



Création et nucléation de bulles lors de la montée en température de verres recyclés mis en contact

Damien Boloré

► To cite this version:

Damien Boloré. Création et nucléation de bulles lors de la montée en température de verres recyclés mis en contact. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066267 . tel-01646188v2

HAL Id: tel-01646188

<https://theses.hal.science/tel-01646188v2>

Submitted on 18 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Science des Matériaux

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux (Paris)

Présentée par

Damien BOLORÉ

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Création et nucléation de bulles lors de la montée en
température de verres recyclés mis en contact**

qui sera soutenue publiquement le 16 octobre 2017,

devant un jury composé de :

M. Fabrice GAILLARD	CR CNRS, ISTO	Rapporteur
Mme Valérie VIDAL	CR CNRS, ENS Lyon	Rapporteur
M. Laurent CORMIER	DR CNRS, IMPMC	Examineur
Mme Sylvie VERGNIOLE	DR CNRS, IPG Paris	Examineur
M. Michael TOPLIS	DR CNRS, IRAP Toulouse	Examineur
Mme Annabelle LAPLACE	Ingénieur CEA Marcoule	Examineur
M. Pierre CHAMELOT	Professeur, UPS, Toulouse	Examineur
M. Franck PIGEONNEAU	CR Mines ParisTech	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	3
1.1 Structure et propriétés d'un verre silico-sodo-calcique.	5
1.1.1 Structure	5
1.1.2 Etat d'oxydation d'un verre	7
1.1.3 Solubilité des gaz	9
1.1.4 Les bulles dans le verre	13
1.2 Elaboration industrielle du verre	14
1.2.1 Matières premières du verre	14
1.2.2 Fusion, affinage et homogénéisation	16
1.2.3 Formage et produits finis	18
1.3 Le recyclage du verre : motivations et difficultés	21
1.3.1 Législation, intérêts scientifiques, techniques et économiques . . .	21
1.3.2 Le cas du verre plat	25
1.3.3 Le cas du verre d'emballage	26
1.4 Démarche du travail	28
2 Matériels et méthodes de caractérisation	31
2.1 Les verres utilisés	31
2.1.1 La chimie des verres	32
2.1.2 La viscosité dynamique des verres	34
2.1.3 La rugosité des verres	34
2.2 Nucléation	37
2.3 Croissance	40
2.3.1 Mesure de la composition des gaz	43
2.3.2 Traitement d'images	45
2.4 Mouvement induit par une bulle	49
2.4.1 Montage expérimental	50
2.4.2 Traitement d'images	52
2.5 Conclusion	57
3 Modélisation	59
3.1 L'état d'oxydation du verre	59
3.1.1 Bibliographie	60

3.1.2	La méthode de Müller-Simon	67
3.1.3	L'état d'oxydation du soufre	71
3.2	Transfert de masse	74
3.2.1	Limites de la diffusion d'un gaz unique	74
3.2.2	Le modèle de diffusion multi-éléments	75
3.3	Diffusion de l'état d'oxydation aux interfaces	79
3.3.1	Généralités	79
3.3.2	Formulation mathématique et choix des constantes	80
3.3.3	Le cas du verre à vitre	81
3.4	Conclusion	85
4	Nucléation de bulles dans le verre	87
4.1	La nucléation : théorie et pratique	89
4.1.1	La théorie classique de la nucléation	89
4.1.2	Les ajouts à la théorie classique : les différents types de nucléation	93
4.1.3	La nucléation de bulles dans les silicates	96
4.2	Nucléation de bulles à basse température dans des verres industriels . .	102
4.2.1	Détermination de la température de nucléation des premières bulles	102
4.2.2	Mesures des densités et des rayons des bulles nucléées	106
4.2.3	Répartition spatiale des bulles nucléées	112
4.3	Évènements rares et perspectives	117
4.3.1	Évènements multiples de nucléation à un endroit	117
4.3.2	Vers l'étude microscopique des nuclei	118
4.3.3	Nucléation autour d'un grain de sable	120
4.4	Modélisation de la sursaturation et lien avec la nucléation	122
4.4.1	Le contact entre verres	123
4.4.2	Comparaison avec les données expérimentales	126
4.4.3	Le cas particulier du verre à vitre	127
4.5	Conclusions et perspectives du chapitre	130
5	Croissance de bulles dans le verre	133
5.1	Croissance de bulles dans les silicates	134
5.2	Résultats expérimentaux	135
5.2.1	Bulles isolées	135
5.2.2	Croissance dans les verres oxydés	136
5.2.3	Croissance à l'interface verre réduit/verre oxydé	143
5.2.4	Coalescence de bulles	146
5.3	Mesure des gaz	149
5.3.1	Éléments préliminaires sur la sensibilité du montage	150
5.3.2	Résultats sur du PLX	151
5.4	Vers un modèle plus général	153
5.4.1	Évolution temporelle du nombre et du rayon des bulles	154
5.4.2	Distributions de tailles et répartition spatiale	155
5.5	Évènements rares et perspectives	156
5.5.1	Décroissance de bulles	156

