

Chapitre II

ELEMENTS DE ECHNOLOGIE VERRIERE

II-1- FABRICATION DES VERRES INDUSTRIELS

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières constitué de roches naturelles (sable, calcaire) et de produits chimiques industriels (carbonate de sodium), pris en proportions définies. Ce mélange hétérogène vitrifiable, appelé en langage verrier « composition », est porté à la fusion dans un four approprié. Mise à part les corps volatils qui s'échappent au cours de cette opération, tous les constituants du mélange initial (y compris les impuretés indésirables) fondent et forment un liquide homogène appelé verre fondu ou fonte qui vitrifie par refroidissement.

Le processus d'élaboration du verre fondu est immédiatement suivi de la mise en forme et du refroidissement contrôlé, de l'objet définitif ou d'une bande continue (verre plat). Dans Le cas d'une bande de verre des éléments seront découpés et subiront, si nécessaire, d'autres traitements thermiques, mécaniques ou chimiques.

Mise à part les modifications que peuvent apporter certains de ces traitements spécifiques, les propriétés du verre sont essentiellement fixées dès le départ par la nature et les proportions des constituants de la « composition ». Elles déterminent la qualité du verre et conditionnent les processus d'élaboration et de mise en forme.

II-1-1- La composition

La majorité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes (voir Tableau I-1).

L'aptitude à la vitrification qui désigne la tendance de la solution liquide des constituants à vitrifier au cours du refroidissement dépend de la proportion des oxydes formateurs et modificateurs dans la «composition».

La plupart des éléments chimiques existent à l'état naturel (roches) sous forme d'oxydes ou bien sont fournis par l'industrie sous forme d'oxydes ou de composés susceptibles de se transformer en oxydes au cours de la fusion.

Le choix des constituants et leurs proportions est quasi illimité: des considérations physico-chimiques orientent le choix pour obtenir un verre ayant les propriétés souhaitées. Des impératifs économiques déterminent cependant les constituants susceptibles d'apporter les oxydes donnés en proportions désirées dans la «composition».

a) Les oxydes formateurs

L'oxyde formateur par excellence dans l'industrie verrière est l'oxyde de silicium SiO_2 ou la silice, trouvée abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz).

Tous les gisements de sable ne sont pas exploitables en verrerie à cause des impuretés. On utilise habituellement les sables titrant plus de 99% de SiO_2 avec un taux d'impuretés gênantes inférieur à 0,2%. Les sables les plus purs, dits « sables de Fontainebleau », ne contiennent que 0,01 à 0,02% d'oxyde de fer: ces sables sont réservés pour les verres d'optique et la cristallerie.

L'anhydride borique B_2O_3 est utilisé parfois comme formateur unique dans les émaux et les verres très fusibles. Le plus souvent il est associé à la silice (verres borosilicatés). C'est un formateur cher, introduit sous forme de B(OH)_3 pur, ou plus communément sous forme de borax $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ anhydre ou hydraté. Les verres courants contiennent moins de 1% de B_2O_3 .

L'alumine Al_2O_3 agit comme formateur en association avec la silice. Dans la nature Al_2O_3 existe couramment dans les roches éruptives (silico-aluminates complexes). La bauxite est de l'alumine hydratée impure. Certains feldspaths (silico-aluminates de sodium et potassium) sont assez purs pour être utilisés en verrerie. Al_2O_3 est généralement introduite sous forme d'alumine hydratée Al(OH)_3 extraite de la bauxite.

L'anhydride phosphorique P_2O_5 entre dans la composition de verres spéciaux.

b) Les oxydes modificateurs.

Les oxydes alcalins de sodium Na_2O et de potassium K_2O , appelés improprement « **soude** » et « **potasse** » en verrerie, sont les « **fondants** » nécessaires pour abaisser de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice. Ils sont introduits sous forme de carbonates, sulfates et nitrates fournis par l'industrie.

Les compositions sont essentiellement à base de carbonate de sodium. Une partie de Na_2O est introduite sous forme de sulfate: le sulfate de sodium se décompose à haute température libérant des bulles de SO_2 qui facilitent l'affinage. Le nitrate est ajouté pour ses propriétés oxydantes.

K_2O , plus cher, est utilisé dans les verres au plomb « **cristal** » et certains verres colorés. Dans les verres courants, il est apporté en même temps que Al_2O_3 et Na_2O par les feldspaths.

La chaux CaO est un composant important qui assure l'inaltérabilité des verres courants. Elle est introduite sous forme de carbonate de calcium par la craie, les calcaires et les marbres, ou associée à la magnésie MgO dans la dolomie.

La baryte BaO est introduite sous forme de sulfate ou de carbonate. Les autres oxydes utilisés dans la composition des verres d'optique sont des produits de l'industrie chimique.

c) Les constituants secondaires.

Pour modifier les conditions d'élaboration ou la teinte du verre, certains constituants sont ajoutés en très faibles quantités (<1%). Par exemple:

- As_2O_3 et Sb_2O_3 sont utilisés pour faciliter l'affinage.
- Des oxydes colorants sont ajoutés pour obtenir des teintes spéciales.

* Coloration du verre

Si un verre absorbe ou diffuse sélectivement la lumière dans une partie du spectre visible, il en résulte que la lumière sera transmise inégalement et le verre paraîtra coloré.

La courbe de transmission spectrale du verre peut être mesurée et donne des informations quantitatives sur la coloration du verre (ex: Fig.II-1).

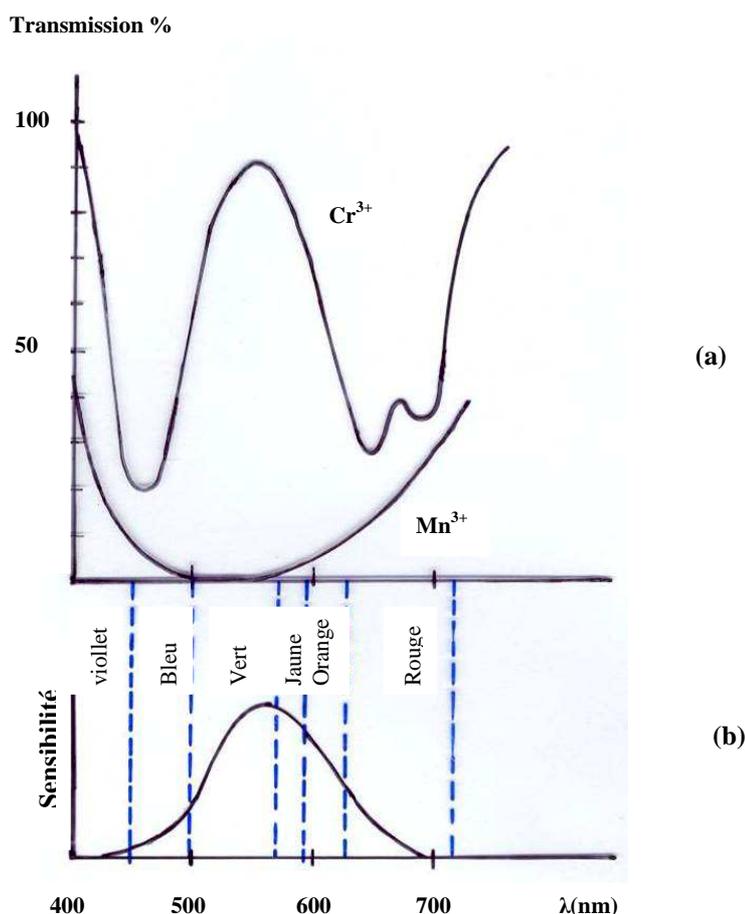


Fig. II-1-a: Transmission de verres colorés par Cr^{3+} ou Mn^{3+}
b: Courbe de sensibilité spectrale de l'œil

Dans les verres courants l'absorption dans le visible est due:

i) principalement aux ions des éléments de transition en particulier: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu: les couleurs produites dépendent de l'état d'oxydation et de la coordinence du centre responsable de la couleur (Tableau II-1).

La couleur dépend aussi de la nature des anions entourant le centre colorant: par exemple Fe³⁺ en coordination tétraédrique avec un oxygène substitué par le soufre donne la couleur ambre très utilisée en bouteille (Photo protection à cause de la forte absorption dans l'UV).

