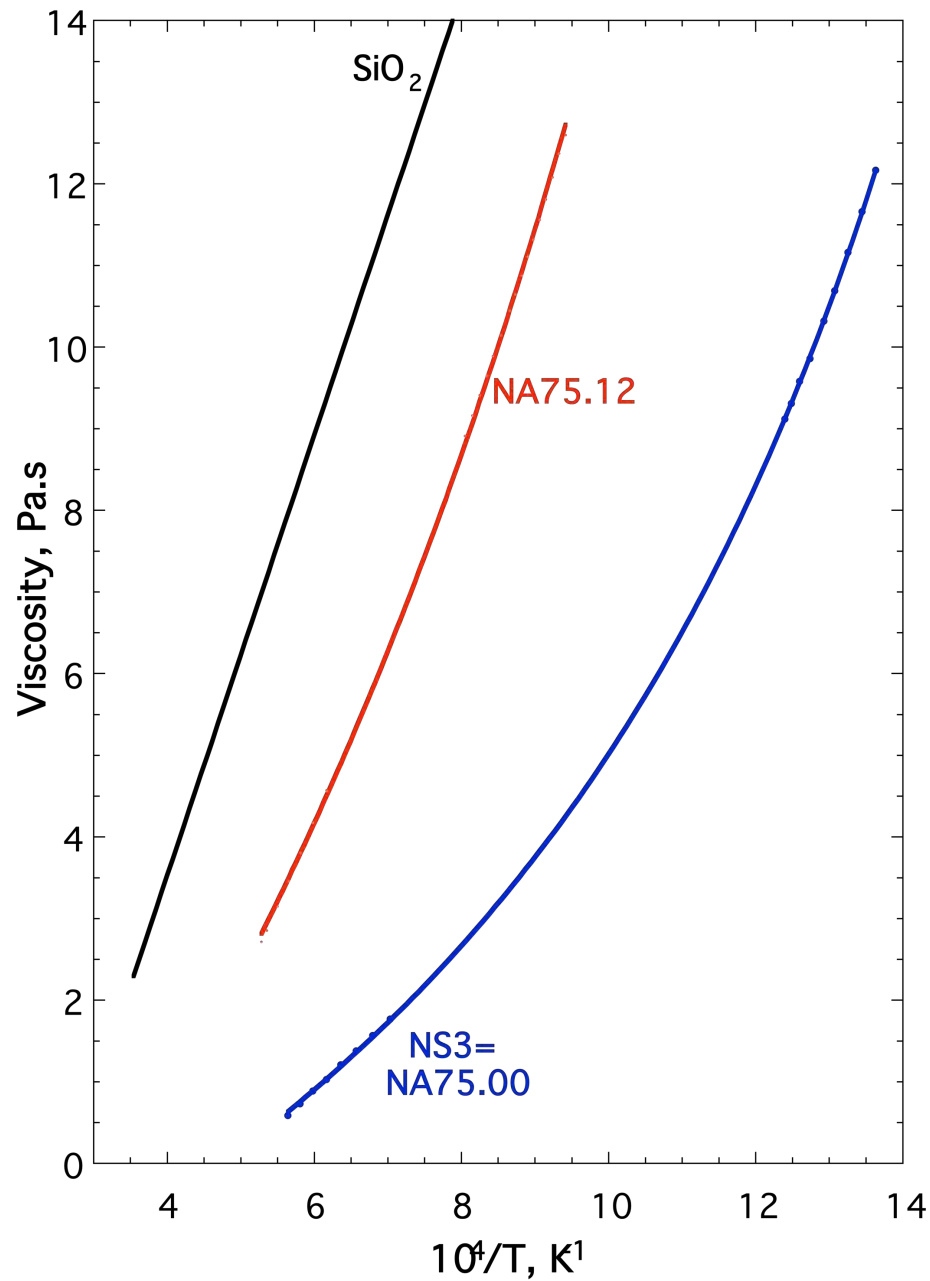


In Neuville D.R., Henderson G.S, Dingwell D. B. (2021) "Magmas, melts, liquids and glasses: Experimental insights " Review in Mineralogy and Geochemistry. in press

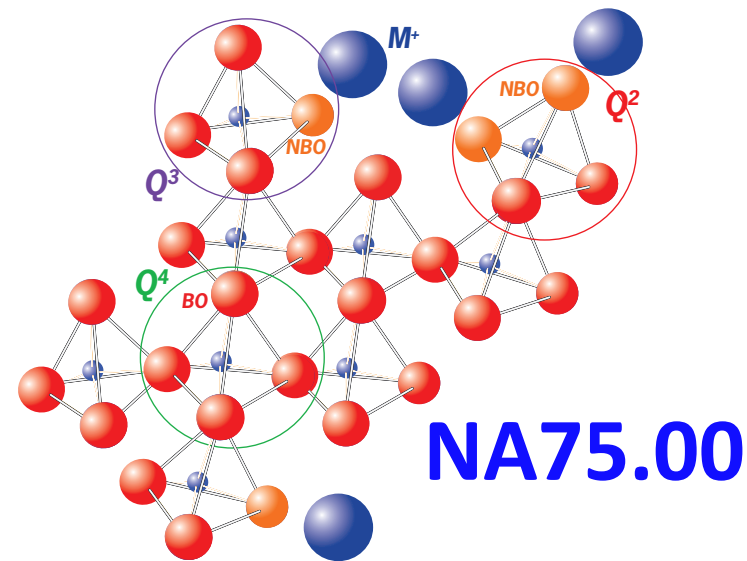
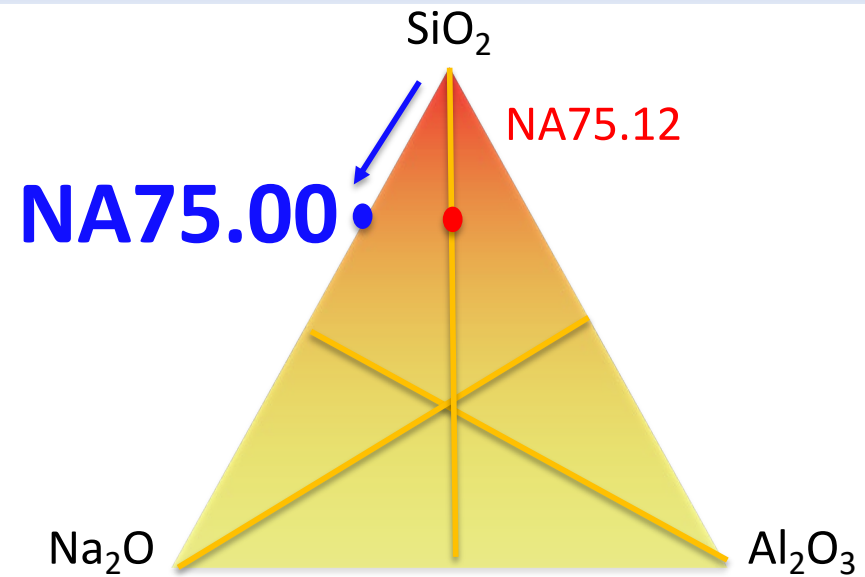
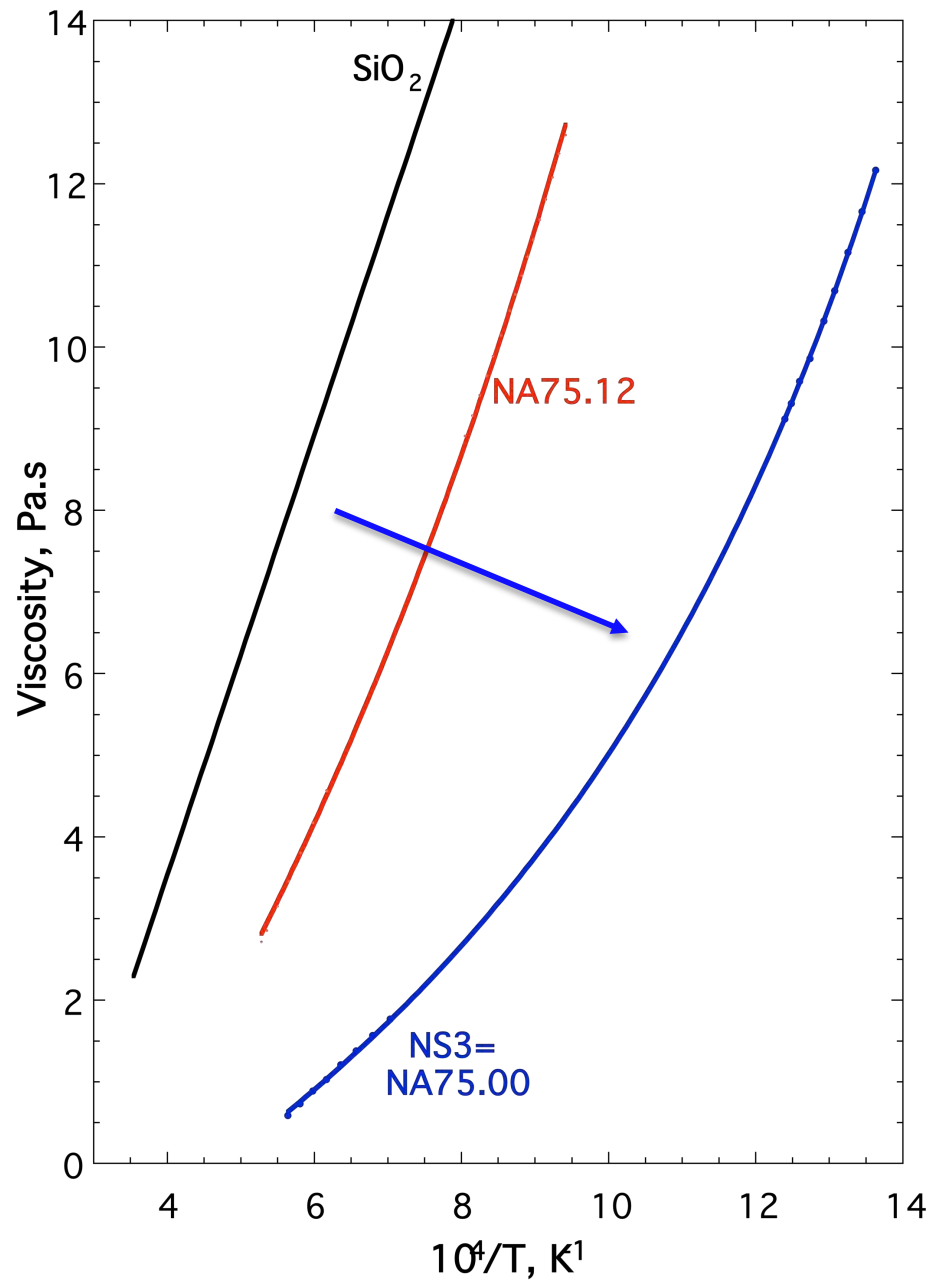
Viscosité versus composition chimique



