



Experiment Report Form

	Experiment title: QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE KINETICS OF IRON REDOX REACTIONS IN SILICATE MELTS	Experiment number: 30-02-954
Beamline: FAME - BM30B	Date of experiment: from: 31 mars 2009 to: 08 avril 2009	Date of report:
Shifts: 18	Local contact(s): Dr. Denis Testemale, CRG FAME-BM30B, ESRF	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): * Benjamin Cochain, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris * Daniel Neuville, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris *Dominique de Ligny, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Lyon I		

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 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 redox 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 développée par Richet et al. (1993) et utilisée lors de récentes études en spectroscopie d'absorption des rayons X (Magnien et al., 2008, Neuville et al., 2008). Cette cellule est constituée d'un fil de platine-irridié troué (figure 1) qui peut être chauffé de la température ambiante à plus de 2000 K. L'échantillon est placé sous forme de poudre dans le trou de diamètre inférieur à 1mm.

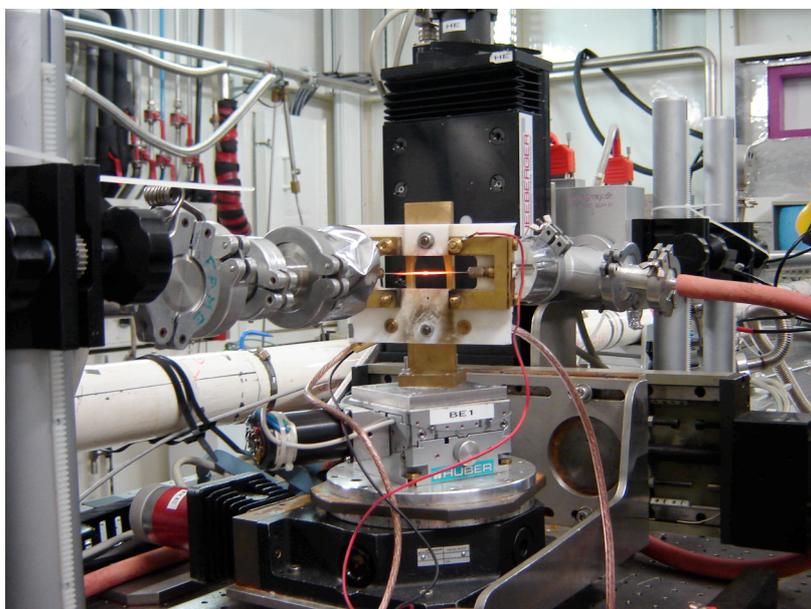


Figure 1 : échantillon de silicate à 1473K dans la cellule chauffante installée sur la ligne CRG FAME-BM30B.

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 redox du fer. Plusieurs spectres XANES sur des échantillons de différents états redox bien caractérisés (microsonde électronique, chimie par voie humide, Mössbauer, spectroscopie Raman) 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. Lors de cette dernière série d'expérience, réalisée dans le cadre de ma thèse (décembre 2006 - décembre 2009), nous avons étudié l'influence sur les cinétiques rédox d'un silicate de sodium et fer, de la substitution du sodium par du calcium ou du bore. Il était aussi prévu d'étudier l'influence de l'aluminium sur les cinétiques rédox : l'état redox du fer et l'environnement structural des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dépendant fortement de la composition et du taux d'aluminium dans la fonte (Rüssel et al., 2004).

Comme cette série de shifts faisait suite à une première venue en octobre 2008, nous avons su réduire au maximum le temps d'installation de notre dispositif et le temps de réglage de la ligne.

Cependant, le diamètre du four que nous utilisons est de 500mm pour un faisceau de 300mm, ce qui ne facilite pas les réglages. Nous espérons que le nouveau dispositif microfaisceau de FAME limitera ce problème.

