



E. Strukelj, D.R. Neuville,
B. Cochain, P. Richet

*Physique des Minéraux et Magmas,
CNRS-IPGP*

L. Hennet

CEMHTI-CNRS, Orléans

D. Thiaudière

SOLEIL, Orme des cerisiers, St Aubin

B. Guillot

LPTMC

M. Roskosz

LSPES, Université de Lille

M. Comte

Corning SAS CETC

MEDIUM RANGE ORDER CHANGES IN A MELT SILICATE: THE FIRST STEP TOWARDS CRYSTALLIZATION

Ice formation, crystallization of igneous rocks or metallurgical and glass-ceramics process are some examples which illustrate the considerable importance of the liquids crystallization in natural and industrial process. Nevertheless, on a microscopic scale, structural rearrangements which characterize the first stages of the crystallization of a amorphous are still misunderstood. Great progress could be realized for a better control of the crystallisation or, at least, for a better understanding of the crystallisation and particularly in very high temperatures of the surfusion where irreversibility of the transformation is especially remarkable. In this perspective, we have undertaken a study of the changes of medium range order in a melt silicate beginning to crystallize with the presence of a nucleating agent. A calcium aluminosilicate with zirconium oxide (ZrO_2) as nucleating agent has been studied. To examine both the global structure of the liquid and the local order around the nucleating agent X-ray scattering has been realized and completed with some experiences of X-ray absorption at the k-edge of Zr.

Changements d'ordre à moyenne distance dans un silicate fondu : le premier pas vers la cristallisation

(mesure de diffraction et absorption de rayons X in situ à haute température)

La formation de la glace, la cristallisation des roches ignées ou les procédés métallurgiques et vitrocéramiques ne sont que quelques exemples illustrant l'importance considérable jouée par la cristallisation de liquides dans les processus naturels et industriels. À l'échelle microscopique, les réarrangements structuraux qui caractérisent les tout premiers stades de la cristallisation d'un amorphe sont cependant encore assez mal compris. De grands progrès peuvent donc être faits afin de mieux contrôler ou de mieux comprendre la cristallisation, surtout à de hauts degrés de surfusion où l'irréversibilité de la transformation est particulièrement marquée. C'est dans cette optique que nous avons entrepris une étude des changements d'ordre à moyenne distance se produisant dans un silicate fondu commençant à cristalliser en présence d'un agent nucléant. Un aluminosilicate de calcium a été étudié en raison de la grande importance géologique et industrielle de ces liquides. L'agent nucléant choisi a été l'oxyde de zirconium ZrO_2 . Afin de sonder à la fois la structure globale du liquide et l'ordre local autour de l'agent nucléant, les mesures de diffusion de rayons X effectuées ont donc été complétées par des expériences d'absorption de rayons X au seuil K de Zr.

DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES

Le dispositif employé sur la ligne DIFFABS, de la source synchrotron Soleil (Saclay) est représenté dans la figure 1 (page suivante). Les mesures d'absorption de rayons X au seuil K de Zr ont été réalisées à la fois en transmission et en fluorescence. Cel-

les de diffusion ont été faites en transmission, ce qui implique des corrections géométriques importantes pour les calculs des fonctions de corrélation, $G(r)$.

La composition de départ étudiée se situe au milieu du diagramme SiO_2 - Al_2O_3 -CaO. A celle-ci a été ajouté 7% en mole de ZrO_2 . Le verre initial





SCIENCE ➤ NUCLÉATION

est fabriqué par séchage, pesée, broyage et fusion des oxydes et carbonates de départ dans les proportions voulues, et ensuite fondus et broyés trois fois afin d'obtenir un verre homogène. Le verre obtenu est placé dans le trou (800 microns) d'un micro-four déjà utilisé sur la ligne LUCIA (Neuville et al., 2008), ainsi l'échantillon peut-être chauffé par effet Joule jusqu'à 1700 °C avec un fil en Pt/Ir10 % ou 2600 °C avec un fil en Ir pur.