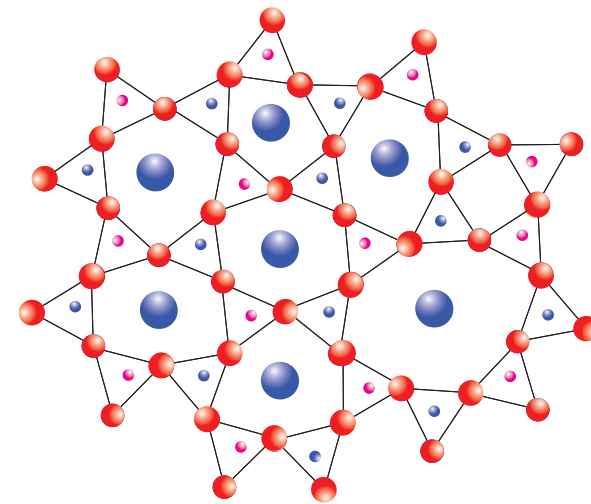
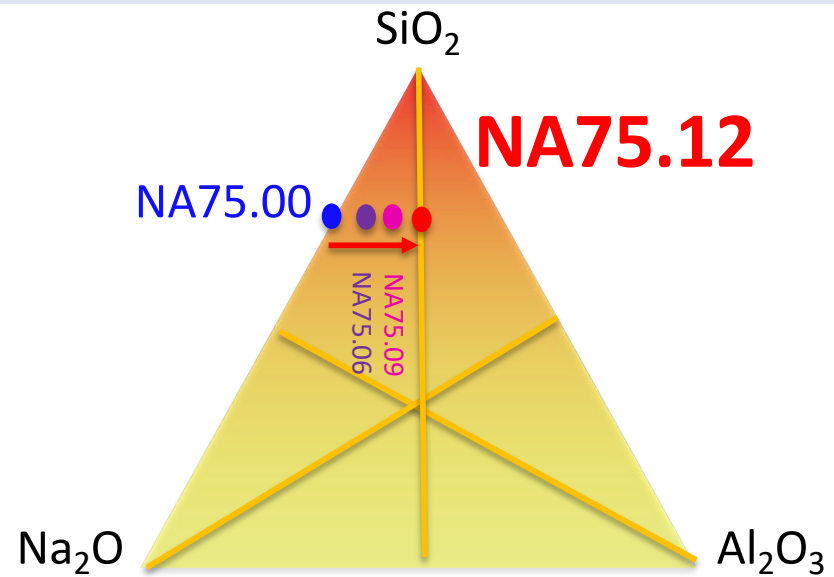
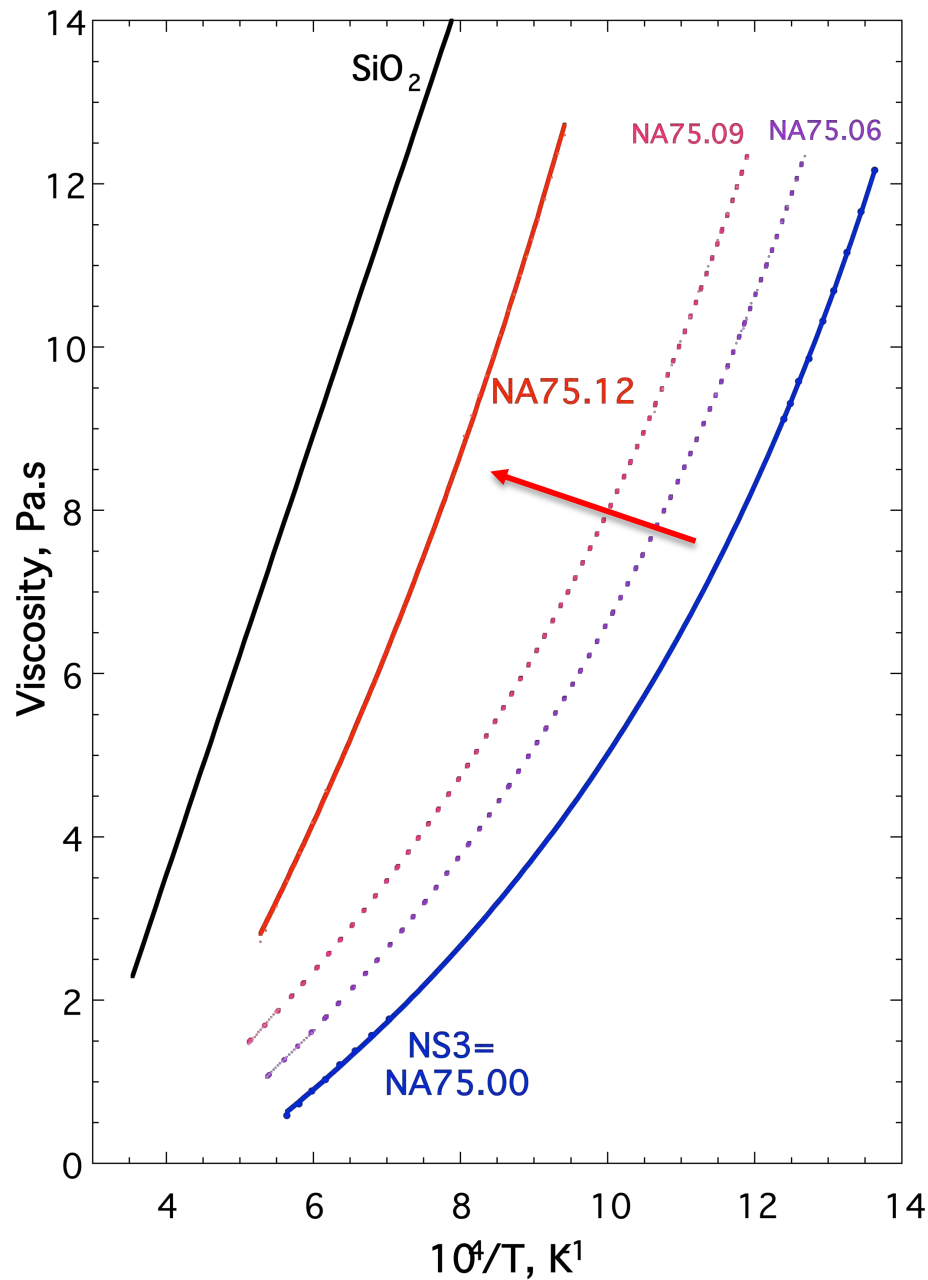
Viscosité versus composition chimique



Viscosité versus composition chimique

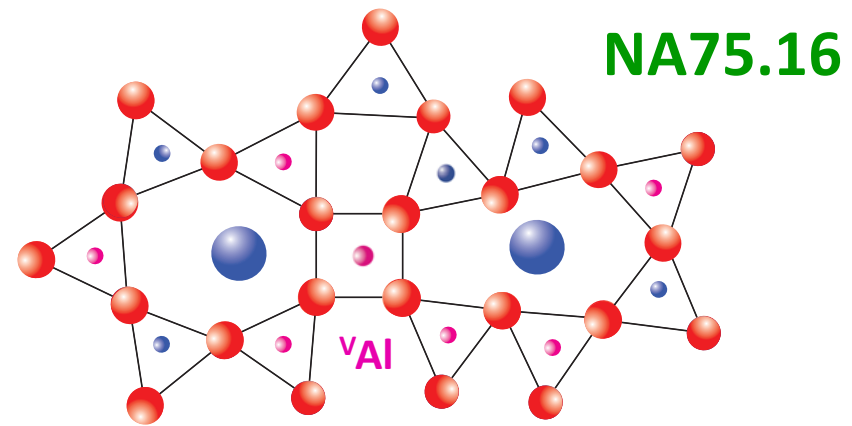
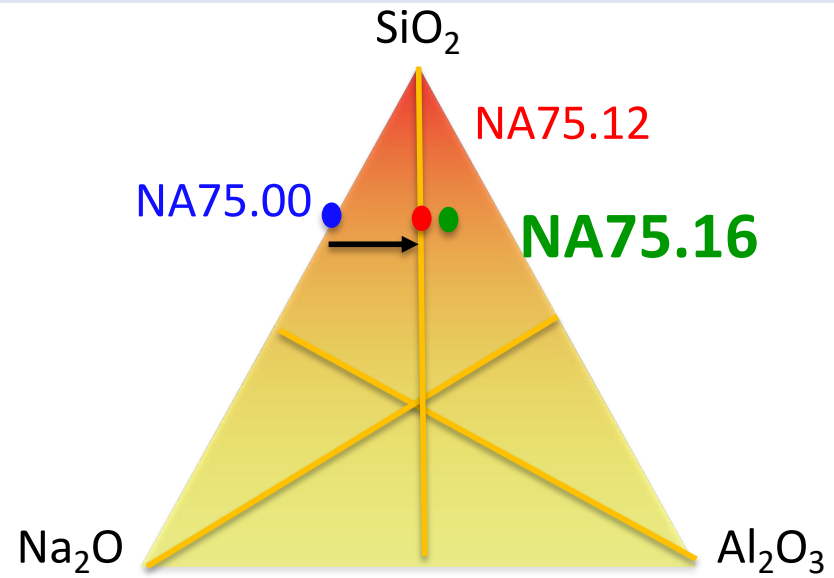
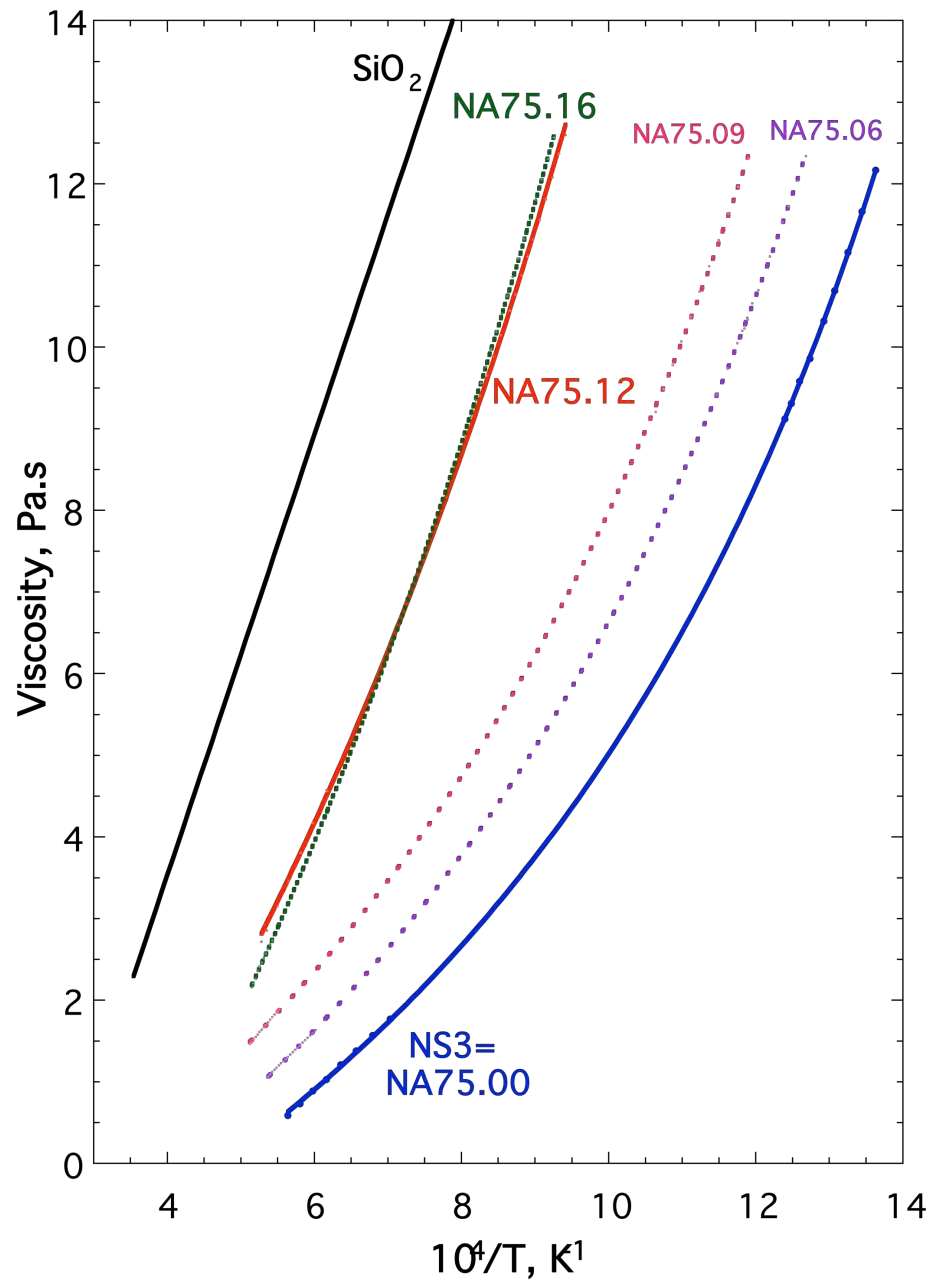


