

## Experiment Report Form

	<b>Experiment title:</b> mécanismes et cinétiques des équilibres rédox du fer dilué dans les silicates fondus	<b>Experiment number:</b> 30-02 966
<b>Beamline:</b> FAME - BM30B	<b>Date of experiment:</b> from: 12 juillet 2010 to: 19 juillet 2010	<b>Date of report:</b>
<b>Shifts:</b> 18	<b>Local contact(s):</b> Dr. Denis Testemale, CRG FAME-BM30B, ESRF	<i>Received at ESRF:</i>
<b>Names and affiliations of applicants</b> (* indicates experimentalists): * Daniel Neuville, IPGP-CNRS, Paris * Dominique de Ligny, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Lyon 1 * Olivier Lazzari, IPGP-Saint-Gobain Recherche, Paris * Paula GONCALVES FERREIRA, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers * Octavio CINTORA GONZALEZ, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers		

**Rapport:**

Le but de notre expérience était d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer pour déterminer les cinétiques d'oxydoréduction du fer dilué dans les silicates fondus et mieux contraindre l'environnement du fer à haute température. Les mécanismes et les cinétiques d'oxydoréduction demeurent assez mal connus alors qu'ils peuvent jouer un rôle important sur la cristallisation, la viscosité et divers processus tant dans un contexte naturel qu'industriel. En particulier, il est intéressant de connaître les mécanismes à l'échelle atomique lors des modifications structurales induites par les changements rédox à haute température dans les silicates fondus. En effet, le rôle structural des éléments multivalents qui varie en fonction de leur valence peut affecter grandement les procédés de vitrification, mais plus généralement les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des silicates fondus.

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique adaptée à cette étude car elle constitue une sonde spécifique capable d'apporter une réponse sur l'état rédox et la coordinence du fer d'un matériau quelles que soient ces conditions de P et T. Dans ce but, nous utilisons une cellule chauffante constituée d'un fil de platine-irradié troué (figure 1) qui peut être chauffé de la température ambiante à plus de 2000K [Magnien et al., 2008 ; Neuville et al. 2008]. L'échantillon est placé sous forme de poudre dans le trou de diamètre inférieur à 0,5mm.

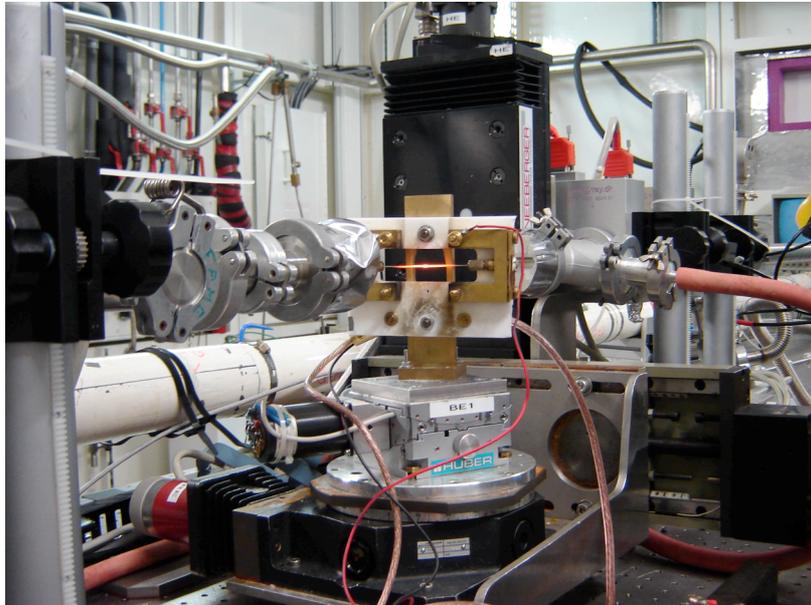


Figure 1 : échantillon de silicate à 1473K dans la cellule chauffante installée sur la ligne CRG FAME-BM30B.