ABSORPTION DE RAYONS X AU SEUIL K DE Zr À HAUTE TEMPÉRATURE

Les spectres d'absorption de rayons X au seuil K de Zr diffèrent selon qu'ils se rapportent au verre à l'ambiante ou au liquide à 1373 K et, dans le second cas, selon qu'ils ont été obtenus en transmission et en fluorescence (figure 2a). Le spectre XANES au seuil K de Zr dans le verre montre une raie blanche importante et un seul pic d'EXAFS, ce qui caractérise une absence d'ordre à grande distance. À 1373 K, les spectres présentent la même raie blanche mais, après celle-ci, une série d'oscillations fortement marquées qui impliquent un changement d'ordre dans la distribution du Zr dans le liquide dû à une cristallisation partielle de l'échantillon ou à une réorganisation structurale autour de Zr. Quant à la différence spectrale visible entre transmission et fluorescence, elle s'explique par le fait que

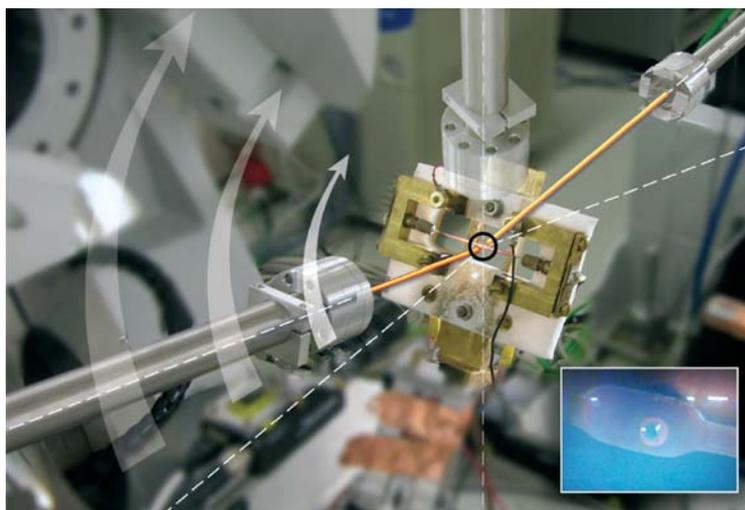


Figure 1 : Montage du fil chauffant dans la configuration de diffusion de rayon X sur la ligne DIFFABS

la totalité de l'échantillon est étudiée en transmission, alors que seule la surface est sondée sur une dizaine de microns en fluorescence. Les oscillations plus marquées observées en transmission qu'en fluorescence indiquent donc simplement que l'échantillon est plus cristallisé en surface que dans le cœur.

La figure 2b montre les spectres obtenus à différentes températures en partant du verre jusqu'au liquide stable. On voit clairement les mêmes changements que ceux obtenus dans la figure 2a. La raie blanche varie peu avec la température alors que les oscillations augmentent quand la transition vitreuse est passée à cause d'une cristallisation partielle de l'échantillon.

Enfin, le spectre du liquide au-delà du liquidus est semblable à celui du verre et est donc caractéristique d'une phase homogène dans laquelle tout ordre à longue distance est absent.

DIFFUSION DE RAYONS X À 17.5 KEV

Les expériences de diffusion de rayons X ont été réalisées à 17,5 keV pour le verre, le liquide stable à 1873 K et le liquide partiellement cristallisé (figure 3). L'acquisition de ces spectres est relativement compliquée en raison de la géométrie particulière du four. Des réglages délicats doivent en effet être effectués afin de supprimer tous les pics de diffraction du filament. L'acquisition d'un spectre

