

Le verre

Matières premières et préparation d'un mélange vitrifiable

Les matières premières destinées à la fabrication de verre sont généralement :

1- Le sable de carrière est introduit dans "la composition" de verre. Il représente la source essentielle de SiO_2 . Le quartz moulu n'est employé que très exceptionnellement quand une pureté théorique est nécessaire. En général, les gros grains ne réagissent pas avec les autres composants de "la masse vitrifiable". Les sables doivent posséder des grains assez fins pour procurer l'économie d'un broyage. Peu d'entre eux sont susceptibles de servir en verrerie pour des raisons de pureté chimique et de granulométrie. Parmi les impuretés que les sables peuvent contenir ; le fer est la plus préjudiciable, la teneur en oxyde de fer que l'on peut admettre dépend de la qualité de verre à obtenir. On a parfois préconisé la déferrisation de sable en transformant le fer qui le contient en chlorure de fer FeCl_3 qui se volatilise à 316°C . Il est prudent de ne pas dépasser les quantités suivantes en Fe_2O_3 .

Type de verre	Fe_2O_3 (% massique)
Verre d'optique et cristal	0,015
Gobeleterie courante	0,025
Verre à glaces	0,04
Verre à vitres	0,15

Des sables plus purs (sable de Fontainebleau) contenant de faibles teneurs d'impuretés ($< 0,02\%$ d'oxyde de fer) sont réservés pour élaborer les verres d'optique et la cristallerie.

Les sables extraits du gisement doivent donc souvent tamisés et également soumis à un lavage afin d'éliminer les substances argileuses et organiques. De ce fait, le sable chargé contient 10 à 15% d'eau dont il conserve 2 à 3% sur les wagonnets. Il est important de tenir compte de l'humidité lors de la préparation de la "composition".

2- Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) fabriqué par le procédé Solvay (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de Na_2O .

3- Le calcaire (CaCO_3), **la dolomie** ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

4- Le sulfate de sodium (Na_2SO_4), est la source de SO_3 , donc l'agent oxydant.

5- Les feldspaths

6SiO₂.Al₂O₃.K₂O (orthose)
6SiO₂.Al₂O₃.Na₂O (albite),

Les silicates alcalins d'alumine naturels (les feldspaths) sont introduits comme source d'alumine.

6- Les laitiers : silicates de fer et de calcium, produits par les hauts fourneaux, apportent le caractère réducteur, tous comme le **charbon** utilisé de préférence dans les verres de qualité.

7- Le kaolin (2SiO₂. Al₂O₃. 2H₂O) est utilisé dans le cas d'un verre exempt des alcalins.

8- La chromite(FeCr₂O₄), oxyde naturel de chrome et de fer est un des colorants très utilisés pour les verres verts.

9- Le calcin (groisil): des déchets de verre provenant de la production, est ajouté après son concassage.

Il faut savoir que l'on peut refaire du verre de bonne qualité avec du verre recyclé (calcin) sans restriction, mais à condition de respecter un cahier de charges spécifique vis- à- vis de contaminants nuisibles pour la fusion comme :

- un taux d'infusibles (graviers, porcelaine...) < 50 g/tonne
- un taux de réducteurs libres (papiers, plastiques...) < 500 g/tonne
- un taux de métaux libres < 5 g/tonne
- un taux de vitrocéramiques (verre culinaire) = 0
- un taux d'humidité < 3%
- une granulométrie 3,15<ϕ < à 50 mm.

À ces matières premières, il est demandé des qualités particulières de pureté et de stabilité. Il s'agit essentiellement des niveaux d'humidité et de seuil des impuretés.

La granulométrie ne doit pas être trop fine ; pour éviter la formation de poussières, ni trop élevée ; afin de ne pas ralentir la vitesse de fusion.

L'absence de minéraux lourds infusibles.

Une teneur en humidité limitée sur certains produits sensibles à la prise en masse.

Le tableau suivant donne quelques caractéristiques importantes pour obtenir un bon comportement pendant l'opération de fusion, en particulier :

Matière première	Granulométrie	Humidité	Autres
Sable	$0,10 < \phi < 0,63$ mm	*	$\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,025\%$ si verre blanc, et pas de minéraux lourds.
Carbonate de sodium	$\phi < 2$ mm	$\text{H}_2\text{O} < 0,3\%$	$\text{NaCl} < 0,20\%$
Carbonate de calcium	$\phi < 2$ mm	*	$\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,025\%$ si verre blanc
Dolomie (phonolite), feldspath (néphéline) $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$	$0,10 < \phi < 0,63$ mm	*	Pas de minéraux lourds.
Chromite de fer	$\phi < 0,10$ mm	$\text{H}_2\text{O} < 0,3\%$	
Charbon (coke)	$\phi < 0,9$ mm		Soufre: $\text{S} < 1\%$
Sulfate de sodium	$0,10 < \phi < 0,63$ mm	*	

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des matières premières pour obtenir une bonne fusion. [1]

* Quand cette case est vide, c-à-d , la matière première n'est pas sensible à la prise en masse.

Les matières premières sont des produits naturels ou synthétiques, soigneusement sélectionnées. Elles ont un impact sur le coût du verre (jusqu'à 30% du prix de revient) ainsi que sur sa qualité et son rendement.

