

LES DIFFÉRENTES PHASES DE L'ÉLABORATION DES VERRES

» THE DIFFERENT STEPS OF GLASS MELTING



M A R I E
H É L È N E
C H O P I N E T
S A I N T - G O B A I N
R E C H E R C H E

The aim of this paper was to describe the principles of glass melting and underline the questions yet without answer so as to prompt new investigations in this major field of glassmaking. Countless experiments have shown that glass melting is difficult to study scientifically : the chemical system is very complex, made of solids, liquids and gases simultaneously or successively present, open, in constant evolution and this evolution is controlled more by kinetic than thermochemical effects. If one looks more closely at the physics and chemistry of the system, it can be observed that some phenomena like bubble nucleation, diffusion of species, shearing produced by bubbles, etc. are most probably very much involved in the process and that reliable models are totally lacking to describe them.

INTRODUCTION

Cela fait 140 ans qu'on sait tout :

" Tenue longtemps cachée sous le voile du mystère, nourrie par l'empirisme, et propagée de père en fils par la tradition, l'industrie verrière n'a pu se développer que très lentement.

Jusqu'au commencement de ce siècle, les moyens de fabrication se bornèrent à un nombre très restreint d'éléments ; le bois fut l'unique combustible ; les cendres de bois, la potasse, l'oxyde de plomb et la silice entrèrent presque seuls dans la composition du verre.

Mais depuis le jour où la science s'empara de cette industrie, et que les savants éminents de notre époque surent circonscrire la vitrification dans des règles immuables, elle a fait subitement des progrès si rapides que ses produits ont atteint un très haut degré de perfection. "

Pierre Flamm, 1862

Mais l'application des connaissances laisse à désirer :

" Il n'est pas, que je sache, d'industrie plus hérissée d'obstacles et dans l'exercice de laquelle on rencontre plus de combinaisons avortées que dans la fabrication du verre. Il faut, toutefois, moins en rechercher la cause dans la difficulté de mener à bonne fin un procédé chimique, que dans l'ignorance ou dans l'oubli des principes élémentaires de la physique et de la chimie. "

Du même auteur

Serions-nous donc mauvais ?

Il est possible que tout ne soit pas de notre faute :

" cependant, dans la pratique, les influences de l'atmosphère, la position géographique de l'usine, la qualité du combustible et des matières premières, ainsi que bien d'autres circonstances imprévues obligent souvent le verrier à s'écarter des règles établies. "

Du même auteur

Et si tout simplement, on ne savait pas tout ?

UN SYSTÈME CHIMIQUE TERRIBLEMENT COMPLEXE

Au départ, des matières premières pulvérulentes, de granulométrie comprise entre quelques dizaines de microns à un millimètre.

De l'air entre les grains de matières premières : la densité apparente du mélange vitrifiable est de l'ordre de 1 alors que celle de la silice (sable) est de 2.3.

Un mélange à température ambiante ou à peu près.

L'ensemble à pression atmosphérique, ce qui est bien la seule chose à peu près constante.

Pendant, une montée en température totalement incontrôlée de 35°C à 1300 ou 1500°C sachant que tout le verre ne "voit" pas la température maximale.

La montée en température est quasiment impossible à mesurer¹ et à contrôler du

¹ : Sauf en laboratoire dans certains essais bien particuliers

fait du système : les mottes de compositions sont plus ou moins isolantes, le bain de silicate liquide est plus ou moins transmissif sans compter ce qu'on ne sait pas sur le chauffage par les flammes et l'éventuelle impact d'électrodes ou de bouillonneurs.



Figure 2

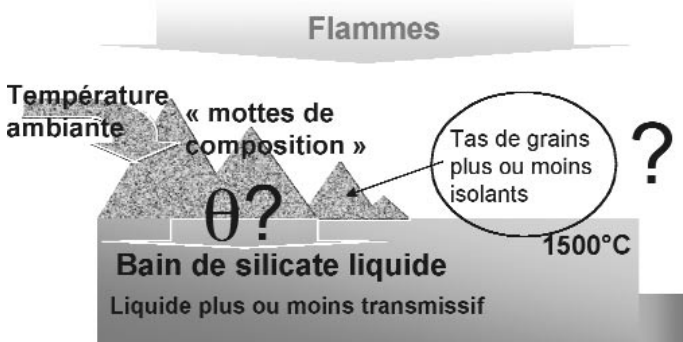


Figure 1

Toujours pendant l'élaboration, on observe la génération d'autres gaz que de l'air et ce en fonction de la température : H_2O , CO_2 via les réactions de décarbonatation (par exemple, $Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2$ vers $800 - 1000^\circ C$), puis $SO_2 + O_2$ vers $1200 - 1500^\circ C$.

On observe la formation de liquides : Na_2CO_3 à $860^\circ C$, l'eutectique $Na_2CO_3 - CaCO_3$ à $785^\circ C$, les silicates de sodium puis de sodium et de calcium, Na_2SO_4 à $880^\circ C$ si l'on affine avec le sulfate.