Tableau II-1- Couleur des ions de métaux de transition dans des verres d'oxydes

Config.	Ion	Type de verre	Coord.	Couleur du verre
3d ¹	Ti ³⁺	Phosphates, Borosilicates	6	Violet-brun
	V ⁴⁺	Silicates	6	Bleu
3d ²	V ³⁺	Silicates, Borates, phosphates, borosilicates	6	Vert
3d ³	Cr ³⁺	Silicates, Borates, Aluminophosphates	6	Vert clair
	V ²⁺	Silicates, Aluminophosphates	6	
3d ⁴	Mn ³⁺	Silicates, Borates	6	Violet
3d ⁵	Mn ²⁺	Silicates	4 ou 6	Jaune pâle
	Fe ³⁺	Silicates, Borates	4 ou 6	Jaune brun
3d ⁶	Fe ²⁺	Silicates, Borates, Aluminophosphates	4 ou 6	Bleu vert
3d ⁷	Co ²⁺	Borates riches en alcalins	4	Bleu
		Borates pauvres en alcalins	6	Rose
		Silicates	4	Bleu
3d ⁸	Ni ²⁺	Borates riches en alcalins	4	Bleu
		Borates pauvres en alcalins	6	Jaune brun
		Silicates, Aluminophosphates	6	
3d ⁹	Cu ²⁺	Silicates, Borates, Aluminophosphates	6	Bleu

ii) à un degré moindre aux terres rares:

- L'ion Nd³⁺ donne une forte coloration rouge - violette.
- L'ion Pr³⁺ donne une coloration verte.
- L'ion Er³⁺ donne une coloration rose.

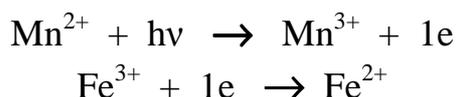
Le néodyme et l'erbium sont utilisées dans les techniques Lasers.

iii) Certaines couleurs sont produites par des particules dispersées dans le verre: les ions de certains métaux tels que Au, Ag, Pt dissous dans le verre en très faibles quantités peuvent être réduits à l'état métallique par adjonction de réducteurs (ex: SnO ou Sb₂O₃). Un traitement thermique adéquat conduit à la

formation de petits cristaux métalliques dont l'interaction avec la lumière est à l'origine d'une teinte caractéristique. Par exemple:

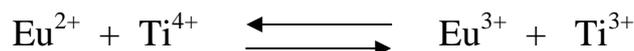
- L'or donne au verre une coloration rouge rubis
- L'argent donne une coloration jaune

iv) à des centres de couleurs (photochromie): l'exposition prolongée du verre à la lumière UV du soleil produit une coloration due au changement de valence de certains ions ou combinaisons d'ions, c'est le phénomène de solarisation. Par exemple :



Le centre de couleur se trouve ainsi stabilisé et le verre prend une teinte violacée due à la présence de Mn^{3+} .

Sous l'effet des photons, des verres de silicates contenant des ions Eu^{2+} et Ti^{4+} développent des centres de couleurs qui disparaissent progressivement si la source de lumière disparaît: ce sont des verres photochromes (lunetterie). Dans ce cas le centre de couleur est dû à l'ion Ti^{3+} qui se forme au cours de la réaction:



* Décoloration du verre

La présence d'impuretés dans le verre, en particulier le fer est à l'origine d'une teinte verdâtre (Fe^{2+}) ou jaune pâle (Fe^{3+}).

Pour obtenir un verre incolore on ajoute à la composition des additifs oxydant (nitrates, oxyde d'arsenic) qui oxydent Fe^{2+} en Fe^{3+} . La teinte jaunâtre résiduelle est compensée en ajoutant le sélénium (absorbe dans le bleu) et l'oxyde de cobalt (absorbe dans le rouge) qui égalisent la courbe d'absorption du verre qui paraîtra alors incolore.

MnO_2 appelé « savon des verriers » permet également d'améliorer par compensation le résidu de coloration par les traces d'oxydes de fer.

II-1-2- Elaboration

Le cycle d'opérations au cours duquel le mélange vitrifiable est transformé en verre fondu apte à être mis en forme comprend trois étapes: La fusion, l'affinage-homogénéisation et la braise.

a) Fusion

Pour les verres courants, suivant la nature de la composition, la température est progressivement amenée à $1300^\circ\text{-}1400^\circ\text{C}$. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations: déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO_2 ,

SO₂, SO₃, formation locale de composés (silicates) par réactions en phase solide, frittage général de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

b) Affinage et homogénéisation

Le verre fondu n'est pas homogène, de plus, il contient de nombreuses bulles de gaz qui se trouvent piégés dans le liquide à forte viscosité. Ces bulles proviennent de la dissolution des composants, de l'atmosphère du four, de la réaction avec les réfractaires..... Pour éliminer ces inclusions, on procède à l'affinage.

Cette opération consiste avant tout à augmenter la température du verre fondu jusqu'à un maximum praticable pour diminuer sa viscosité (1450-1550°C pour les verres courants): la vitesse ascensionnelle des bulles augmente ce qui favorise l'homogénéisation.

L'agitation mécanique «guinandage» et l'insufflation d'air ou de vapeur d'eau par en dessous du bain «bouillonnage» sont également employés.

Enfin des agents affinant tels que Na₂SO₄ ou As₂O₃ sont ajoutés : affinage chimique. Cet affinage chimique, très complexe, consiste à libérer en fin du processus de fusion des quantités importantes de gaz qui prennent naissance sur les fines bulles déjà présentes augmentant leur volume, ce qui permet de les entraîner plus rapidement vers la surface. Ainsi à des températures supérieures à 1200°C:



L'oxyde d'arsenic As₂O₃ a une action plus complexe: dans le mélange vitrifiable il se produit d'abord une décomposition en As et As₂O₅. As est réoxydé par l'air (ou les nitrates) en As₂O₃. As₂O₅ donne des arsénates qui au-dessus de 1300°C se décomposent en libérant de l'oxygène.

Les bulles d'oxygène les plus fines se dissolvent lorsque la température s'abaisse, la réaction inverse conduit aux arsénates.

Le sulfate de sodium (Na₂SO₄) possède une solubilité limitée (~1%). En cas d'excès, il vient flotter à la surface du bain. Na₂SO₄ provoque la corrosion des réfractaires constituant le four, pour l'éliminer on ajoute du carbone.

c) Braise

Le verre en fin d'affinage possède une viscosité trop faible pour pouvoir être mis en forme. Pour augmenter sa viscosité il est refroidi jusqu'à la température adéquate (1000-1200°C pour les verres courants). Cette dernière phase de l'élaboration est dénommée « **braise** ».

Les trois étapes de l'élaboration: fusion, affinage-homogénéisation et braise, sont contrôlées par la viscosité (Tableau II-2 et fig. II-2). Les techniques

décrites permettent d'éliminer les inclusions (bulles) visibles et d'atteindre un degré d'homogénéité élevé: écart de l'indice de réfraction inférieur à $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ pour les verres courants, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} pour les verres d'optique.

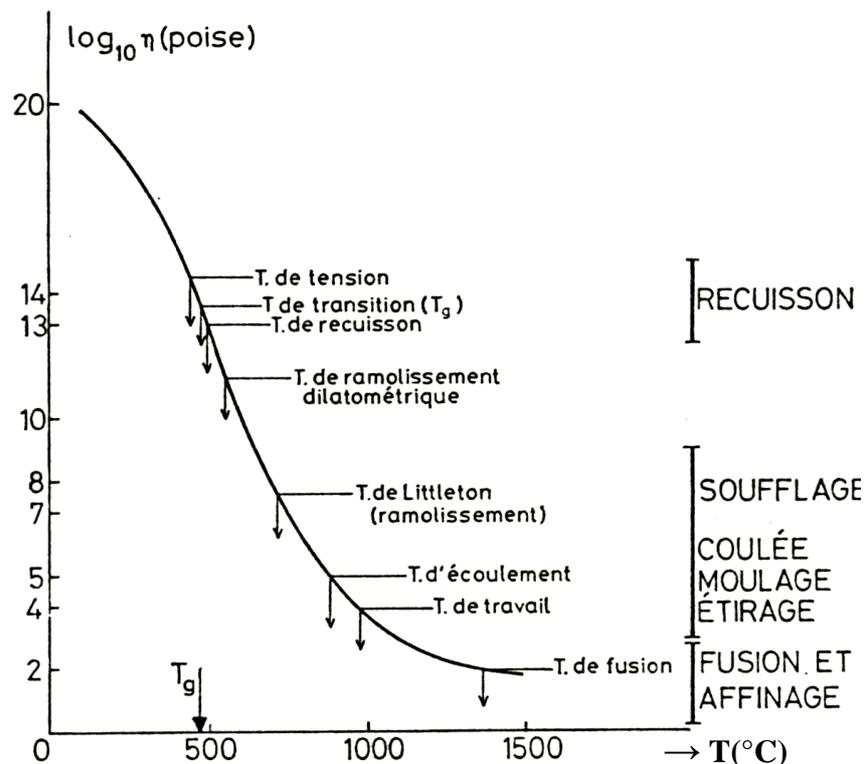


Fig. II-2- Variations de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industriel en fonction de la température

Tableau II-2- Viscosité η des points fixes

Désignation des points fixes	Equivalent anglo-saxon	η (Poise)
Température de fusion	Melting point	10^2
Température de travail	Working point	10^4
Température d'enfoncement	Sink point	$10^{4.22}$
Température d'écoulement	Flow point	10^5
Température de ramolissement (point de Littleton)	Softening point (Littleton's point)	$10^{7.6}$
Température de ramolissement dilatométrique	Dilatometric point	$10^{11.3}$
Température de recuisson	Annealing point	10^{13}
Température de transition	Transition point	10^{13}
Température de tension	Strain point	$10^{14.5}$

II-2- FOURS DE FUSION

II-2-1-Procédés discontinus

a) Fours à pots (Fig.II-3).