Viscosité versus composition chimique

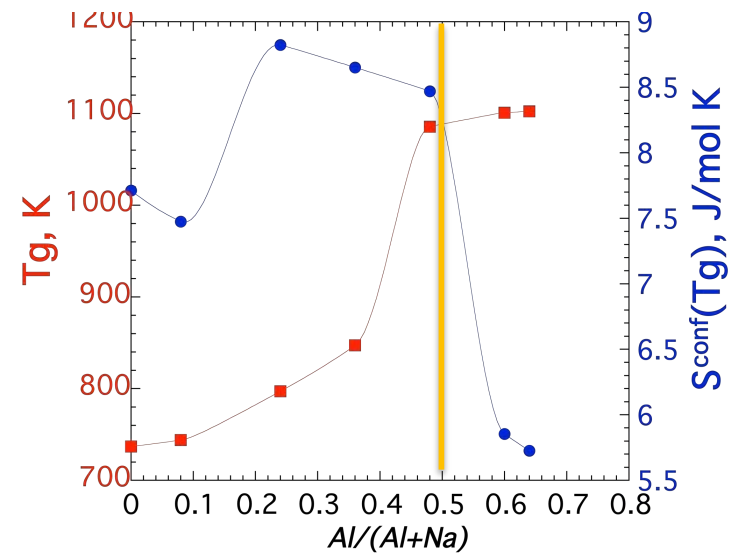
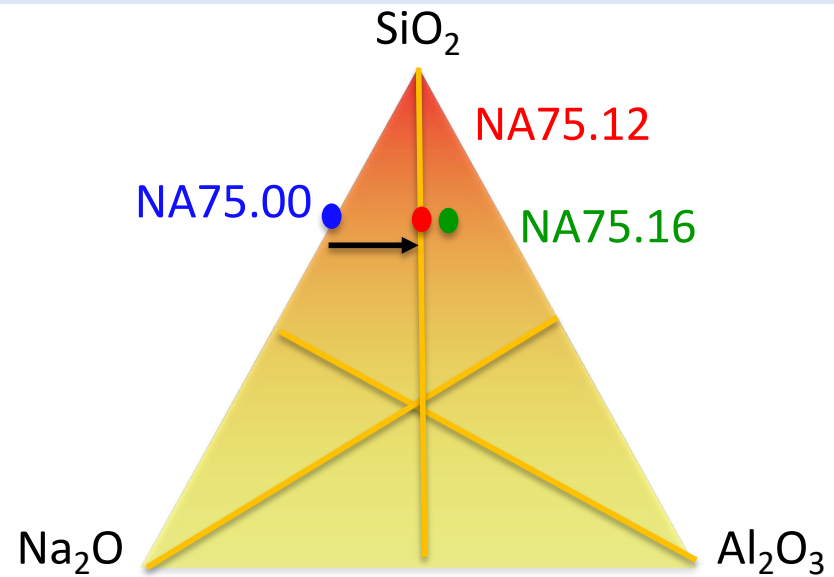
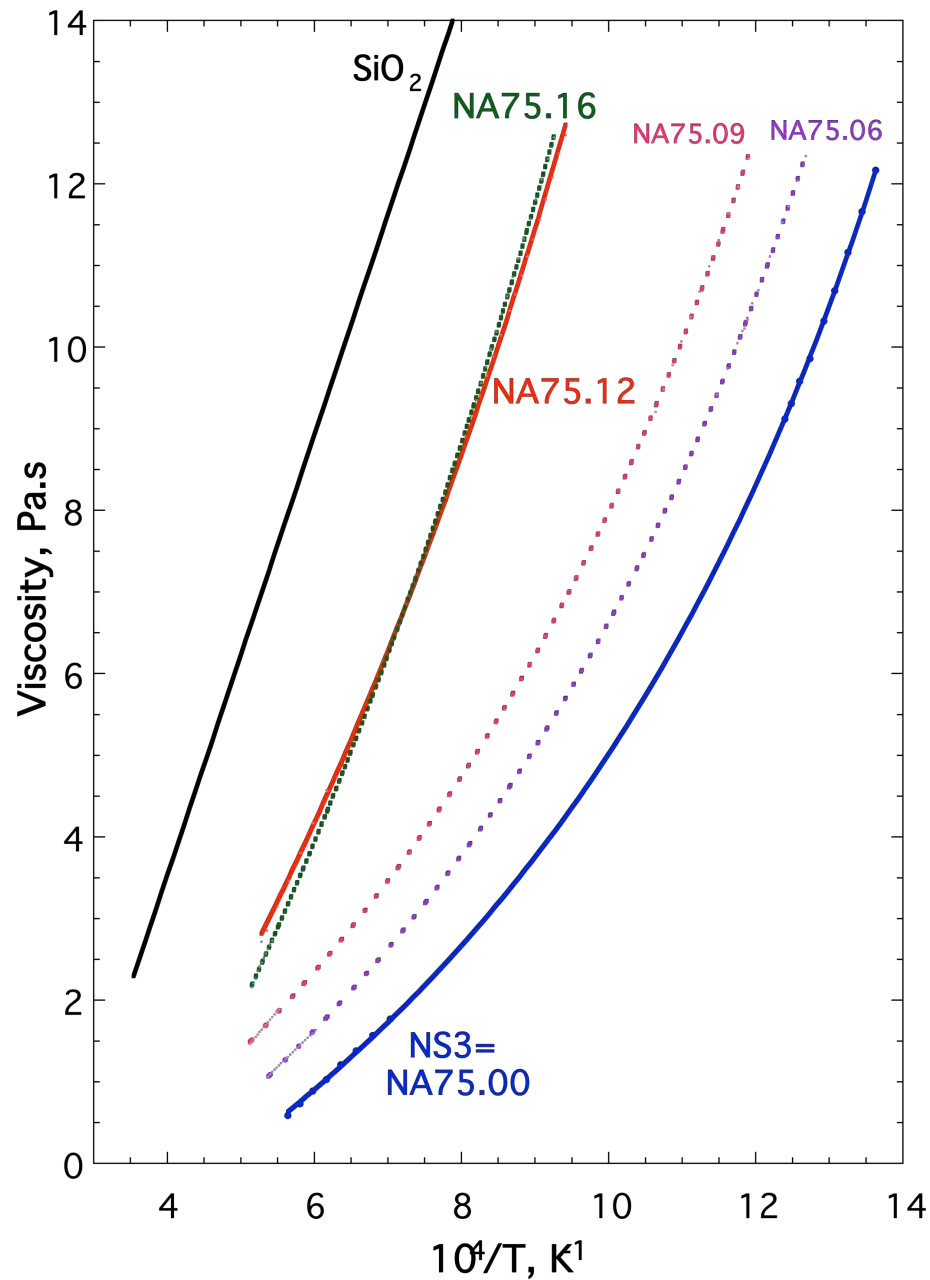