De nombreuses phases solides, liquides et gazeuses apparaissent et disparaissent au cours de la montée en température. En outre, on constate que l'équilibre thermodynamique est difficile à atteindre : la situation et même le système lui-même est constamment évolutif, ni isotherme, ni fermé sur l'extérieur. Des problèmes d'ordre cinétique se posent. Enfin, le but à atteindre est un produit final hors d'équilibre thermodynamique

puisque le liquide refroidit sans cristalliser!

LE DÉROULEMENT DES ÉVÈNEMENTS

Les matières premières de départ, oxyde de silicium (sable à 99 % SiO_2) et carbonates, calcaire $CaCO_3$ et carbonate de sodium ("soude" de nos ancêtres) Na_2CO_3 , conduisent à un silicate de sodium et de calcium de composition chimique homogène.

D'un mélange de poudres de 0.1 à 1 mm on doit aboutir à un liquide homogène à l'échelle de la liaison chimique, 1 nanomètre. La "fusion" du verre est donc bien une réaction chimique et pas un processus physique comme le terme "fusion" pourrait le laisser croire.

Si l'on examine le diagramme de phases du verre silicosodocalcique, on constate que sa température de liquidus est de 950 à $1100^\circ C$ en fonction de la composition chimique.

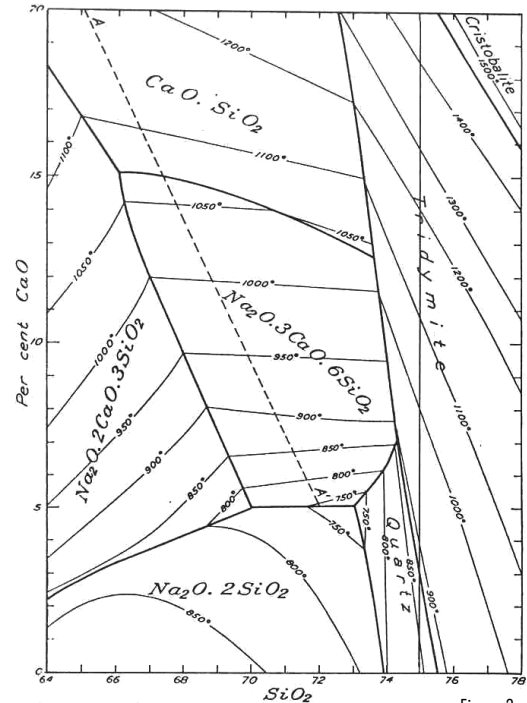


Figure 3

Pourquoi sommes-nous obligés de chauffer jusqu'à $1500-1600^\circ C$?

Un petit calcul du nombre de défauts résiduels en fonction de l'état d'avancement de la réaction permet d'avancer un peu : si la réaction n'est effective qu'à 99.9 %, il restera dans le liquide 50 à 100 grains infondus et 1 bulle de 1 mm par kilogramme de verre final, ce qui n'est absolument pas tolérable par nos clients actuels. Leur demande est de 99.99999 % d'avancement de la réaction.

Fondamentalement, c'est bien la raison pour laquelle nous chauffons nos fours jusqu'à ces températures bien supérieures à la température à laquelle le verre est liquide, la température de liquidus.

Précisons un peu les choses :

L'énergie injectée dans un four sert pour 50 % à chauffer le verre de 25 à $1500^\circ C$, 30 % à effectuer la réaction

au sein du mélange vitrifiable et 16 % à chauffer les gaz de 25 à 1500°C. Le reste se retrouve dans des pertes thermiques.

La dépense d'énergie consacrée à chauffer verre et gaz, soit 46 %, sert donc en partie à monter, de la température de liquidus à 1500°C.

Et pourtant, que dit la thermochimie des réactions au sein du mélange vitrifiable ?

De la réaction entre carbonate de sodium et silice ?

La réaction de décomposition de Na_2CO_3 ne se produit pas sans SiO_2 mais, par contre, en présence de cet oxyde, la réaction pourrait se produire même en dessous de 600°C ! (Figure 4)

Or, ce n'est pas ce que nous montrent les essais d'ATD-ATG : quand la granulométrie est normale, autour du millimètre, aucune réaction ne se déroule avant la fusion du carbonate de sodium à 860°C. La réaction est donc conditionnée par autre chose que la thermochimie. La cinétique des réactions en phase solide joue un rôle important dans le déroulement des événements. (Figure 5)

En fait, on a affaire à un système dans lequel, en de nombreuses circonstances, la cinétique réactionnelle prime sur la thermodynamique.

La formation du silicate de sodium est le début de la "silicatisation" de la fonte. Progressivement, SiO_2 remplace CO_2 dans la phase liquide.

