



Experiment Report Form

**Experiment title:**

QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE KINETICS OF IRON REDOX REACTIONS IN SILICATE MELTS

Experiment**number:**

30-02-854

Beamline:FAME -
BM30B**Date of experiment:**

from: 18 Octobre 2008 to: 23 Octobre 2008

Date of report:**Shifts:**

12

Local contact(s):

Dr. Denis Testemale, CRG FAME-BM30B, ESRF

*Received at ESRF:***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

*Eozen Strukelj, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris

*Jacques Roux, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris

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). Cette cellule est constituée d'un fil de platine-irradié troué (figure 1) qui peut être chauffé de la température ambiante à plus de 2000K. L'échantillon est placé sous forme de poudre dans le trou de diamètre inférieur à 1mm.

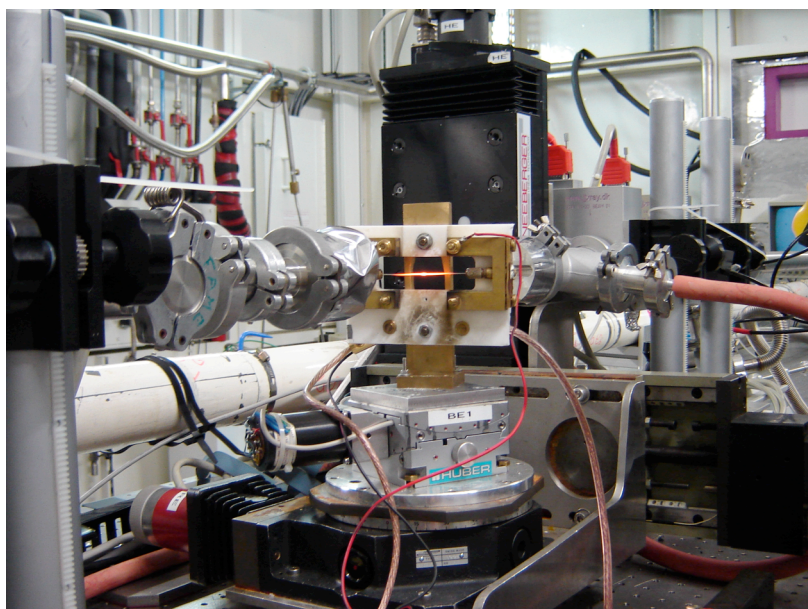


Figure 1 : échantillon de silicate à 1473K dans la cellule chauffante installée sur la ligne CRG FAME-BM30B.

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 redox 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 redox : 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). Cependant certaines contraintes expérimentales et le manque de temps nous ont empêché de parvenir aux résultats envisagés. Seulement 15 shifts nous ont été accordés sur les 18 demandés et 2 shifts ont été utilisés pour le réglage de la ligne et du dispositif haute température. Par ailleurs, 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 limite ce problème. Cependant, nous

avons eu quelques résultats pertinents et complémentaires à ceux obtenus sur ID24 en Mai 2008 à la différence près que sur la ligne ID24, le dispositif d'EXAFS dispersif nous permet de réaliser des cinétiques beaucoup plus rapides que sur la ligne FAME (quelques millisecondes sur ID24 pour une minute environ sur FAME). Cette différence temporelle est parfaite car elle nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur les cinétiques. Sur ID24, nous travaillons à très haute température pour obtenir des cinétiques très rapides dans des temps d'acquisitions très courts. Alors qu'à faible température, les cinétiques plus lentes sont en bonne adéquation avec les temps d'acquisitions de FAME.

En conclusion, nous avons observé pour une dizaine de températures entre 673 K et 1173 K, l'oxydation lente de 3 compositions :

NS2Fe5 (63,33 mol% SiO₂, 31,66 mol% Na₂O, 5 mol% FeO)

NS2CFe5 (63,33 mol% SiO₂, 21,66 mol% Na₂O, 10 mol% CaO, 5 mol% FeO)

NS2BFe5 (63,33 mol% SiO₂, 21,66 mol% Na₂O, 10 mol% B₂O₃, 5 mol% FeO)

Une étude préliminaire sur des compositions comportant de l'aluminium a aussi été réalisée dans le but de préparer la prochaine série d'expérience.

Résultats:

Bien que la majeure partie des spectres soit en cours de traitement, 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 NS2Fe5 (63,33 mol% SiO₂; 31,66 mol% Na₂O; 5 mol% FeO) illustrent nos résultats.