5.5.2	Détermination d'un noyau de coalescence	157
5.6	Conclusions	157
6	Impact d'une bulle sur le mélange de verres fondus	159
6.1	Contexte du travail et objectifs	159
6.2	Population de bulles générées par l'effondrement	161
6.2.1	Taille des bulles enfermées	161
6.2.2	Vers une description plus complète	164
6.3	Simplification du système : mesure d'une bulle	166
6.3.1	Vitesse de remontée de la bulle	166
6.3.2	Mesure de champs de vitesse dans le verre	168
6.3.3	Calcul des champs de vitesse dans un tube soumis à l'écoulement d'une sphère	168
6.4	Conclusions et perspectives	171
	Conclusion générale	173
	Bibliographie	177
	Annexe A : Revue bibliographique des constantes de réaction	190
	Liste des figures	194
	Liste des tableaux	198

Introduction

L'activité humaine connaît depuis 70 ans une accélération qui engendre un impact sur les milieux naturels d'une ampleur dont la société civile prend conscience progressivement. Cette prise de conscience se répercute sur les décisions politiques et économiques du moment. Les populations appellent de leurs vœux une consommation plus intelligente, plus efficace, moins nocive pour l'environnement. Ceci constitue une tendance lourde des prochaines années, et les industriels ont bien compris que cela participera aussi à la compétitivité : il faudra dans l'avenir pouvoir prouver que les produits élaborés le sont d'une manière «éco-responsable». Les circuits courts, les boucles fermées et la diminution d'énergie ont le vent en poupe. Le recyclage participe évidemment de ce mouvement. Si le grand public est familiarisé avec les problématiques de collecte des différents matériaux, il l'est moins à la difficulté qu'il peut exister à adapter des procédés industriels d'une situation donnée (usage de matières premières) à une autre (recyclage des matériaux déjà mis en circulation).

De ce point de vue, le verre est avantagé par rapport à d'autres industries, comme celle du plastique ou de l'électronique pour citer deux mauvais exemples. Il est régulièrement mis en avant –à juste titre– que le verre peut être recyclé à l'infini tout en gardant ses propriétés intactes. Le procédé d'élaboration du verre, que nous présenterons dans le premier chapitre, est le fruit d'une optimisation continue depuis plusieurs dizaines –voire centaines– d'années. Nous montrerons que l'introduction de verre recyclé dans un four industriel peut améliorer le procédé d'élaboration. Pourtant dans certaines conditions, elle peut également mener à des difficultés de conduite du four ou à des défauts dans le produit final, ce qui participe à freiner une utilisation encore plus massive de verre recyclé.