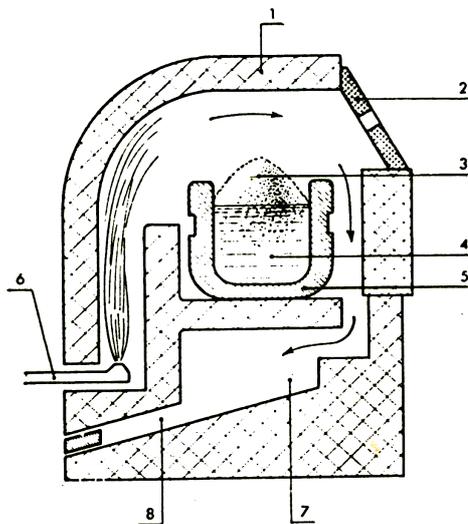


Fig. II-3- Cellule de fusion à un seul pot

- 1) Voûte en briques de silice; 2) Ouvreau de chargement du mélange vitrifiable;
- 3) Mélange vitrifiable en cours de fusion; 4) Verre fondu; 5) Pot en argile réfractaire; 6) Brûleur à gaz ou à mazout (l'air de combustion est généralement réchauffé par les gaz brûlés);
- 7) Les gaz brûlés sont acheminés vers un récupérateur de chaleur avant d'être évacués par une cheminée; 8) Conduit d'évacuation du verre en cas de rupture du pot.

L'élaboration de verres produits en faibles quantités a lieu souvent dans des creusets individuels ou « pots » placés dans des fours chauffés au gaz ou au mazout. C'est le cas des verres d'optique spéciaux ou verres destinés au travail manuel.

Un système de récupération de la chaleur permet de réchauffer l'air de combustion. Pour diminuer le prix de revient, on utilise des fours contenant une dizaine de pots (de 1000 litres environ) soumis tous au même cycle d'élaboration.

Les pots sont en argile, ils sont réchauffés lentement vers 900°C, précuits dans un four spécial (arche à pots), puis placés sans refroidissement dans le four où a lieu la cuisson finale vers 1450°C

La composition est introduite dans le pot en plusieurs fois, avec 20 à 25% de débris d'ancien verre de même composition appelée « calcin » qui favorise le processus de fusion.

A titre d'exemple pour un pot de 1000 litres, la durée de l'élaboration est de 14 à 20 heures: fusion 6-8h, affinage 4-6h, braise 4-6h. Après l'élaboration, le pot est, soit puisé sur place en travail manuel, soit vidé par coulée dans un moule.

La durée de vie d'un pot peut être d'une vingtaine de coulées, soit 10-12 semaines. Pour éviter les fissurations, la température d'un pot doit être toujours supérieure à 850°C.

b) Fours à creuset de platine (Fig.II-4)

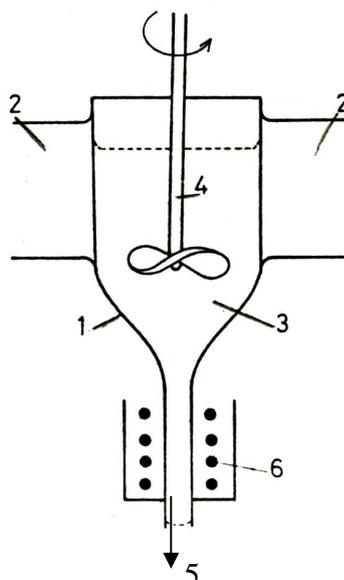


Fig.II-4- Four à creuset en platine pour la fusion de verres d'optique

- 1) Creuset; 2) Amenées de courant; 3) Verre;
4) Agitateur; 5) Conduit de coulée; 6) Réchauffeur.

Pour les verres d'optique spéciaux à forte tendance à la cristallisation et les fontes agressives, on utilise un creuset en platine chauffé par effet Joule ou par induction. Le conduit de coulée est normalement bouché par le verre figé à l'intérieur, au moment de la coulée il est réchauffé pour laisser couler le verre dans le moule.

II-2-2- Les fours continus (four à bassin)

La production massive du verre industriel à lieu exclusivement dans les fours continus, dits à bassin.

a) Four pour verre plat ou verre à vitres : (Fig. II-5)

*L'organe essentiel est la cuve (1) constituée de blocs réfractaires, résistant à la corrosion du verre et posés sans liant, par assises. L'étanchéité est assurée par le verre lui-même qui se fige dans les joints successifs. La profondeur de la cuve est variable: 1-1.5m pour les verres blancs, 0.60-0.80m pour les verres teintés (transmettent moins bien la chaleur).

* Le chauffage s'effectue au gaz de gazogène, au gaz naturel et surtout au mazout lourd avec récupération de chaleur dans les récupérateurs (11): chambres à empilages de briques qui sont réchauffées par les gaz brûlés.

* Les fours comportent deux séries de brûleurs (9) et de récupérateurs (11), disposés symétriquement par rapport à l'axe longitudinal, et qui fonctionnent alternativement: tous les quarts d'heure environ on procède à l'inversion, les gaz brûlés sont dirigés vers la série de récupérateurs moins chauds, tandis que l'air

de combustion passe par les empilages qui viennent d'être réchauffés au cours du cycle précédent. Les flammes viennent lécher directement la surface du bassin. Les brûleurs sont réglables individuellement, ce qui permet de contrôler d'amont en aval le régime thermique du four.

* Les matières premières qui constituent la « composition » sont enfournées mécaniquement en continu en amont (5), le verre produit est fourni aux machines de mise en forme en aval par des puits d'étirage (13) ou par un déversoir de coulée (14). Le cycle d'élaboration se fait en continu successivement dans les différentes parties de la cuve.

* L'atmosphère du four dans la zone de fusion (2) et la zone d'affinage (4) (température maximale) est partiellement isolée de celle de la zone de refroidissement (3) par une voûte surbaissée de façon à permettre la « braise » du verre dans la portion aval.

* L'écoulement longitudinal, lent et continu du verre provoqué par la « tirée » des machines, est accompagné d'un système complexe de courants de convection thermique, qui assurent le brassage nécessaire à la fusion et à l'affinage et exercent un effet d'homogénéisation chimique et thermique du verre.

La fusion en bassin permet d'abaisser considérablement le prix de revient en diminuant les dépenses en combustible. Des unités de capacité très grandes sont utilisées: les bassins de gros fours de verre plat contiennent environ 1000T de verre pour une surface de bassin de 300m². La production de ces unités se situe autour de 2T/m²jour pour une durée de vie de 6 à 8 ans. La dépense en mazout est de l'ordre de 0.2 kg par kg de verre produit.

b) Four pour verre creux (Fig.II-6)

Les fours pour verre plats ou verre à vitre produisent du verre de très bonne qualité, mais au prix d'un certain gaspillage d'énergie: une partie importante du verre plus froid est recyclée plusieurs fois par les courants de convection vers les zones plus chaudes du four.

Pour les fabrications qui peuvent se contenter d'une qualité inférieure: cas des « verre creux » (bouteillerie), on sépare le compartiment de braise du reste de la cuve par une « gorge » formant un siphon, le verre refroidi dans ce compartiment de travail est amené vers les machines de formage par une série en éventail de canaux de distribution: les « feeders », ce qui permet de conditionner la viscosité du verre et de multiplier les postes de travail.

Certains fours à bassin peuvent comporter un chauffage électrique d'appoint par effet Joule: les électrodes d'amenée de courant sont en molybdène ou en graphite. La fusion totalement électrique est pratiquée dans certains pays (Suisse, Suède); il faut environ 1KWh par kg de verre. La crise du pétrole a stimulé les recherches sur ce mode de fusion en vue d'un passage vers l'électricité d'origine nucléaire.

