

Changement 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)

E. Strukelj¹, D.R. Neuville^{1*}, B. Cochain¹, L. Hennet², D. Thiaudière³, M. Roskozs⁴, M. Comte⁵, and P. Richet¹

¹ Physique des Minéraux et Magmas, CNRS-IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

² CEMHTI-CNRS, Orléans

³ SOLEIL, Orme des cerisiers, St Aubin

⁴ LPTSE, Université de Lille, Villeneuve d'Asq

⁵ Corning SAS CETC 77210 Avon

* correspondant (neuville@ipgp.jussieu.fr).

Le passage d'un état amorphe à un état cristallisé constitue un domaine dans lequel des progrès considérables restent à accomplir. La structure des cristaux est très bien connue alors que la structure des verres est encore très mal comprise, du fait du désordre présent, ce qui rend difficile l'interprétation des mesures d'une façon univoque comme d'ailleurs les simulations numériques. Et donc le passage du verre, ou liquide surfondu au cristal est encore mal connu, alors que ce mécanisme est fondamental tant au niveau des sciences de la terre (par exemple, cristallisation de l'océan magmatique primordial, cristallisation/différentiation d'une chambre magmatique...) qu'au niveau industriel pour la fabrication par exemple des vitrocéramiques. Afin de mieux comprendre les changements d'ordre à moyenne distance susceptibles de se produire dans un silicate fondu avant et pendant les phénomènes de nucléation, nous avons entrepris des études structurales en absorption de rayon X au seuil K de Zr (zirconium) et des mesures de diffusion de rayons X de façon *in situ* dans le verre, le liquide et le liquide partiellement cristallisé à haute température.

Description des expériences

La composition étudiée se situe au milieu du diagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ dans lequel on a ajouté 7% en mole de ZrO . Le verre initial est fabriqué par séchage, pesée, broyage et fusion des oxydes et carbonates de départ dans les proportions voulues, et ensuite fondus et broyés 3 fois afin d'obtenir un verre homogène.

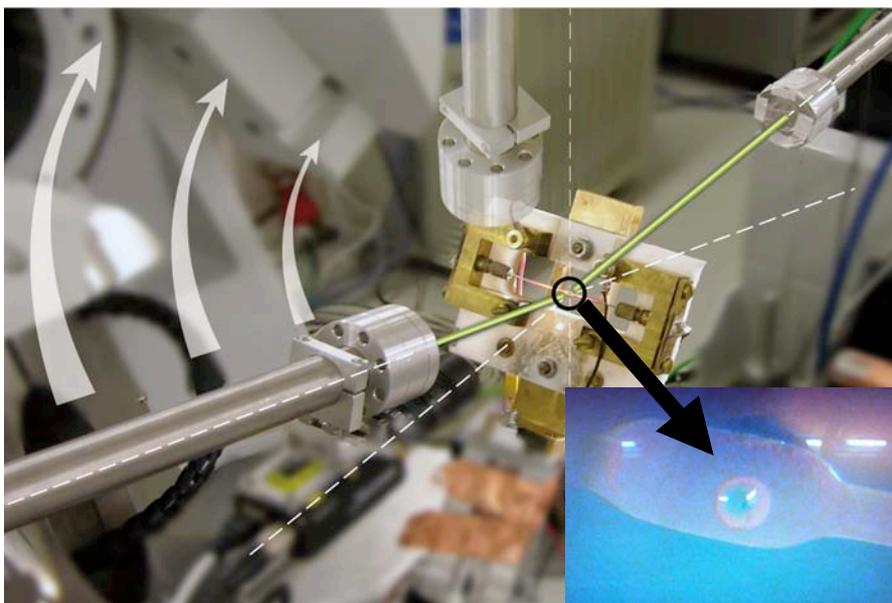


Figure 1 : montage du fil chauffant dans la configuration de diffusion de rayon X sur la ligne DIFFABS.

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. La figure 1 représente le dispositif installé sur la ligne DIFFABS. Les mesures en absorption de rayons X au seuil K de Zr ont été réalisées en transmission et en fluorescence alors que les mesures de diffusion ont été faites en transmission ; ce qui implique des corrections géométriques importantes pour les calculs des fonctions de corrélation, $G(r)$ (Figure 4).

Absorption de rayon X au seuil K de Zr à haute température

Dans les figures 2a,b, nous avons reporté les spectres d'absorption de rayon X au seuil K de Zr. Les spectres XANES à 1373K de la figure 2a sont obtenus en transmission et en fluorescence et montrent une différence. Ces deux spectres sont différents de celui du verre alors que l'état global de l'échantillon est encore amorphe.