Dans ce contexte, nous nous sommes attachés dans ce travail à comprendre la nucléation de bulles lors de la montée en température de deux morceaux de verre mis en contact. Les bulles sont en effet le principal défaut qui peut exister dans les produits en verre. Leur comportement dans un four a souvent été étudié du point de vue de l'affinage, c'est-à-dire la manière dont on peut s'en débarrasser. Nous tenterons ici d'appréhender l'approche complémentaire de la formation des bulles. D'un point de vue fondamental, même dans les systèmes simples, la nucléation de bulles reste un sujet scientifique vivant. Le verre, matériau complexe s'il en est, est aussi le lieu d'une recherche active sur nombre de ses propriétés, et notamment sur les mécanismes de transport à l'œuvre dans ce milieu si visqueux. Nous devons nous confronter à ces questions pour comprendre les phénomènes observés.

Après avoir présenté les techniques expérimentales et les modèles théoriques utilisés dans cette thèse, nous étudierons la vie d'une bulle de manière chronologique :

nucléation, croissance et mouvement dans le verre seront abordés dans trois chapitres successifs. Les analogies et les différences avec d'autres systèmes à bulles seront évoquées et nous aurons pour but de relier les mécanismes chimiques qui se déroulent à des manifestations visuelles et mesurables. Pour clore ce travail et tenter de lui donner une portée plus pratique, des considérations industrielles qualitatives seront abordées à la toute fin.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1	Structure et propriétés d'un verre silico-sodo-calcique. . .	5
1.1.1	Structure	5
1.1.2	Etat d'oxydation d'un verre	7
1.1.3	Solubilité des gaz	9
1.1.4	Les bulles dans le verre	13
1.2	Élaboration industrielle du verre	14
1.2.1	Matières premières du verre	14
1.2.2	Fusion, affinage et homogénéisation	16
1.2.3	Formage et produits finis	18
1.3	Le recyclage du verre : motivations et difficultés	21
1.3.1	Législation, intérêts scientifiques, techniques et économiques .	21
1.3.2	Le cas du verre plat	25
1.3.3	Le cas du verre d'emballage	26
1.4	Démarche du travail	28

Le verre tel qu'il est considéré par le sens commun n'est qu'une infime fraction d'un état de la matière qui peut être rencontré dans une variété infinie de situations. Le verre est un solide amorphe, qui se distingue d'un cristal par son absence d'ordre à moyenne et à grande échelle. De plus, un verre est également un solide qui a connu une transition vitreuse. La transition vitreuse est un phénomène réversible qui se déroule lors du refroidissement d'un liquide ou lors de la chauffe d'un verre. Nous considérerons dans cette introduction le cas du refroidissement d'un liquide.

La structure d'un liquide évolue avec sa température, et la viscosité impose un «temps de relaxation» au liquide, qui est le temps nécessaire à la mise en équilibre de la structure. On comprend alors qu'une variation de température rapide devant le temps de relaxation va figer le liquide dans une structure hors équilibre. Ce phénomène, appelé «trempe», est un des moyens privilégiés pour obtenir un verre. Pour illustrer l'effet de la transition vitreuse, on trace généralement l'évolution d'une grandeur physique telle que le volume molaire (ou l'enthalpie, la densité, l'indice de réfraction, la conductivité...) en fonction de la température comme sur la Figure 1.1. Au lieu de connaître une transition brusque à la température de solidification comme pour un cristal, la propriété physique