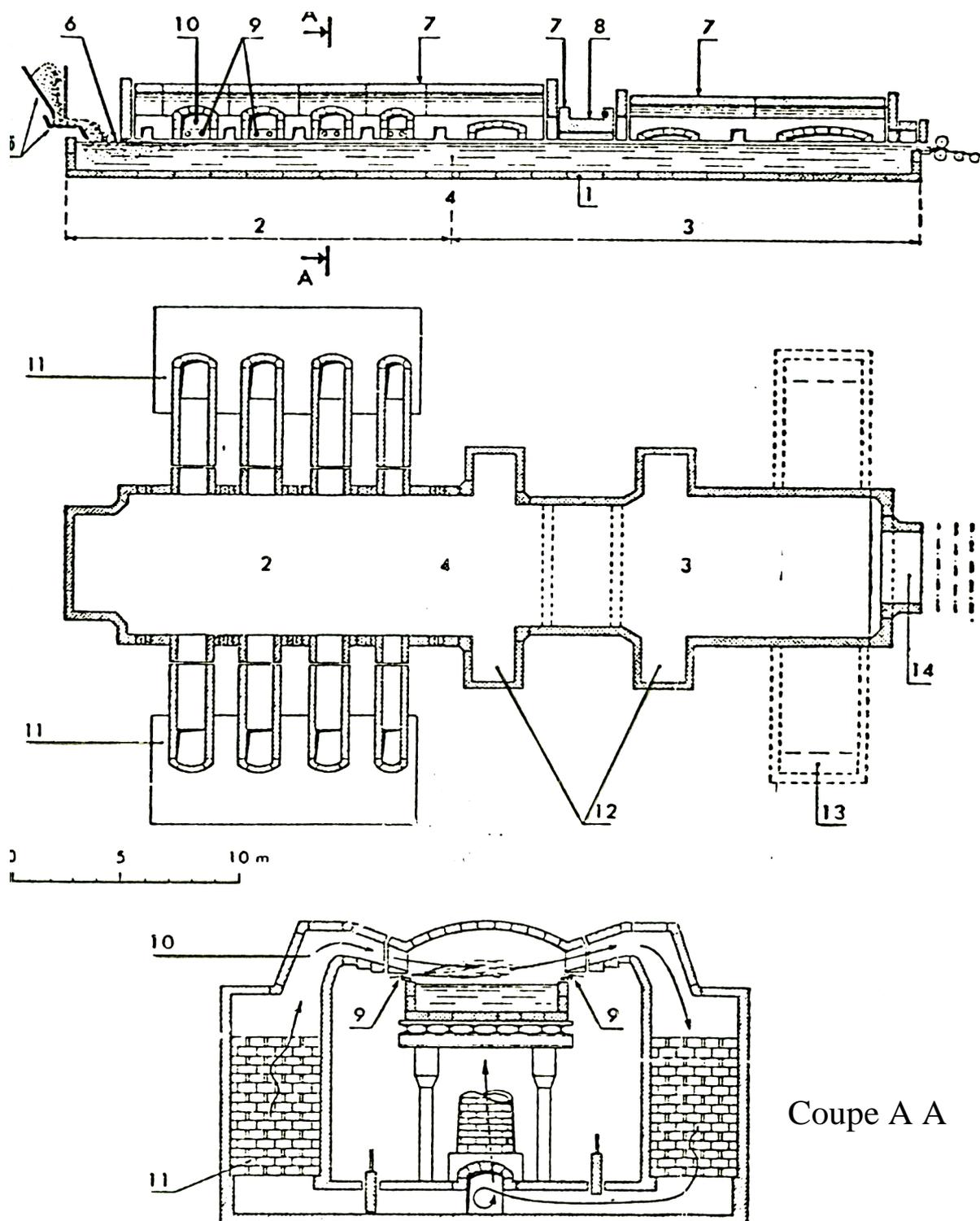


Fig. II-5- Four à bassin pour verre plat ou verre à vitres

1) Cuve: réfractaires à base d'alumine; 2) Zone de fusion; 3) Zone de refroidissement; 4) Zone de température maximale de surface; 5) Enfourneuse mécanique; 6) Mélange vitrifiable en cours de fusion; 7) Voûte en briques de silice; 8) Voûte surbaissée; 9) Brûleurs; 10) Conduits des récupérateurs; 11) Récupérateurs; 12) Niches d'écrémage; 13) Puits d'étirage (fabrication de verre à vitres); 14) Lèvre de coulée (fabrication de verre coulé par laminage).

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière SMC 4, CHIMIE MINERALE APPLIQUEE: «Introduction à la technologie verrière»

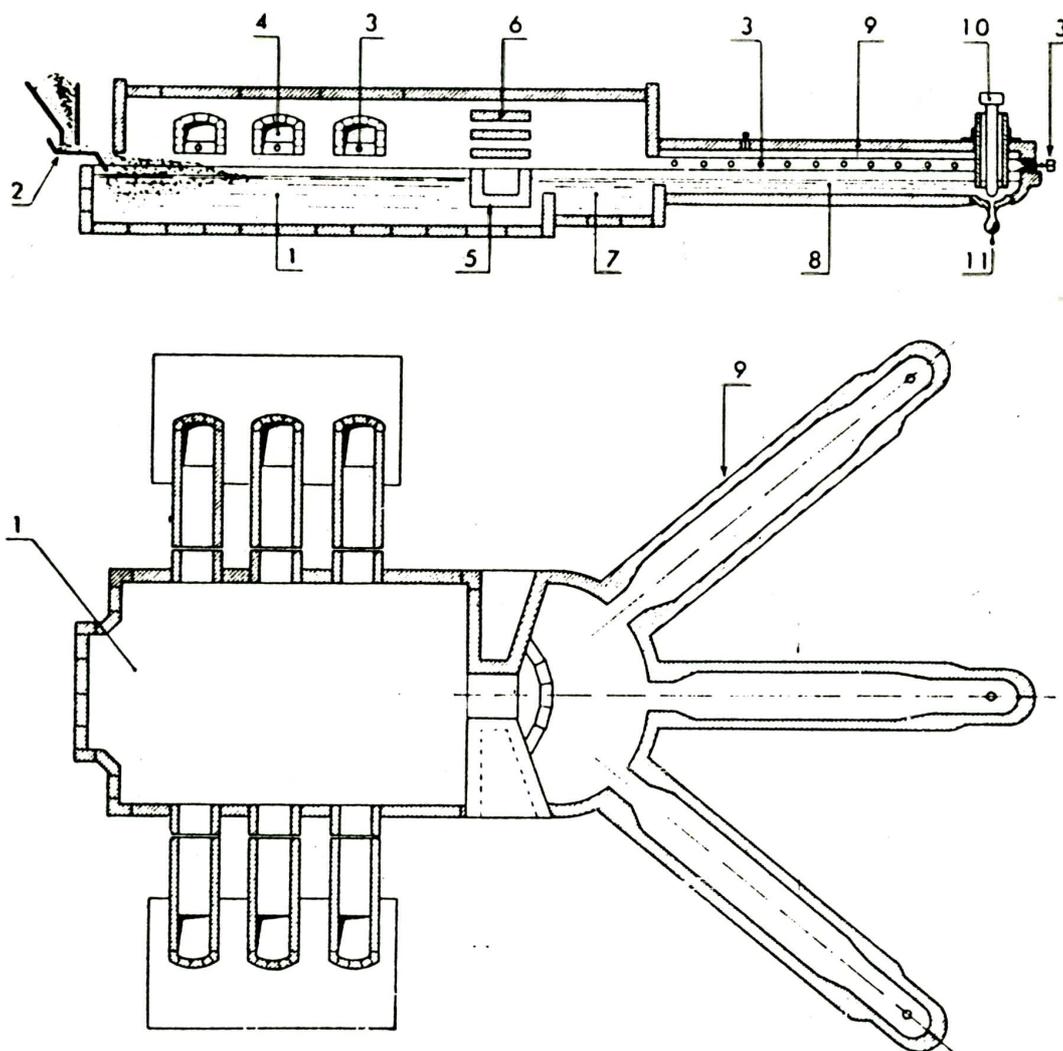


Fig. II-6- Four à verre creux

1) compartiment de fusion et d'affinage, 2) enfourneuse automatique, 3) brûleurs, 4) conduit de récupérateur, 5) gorge, 6) empilage de briques de silice non jointives séparant partiellement les deux compartiments, 7) compartiment de braise, 8) canal de distribution, 9) avant-corps, 10) distributeur automatique de verre, 11) paraison en formation.

II-3- MISE EN FORME

On distingue trois types principaux de produits fabriqués:

- le verre plat (verre à glace, verre à vitres),
- le verre creux (bouteilles, gobelets, ampoules...),
- les fibres de verre.

On peut ajouter une quatrième catégorie regroupant les verres pour applications diverses (verres d'optique, tubes, baguettes, billes ...)

Les principaux procédés de mise en forme varient suivant ces catégories.

II-3-1- Fabrication du verre plat

a) Laminage (Fig. II-7)

Le verre s'écoulant du four sur un déversoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu (3 à 15mm d'épaisseur, jusqu'à 3,60 m de largeur), débité avec une vitesse de 0,5 à 5m/minute, et qui est dirigé vers un tunnel de recuissons pour relâcher les tensions internes.

La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente. Après refroidissement elle doit subir des opérations de doucissage et de polissage, ce qui permet d'obtenir une feuille transparente dont les deux faces sont rigoureusement planes et parallèles, appelée glace.