Pour chaque température, plusieurs spectres XANES, acquis en quelques minutes, sont enregistrés en fonction du temps dans le but de suivre les réactions d'oxydoréduction. Une analyse détaillée du prépic des spectres XANES permet de déterminer l'évolution de l'état rédox du fer. Plusieurs spectres XANES sur des échantillons de différents états rédox bien caractérisés (microsonde électronique, chimie par voie humide) ont en premier lieu été réalisés et ont ensuite servi de référence aux études cinétiques réalisées en température. Pour compléter ces expériences, nous avons acquis des spectres d'EXAFS en température sur échantillons en équilibre thermodynamique afin d'avoir une meilleure information structurale sur l'environnement du fer dilué.

Cependant certaines contraintes expérimentales et le manque de temps nous ont empêché de parvenir aux résultats envisagés. Sur les 18 shift alloués et 2 shifts ont été utilisés pour le réglage de la ligne et du dispositif haute température. De plus, un problème de détecteur en fin d'expérience a entraîné la perte d'un shift.

Les spectres d'absorption XANES et EXAFS au seuil K du fer ont été mesurés par fluorescence sur des silicates vitreux et fondus. Le détecteur de fluorescence Canberra 30 éléments de FAME est particulièrement adapté pour étudier des échantillons fortement dilués en fer puisque les plus faibles teneurs mesurées **sont inférieures à 100 ppm**. En effet, un test de détection minimale à la présence de fer et à son état d'oxydation a été réalisé sur un échantillon de téflon et de quartz qualité électronique (<1ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tous les deux sans fer. **Ces spectres ont été comparés à ceux du verre Albarino à 70 ppm de fer avec un redox= $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 0,1.** La teneur en fer de ce verre ayant été mesurée par analyse chimique traditionnelle. Les dimensions caractéristiques du faisceau sur la ligne sont de 100x300  $\mu\text{m}$  en largeur et hauteur, respectivement.

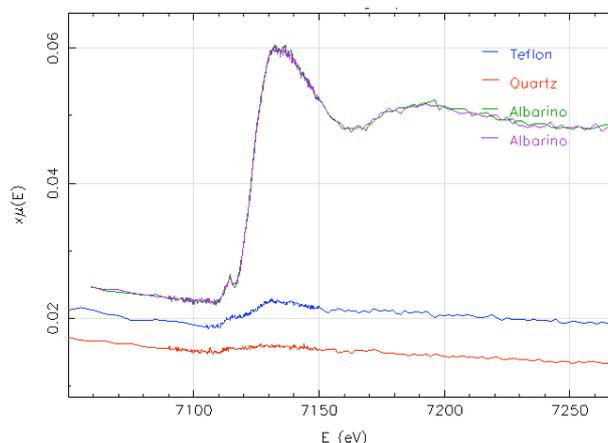


Figure 2 : test de détection minimale

Nous avons ensuite mesuré les spectres EXAFS de verre synthétisé avec différents teneurs de fer et avec différents rédox à  $T=1420^{\circ}\text{C}$  dans une atmosphère à l'air pendant 4h30 (verre B1 à B6, allant de 200 à 5000 ppm respectivement). L'analyse des pré-pics montre clairement une évolution graduelle entre l'état plus réduit pour le verre B1-200 ppm qui possède le pic  $\text{Fe}^{2+}$  le plus intense, jusqu'au verre B6-5000 ppm qui se trouve déjà complètement oxydé, avec un grand pic du  $\text{Fe}^{3+}$  et juste un petit épaulement dans la zone du pic du  $\text{Fe}^{2+}$ . Pour le verre B5-1000 ppm, le pic  $\text{Fe}^{2+}$  est déjà très faible et le verre bien oxydé. Donc a priori, la première conclusion que l'on peut tirer de cette partie est que **le rédox du fer est fortement contraint par la teneur en fer totale**. Plus le taux de fer est faible plus le fer se trouve sous sa forme réduite à l'équilibre à une température et pour une atmosphère donnée.