Avec le carbonate de sodium, la réaction commence à 860°C. Que se passe-t-il

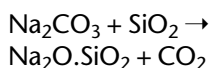
quand on ajoute CaCO_3 ?

En principe, on devrait observer la formation d'un eutectique entre Na_2CO_3 et CaCO_3 et donc le début du processus à plus basse température. Ce n'est pas tout à fait ce qui se produit :

(Figures 6 et 7)

La formation du mélange eutectique est incomplète : encore une fois, la cinétique prime sur la thermodynamique.

L'apparition de la phase carbonatée liquide est donc immédiatement suivie de la réaction avec les grains de silice :



CO_2 est généré en contact avec les grains de silice et on peut imaginer que cela accélère le processus de dissolution : ce qui reste cependant à démontrer.

Quand tout le carbonate est décomposé, à plus haute température, au-delà de 1000°C...

Que reste-t-il à faire ?

- dissoudre les grains de sable résiduel jusqu'au dernier (99.99999 % au moins)
- homogénéiser tout le liquide sur le plan de sa chimie
- éliminer tous les gaz résiduels qui pourraient se retrouver en tant que bulles dans le produit final.

C'est l'opération que l'on appelle "affinage" du verre. Quand elle est bien conduite, on obtient un liquide homogène, ne contenant aucune inclusion solide, liquide ou gazeuse.

" L'affinage du verre consiste à le purifier, au moyen d'une très haute température, long-

temps soutenue, ayant pour effet une plus grande liquéfaction du verre, qui permet aux gaz de s'échapper de la masse, sous forme de bulles, et au fiel, ainsi qu'à l'excédent des fondants de se dissiper, afin d'obtenir un verre homogène, dur et exempt de corps étrangers (...) "

P. Flamm - Le verrier du XIXème siècle - 1862

Le problème des bulles est lié à la viscosité du verre. La vitesse de montée est proportionnelle au carré de leur diamètre et inversement proportionnelle à la viscosité du liquide. Pour qu'elles puissent monter il faut donc faire gonfler les petites bulles. Dans ce but la solution la plus élégante qu'on ait trouvée est de générer un gaz à haute température au sein du système. Le liquide se met en équilibre avec ce gaz et les petites bulles s'en remplissent et sont éliminées à la surface du bain de verre. Le problème des grains de sable incomplètement digérés est aisément mis en évidence dans un verre sans affinant :

Même au bout de 75 minutes le verre contient encore des infondus. (Figure 8)

Ce problème est lié à celui de l'homogénéisation du verre :

" Comme les compositions renferment une quantité considérable de minium à l'égard du sable, en se liquéfiant, ce verre tend à former, par sa pesanteur spécifique, plusieurs couches superposées, de différentes densités, ce qui nuit à la réfraction uniforme de la lumière. Par la même raison, le flint-glass doit être de toute pureté, de finesse et d'homogénéité parfaites,