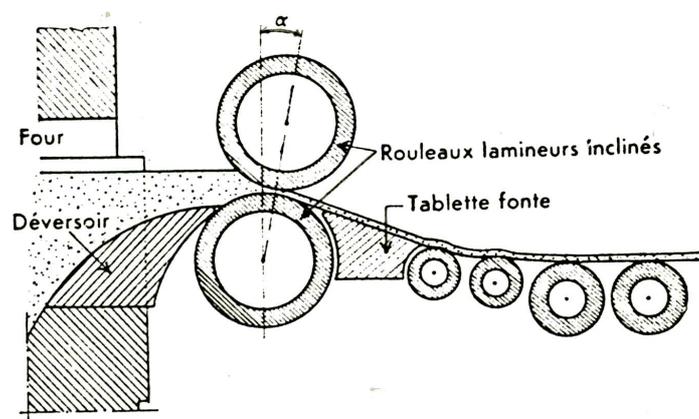


Fig.II-7- Coulée continue. Glace.

Le doucissage consiste à aplanir la surface du verre brut en l'usant par frottement d'un plateau en fonte avec interposition de sable et d'eau. En fin d'opération, les grains d'abrasifs sont de plus en plus fins, ce qui produit une surface très finement satinée («savonnage»). Le polissage consiste à parachever le travail à l'aide d'un frottoir en feutre alimenté par une suspension d'oxyde de fer (« potée » ou « rouge d'Angleterre »).

Le travail a été entièrement mécanisé sous forme de « douci-poli en continu » simultané sur les deux faces.

Actuellement, la glace fabriquée de cette manière est concurrencée par le verre flotté. La qualité de ce verre approche celle de la glace pour un prix de revient moindre grâce à la suppression des opérations mécaniques de doucissage et polissage.

b) Etirage (Fig. II-8)

Lorsqu'on plonge verticalement une plaque solide dans le verre fondu et qu'on la retire lentement, elle entraîne une certaine portion du liquide qui monte en s'épaississant par refroidissement jusqu'au moment où il se produit une rupture dans la partie émergente (Fig. II-8b).

L'augmentation progressive de la viscosité dans le « bulbe » permet l'étirage, mais la tension superficielle tend à rétrécir la largeur et amène la rupture de la feuille. Pour contrecarrer cette action et permettre un étirage continu sans rupture on fige les bords de la feuille naissante en les refroidissant. Ce qui forme une espèce de cadre plus rigide qui stabilise la largeur de la feuille (Fig. II-8c).

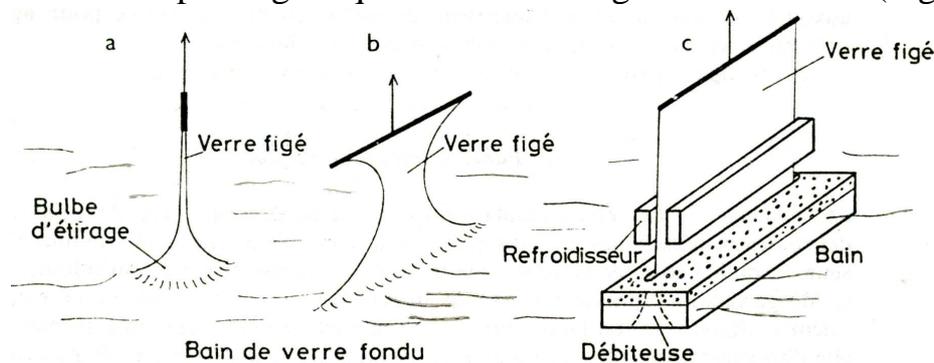


Fig. II-8- Principe d'étirage

- a) Etirage d'une baguette à partir de la surface du verre en fusion,
- b) Impossibilité d'étirer une feuille plane: formation d'étranglement,
- c) Débiteuse et refroidisseur permettent de figer la feuille à largeur constante.

Ce principe est utilisé pour produire en continu des feuilles de verre de planéité acceptable pour les applications courantes: c'est le verre à vitres. Plusieurs variantes ont été imaginées (Fig.II-9):

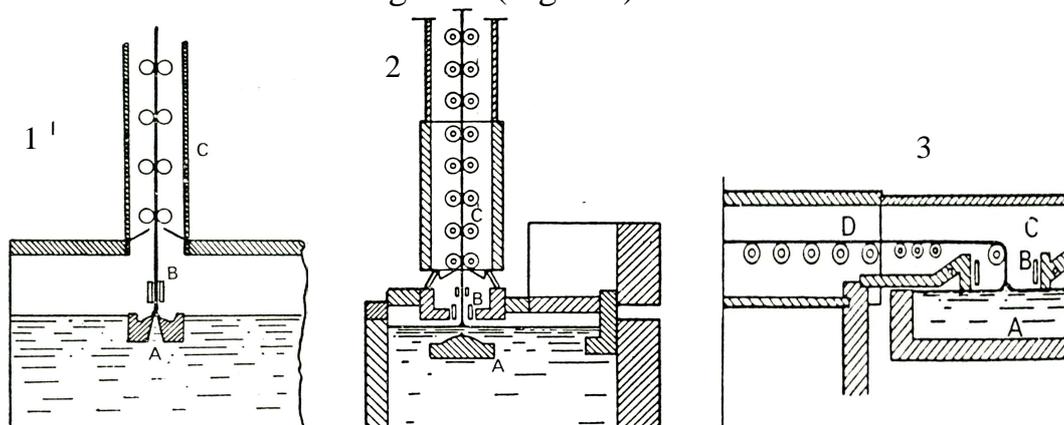


Fig. II-9- Procédés d'étirage du verre à vitres

- 1) Fourcault, 2) Pittsburg, 3) Libbey-Owens

Procédé Fourcault (1904): (Fig. II-9-1)

On enfonce à la surface du bain de verre (dans le puit d'étirage du four) un bloc en réfractaire portant une fente longitudinale et appelé débiteur (Fig. II-8c). Le verre passant à travers cette fente forme le bulbe; on amorce l'étirage en mettant une barre métallique en contact avec la fente; la feuille sortante est tirée verticalement soutenue par des rouleaux en amiante, des refroidisseurs agissant par rayonnement (sans contact matériel avec la feuille) permettent de figer les bords de façon continue. La feuille traverse un puits vertical de recuisson avant d'être découpée.

L'épaisseur du verre étiré dépend de la largeur de la fente de la débituse (5-8cm) qui détermine le bulbe et surtout la vitesse d'étirage. La vitesse d'étirage est de l'ordre de 70m/h pour le verre dit «simple» (1,9mm) et s'abaisse à 25m/h pour le verre «épais» (6mm). La largeur peut atteindre 2,70m. Un four à bassin peut alimenter simultanément plusieurs machines Fourcault.

Procédé Pittsburg (1925). (Fig. II-9-2).

Dans ce procédé la débituse est remplacée par une pièce réfractaire complètement immergée, («draw-bar»), qui abaisse la température du verre au-dessous du bulbe.

L'absence de la débituse permet d'augmenter la vitesse d'étirage (100m/h pour le verre simple) et supprime les défauts d'étirage. Elle nécessite par contre un meilleur contrôle de la température et de l'homogénéité du verre.

Procédé Libbey-Owens, (1917). (Fig. II-9-3).

Dans ce procédé, dû à Colburn, l'étirage se fait également sans débituse, la feuille de verre étirée est pliée à angle droit, à 1m environ au-dessus de la surface du bain, sur un rouleau en alliage chrome-nickel poli. Ceci permet d'éviter le développement excessif en hauteur des installations des deux procédés précédents. Ce procédé nécessite une profondeur de bain très faible: on ne peut généralement installer que deux machines sur un four. La vitesse d'étirage du verre simple est de 140m/h jusqu'à 3,60 m de largeur.

c) Flottage «procédé Float», (1959) (Fig. II-10)

Ce procédé mis au point par la firme anglaise Pilkington a provoqué une véritable révolution dans l'industrie du verre plat. Le procédé imaginé au départ consistait à former d'abord un ruban de verre par laminage, puis à déposer celui-ci encore à l'état ramolli sur la surface libre d'un bain d'étain fondu. La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface libre du bain, la face opposée est rendue parfaitement plane grâce à l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le ruban de verre sur le bain.