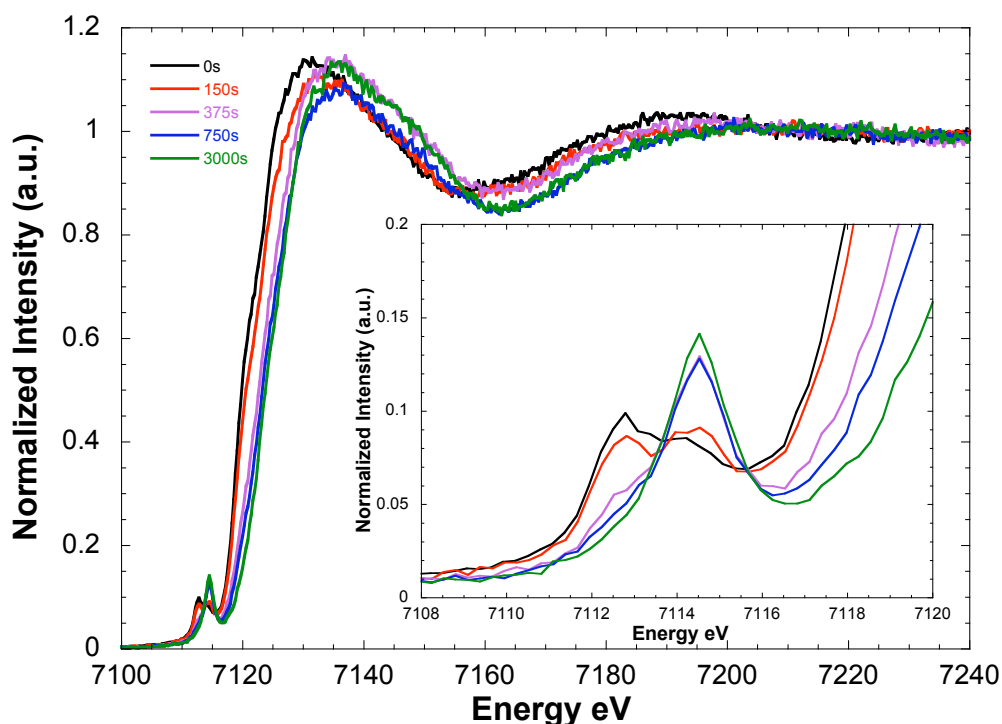


Figure 2 : Evolution temporelle des spectres XANES du silicate NS2Fe5 à 873K, dans l'insert : prépics des spectres XANES.

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. De plus, les cinétiques rédox observées pour la composition NS2CFe5 semblent être plus rapides que pour la composition NS2Fe5. Sur la figure 3, nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre rédox à une même température est plus important pour

NS2Fe5 que pour NS2CFe5. La substitution de calcium au sodium serait un facteur accélérant les cinétiques rédox. Ce qui semble être en accord avec les diffusivités du Na/Ca dans les silicates fondus (Behrens, 1992).

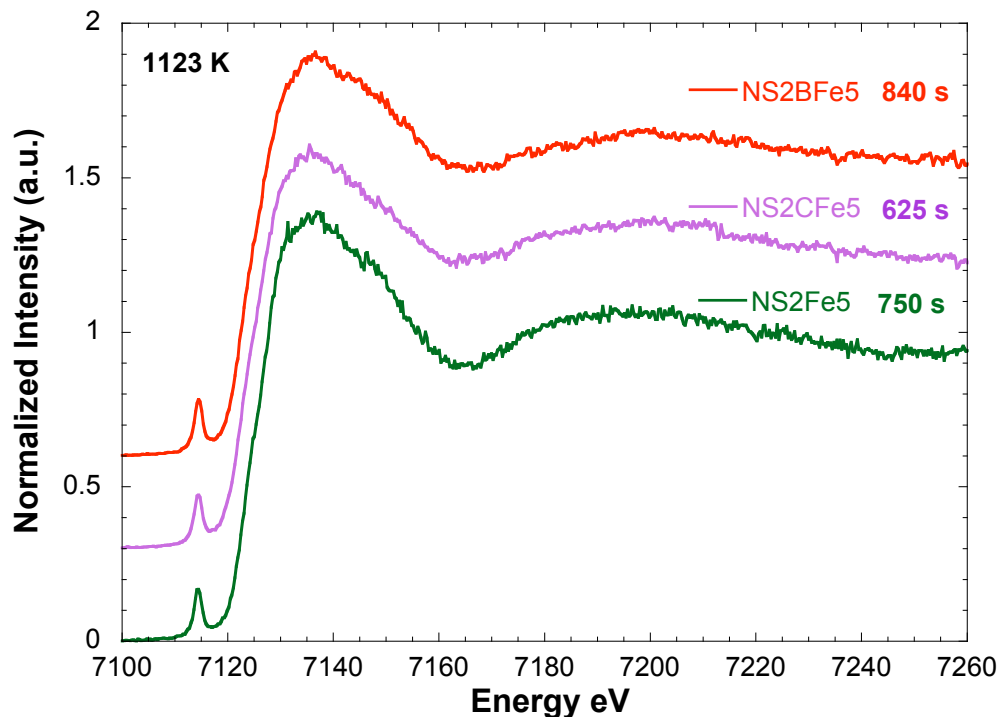


Figure 3 : spectres XANES à 1123K des compositions NS2Fe5, NS2CFe5 et NS2BFe5 au temps correspondant à l'équilibre rédox

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 NS2BFe5 que pour NS2Fe5 (fig. 3). Ces résultats prometteurs vont nous permettre de définir les temps caractéristiques nécessaires aux phénomènes d'oxydoréduction. Nous obtiendrons alors des précisions sur les mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydoréduction dans les silicates fondus. 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.