Lors de cette expérience, nous avons observé pour une dizaine de températures entre 673 K et 1173 K, l'oxydation lente de 5 compositions:

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	FeO ^b
NBF67.18.5	64,35	17,52	13,12	0	5
NBF67.0.10	60		30	0	10
NBF67.10.10	60	10	20	0	10
NBF67.18.10	60	16.6	12.43	0	10
NCF67.10.10	60	0	20	10	10

Complétant ainsi les résultats issus des précédentes expériences en octobre 2008 sur les compositions :

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	FeO ^b
NBF67.0.5	63,33		31,66	0	5
NBF67.10.5	63,33	10	21,66	0	5
NCF67.10.5	63,33	0	21,66	10	5

Résultats:

Des résultats prometteurs et encourageants ont pu être dès à présent extraits. Dans la figure 2, cinq spectres XANES obtenus à 873K dans le temps pour la composition NS2Fe10 (60 mol% SiO₂; 30 mol% Na₂O; 10 mol% FeO) illustrent nos résultats.

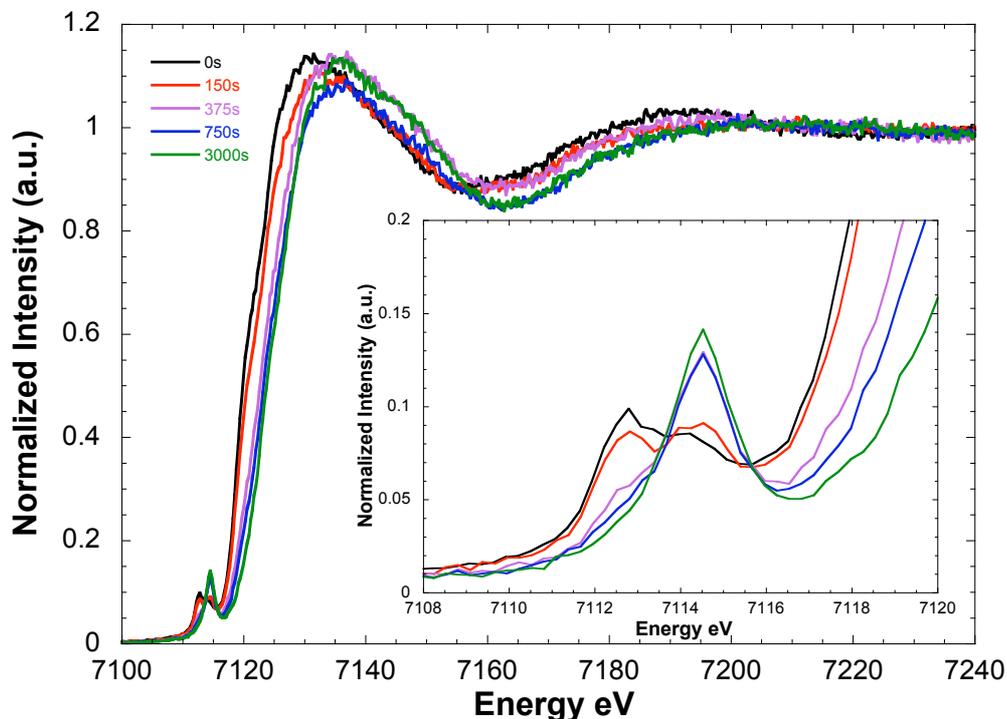


Figure 2 : Evolution temporelle des spectres XANES du silicate NS2Fe10 à 873K, dans l'insert : prépics des spectres XANES.

Nous observons une évolution temporelle du prépic dans la partie XANES du spectre. En particulier, nous observons l'augmentation progressive de la contribution à haute énergie du prépic, caractéristique de l'oxydation dans le temps de l'échantillon étudié. Nous avons fait les

mêmes observations pour toutes les compositions étudiées à différentes températures entre 673K et 1173K.