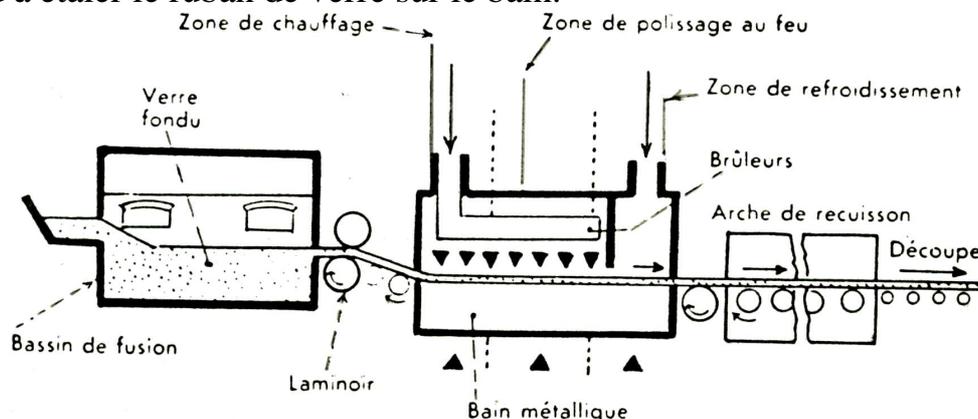


Fig. II-10- Procédé FLOAT

Dans le procédé définitif on coule maintenant le verre en fusion directement sur le bain au moyen d'un déversoir. L'équilibre des forces de gravitation et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme, voisine de 6,5 mm quelle que soit la largeur de la bande. L'épaisseur peut être réduite en exerçant une traction par des dispositifs spéciaux ce qui empêche les bords de se rapprocher. Le ruban de verre quitte le bain pour pénétrer dans un tunnel de recuisson.

L'avantage principal de ce procédé est de permettre d'atteindre d'emblée une qualité optique élevée: la planéité approche celle de la glace sans nécessiter un polissage. De plus, la vitesse de sortie est 5 à 10 fois plus élevée que la vitesse d'étirage du verre à vitre.

Pour éviter l'oxydation du bain et maintenir constante la tension superficielle dont dépend l'épaisseur de la feuille. L'installation nécessite un contrôle de l'atmosphère au-dessus du bain, qui doit être neutre ou faiblement réductrice.

L'introduction de ce procédé a fait abandonner progressivement la production de la glace polie mécaniquement. Le verre flotté est d'une qualité peut être un peu inférieure à celle de la glace mais nettement supérieure à celle du verre à vitre.

II-3-2- Fabrication du verre creux

a) *Pressage* (Fig.II-11)

Une quantité déterminée de verre fondu ou « paraison » est introduite dans un moule et pressée vers 400-450°C. Les moules sont en acier spécial et leurs surfaces souvent chromées.

Les presses à main permettent de fabriquer jusqu'à 300 pièces/heure et les presses automatiques (comportent une série de moules) jusqu'à 1000 pièces/heure. Cette méthode est utilisée pour fabriquer les assiettes, bocaux, lentilles, etc...

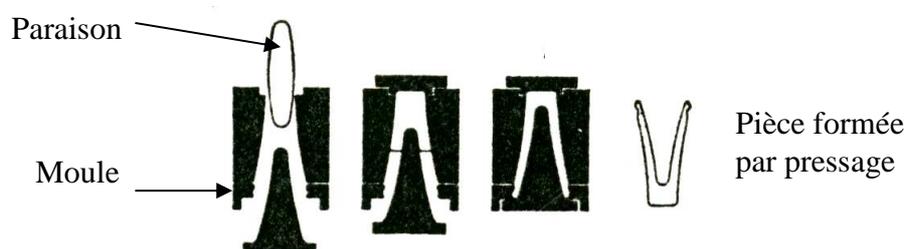


Fig. II-11- Procédé de fabrication par pressage dans un moule

b) *Soufflage* (Fig. II-12)

* Le procédé primitif de soufflage à la bouche, encore pratiqué dans la verrerie d'art ou scientifique (appareils pour chimie) a été mécanisé pour augmenter les rendements.

On commence généralement par produire une ébauche dans un moule préparatoire. Cette ébauche est ensuite transférée dans un moule définitif où a lieu le soufflage final.

Suivant la manière dont est rempli le moule ébaucheur, on distingue les procédés: par aspiration et soufflage, Owens (1905); soufflé-soufflé, Hartford (1925) (Fig. II-12a); pressé-soufflé (Fig. II-12b).

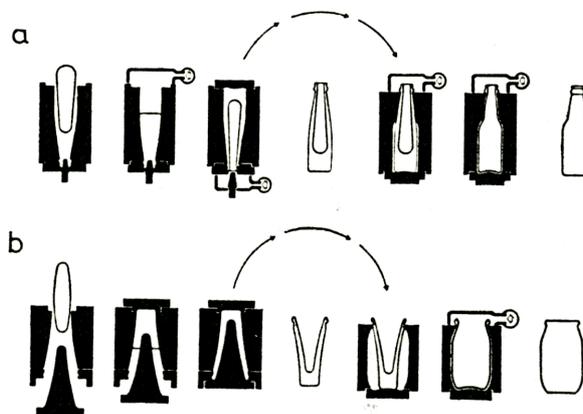


Fig. II-12- Procédés de fabrication automatiques du verre creux

- a) formation de l'ébauche par soufflage et soufflage dans un moule (soufflé-Soufflé),
 b) formation de l'ébauche par pressage suivi de soufflage (pressé-soufflé).

Les machines comportent des dispositions en carrousel permettant le formage de séries à grande vitesse livrant jusqu'à 70 pièces/minute. Elles sont utilisées pour la fabrication des bouteilles, bocaux, etc...

*La fabrication à grande vitesse des ampoules électriques utilise la machine à ruban de Corning (1926):

- i) Un ruban de verre chaud (1050°C) est d'abord modelé («conformé») par un laminoir spécial qui imprime une série de creux.
- ii) Le ruban s'engage ensuite entre deux transporteurs synchronisés: l'un porte des bouches de soufflage qui pénètrent dans les creux imprimés et l'autre une série de moules qui se referment sur les ampoules en cours de soufflage.

La production de telles machines atteint 5 à 6 pièces à la seconde, soit plus de 500 000 pièces par jour.

II-3-3-Fabrication des fibres de verre

Le verre peut servir à la fabrication des fibres. On distingue deux catégories essentielles: les fibres textiles (fil continu) et les fibres pour isolation (fibres courtes enchevêtrées).

Il existe trois principes de fabrication: l'étirage mécanique, l'étirage centrifuge et l'étirage par fluide. Certains de ces principes peuvent être combinés.

a) *Etirage mécanique* (Fig. II-13).

Le procédé Gossler (1920) comporte un four chauffé électriquement dont le fond est percé de petits orifices. Le verre sortant de ces orifices est étiré en fibres qui s'enroulent sur un tambour mis en rotation rapide (Fig. II-13a).

Ce procédé donne des fibres longues de 14-25 μ de diamètre, avec des vitesses d'étirage de 12 à 20m/s, utilisables sous forme de voiles ou matelas pour isolation thermique et phonique.

Ce procédé a été amélioré aux Etats-Unis (Owens-Corning), en utilisant une filière chauffante en platine percée de 100-400 trous.

Les fibres obtenues sont beaucoup plus fines (3-10 μ). Elles sont réunies en un fil et enroulées sur un tambour tournant à plusieurs milliers de tours par minute. Avant bobinage, les fibres élémentaires sont ensimées, c'est-à-dire collées entre elles par adjonction de produit plastique. Les fibres ont une qualité requise pour le textile.

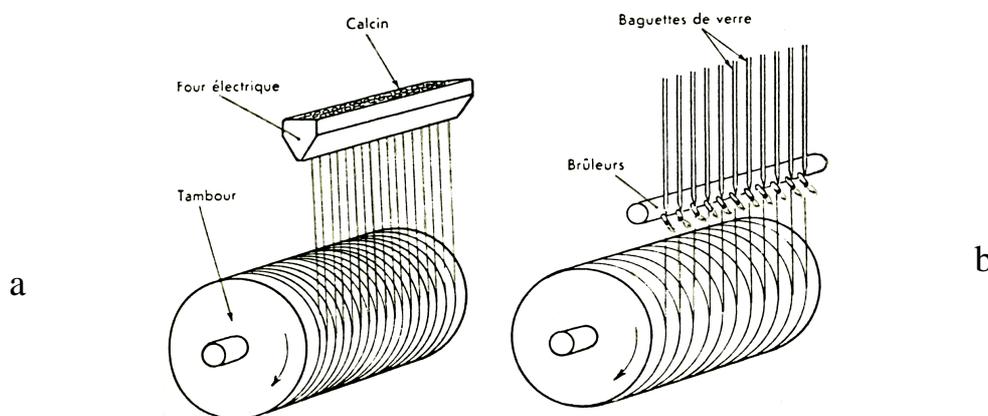


Fig. II-13- Etirage des fibres de verre

a) Procédé Gossler: b) Procédé Sculler

Une autre variante (Schuller (1938)), consiste à étirer les fibres en partant d'une rangée de baguettes de verre chauffées à une extrémité par une série de brûleurs (Fig. II-13b).

Dans tous ces procédés, on utilise un verre spécial (verre E) pauvre en alcalis pour éliminer l'agression par l'humidité.

Le verre doit être parfaitement affiné. Les filières sont alimentées en verre froid préformé sous forme de billes.

b) *Etirage centrifuge*

Les procédés de centrifugation sont basés sur le même principe que les appareils servant à fabriquer la «barbe à papa» en sucre.

Ces procédés expérimentés depuis 1942 par la compagnie de Saint Gobain pour la production de fibres courtes en vrac (laine de verre) utilisés dans l'isolation (diamètre 10 à 12 μ).