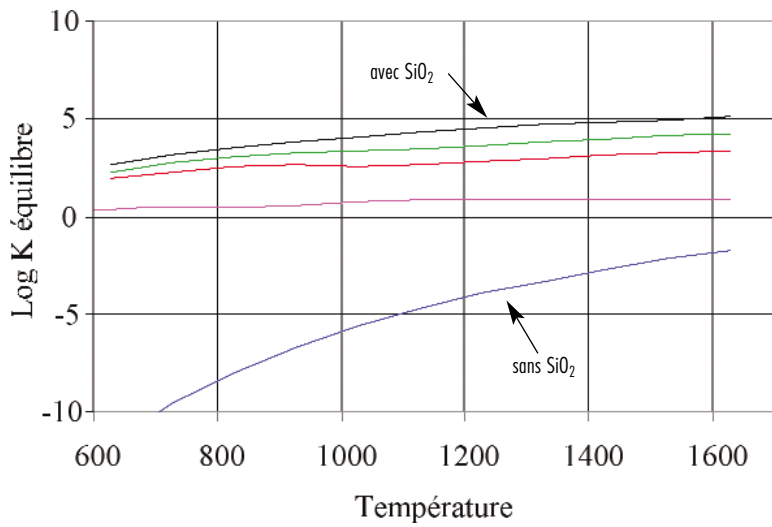


Figure 4. Calculs de thermochimie : réactivité du carbonate de sodium

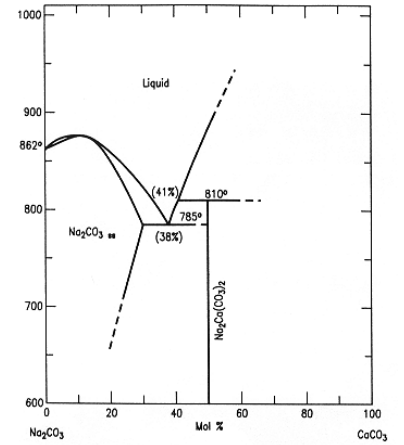


Figure 6. Eutectique $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$

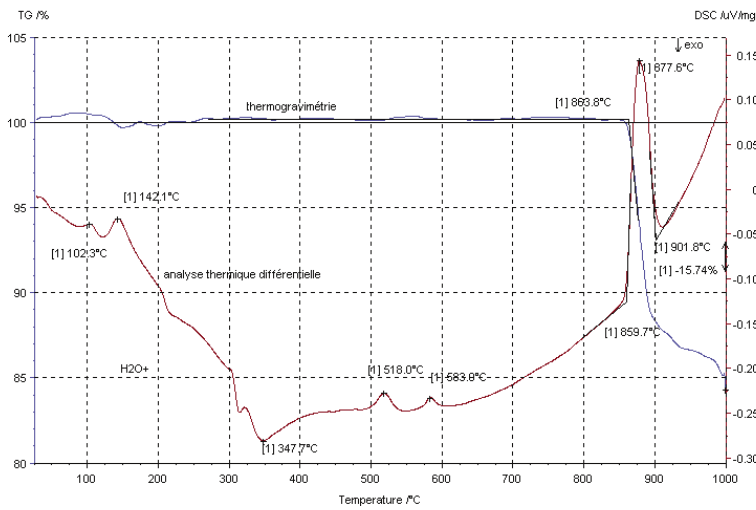


Figure 5. ATD-ATG carbonate de sodium + silice

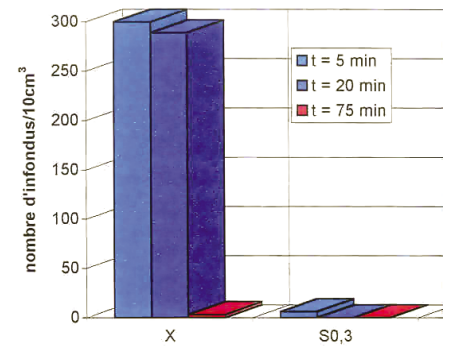


Figure 8

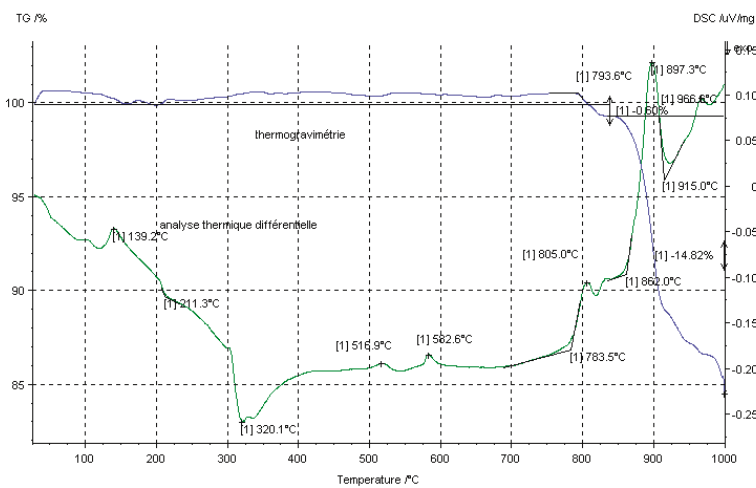


Figure 7. ATD-ATG carbonate de sodium + carbonate de calcium + silice

exempt de stries qui, en déformant les images, rendraient ce verre impropre aux instruments d'optique. "

Pierre Flamm, 1862

Ou bien encore :

" Il est nécessaire de mélanger toutes les parties vitrifiées de façon intime ; or, les verres sont formés de silicates de composition définie, maintenus en dissolution dans des silicates basiques qui jouent le rôle de fondants ; aussi rien n'est moins aisé que d'éviter la séparation de ces éléments hétérogènes. "

Mantois cité par Henrivaux, 1897

Tout cela est vrai des verres d'optique mais également des verres sodocalciques comme on peut le montrer sur un verre dans des conditions suffisamment isothermes pour qu'aucune convection thermique ne se développe dans le creuset. Une analyse d'une carotte de verre prélevée dans le creuset révèle en effet une très forte hétérogénéité sur la hauteur de l'échantillon, en l'absence d'affinant dans le mélange. (Figure 9)

La raison : des différences de densités entre les liquides qui se forment et les solides qui restent : SiO_2 par exemple est beaucoup plus "léger" que le verre sodocalcique et peut donc flotter au sein du liquide et s'élever vers la surface où il va s'accumuler éventuellement.

LA NÉCESSITÉ DU BRASSAGE - PEUT-ON COMPTER SUR LA CHIMIE POUR HOMOGÉNÉISER ?

Théoriquement, un gradient de concentration doit

conduire à une homogénéisation par diffusion des espèces. Des essais réalisés entre deux verres de composition chimique légèrement différente ont montré que toutes les espèces ne diffusaient pas à la même vitesse.