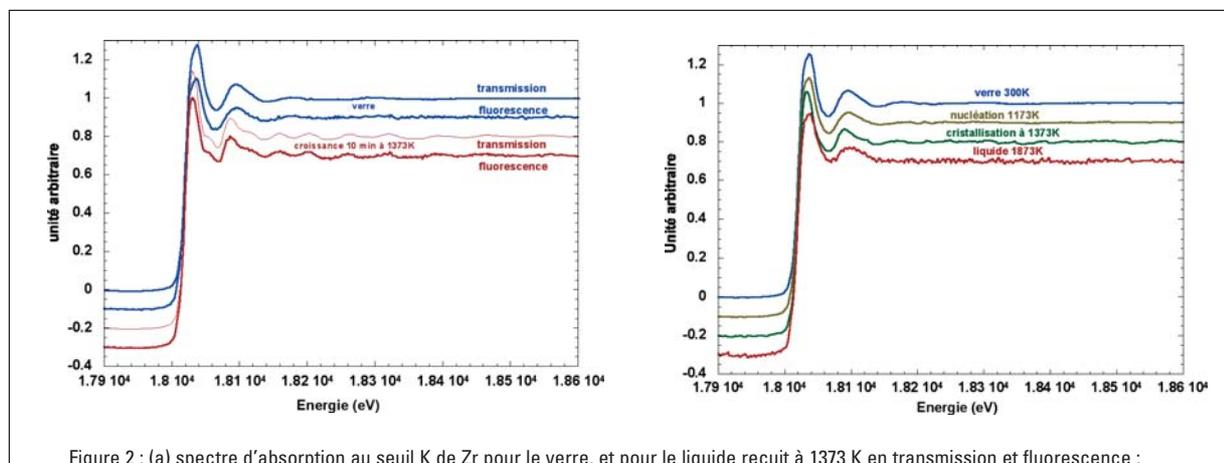


Figure 2 : (a) spectre d'absorption au seuil K de Zr pour le verre, et pour le liquide recuit à 1373 K en transmission et fluorescence ; (b) spectres d'absorption à différentes températures jusqu'au liquidus





de 2 heures et nécessite donc une grande stabilité thermique du dispositif pour les expériences effectuées à haute température, ici à 1873 K. Les spectres des échantillons recuits pendant 15 et 50 minutes à 1173 K ont été obtenus à l'ambiante après trempe.

Les spectres à différentes températures montrent d'abord un pic important à 15° puis deux pics plus diffus à 20 et 30° avant que l'intensité ne décroisse lentement. De nouveau, le spectre du liquide à 1873 K est semblable à celui du verre à l'ambiante, en accord avec la nature désordonnée homogène des deux échantillons. Le spectre du liquide surfondu recuit 15 minutes à 1173 K ne présente pas de changement significatif par rapport à ceux du verre et du liquide. Par contre, le produit obtenu après un recuit de 50 minutes à 1173 K montre des pics de Bragg caractéristiques de la phase ZrO_2 qui cristallise à cette température. À partir des diagrammes de diffraction du verre et du liquide, on peut déterminer les fonctions de corrélation de paire, $G(r)$. Celles-ci permettent de mieux appréhender les changements structuraux se produisant dans le liquide au voisinage de la température de transition vitreuse et dans le domaine de nucléation. Dans la figure 4, nous présentons ces fonctions $G(r)$ pour le verre, le liquide surfondu recuit 15 minutes à 1173 K et pour la première fois une $G(r)$ d'un liquide aluminosilicaté stable à 1873 K. Un papier récent de Wilding et al. (2008, *J. Mater. Sci.*, 43, 4707) mentionne des mesures en lévitation de diffraction de rayons X à haute température sur un silicate de magnésium fondu, cependant aucune information sur la gamme de températures n'est explicite. Bien que l'interprétation de l'ensemble des $G(r)$ ne soit pas simple, nous proposons dans la figure 4 une attribution des différents pics. On constate quelques changements significatifs entre le verre et le liquide. Le pic à $2,38 \text{ \AA}$, qui représente les distances Ca-O, visible dans la $G(r)$ du verre disparaît quand la température augmente. Alors que le pic à $2,09 \text{ \AA}$, qui représente la distance Zr-O, est