Dans le procédé Hager (1931) un filet de verre fondu tombe sur un disque en réfractaire tournant à grande vitesse (3000 à 4000T/min) et chauffé à sa périphérie par des flammes. La force centrifuge provoque l'étirage sous forme de fibres de diamètre voisin de 25μ .

Pour accroître la stabilité des débits, on utilise des corps métalliques creux portant à leur périphérie de nombreux trous, une couronne de brûleurs entoure la périphérie du centrifugeur.

c) *Etirage par fluide* (Fig. II-14)

La méthode consiste à faire éclater les filets de verre; on provoque le réétirage par des jets de gaz à grande vitesse.

Dans le procédé Owens-Corning, des fibres primaires de gros diamètre qui sortent des filières sont attaquées par des jets de gaz très chauds et des flammes provenant d'un brûleur à chambre de combustion interne. Le produit de haute qualité est composé de fibres de diamètres $0,05-5\mu$: fibres dites «superfines».

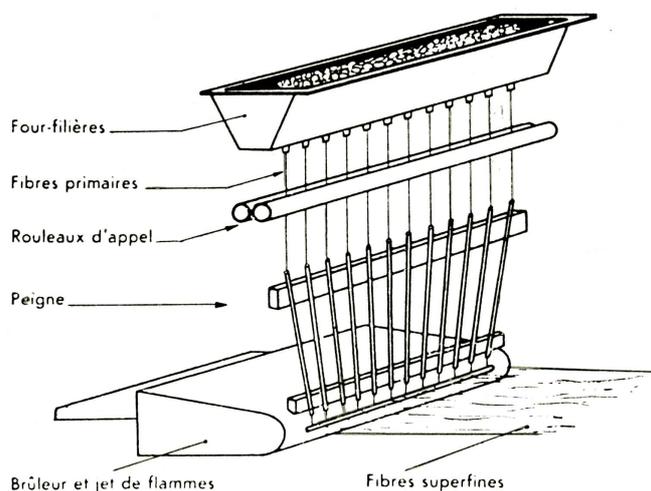


Fig. II-14- Etirage par fluide

d) *Procédé mixte* (Fig. II-15)

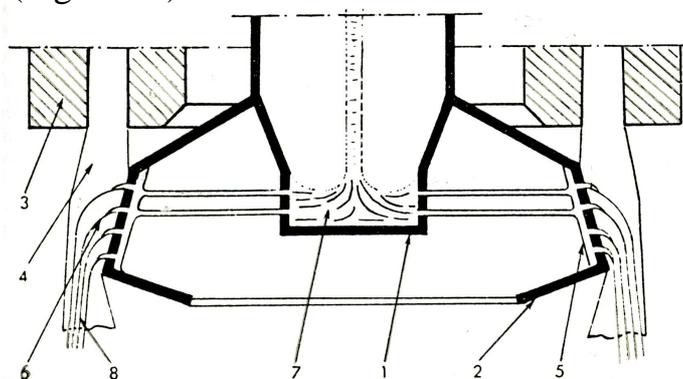


Fig. II-15- Procédé TEL (Saint-Gobain)

- 1) Organe de distribution du verre sur la bande perforée, 2) Organe de formation des filets primaires, 3) Brûleur spécial à fente annulaire, 4) lame de gaz brûlés issus de 3, 5) Couche d'alimentation de la bande perforée, 6) Zone d'étirage, 7) Verre, 8) Fibres.

Dans le procédé «TEL» mis au point par la compagnie de Saint-Gobin en 1954, le principe de centrifugation est combiné avec celui de l'étirage par fluide: le corps du centrifugeur en platine tourne à 3000 T/min. Les gaz chauds issus des brûleurs réétirent les fibres éjectées par les trous.

Ce procédé, de grande souplesse, permet de fabriquer des fibres en vrac, de 1 à 6 μ de diamètre, convenant pour l'isolation thermique et phonique.

II-3-4- Fabrication des fibres optiques

Une fibre optique est un milieu de propagation permettant d'utiliser la lumière comme support de transmission. L'utilisation des fibres optiques est de plus en plus importante dans divers domaines d'application:

- médecine: endoscopie (exploration fonctionnelle, chirurgie).
- Télécommunications.

Leur développement est lié à leur utilisation dans les systèmes de télécommunication: dans la fibre, la lumière permet de véhiculer l'information, sa fréquence élevée permet de transporter des quantités considérables d'information.

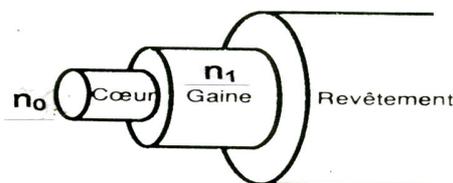


Fig.II-16- Schéma d'une fibre optique

La fibre optique est constituée d'un milieu de propagation d'indice n_0 qui constitue le **cœur** entouré d'un milieu d'indice n_1 ($n_1 < n_0$): la **gaine** (Fig.II-16). La gaine permet de guider la lumière pour se propager le long du cœur.

* *Fibres gainées et optique de fibres*

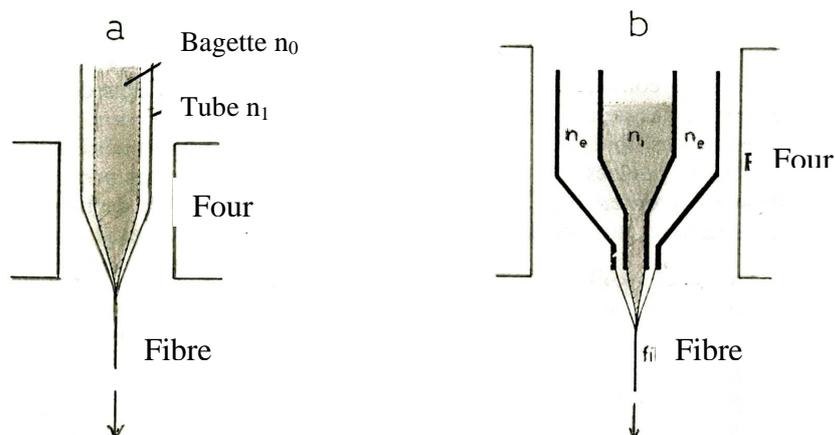


Fig. II-17- Etirage des fibres optiques

a) à partir d'une baguette composite b) à partir de creusets concentriques

Pour fabriquer une fibre grainée, on peut partir d'une baguette de verre d'indice n_0 insérée dans un tube de verre d'indice $n_1 < n_0$ et étirer l'ensemble dans un four spécial (Fig.II-17a).

Un autre procédé consiste à étirer la fibre à partir de deux creusets concentriques, le creuset intérieur contenant le verre de cœur et le creuset extérieur le verre de gaine (Fig.II-17b).

Les creusets sont chauffés électriquement et la fibre coaxiale étirée par l'orifice de fibrage. Ce procédé présente par rapport au précédent l'avantage de ne pas limiter la longueur de la fibre réalisable.

Pour réaliser une optique de fibres souple les fibres sont soigneusement disposées en rangées parallèles et leurs extrémités immobilisées avec une résine, les faces transversales sont ensuite polies (Fig.II-18).

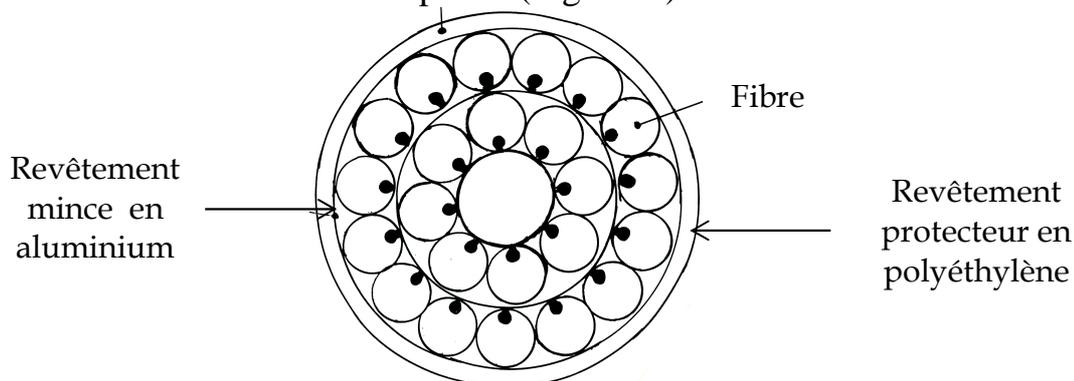


Fig. II-18- Coupe schématique d'un câble de fibres optiques

De tels conducteurs sont utilisés en médecine (endoscopie) ou plus généralement pour la transmission des images d'objets difficilement accessibles.