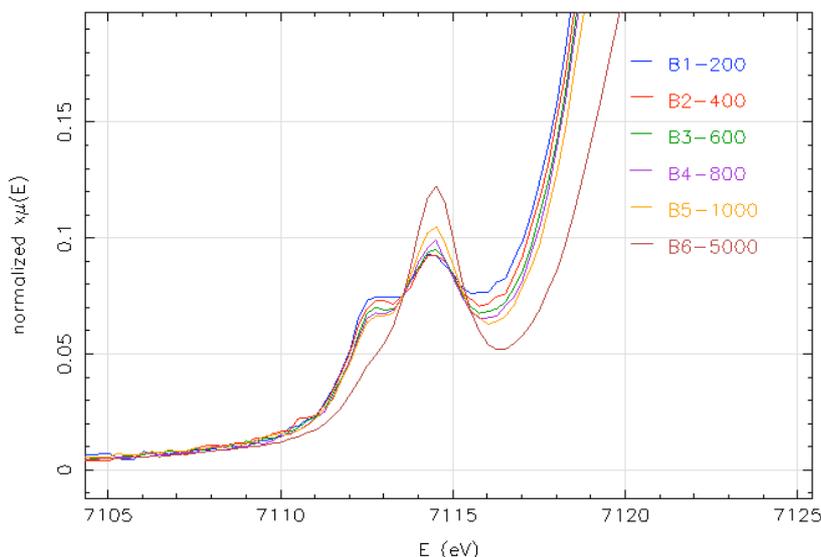


Figure 3 : *L'évolution des pré-pics en fonction de la teneur en fer (de 200 à 6000ppm) pour des verres synthétisés dans les mêmes conditions de température et de temps de synthèse.*

Nous avons ensuite étudié des verres à teneur en fer constante, mais en faisant varier la nature et la concentration de l'alcalin car on s'attend à trouver une variation du redox dépendante de la composition chimique [Kress et Carmichael, 1988 ; Magnien et al. 2008 ; Cochain et al., 2009]. Dans la figure 4, nous montrons les variations des pré-pics pour des verres à 500ppm de fer avec différent alcalins. A priori, les expériences XANES corroborent les résultats précédents même dans le cas de silicates vitreux contenant du fer sous forme dilué.

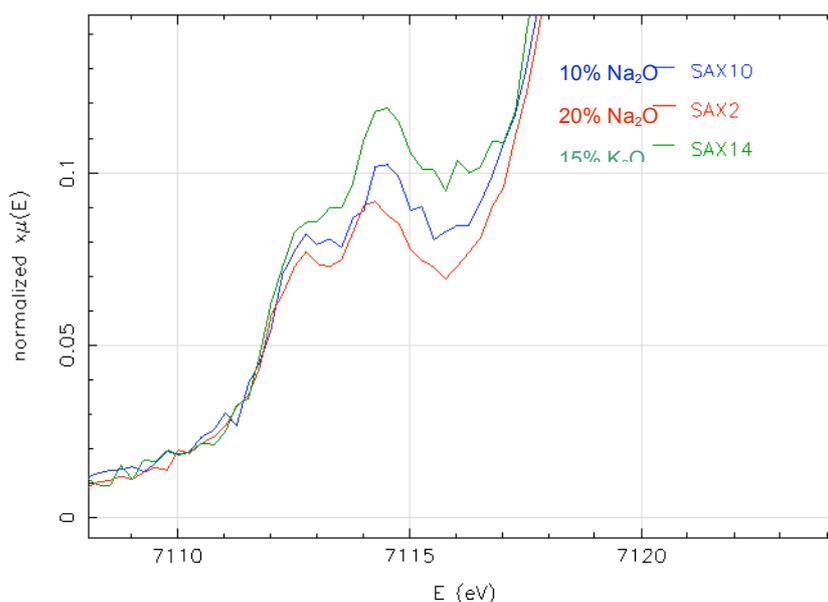


Figure 4 : *Pré-pic des spectres XANES des verres à 500 ppm de fer pour 3 matrices à 20% et 10% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 15% de  $\text{K}_2\text{O}$ .*

La quantité de sodium totale d'un échantillon joue un rôle important sur le rédox du fer ce qui est en accord avec des travaux précédents pour de forte teneur en fer [Kress et Carmichael, 1988]. En effet, au fur et à mesure que le sodium diminue le verre devient plus réducteur à température constante car il est moins polymérisé et sa basicité diminue.