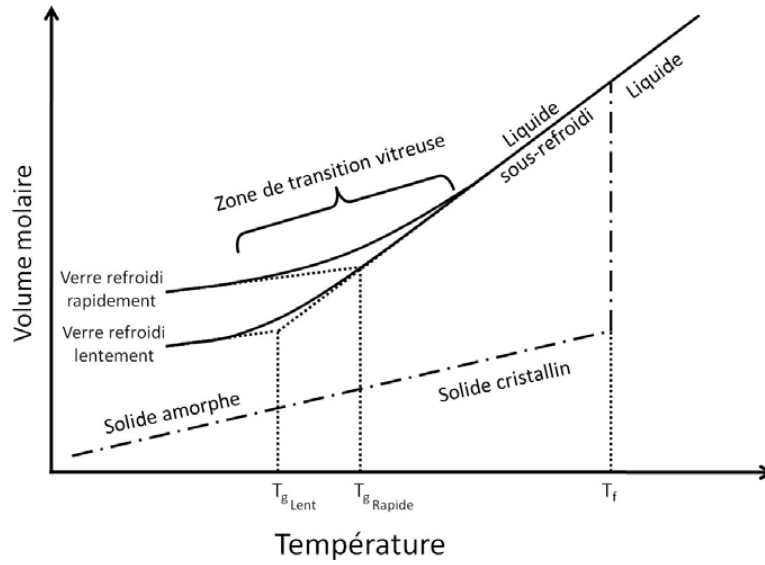


Fig. 1.1 Variation du volume molaire en fonction de la température pour un liquide formateur de verre. En fonction des conditions opératoires, il est possible d'obtenir un cristal, ou un verre. Figure tirée de [Barton et Guillemet, 2005].

considérée connaît une variation plus douce à une température inférieure. Le liquide refroidi passe alors par l'état «surfondu» avant de devenir un verre solide, pour lequel la propriété physique varie de manière comparable à celle du cristal correspondant.

Sur la Figure 1.1, on constate que la température de transition vitreuse – qu'on désignera conventionnellement par T_g – n'est pas intrinsèque au matériau mais dépend aussi de la vitesse de refroidissement. Il est généralement considéré que T_g correspond à la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu est de $10^{12} Pa.s$ [Barton et Guillemet, 2005]. Le concept de température fictive (T_F) est également introduit par Tool [Tool, 1986]; elle permet de quantifier la température à laquelle le verre serait en équilibre, c'est-à-dire que l'écart de la température réelle et de la température fictive renseigne sur l'avancement du processus de relaxation du verre [Barton et Guillemet, 2005].

De nombreux matériaux peuvent atteindre l'état vitreux. On pense évidemment à tous les verres d'oxydes qui nous entourent – vitres, bouteilles, fibres ou laine isolante – mais il faut également mentionner les verres géologiques, les verres de chalcogénures, les verres métalliques, les polymères ou même l'eau. Les taux de refroidissement nécessaires pour atteindre l'état vitreux peuvent être très importants – ils varient au moins sur dix ordres de grandeur en fonction du matériau – ce qui constitue une des principales limitations pour l'élaboration de verres particuliers. Néanmoins, avec les progrès techniques, le développement de verres nouveaux est évidemment une piste prometteuse pour arriver à produire des matériaux toujours plus performants aux meilleurs coûts. Par ailleurs, il est à noter qu'une définition théorique de ce qu'est l'état vitreux est encore un objectif de la communauté scientifique, et que des publications récentes continuent d'apporter des éléments de réflexion nouveaux [Albert et al., 2016].

1.1 Structure et propriétés d'un verre silico-sodo-calcique.

1.1.1 Structure

Dans cette thèse, nous resterons plus prosaïques en nous concentrant sur les verres d'oxydes, et plus particulièrement sur les verres silico-sodo-calciques. Ces verres sont utilisés dans des domaines aussi variés que le vitrage, l'emballage, le flaconnage ou l'isolation. Ils y sont particulièrement utiles du fait de leur caractère transparent (qui participe à l'esthétisme), de leur dureté, de leur caractère chimiquement inerte et de leur durabilité. L'histoire de ces verres remonte à plusieurs millénaires, avec une maîtrise progressive de l'élaboration qu'on peut faire remonter au début du Moyen-Âge.

Sur le plan scientifique, la structure des verres de silice a été prédite en 1932 par les travaux novateurs de Zachariasen [Zachariasen, 1932]. Le verre y est décrit comme un réseau interconnecté de tétraèdres d'atomes d'oxygène au centre desquels se trouve un atome de silicium. Les atomes d'oxygène sont situés aux sommets des tétraèdres et relient au maximum deux atomes de silicium. Contrairement au cristal correspondant, les angles entre les tétraèdres ne sont pas strictement définis et peuvent varier, ce qui provoque le caractère aléatoire du réseau. Zachariasen introduit la notion encore utilisée aujourd'hui de cations formateurs de réseau, comme Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} ou Ge^{4+} , des cations petits et porteurs d'une charge élevée [Barton et Guillemet, 2005]; une définition simple en serait : lorsque les oxydes de ces cations sont fondus isolément, ils peuvent vitrifier.