Ces résultats nous permettent de définir les temps caractéristiques τ des phénomènes d'oxydoréduction (fig. 3). Le temps τ est défini comme le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre rédox (Magnien et al., 2008, Cochain et al., 2008). Nous obtenons alors des précisions sur les mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydoréduction dans les silicates fondus.

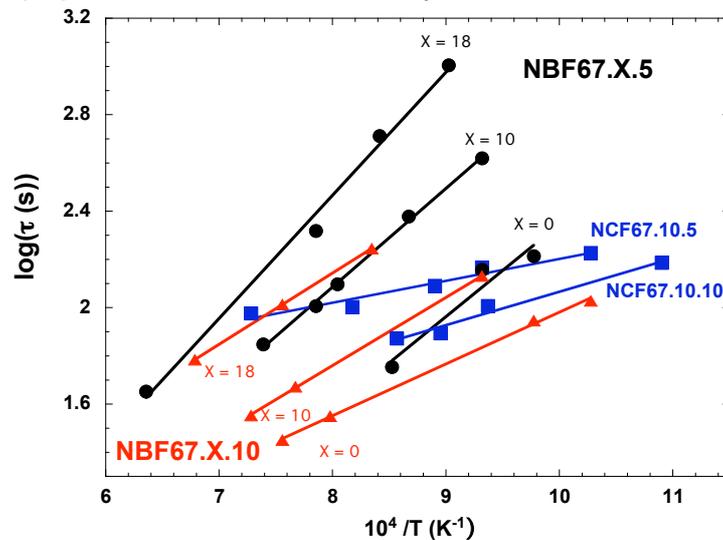


Figure 3 : Temps caractéristiques τ pour des compositions de borosilicates avec un taux de bore croissant et contenant 5 mol% de FeO (noir) et 10 mol% de FeO (en rouge); en bleu temps caractéristiques τ pour un silicate de sodium et calcium avec un taux de FeO de 5 à 10 mol%.

Sur la figure 3, nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre rédox à une même température est plus important pour NBF67.10.5 que pour NCF67.0.5. La substitution de calcium au sodium serait un facteur ralentissant les cinétiques rédox.

Dans le cas de la substitution de bore au sodium, nous constatons que l'ajout de bore ralentit les cinétiques rédox. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre rédox à une même température est plus lent pour les compositions riches en bore, suivant l'ordre décroissant suivant : $\tau(\text{NBF67.18.5}) < \tau(\text{NBF67.10.5}) < \tau(\text{NBF67.0.5})$. Nous observons le même phénomène pour des compositions plus riches en FeO (10 mol%) avec un temps caractéristique dépendant de la concentration en B_2O_3 avec ce dernier suivant l'ordre décroissant suivant : $\tau(\text{NBF67.18.10}) < \tau(\text{NBF67.10.10}) < \tau(\text{NBF67.0.10})$.

Ces expériences ont aussi permis de montrer l'influence du taux de fer sur les mécanismes et cinétiques d'oxydoréduction dans les silicates fondus. En effet le temps caractéristiques de mise en équilibre de l'état rédox est plus rapide pour les compositions riches en fer (fig. 3).

L'étape suivante est maintenant d'étudier l'influence de l'aluminium sur ces cinétiques. Une compétition entre Fe^{3+} et Al^{3+} doit exister pour se lier aux alcalins ou alcalino-terreux pour assurer la compensation de charge en coordinence tétraédrique et doit influencer sur les cinétiques rédox.

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 étudiés. Cependant des expériences supplémentaires nous permettraient de comprendre le rôle joué par un élément majeur des compositions de silicates naturels : l'aluminium. L'utilisation du microfaisceau sur la ligne CRG FAME-BM30B nous permettrait également de nous affranchir des problèmes de géométrie lié au dispositif expérimental. Aussi, cela nous permettrait de réaliser des expériences EXAFS en transmission. La partie EXAFS des spectres nous donnerait ainsi des informations pertinentes sur l'environnement local du fer en fonction de la température et de son état rédox.