(Figure 10)

En 5 heures à 1400°C , deux morceaux de verre de 1 mm d'épaisseur se mélangent, deux morceaux de 10 mm, non, à cause des difficultés de diffusion d'espèces comme Al_2O_3 (ou SiO_2).

La diffusion ne peut pas être le seul mécanisme d'homogénéisation des calcins : il faut faire intervenir la convection.

Remplaçons un des morceaux de verre par un grain de sable et nous avons un problème similaire : la diffusion est sans aucun doute insuffisante. La question est alors : comment assurer une convection suffisante autour du grain et dans le verre en général ? Mais, quelle convection, à quelle échelle ? La plus grande échelle, la convection dans le four, métrique, qui étire des filets de verre ...centimétriques (?) La plus petite, celle qui est nécessaire, à l'échelle de la liaison, à l'échelle nanométrique ? L'écart est de 10^7 !!

Historiquement, les verriers ont trouvé des solutions : le brassage ou maillage par exemple.

" Pour obtenir toutes ces qualités indispensables au flint-glass, on est obligé de soumettre le verre à plusieurs maillages pendant qu'il est liquide ; il en résulte une viscosité de la masse qui rend

impossible toute mise en couches superposées du verre suivant sa pesanteur spécifique. "

" Pour obtenir l'homogénéité complète, il faut arriver progressivement, par le moyen du brassage, à mélanger le verre de telle sorte, qu'au bout d'un certain nombre d'heures, il ait la même composition chimique et la même densité dans toutes les parties de sa masse "

P. Flamm, 1862

" Le maillage se produit au moyen d'un cylindre creux, en terre à pots, cuit, ayant à sa partie supérieure un large rebord et un trou, dans lequel on peut fixer ou emmancher promptement une barre de fer, coudée, qui elle-même est suspendue à une chaîne ou repose sur un rouleau adapté sur un chevalet posé devant l'ouvreau. On introduit le cylindre incandescent dans le verre liquide pour commencer le premier brassage.

On peut imprimer au cylindre ou agitateur un mouvement de va-et-vient et de rotation et agiter ainsi, dans le creuset, la masse de verre, à ce moment-là aussi fluide que de l'eau. "

" Pour ce travail, excessivement pénible, comme on peut le penser, quatre hommes formant équipe se relaient de cinq en cinq minutes, manoeuvrant à tour de rôle l'agitateur... pendant dix à quinze heures, en ayant soin, pendant ce temps, d'abaisser progressivement la température en diminuant le feu méthodiquement. Après les premières heures de brassage, le verre, de très fluide qu'il était devient de plus en plus pâteux jusqu'à acquérir une

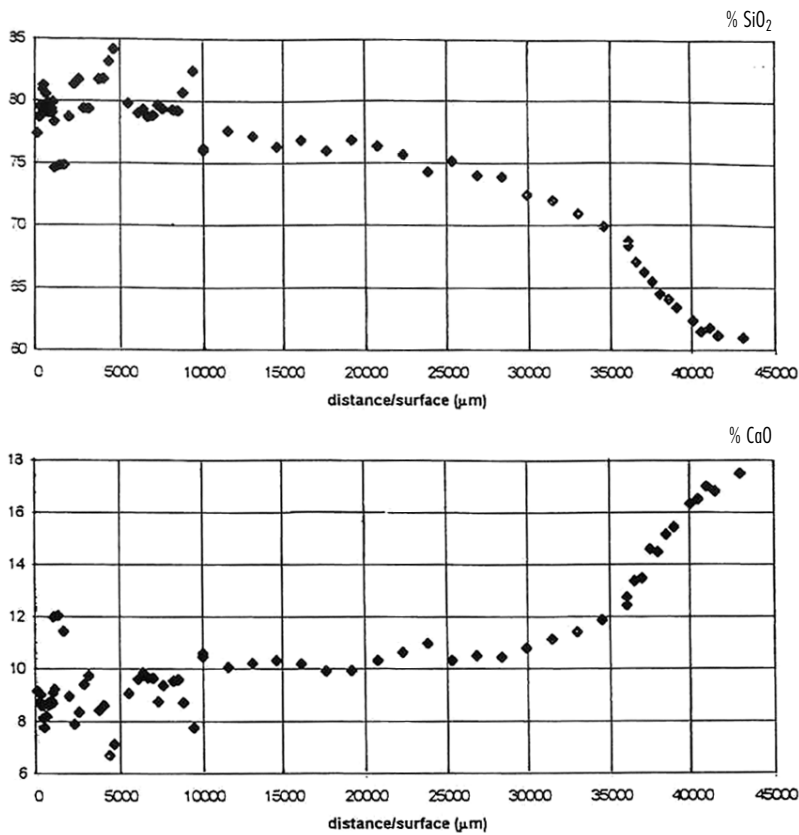
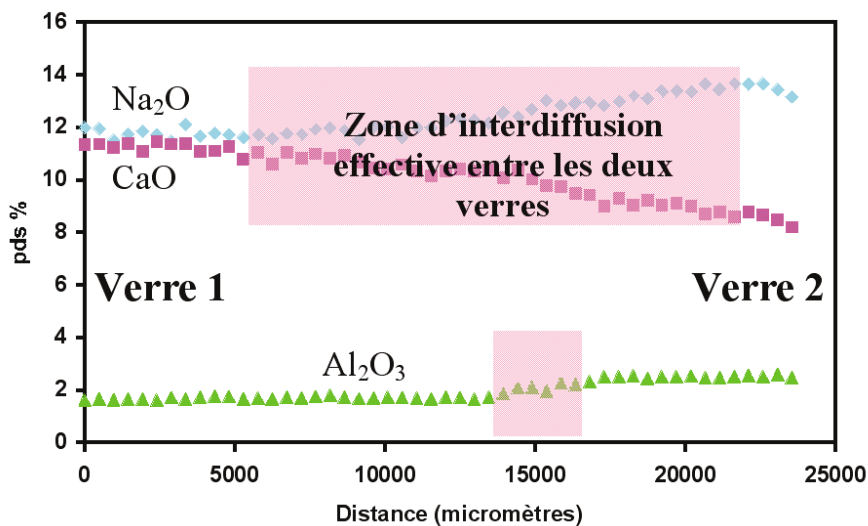