NA75.00 -> NA75.12

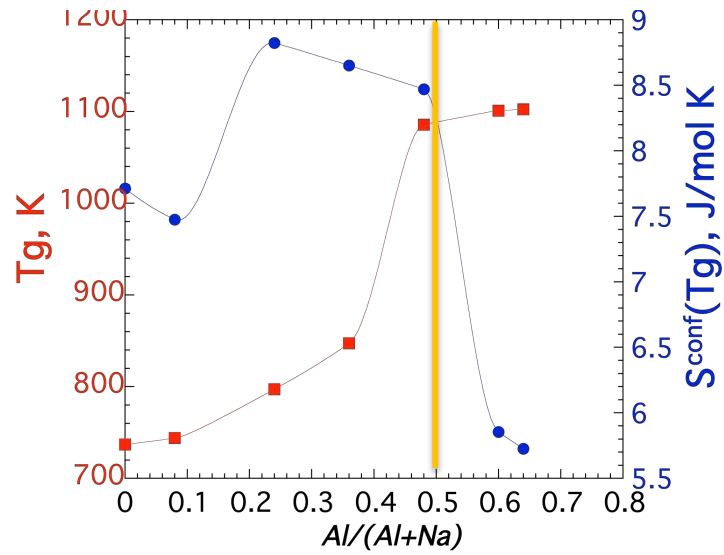
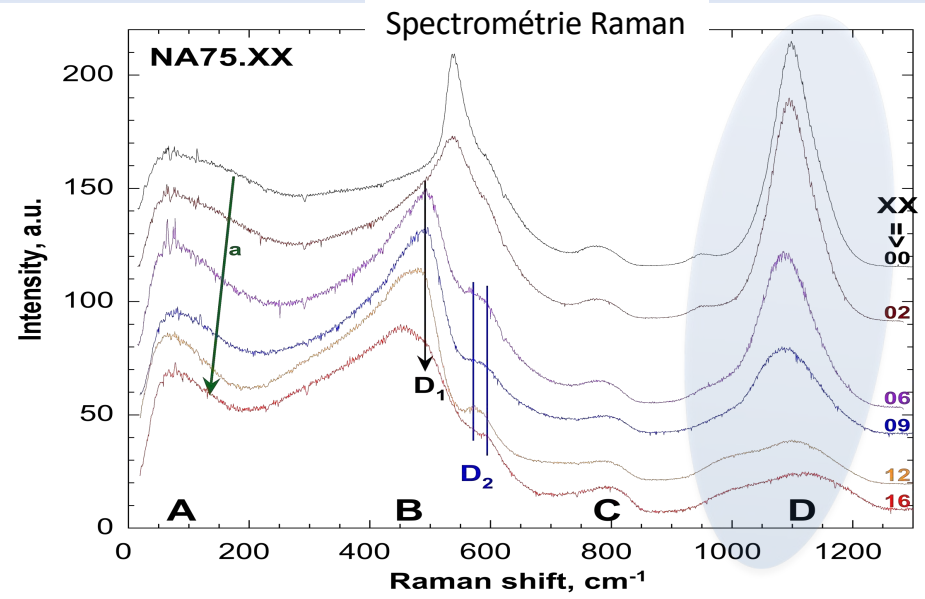
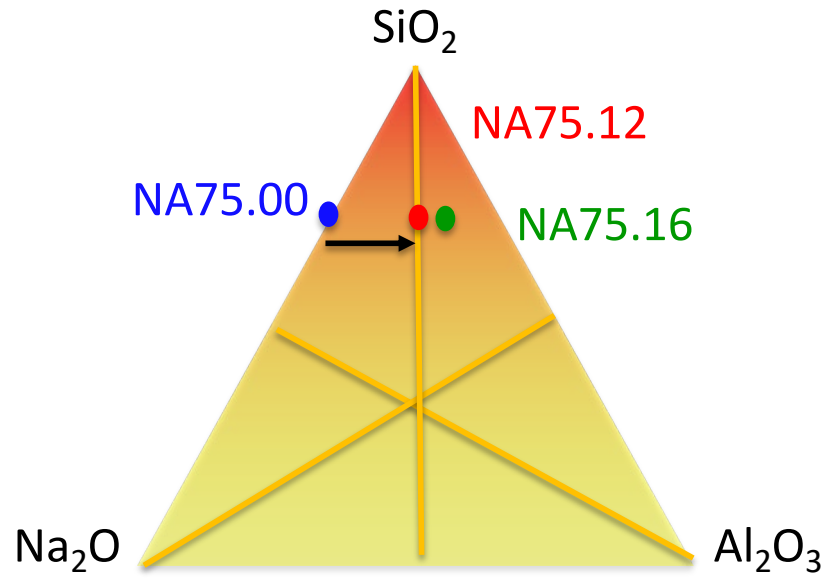
Viscosité versus composition chimique



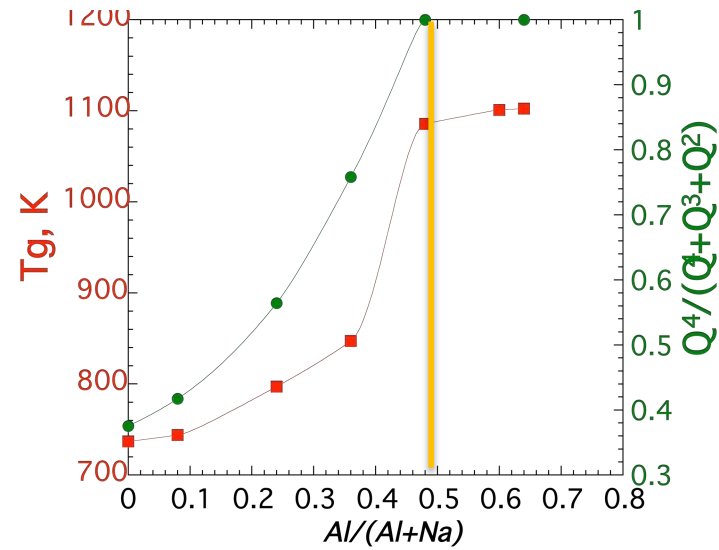
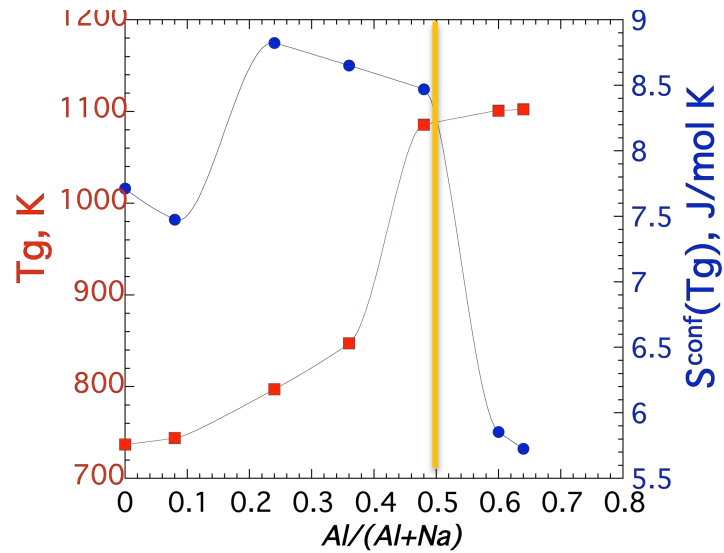
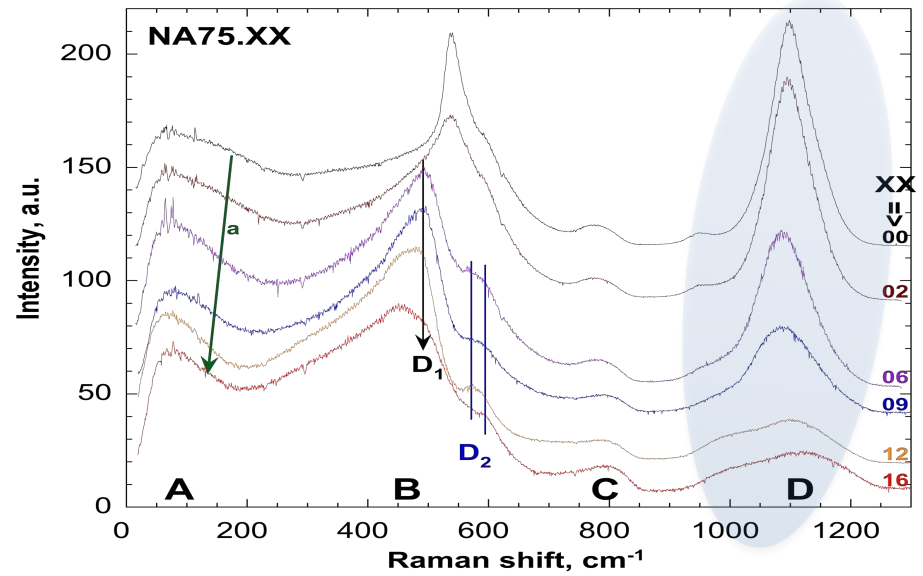
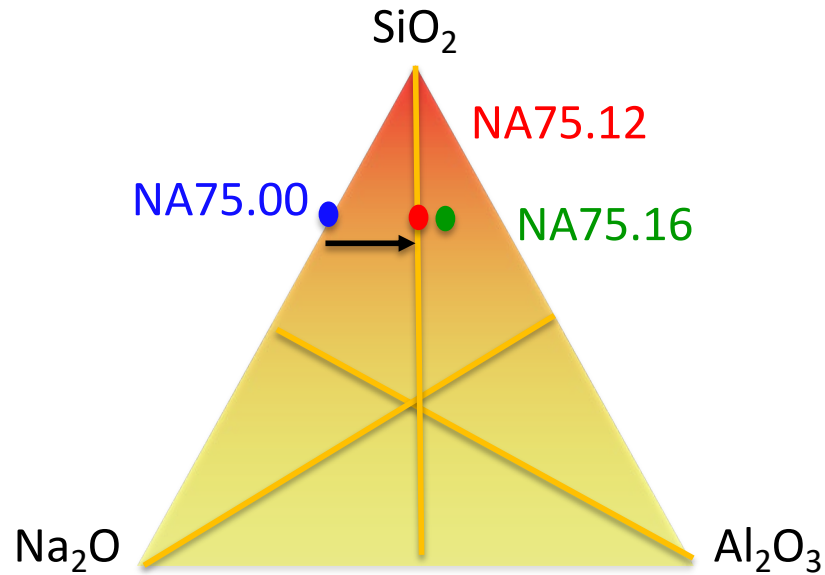
Viscosité versus composition chimique

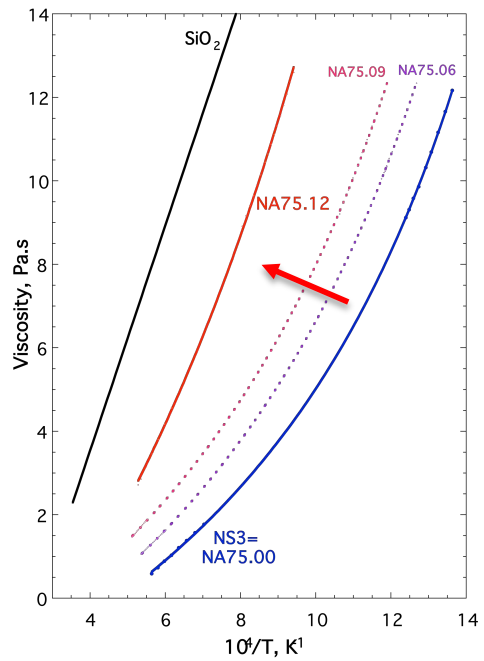
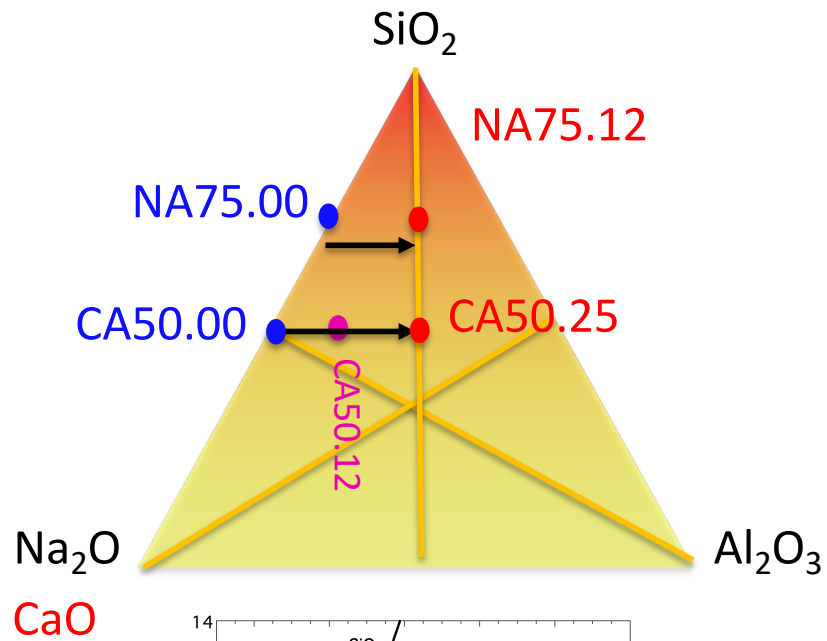