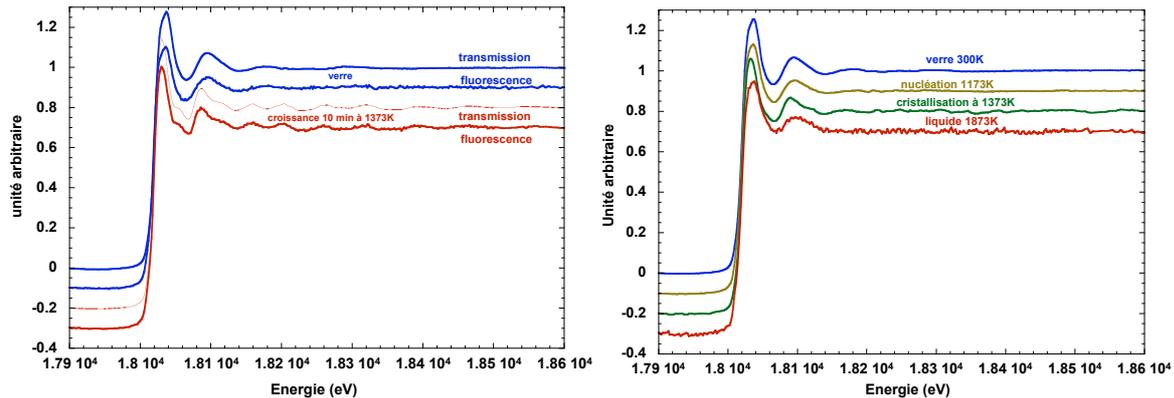


Figure 2 : (a) spectre d'absorption au seuil K de Zr pour le verre, et pour le liquide recuit à 1373K en transmission et fluorescence ; (b) spectres d'absorption à différentes températures jusqu'au liquidus.

Le XANES au seuil K de Zr dans le verre montre par une raie blanche importante et un seul pic d'EXAFS ce qui caractérise l'absence d'ordre à grande distance dans le verre. Pour les spectres à 1373K, on observe également la raie blanche à la même énergie que pour le spectre du verre. Cependant on observe une série d'oscillations fortement marquées après la raie blanche, ces oscillations EXAFS impliquent un changement d'ordre dans la distribution du Zr dans le liquide qui peut s'expliquer par une cristallisation partielle de l'échantillon ou une réorganisation structurale du Zr. La différence spectrale visible entre la transmission et la fluorescence s'explique par le fait qu'en transmission, la totalité de l'échantillon est étudiée, alors qu'en fluorescence, uniquement la surface est sondée sur une dizaine de microns. Le spectre en absorption présente des oscillations plus marquées que celui obtenu en fluorescence, ce qui implique simplement que l'échantillon est plus cristallisé dans le cœur (bulk) qu'en surface. 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 l'augmentation de température, dans le domaine au dessus de la transition vitreuse, les oscillations augmentent ce qui implique une cristallisation partielle de l'échantillon. Enfin le spectre du liquide semblable à celui obtenu pour le verre est caractéristique d'une absence d'ordre à grande distance.

Diffusion de rayons X à 17.5 keV

L'acquisition de ces spectres est relativement compliquée à cause de la géométrie du dispositif, et nécessite plusieurs réglages afin de supprimer tout les pics de diffraction du four en Pt/Ir10%. L'acquisition d'un spectre dure une heure et nécessite donc une grande stabilité thermique du dispositif pour le spectre obtenu dans le liquide à 1873K. Les spectres sur les

échantillons recuits 15 et 50 minutes à 1173K ont été obtenus sur les échantillons trempés après recuit. Après une série de réglage nous avons obtenu les spectres représentés dans la figure 3. Les spectres de diffusion de rayon X ont été réalisés à 17.5keV pour le verre, le liquide stable à 1873K et le liquide partiellement cristallisé.