Figure 9. Ségrégation des éléments dans une carotte de verre obtenue en four de laboratoire



1400°C – 5 heures de contact – mesures microsonde

Figure 10

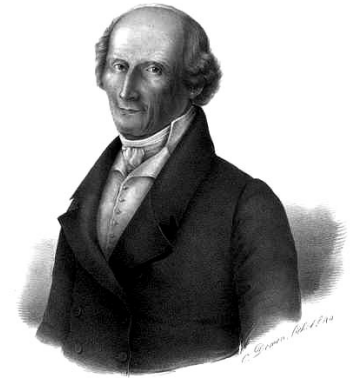


Figure 11. Pierre-Louis Guinand, 1748-1824, opticien, inventeur du procédé ayant permis la fabrication de verres d'optiques homogènes, le maillage.

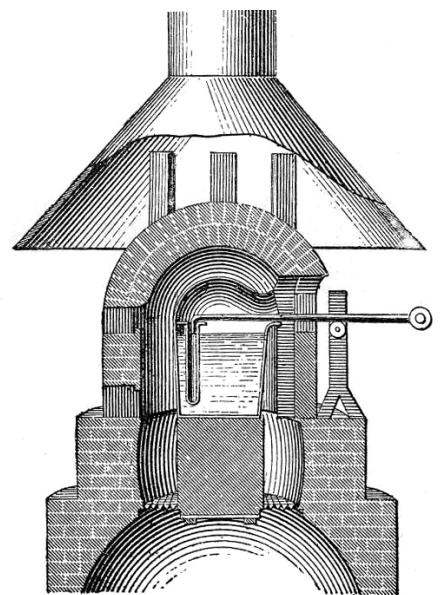


Figure 12

consistance telle qu'il devient très difficile de remuer l'agitateur. Lorsqu'il n'y a plus à craindre que la température remonte et qu'il se produise une nouvelle séparation des éléments du verre, on retire avec précaution l'agitateur et on jette bas les feux " (Figure 13)

Fatigant, long, compliqué et polluant pour le verre ! En tout cas, trop compliqué pour du verre ordinaire comme le sodocalcique. Le verre ne pourrait-il pas s'homogénéiser tout seul, moyennant un petit coup de pouce ?

" On profite de l'abaissement momentané (de la température) du four (après élimination du fiel) pour macler le verre fondu, afin que les couches inférieures du pot viennent à la surface et puissent laisser échapper leurs gaz, et que toute la masse du verre liquide acquière, par ce mouvement, plus d'homogénéité. Pour obtenir ce mouvement salubre, les anciens se servaient de l'arsenic qui, plongé, en petite dose, au fond du pot, se volatilise à la haute température, et les vapeurs arsénieuses, remontant à la surface, produisent un soulèvement impétueux dans le verre liquide. "

Et encore :

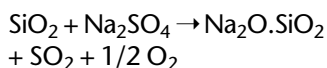
" Pour notre part, nous avons su constamment éviter l'emploi de l'arsenic dans la fabrication du verre, en introduisant une pomme de terre crue dans le verre liquide de chaque pot, au moment où le fiel (sel) a disparu. A cet effet on se sert d'une longue baguette en fer avec manche en bois ayant au bout supérieur, légèrement

recourbé, une petite traverse en fer formant avec la baguette un T. A chacune de ces pointes, on fixe la moitié d'une pomme de terre. En plongeant ce fer au fond du pot, il se produit instantanément dans la masse liquide un soulèvement vigoureux.