Viscosité versus composition chimique

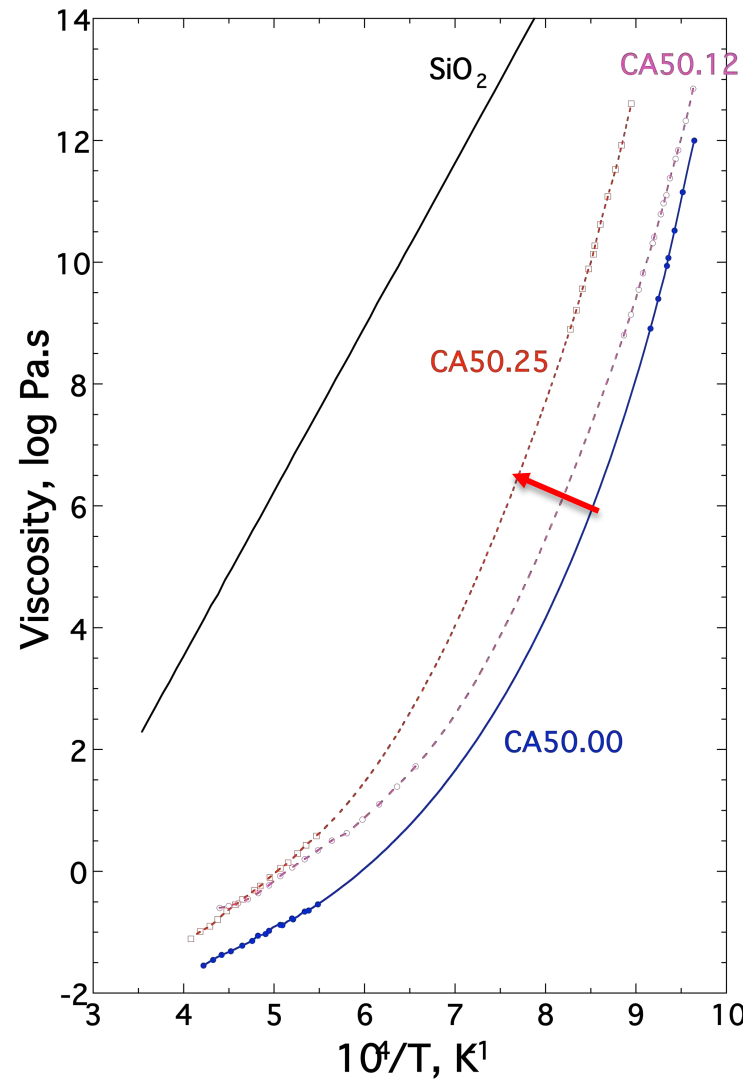


Viscosité versus composition chimique

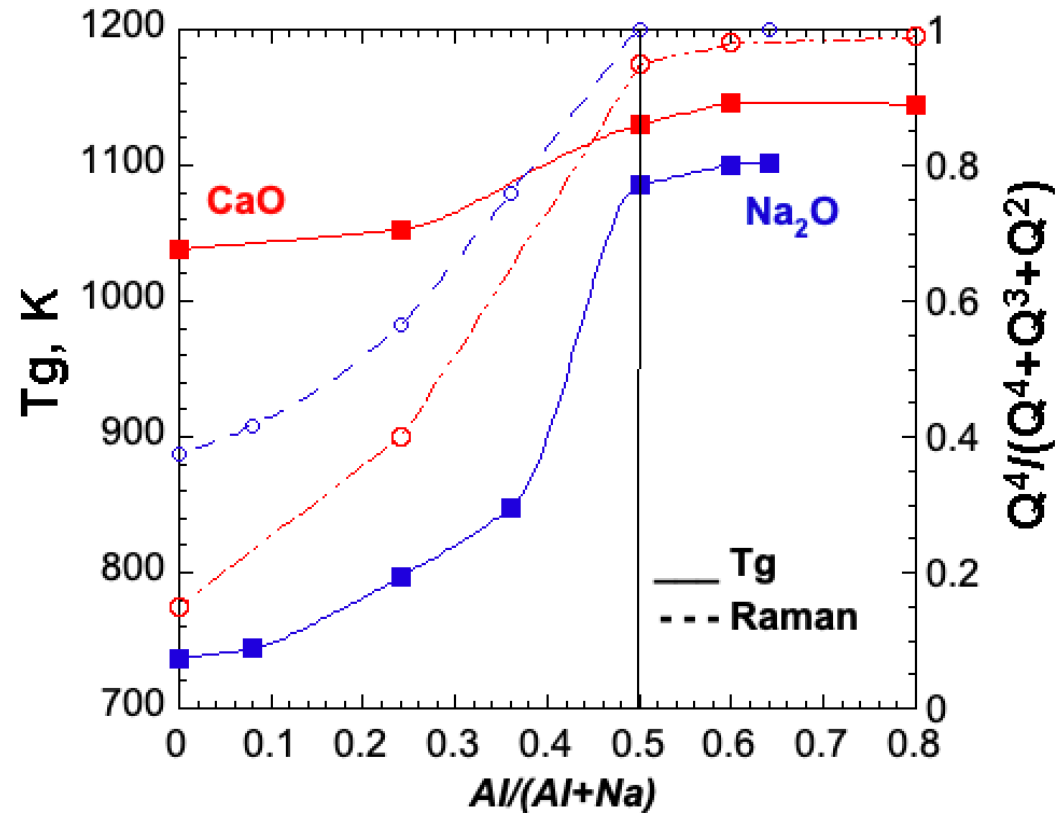
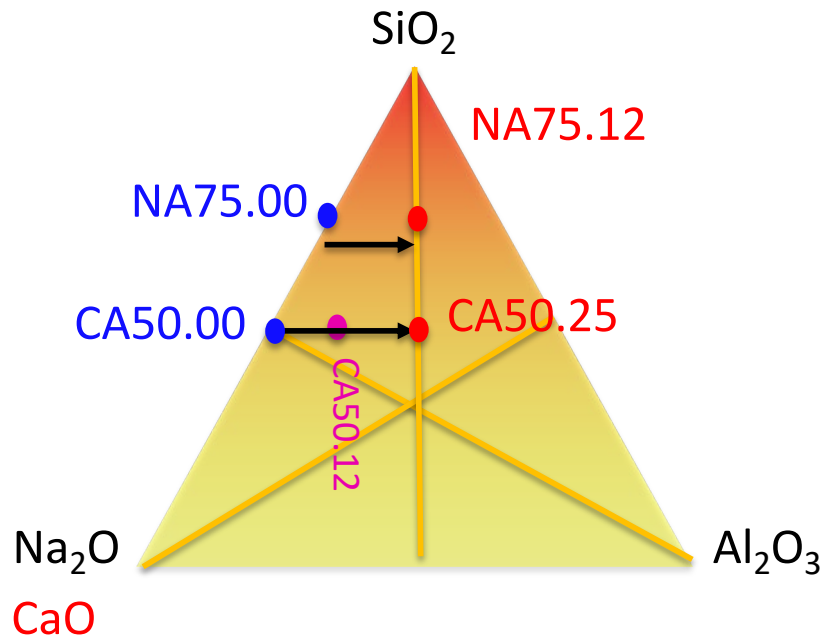