Les coûts des matières premières varient dans de grands rapports. Le moins cher est le sable, les matières les plus chères sont le carbonate de sodium et les porteurs de bore : le borax ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), l'acide borique (H_3BO_3) et la colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

C'est pourquoi les verriers s'efforcent de ramener la teneur en alcalins dans le verre au niveau le plus bas possible et d'utiliser le bore seulement quand ils ne peuvent pas faire autrement.

2- Les fondants

Ils abaissent de quelques centaines de degrés la température de fusion de mélange vitrifiable et favorisent son passage à l'état vitreux.

Dans les verres de silice pure, tous les ions O^{2-} liés à deux cations Si^{4+} , s'appellent oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde Na_2O coupe la liaison Si-O-Si [2], et les ions O^{2-} qui ne partageant plus qu'une seule liaison avec Si^{4+} s'appellent oxygène non pontant. Figure1.

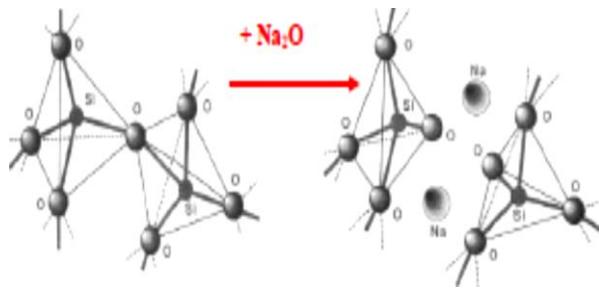


Figure 1 : Rupture de la liaison Si-O-Si par l'oxyde de sodium

Dans l'industrie verrière, on utilise généralement les alcalis Na₂O et K₂O. Ils sont introduits sous forme de carbonate Na₂CO₃, de sulfate Na₂SO₄ et parfois apportés par les feldspaths dans les verres courants, quand à K₂O fondant plus cher, il est utilisé dans le verre dit "cristal" et certains verres colorés.

À ces matières s'ajoutent d'autres constituants mineurs (petits produits) ont un rôle particulier. Il s'agit des constituants secondaires.

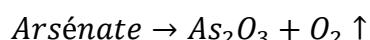
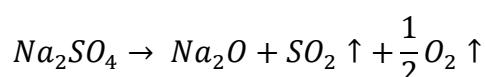
3- Les constituants secondaires

Ils sont introduits à un taux qui ne dépasse pas 1% en masse.

a) Les affinants

Ceux sont des composés qu'on ajoute pour accélérer l'élimination des bulles gazeuses que contient le verre en fusion.

L'affinage chimique est une opération compliquée ; elle consiste à ajouter le Na₂SO₄ et/ou As₂O₃ qui libèrent en fin de processus de fusion des quantités importantes des gaz qui prennent naissance sur les fines bulles déjà formées en augmentant leur volume, les entraînent rapidement vers la surface :



b) Les colorants

Pour la production de verre coloré, on utilise des substances appropriées dans le mélange vitrifiable. L'intensité de la coloration dépend de la quantité de colorant introduit dans "la composition", de la présence de substances oxydantes ou réductrices dans l'atmosphère du four, de la conduction thermique de la fusion et de type de coloration.

Le tableau suivant liste les principaux colorants et leurs effets en fonction des conditions opérationnelles oxydantes ou réductrices.

Colorants	Conditions oxydantes	Conditions réductrices
Oxyde de cobalt	Bleu	Bleu
Oxyde de cuivre	Aigue-marine	Vert
Manganèse	Violé	/
Cobalt-manganèse	Améthyste, noir	Améthyste, noir
Fer	Jaune	Vert bleu
Soufre-fer	/	Jauneambre
Soufre-cadmium	/	Jaune
Soufre-cadmium-sélénium	/	rouge
Or	/	Rouge rubis
Argent	/	Jaune

Tableau 2: les principaux colorants de verre.

Chaque usine sélectionne elle-même ses matières premières afin de produire du verre de qualité voulue au meilleur prix de revient. La composition du mélange vitrifiable varie ainsi légèrement d'une usine à l'autre. Les propriétés exigées du verre sont préservées car on fait en sorte que les effets des écarts de composition sur ces propriétés se compensent.

Après analyses chimiques des matières premières ; leurs quantités dans le mélange vitrifiable sont calculées par l'usine.

Le mélange s'effectue en présence d'humidité pour réduire les risques de ségrégation avant l'enfournement. Pour bien contrôler l'humidité du mélange ; sa température est maintenue au-dessus de 36°C. À partir de cette température le carbonate anhydre absorbe 3% d'eau pour former le monohydrate qui est stable jusqu'à 104°C. Si l'on veut une humidité de 1% on introduit donc au total 4% d'eau.

Un analyseur infrarouge est placé au-dessus du convoyeur à bande qui transporte les matières premières pour mesurer en continu l'humidité de celles-ci dans les usines modernes de fabrication de verre.

Bibliographie

- [1] G. Pajean, revue verre, vol. 13, N°5 (2007) page 15.
- [2] W. Vogel, Glass Chemistry. 2nd ed. New York : Springer-Verlag, (1994).