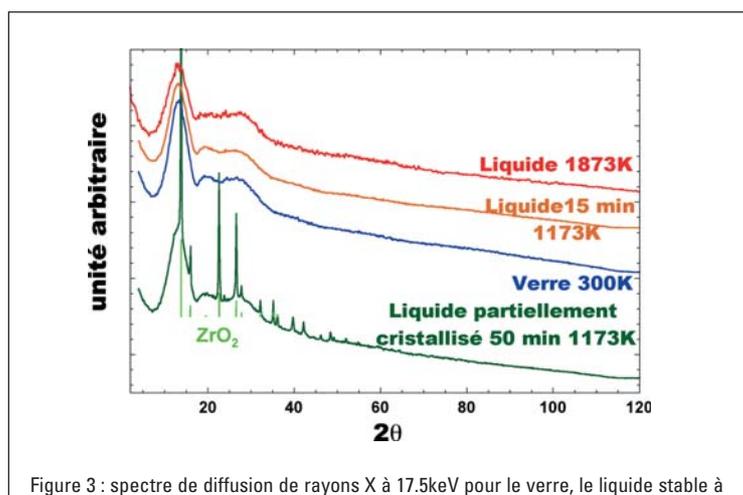


Figure 3 : spectre de diffusion de rayons X à 17.5keV pour le verre, le liquide stable à 1873 K et le verre partiellement recuit à 1173 K. Diagramme de ZrO_2 correspondant au pic de Bragg visible dans le liquide recuit à 1173 K

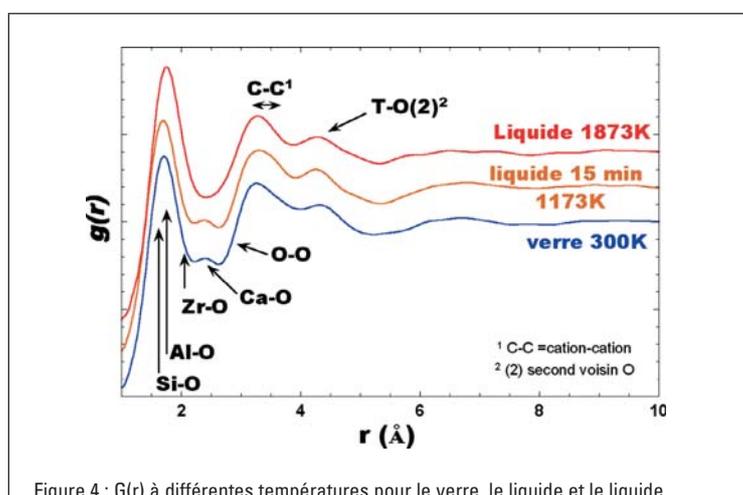


Figure 4 : $G(r)$ à différentes températures pour le verre, le liquide et le liquide recuit 15 minutes à 1173 K et attribution des différents pics

plus visible dans le liquide que dans le verre, car il se confond plus avec le pic à $1,74 \text{ \AA}$ attribuable à Si-O et Al-O. Le liquide recuit à 1173 K présente également des changements importants notamment pour les distances Ca-O et Zr-O. Ces changements résultent d'une réorganisation du liquide avant la nucléation/cristallisation des phases dont les pics de diffraction sont montrés dans la figure 3 pour le liquide recuit 50 minutes à 1173 K.

CONCLUSIONS

Ces premières expériences fort prometteuses ont pu être réalisées sur la ligne DIFFABS qui est parfaitement adaptée pour ce genre d'étude à haute énergie en diffraction et absorption

de rayons X. L'absorption et la diffraction de rayons X montrent clairement des changements d'ordre à moyenne distance autour des atomes de Zr, avant et pendant la nucléation. De plus, cette étude est la première réalisée in situ sur un aluminosilicate fondu à haute température en diffraction de rayons X. ■