Na₂O-Al₂O₃-SiO₂

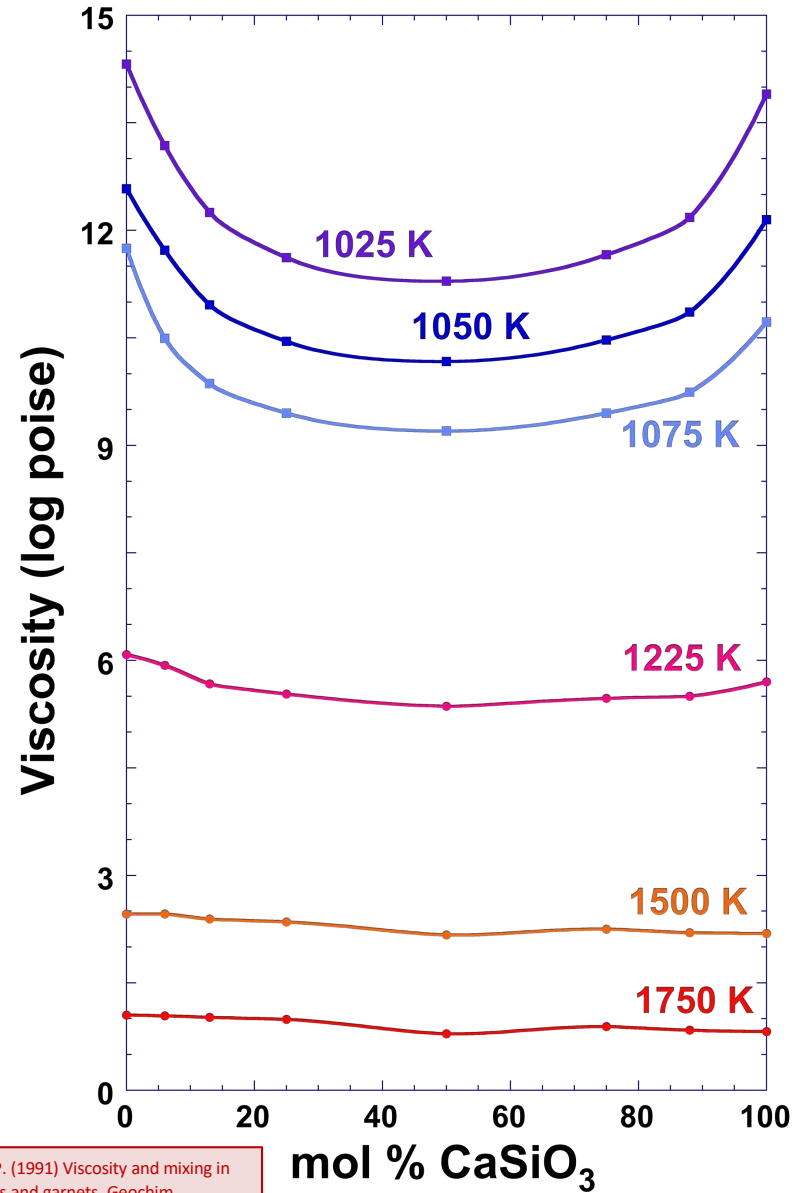
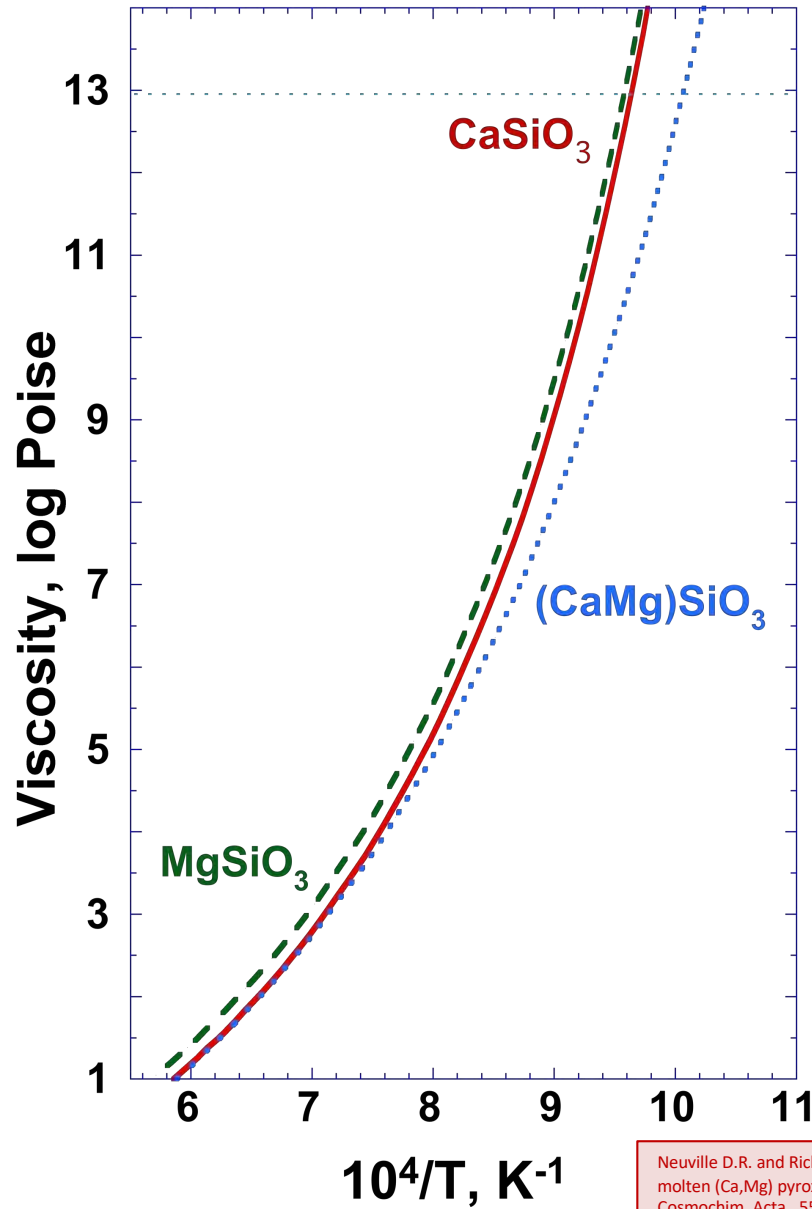


CaO-Al₂O₃-SiO₂

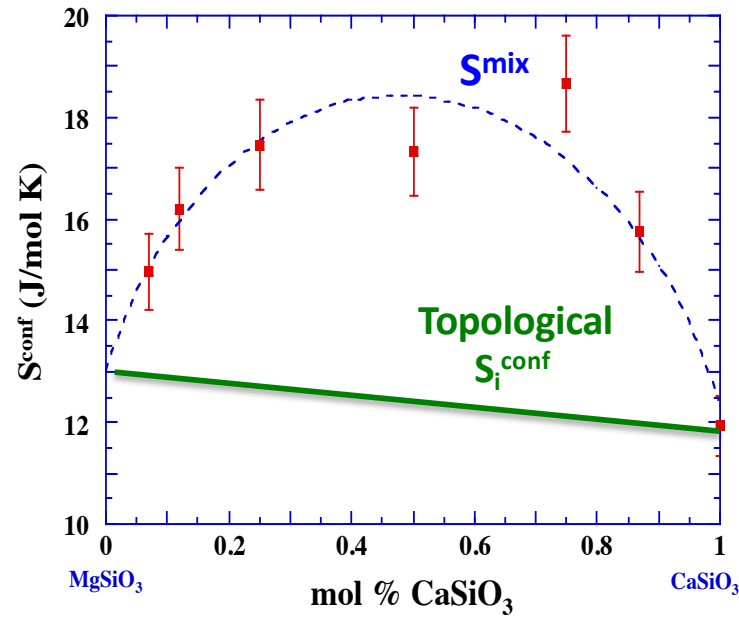
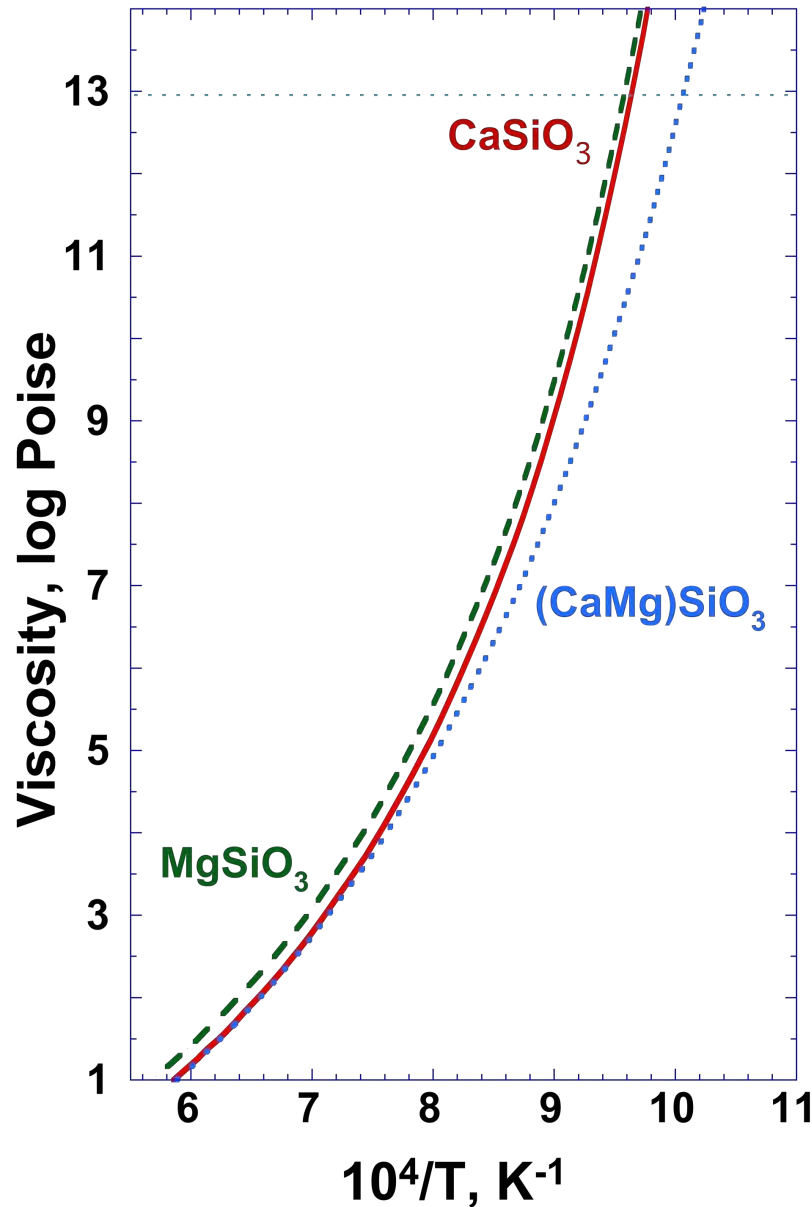


Corrélation entre T_g et espèce Q^n vue par spectrométrie Raman

Na_2O et CaO dépolymérise le réseau et diminue la viscosité des silicates fondus, alors que Al_2O_3 augmente la viscosité des silicates vitreux jusqu'au tectosilicate ($R = \text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$)



Neuville D.R. and Richet P. (1991) Viscosity and mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 55, 1011-1021.



$$\log \eta = A_e + B_e / TS^{\text{conf}}(T)$$

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_g) + \int_{T_g}^T C_p^{\text{conf}} / T dt$$

$$C_p^{\text{conf}} = C_p^l - C_{pg}(T_g)$$

$$S^{\text{conf}}(T_g) = S^{\text{mix}} + \sum X_i S_i^{\text{conf}}(T_g)$$

$$S^{\text{mix}} = -nR \sum X_i \ln X_i \quad \text{with } X_i = \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Mg})$$

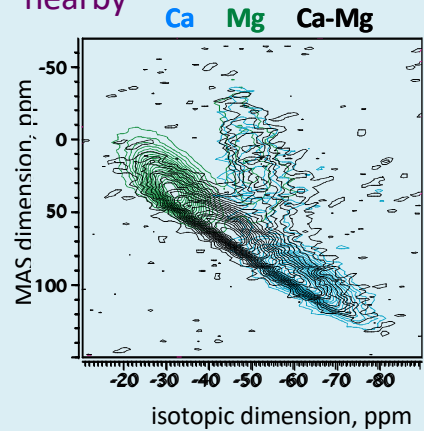
Ideal mixing => random distribution

Neuville D.R. and Richet P. (1991) Viscosity and mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 55, 1011-1021.