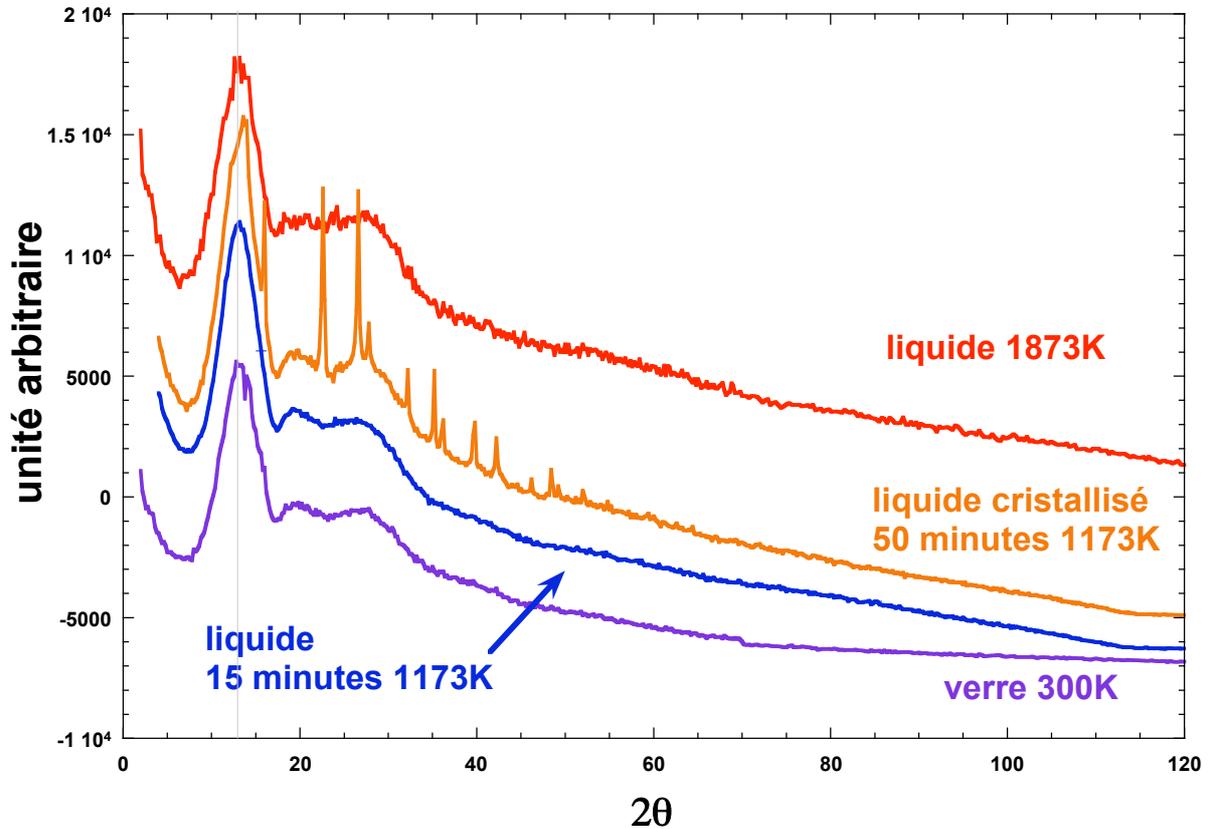


Figure 3 : spectre de diffusion de rayon X à 17.5keV pour le verre, le liquide stable à 1873 K et le verre partiellement recuit à 1173K

Les spectres à différentes températures sont caractérisés par un pic important à 15° puis deux autres pics plus diffus à 20° et 30° et ensuite il y a une décroissance lente de l'intensité. Le spectre du verre est semblable à celui obtenu dans le liquide à 1873K, ce qui s'explique par un état relativement proche à l'exception de l'agitation thermique. Le spectre du liquide recuit 15 minutes à 1173K ne présente pas de changement significatif avec ceux observés pour le verre et le liquide. Par contre le verre obtenu après un recuit de 50 minutes à 1173K est caractérisé par des pics de Bragg résultant des phases qui cristallisent à cette température. Une analyse plus détaillée est actuellement en cours en utilisant la méthode Rietveld. À partir des diagrammes de diffraction du verre et du liquide, on peut déterminer les fonctions de corrélation, $G(r)$. Les $G(r)$ 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 les corrélations de fonction $G(r)$, pour le verre, le liquide recuit 15 minutes à 1173K et pour la première fois une $G(r)$ de liquide stable à 1873K. L'interprétation de l'ensemble des $G(r)$ n'est pas simple, et nous proposons dans la figure 4, une attribution des différents pics. On constate quelques changements significatifs entre le verre et le liquide avec la distance à 2.38 Å correspondant à Ca-O qui devient de plus en plus visible, alors que la distance à 2.09 Å (Zr-O) a tendance à diminuer et a ce confondre avec le pic à 1.74 Å attribuable à Si-O et Al-O. Le liquide recuit à 1173K 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 visibles dans la figure 3 pour le liquide recuit 50 minutes à 1173K.

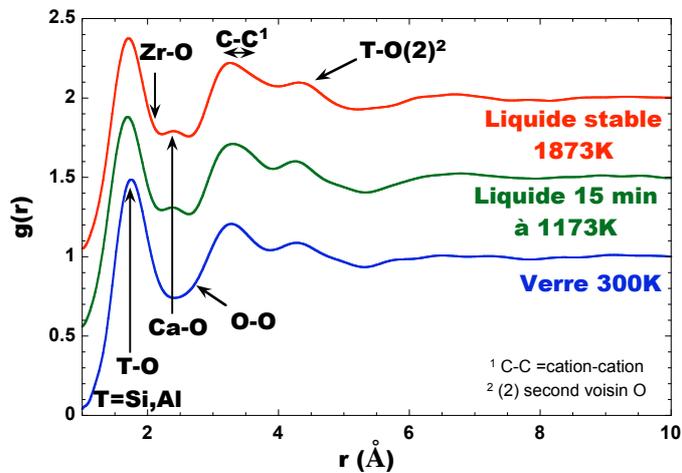


Figure 4 : $G(r)$ à différentes températures pour le verre, le liquide et le liquide recuit 15 minutes à 1173K et attribution des différents pics.

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 rayon X. L'absorption de rayon X et la diffraction montrent clairement des changements d'ordre à moyenne distance autour des atomes de Zr avant et pendant la nucléation. Ces changements de distance des atomes modificateurs de réseau, Zr, Ca, peuvent initier le phénomène de nucléation. De plus, cette étude est la première réalisée in situ sur un silicate fondu à haute température en diffraction de rayons X.