" Les verres de l'époque (XIX^{ème} siècle) étaient faits à partir de sable, de sulfate de sodium et de charbon. Bien que l'excès de sulfate en ait été préalablement ôté (le "fiel"), il en reste suffisamment en solution dans le verre pour qu'il réagisse violemment en se décomposant au contact d'un réducteur...et génère un bouillonnement favorable à l'homogénéisation.

On notera d'ailleurs que les processus décrits, le guindage, l'utilisation de la pomme de terre (et du sulfate) ou celle de l'arsenic portent tous deux le même nom générique, celui de "maclage" autrement dit de "cisaillement", ce qui indique bien le sens de l'action entreprise, le mélange.

PRINCIPES DE RÉACTIONS DU SULFATE DE SODIUM ET EFFICACITÉ DU PROCESSUS



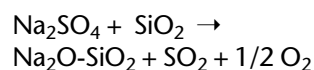
La réaction se produit préférentiellement au contact des grains de sable, générant des gaz ou bien quand on retire brusquement O₂ (en introduisant une pomme de terre par exemple). En outre, elle fait grossir les bulles en remplissant le système de gaz (SO₂ + O₂ selon l'état d'oxydo-réduction).

Manring écrit à son tour :

" Le phénomène commence réellement quand Na₂SO₄ liquide commence à se décomposer. Pendant la décomposition les produits de la réaction sont transférés à travers l'interface, brisant la tension interfaciale et produisant un mouvement convectif vigoureux dans la région proche de l'interface." Et "ce bullage soutenu produit un brassage mécanique dans la fonte accroissant la vitesse de transfert de la matière et accélérant ainsi la dissolution des grains de sable" (voir figure 8) L'effet de l'introduction de sulfate dans le mélange est donc bien une intensification de la convection et donc du brassage de la fonte.

On en constate d'ailleurs les effets très facilement dans des essais de laboratoire : les infondus disparaissent beaucoup plus rapidement et l'homogénéité s'améliore considérablement (triangles bleus sur la figure : ajout de 0.5 % SO₃ initial et 0.05 % coke). (Figure 14)

On peut se rendre compte de l'influence des différents paramètres influençant la décomposition du sulfate de sodium et donc la génération de bulles et le brassage (?) en écrivant l'équilibre et sa constante :



$$K_1 = \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{SiO}_2]}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot [\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]}$$

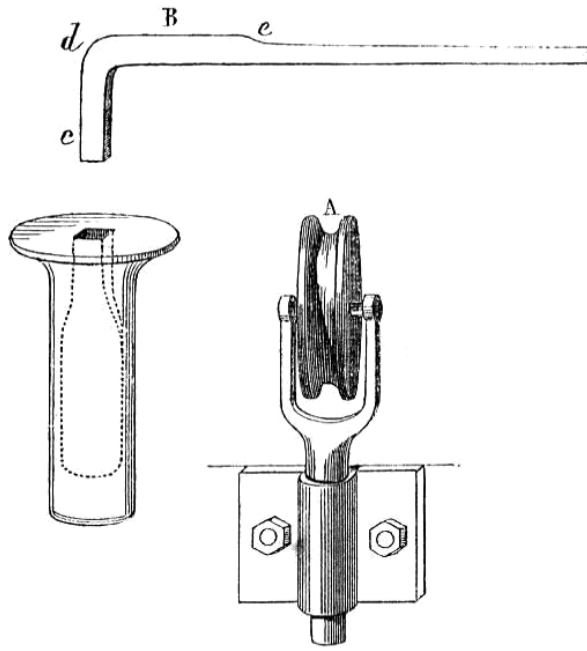


Fig. 151.

Figure 13

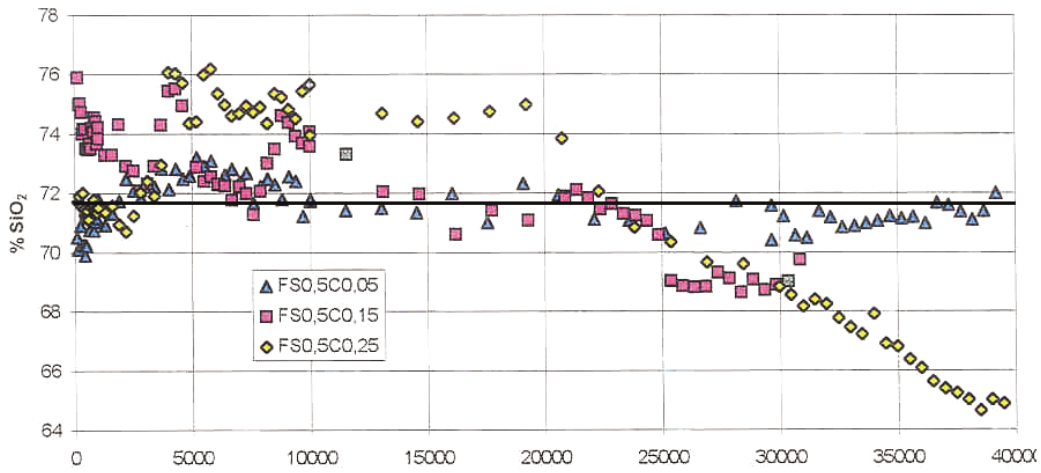


Figure 14. Profil microsonde SiO₂



Figure 15 & 16 : Bulles au contact d'un grain de sable

Le verre génère des bulles quand la somme de pressions partielles des gaz devient (au moins ?) supérieure à 1 atmosphère, ce qui dépend des termes suivants :