O-NMR

Allwardt and Stebbins 2004

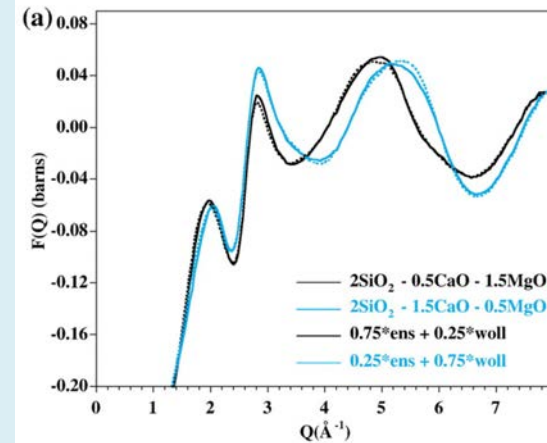
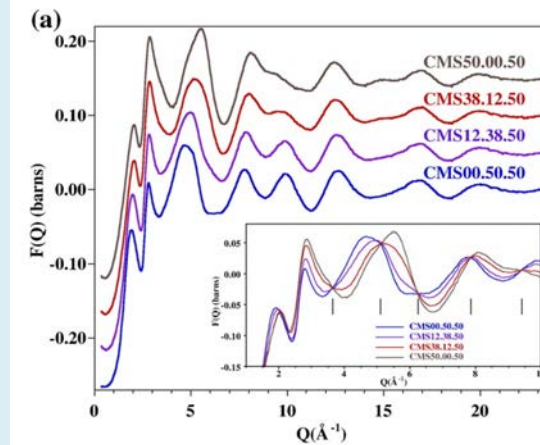
- “viewpoint” of the NBO
- ^{17}O chemical shifts depend strongly on which cations are nearby



- detailed analyses of spectra support almost random distribution of Ca + Mg around NBO
- size difference of Ca^{2+} and Mg^{2+} is insufficient to cause ordering

Allwardt and Stebbins (2004) Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS NMR. American Mineralogist, 89, 777–784

total neutron structure factors



Cormier L., Calas G., Cuello G. (2010) Structural study of Ca-Mg and K-Mg mixing in silicate glasses by neutron diffraction. Journal of Non-Crystalline Solids 356, 2327–2331

CaO-Na₂O-SiO₂ system

Morey and Bowen, (1925)

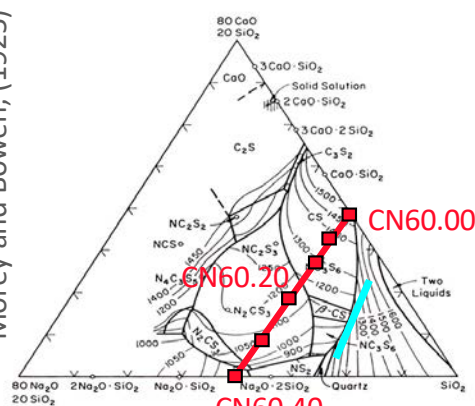
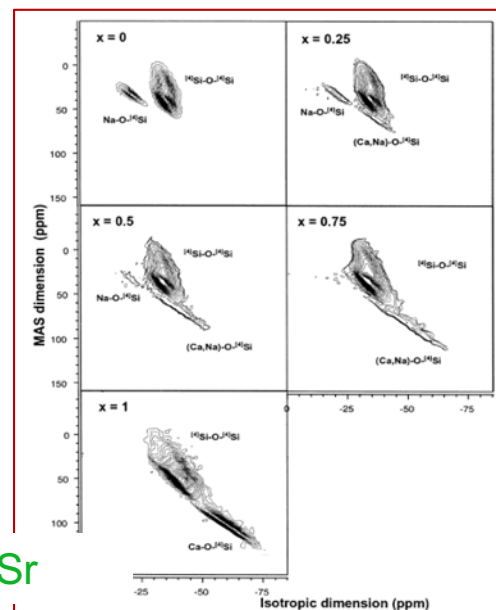
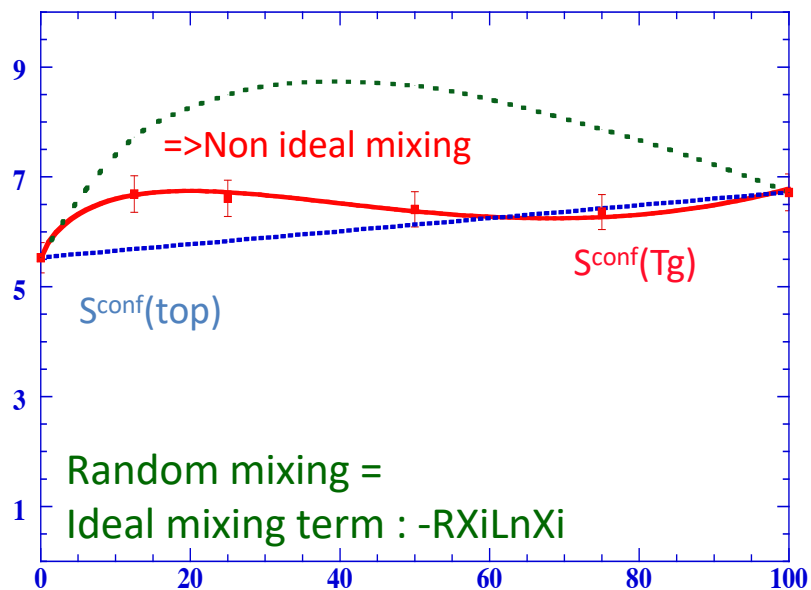
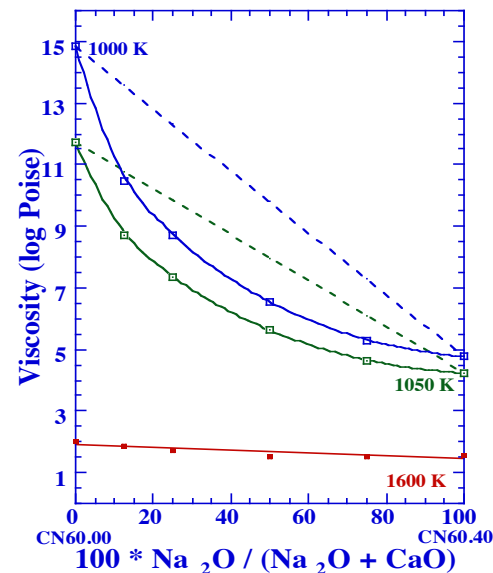
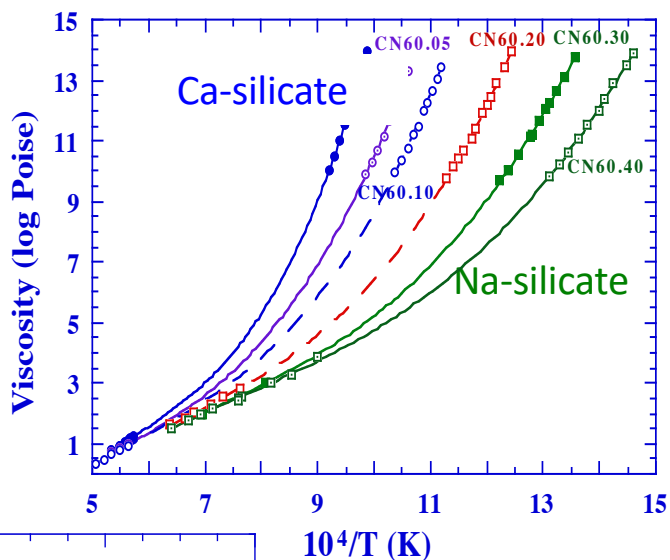
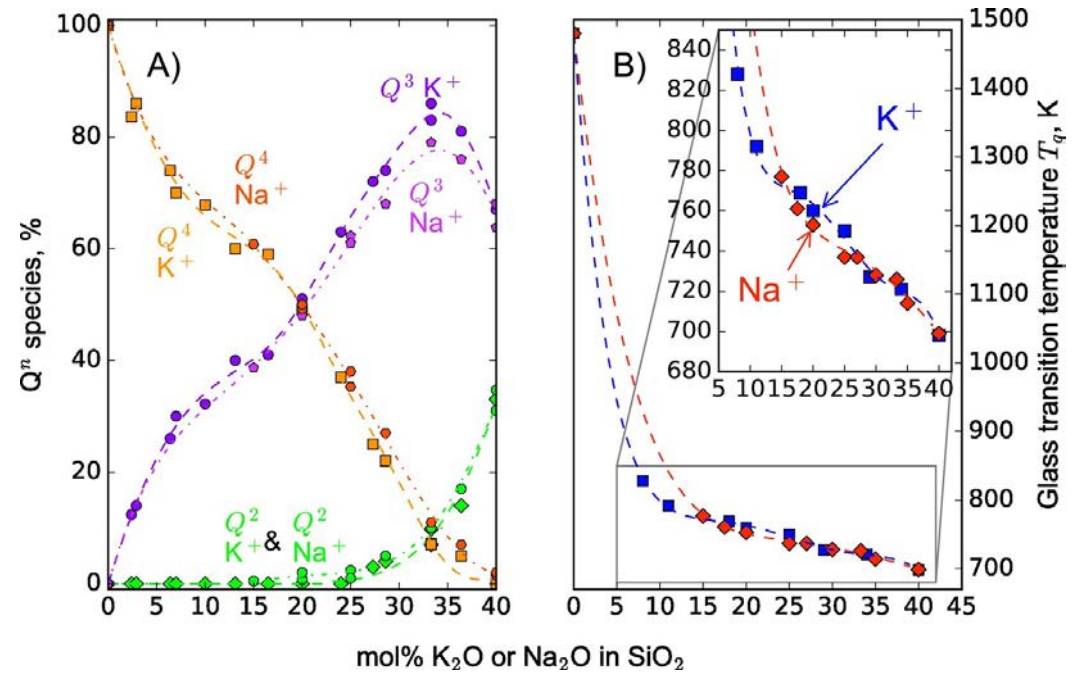
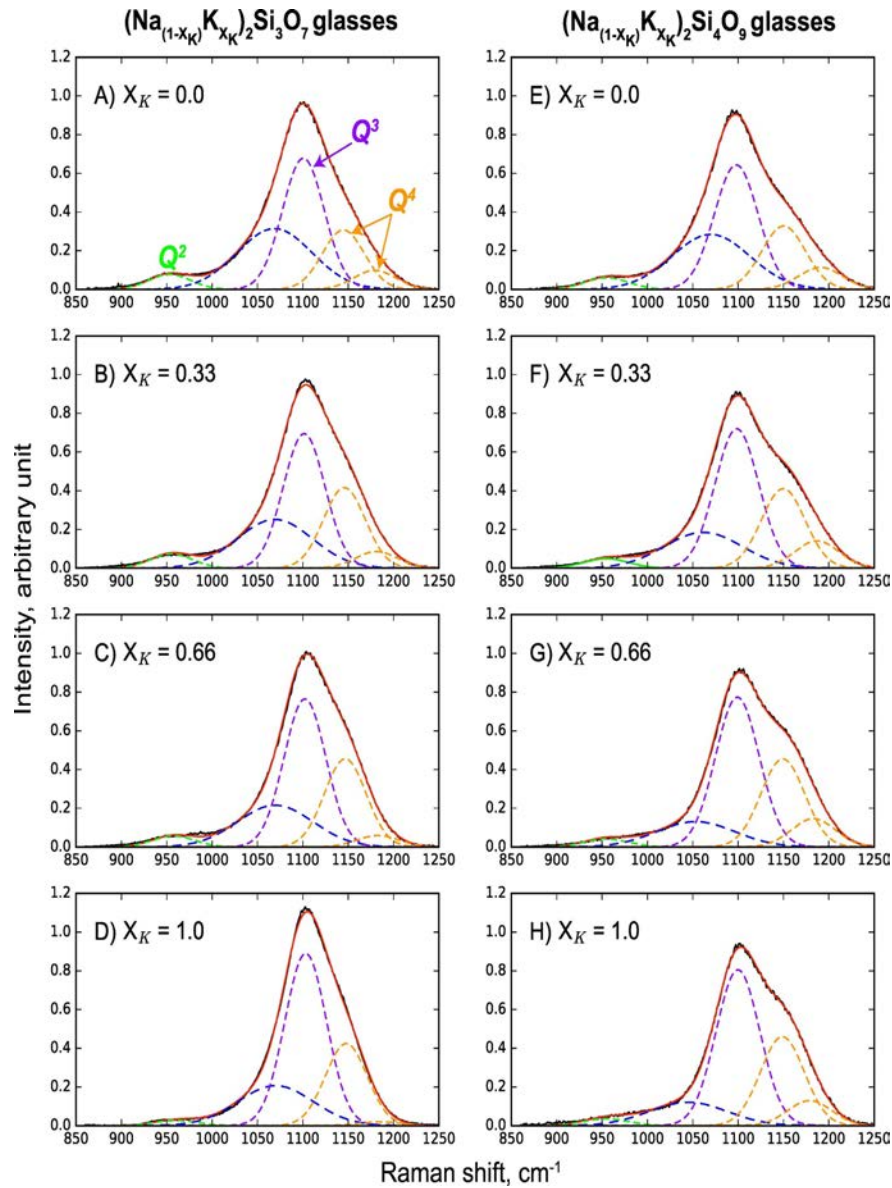