Zachariasen postule cette absence de structure définie en utilisant la diffraction des rayons X, et les travaux de Huang *et al.* en 2012 [Huang *et al.*, 2012] en ont apporté une confirmation expérimentale en utilisant un microscope électronique à transmission (TEM) sur une couche diatomique de silice (cristalline ou vitreuse) déposée sur du graphène. La Figure 1.2 l'illustre parfaitement.

L'ajout d'autres oxydes dans les verres de silice répond à la difficulté qu'il y a à élaborer un verre de silice pure : sa température de liquidus est de l'ordre de 1 723 °C. L'oxyde de sodium Na_2O permet de diminuer de 900 °C la température de liquidus du mélange binaire. L'oxyde de calcium CaO lui donne une résistance chimique notamment à l'eau, résistance qui avait été réduite par l'ajout de Na_2O . L'introduction de ces cations dans le réseau silicaté a pour effet de dépolymériser le réseau, c'est-à-dire que des oxygènes qui reliaient deux tétraèdres de silice (on les dit « pontants ») n'appartiennent plus qu'à un seul tétraèdre (on les désigne comme « non-pontants »). On peut alors représenter ce type de réseau comme sur la Figure 1.3 c). Ces cations sont donc désignés comme étant des modificateurs de réseau. Parmi les modificateurs de réseau les plus courants, on peut citer les oxydes suivants : Na_2O , CaO , K_2O ou MgO . Il est important de noter qu'il existe également des cations intermédiaires qui peuvent agir à la fois comme formateurs et comme modificateurs de réseau. C'est notamment le cas de l'alumine Al_2O_3 , du fer Fe_2O_3 ou de l'étain SnO/SnO_2 [Johnson *et al.*, 1996, Ziemath *et al.*, 2005]; de manière générale, les éléments de transition sont particulièrement susceptibles d'être des cations intermédiaires à cause de la possibilité qu'ils ont d'avoir plusieurs états d'oxydation.

L'organisation des différents cations dans l'espace est complexe et encore sujet de

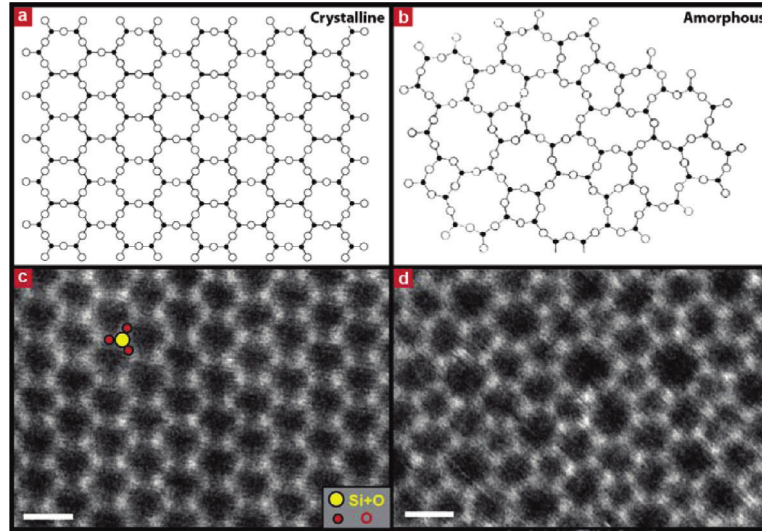


Fig. 1.2 Image tirée de l'article de Huang et al. [Huang et al., 2012]. L'accord entre les schémas structuraux prédits par Zachariasen ((a) et (b)) et les images TEM ((c) et (d)) est presque parfait. L'échelle correspond à 5 Å.