- $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ introduit dans le mélange vitrifiable
- $[\text{SiO}_2]$ et $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$ dans le verre (matrice)

- Po_2 et Pso_2 pressions partielles des gaz dans la fonte, qu'elles soient locales dues à l'introduction d'un réducteur puissant comme une pomme de terre (Po_2 chute) ou globale, via l'introduction d'un réducteur dans le mélange vitrifiable ou au contact de l'atmosphère de combustion ou autre (Figure 15 page précédente)

- La température car K1 baisse quand la température augmente

En tout cas, la réaction se produit à coup sûr près d'un grain de sable ($[\text{SiO}_2] = 1$ et $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2] = 0$) et d'autant plus facilement que $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ est grand et la température élevée.

(Figure 16 page précédente) Cette formation des bulles au contact des grains de sable pourrait bien être un des phénomènes accélérant l'élaboration... Saurait-on le "calculer" ?

De manière générale, saurait-on aussi calculer le brassage effectué par une bulle ?

UN MÉCANISME AUTO-ENTRETENU, NÉ DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DE DÉPART DU SYSTÈME

Toute hétérogénéité

- chimique (teneur ponctuelle en SiO_2 trop élevée ou Na_2O trop faible, teneur ponctuelle en sulfate trop grande)

- d'oxydo-réduction (présence d'un réducteur ou simplement d'un verre plus réduit que la moyenne)

- en température (point chaud)

- conduit à un phénomène de décomposition et de recombinaison du sulfate qui participe à l'homogénéisation du système.

En effet, les bulles créées par une hétérogénéité locale ont toutes les chances de pouvoir se résorber un peu plus loin et contribuer de nouveau à l'homogénéisation ultérieurement.

Le même phénomène assure aussi l'équilibre des bulles présentes ... et les gonfle de SO_2/O_2 : elles peuvent ainsi monter plus facilement vers la surface et disparaître.

De manière plus générale... Quel est le degré d'hétérogénéité nécessaire au déclenchement de la réaction ?

- écart d'état d'oxydo-réduction
- écart de teneur en silice ou en Na_2O
- montée en température
- écart de concentration en SO_3

La contribution du four n'est pas à négliger non plus :

La circulation des bulles assure un brassage : la convection aussi, bien sûr, dans un four !

Les zones différentes du système et donc potentiellement réactives se trouvent en contact, et peuvent ainsi réagir, augmentant le degré d'homogénéité de l'ensemble. On a affaire à un processus relativement auto-entretenu.

Le problème, en effet, peut être d'assurer que le phénomène se produise jusqu'à l'obtention du résultat, un liquide parfaitement homogène et débarrassé de ses bulles de CO_2 résiduelles. Hormis par expérience, nous ne savons pas actuellement : quelle est l'efficacité d'une bulle circulant dans le liquide ? Combien de bulles sont nécessaires pour l'équilibre complet ?

Le mécanisme d'interaction avec le verre ? On connaît relativement bien la thermochimie du système (les constantes d'équilibre), donc l'état final à atteindre et on sait donc repérer les déséquilibres mais on ne connaît pas aussi bien la cinétique d'établissement de l'équilibre et non avons vu au début que dans le verre, ce n'était pas simple.

Le processus de recyclage du sulfate dépend de la vitesse de la bulle par rapport à la vitesse d'échange avec le verre et donc, entre autres paramètres, de la hauteur de verre, par exemple.

Le processus de recyclage du sulfate dépend de la vitesse de la bulle par rapport à la vitesse d'échange avec le verre et donc, entre autres paramètres, de la hauteur de verre, par exemple.

Le processus de recyclage du sulfate dépend de la vitesse de la bulle par rapport à la vitesse d'échange avec le verre et donc, entre autres paramètres, de la hauteur de verre, par exemple.

CONCLUSION

En bref, il reste encore pas mal de questions non résolues, dont certaines sont certainement très mal posées !

" Mais depuis le jour où la science s'empara de cette industrie, et que les savants éminents de notre époque surent circonscrire la vitrification dans des règles immuables, elle a fait subitement des progrès si rapides que ses produits ont atteint un très haut degré de perfection. "

Finalement, c'est pour quand ? ■