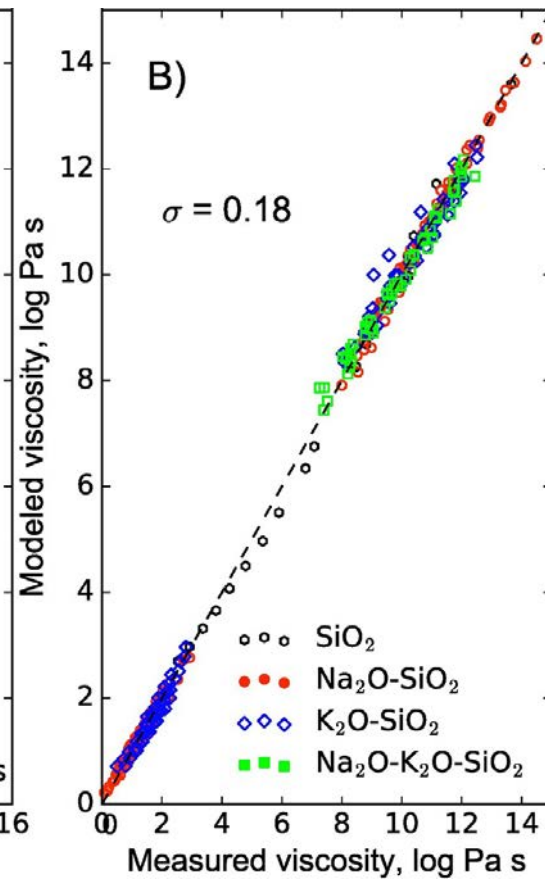
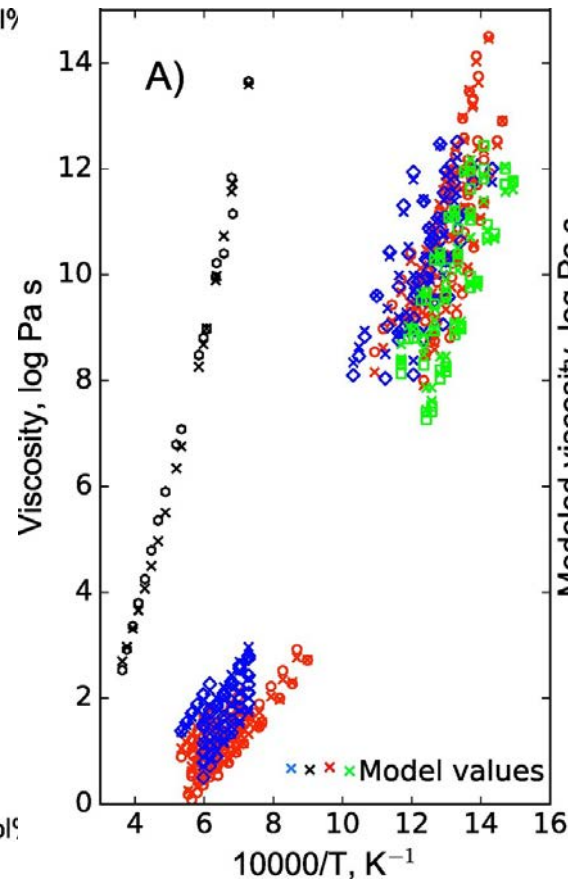
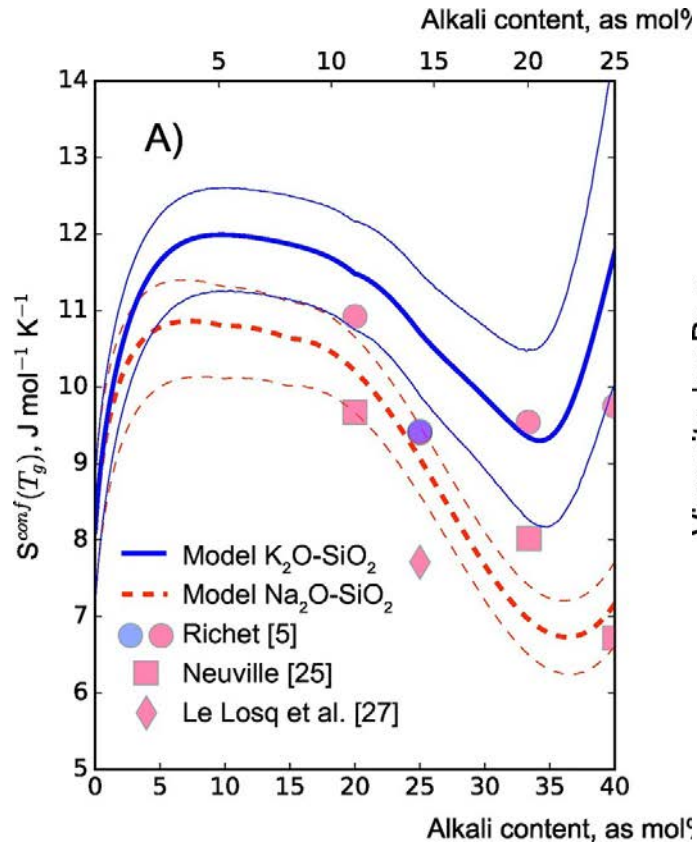
FIG. 481.—System Na₂O-CaO-SiO₂. N = Na₂O; C = CaO; S = SiO₂.
The area NS-CS-SiO₂ after Morey and Bowen, Fig 482.
E. R. Segnit, *Am. J. Sci.*, 251 [8] 590 (1953).



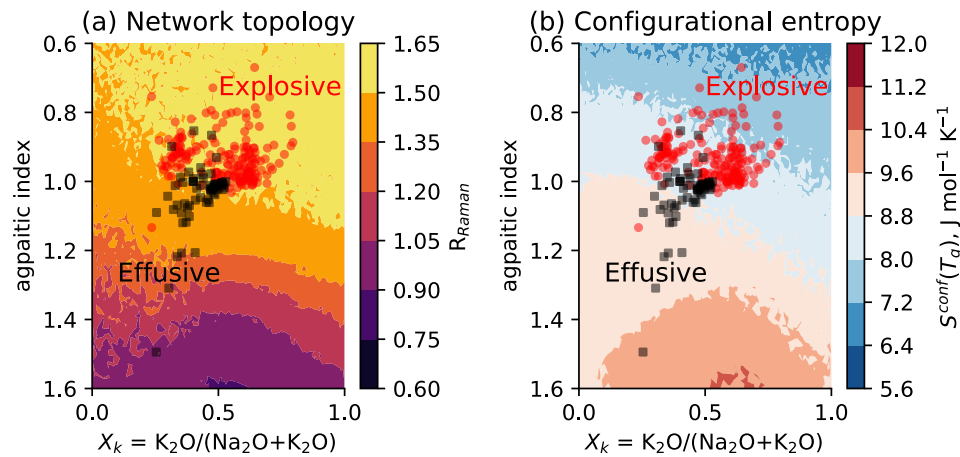
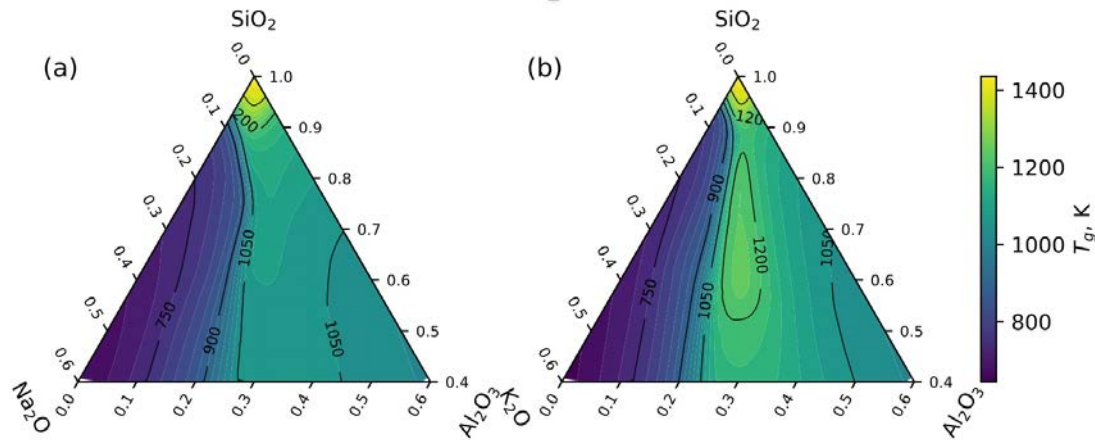
Raman spectroscopy (Neuville, 2006) and ¹⁷O NMR (Lee and Stebbins, 2003) show a non random distribution of Na and Ca.

Ideal mixing does not work between Na/Ca and Na/Sr





Mesure de viscosité : paramètre fondamental, mais difficile à mesurer
 Si bonne mesure => modélisation => lien avec structure



Le Losq C., Valentine A., Mysen B.O., Neuville D.R. (2021) Deep learning model to predict the structure and properties of aluminosilicate glasses and melts. GCA

- SiO_2 un super formateur de réseau, viscosité élevée, comportement arrhénien.
- Les alcalins et alcalinoterreux cassent le réseau silicaté, création d'oxygène non-pontant autour de Si et la viscosité diminue, ces familles d'éléments jouent avec Si le rôle de modificateur de réseau
- $^{\text{IV}}\text{Al}$ permet de changer le rôle des alcalins et alcalinoterreux, ils compensent le déficit de charge de $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ et deviennent des compensateurs de charge, ce qui permet d'augmenter la viscosité.
- Les Ca/Mg, Na/K se mélange en suivant l'effet alcalin mixte, mais cet effet ne s'applique pas pour les mélanges alcalin/alcalinoterreux.