Les mesures à haute température ont été effectuées pour les différentes compositions allant de verre de composition de silicates sodo-calcique à des silicates sodo-lithium-calcique. Nous avons réalisé : - i) des mesures temporelles à une température donnée afin d'obtenir les rédox d'équilibre; - ii) des cinétiques redox dans lesquelles on peut suivre l'évolution du redox à partir d'une température initiale vers une température finale plus chaude ou plus froide que la précédente. Des montées et descentes en température ont été faites entre les températures limite de 1600°C et 1100°C, avec des écarts plus ou moins importants. Quand la température augmente le verre est plus réducteur. **Quand la température diminue le verre est plus oxydé.**

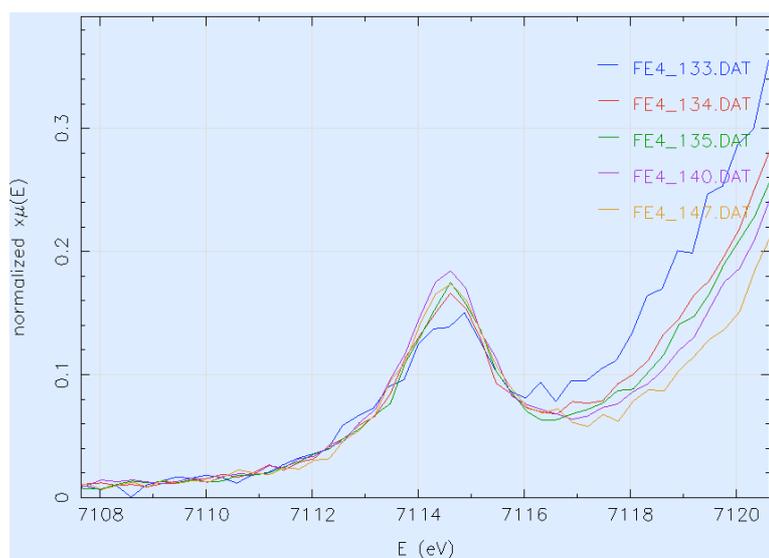


Figure 5 : Evolution temporelle du pré-pic du fer lorsque l'échantillon passe de 1600 à 1100°C pour un verre avec 1000ppm de fer.

Dans la figure 5 représente l'évolution temporelle des spectres XANES pour le verre à 1000 ppm de fer quand il a été refroidi de 1600°C à 1100°C. L'intervalle de temps  $\Delta t$  entre chaque spectre successif est de 1 minute et 15 secondes. On ne présente pas tous les pré-pics des XANES obtenus. L'évolution cinétique est très rapide. On peut observer que le verre s'oxyde quand la température diminue. L'intensité du pic du  $\text{Fe}^{3+}$  augmente quand on passe du spectre n°133 ( $t=t_0$ ) au n°147 ( $t=t_0 + 17,5$  minutes). De plus, on observe le déplacement du seuil vers les énergies plus élevées caractéristiques de l'oxydation du fer.

Cette étude illustre la capacité de la ligne CRG FAME-BM30B à fournir des informations pertinentes à l'étude des cinétiques d'oxydoréduction dans les silicates fondus pour des températures proches des températures de transition vitreuse **des silicates à faible teneur en fer**. Cependant des expériences supplémentaires nous permettraient de comprendre les mécanismes diffusifs.