Pour obtenir des conducteurs rigides utilisés sous forme de plaques on commence par étirer simultanément des faisceaux de baguettes-tubes: les fibres multiples obtenues sont ensuite rangées parallèlement et réétirées; l'opération est répétée jusqu'à réduction du diamètre des fibres désirée. (Fig. II-19).

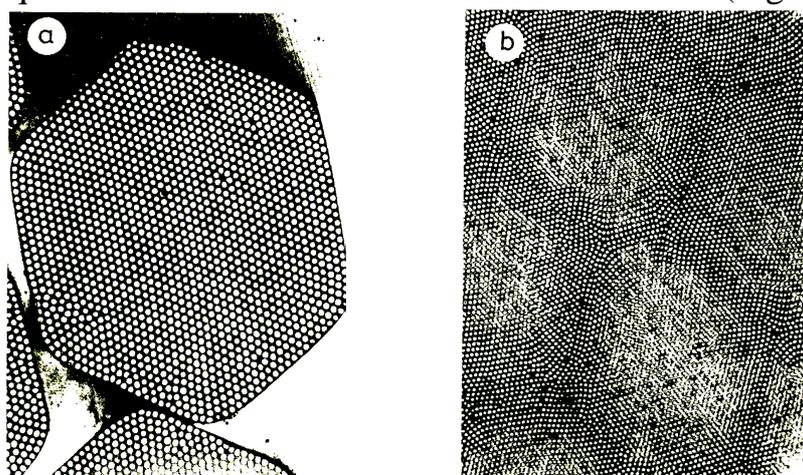


Fig. II-19- Optique des fibres

- a) section droite d'une fibre multiple obtenue par étirage simultané
- b) section droite d'un conducteur obtenu par frittage des fibres précédentes

Ces conducteurs permettent le transport d'images plus étendues et sont utilisés en photo électronique pour transférer par exemple l'image produite sur une couche fluorescente à un récepteur photoélectrique ou à un film.

Ils permettent de transférer sur un plan l'image courbe donnée par un dispositif d'optique. Les faisceaux coniques permettent des effets de changement de géométrie (amplification ou réduction).

Ils peuvent être également utilisés pour construire des anamorphoseurs transférant par exemple l'image d'une source circulaire sur la fente rectiligne d'un spectrographe.

* *Conducteurs photoniques*

La silice est reconnue pratiquement sans rivale en tant que matériau constitutif des fibres optiques.

Pour modifier légèrement son indice de façon à fournir les verres utilisables respectivement pour le cœur et la gaine on peut associer un cœur en SiO₂ pure ou pratiquement pure à une gaine en verre SiO₂-B₂O₃ dont l'indice peut être réglé de façon à être très légèrement inférieur à celui de SiO₂.

Une autre possibilité consiste à élever l'indice du cœur en utilisant par exemple des verres SiO₂-GeO₂-B₂O₃ pour le cœur et SiO₂-B₂O₃ pour la gaine. L'adjonction de P₂O₅ permet de minimiser les effets de dispersion d'indice.

Le problème de production de verres hyper purs, de qualité requise pour les conducteurs photoniques a trouvé des solutions basées sur l'oxydation de composés halogénés en phase vapeur, ce qui conduit à des dépôts vitreux ou «préformes» qui sont utilisés pour l'étirage des fibres.

On utilise les composés SiCl₄, GeCl₄, BCl₃ (ou BBr₃) et POCl₃ entraînés par un courant d'oxygène vers un chalumeau (1300–1400°C) où ont lieu les réactions d'oxydation:



ce qui donne des dépôt d'oxydes sous forme de particules vitreuses («soot») qui forment en s'agglomérant un solide poreux à grande surface spécifique (20m²/g).

Ce dépôt est ensuite transformé en verre compact par frittage dans un four vers 1400-1600°C (selon la composition), dans une atmosphère d'hélium. Cette «ébauche» est ensuite étirée sous forme de fibre.

Il existe plusieurs variantes des procédés de dépôt:

a) Procédé « OVPO » (outside vapour phase oxidation): Dépôts extérieurs

Le dépôt s'effectue en dirigeant les produits d'oxydation sur une baguette tournante où ils se déposent sous une forme semi-frittée en couches concentriques. Le profil d'indice désiré est obtenu en variant la composition.

La baguette est ensuite réétirée et frittée pour donner une préforme de verre homogène. Le canal central disparaît au cours de l'étirage.

On distingue le procédé OVPO latéral (Fig. II-20a) et le procédé axial (Fig. II-20b) capable de fournir des ébauches de longueur illimitée:

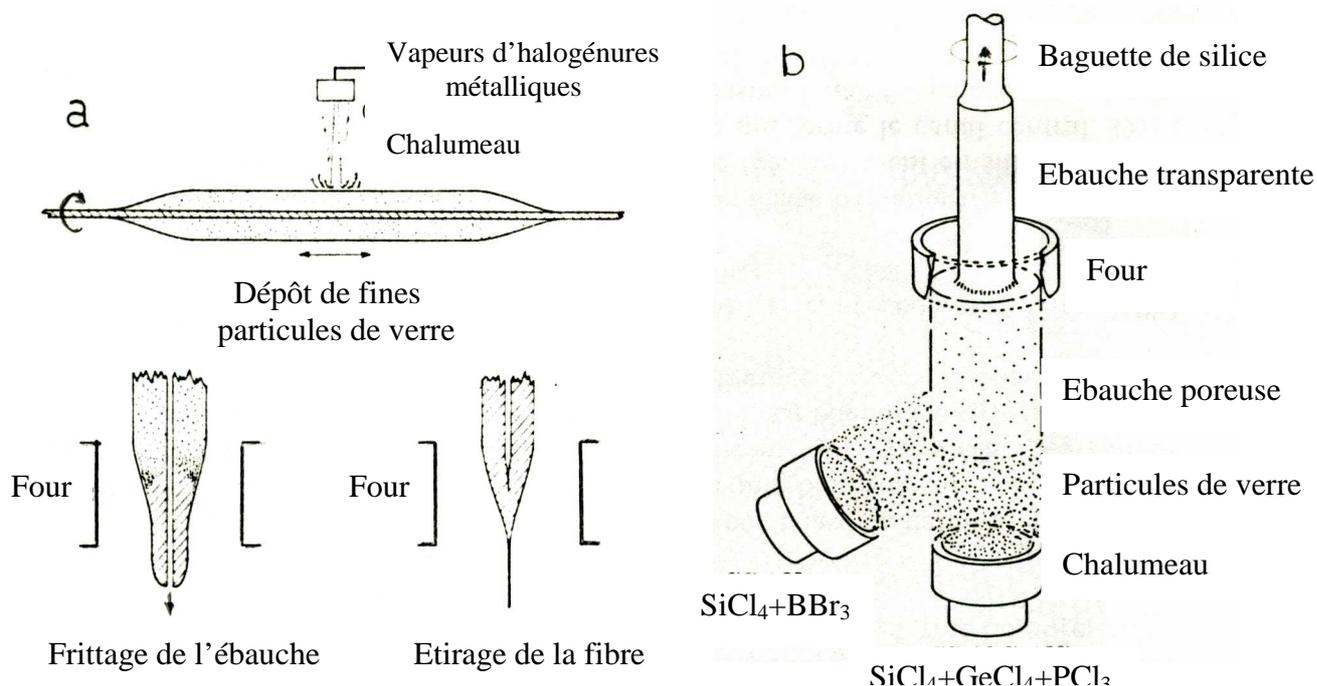


Fig.II-20-Fabrication des conducteurs optiques. Procédé «OVPO»:
a) latéral, b) axial

b) Procédé «IVPO» (inside vapour phase oxidation): Dépôts intérieurs

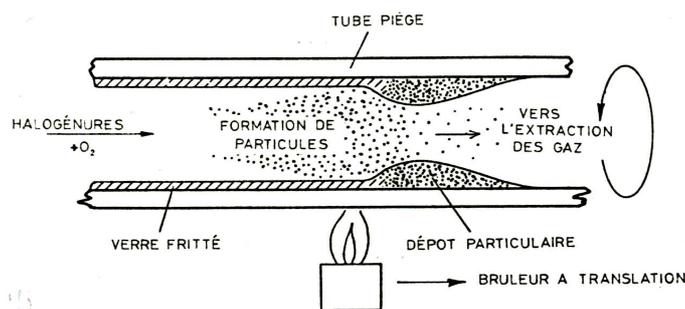


Fig. II-21- Fabrication des conducteurs optiques. Procédé «IVPO»

Dans cette technique le dépôt s'effectue à l'intérieur d'un tube (généralement en silice vitreuse) (Fig.II-21). L'ensemble est ensuite fritté et étiré, ce qui ferme le canal.

L'avantage de ces procédés est le haut degré de pureté possible (absence d'hydroxyles OH). Pour assurer une qualité élevée du verre de gaine le tube lui-même peut être formé par un procédé OVPO.

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière SMC 4, CHIMIE MINERALE APPLIQUEE: «Introduction à la technologie verrière»