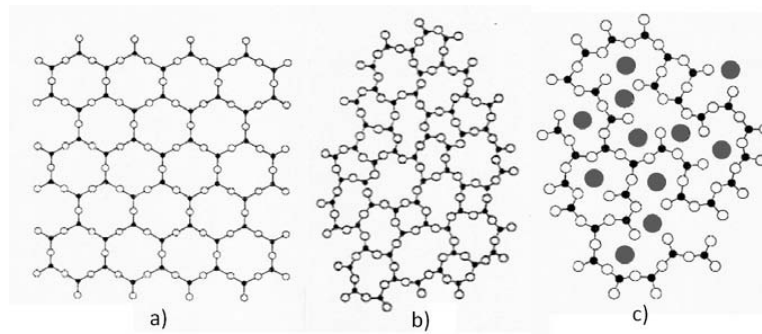
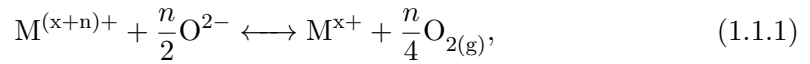


Fig. 1.3 On retrouve la comparaison entre cristal de quartz (a) et verre de silice (b). (c) : Le sodium se lie partiellement aux oxygènes du réseau, ce qui a pour conséquence de détruire certaines liaisons Si-O-Si. Image tirée de la thèse de Laimböck [Laimböck, 1998].

recherche. Pour en décrire la topologie, Greaves [Greaves, 1985] introduit la notion de réseau aléatoire modifié et montre qu'il existe deux sous-réseaux, l'un de formateurs de réseau reliés par des liaisons covalentes, l'autre de modificateurs reliés par des liaisons ioniques. Lorsque la teneur en modificateurs de réseau dépasse une certaine valeur, les modificateurs s'assemblent dans des canaux percolants, ce qui tend à diminuer la viscosité et ce qui explique également la diffusion rapide du sodium [Meyer *et al.*, 2004].

1.1.2 Etat d'oxydation d'un verre

On définit la pression d'oxygène p_{O_2} dans un verre comme étant la pression partielle en O_2 de l'atmosphère avec laquelle ce verre serait en équilibre. Rigoureusement, c'est la fugacité d'oxygène que nous devrions utiliser. Notre système verrier se situant à basse pression et haute température, la pression d'oxygène en est une bonne approximation. Il existe des éléments multivalents dans le verre, comme le fer, le chrome, l'étain ou encore le soufre. L'état d'oxydation de ces éléments est imposé par la pression d'oxygène du verre qui les environne. Cette grandeur intervient lorsqu'on exprime l'équilibre chimique d'un élément, comme dans l'équation (1.1.1) :



où l'indice (g) se rapporte au fait que l'oxygène est en phase gaz. La constante de réaction associée s'exprime donc en utilisant les activités selon la formule :

$$K(T) = \frac{a_{M^{x+}} p_{O_2}^{n/4}}{a_{M^{(n+x)+}} a_{O^{2-}}^{n/2}} \quad (1.1.2)$$

L'activité de l'ion O^{2-} , $a_{O^{2-}}$ traduit l'influence du milieu silicaté sur l'équilibre. On suppose généralement qu'elle est constante à composition de verre donnée [Chopin *et al.*, 2002] car la quantité d'ion O^{2-} est grande par rapport aux éléments multivalents. Comme ces derniers sont en faible quantité dans un verre classique, on considère par ailleurs que leurs activités sont proportionnelles à leurs concentrations, simplification qui est effectuée de manière systématique avec tous les éléments multivalents du verre puisque leurs concentrations ne dépassent jamais les 0,5 %. La constante de réaction s'écrit alors :

$$K'(T) = \frac{[M^{x+}] p_{O_2}^{n/4}}{[M^{(n+x)+}]} \quad (1.1.3)$$

Chez les producteurs verriers, l'état d'oxydation d'un verre est généralement caractérisé par le nombre redox R qui s'exprime en fonction de l'état d'oxydation du fer selon la relation suivante :

$$R = \frac{[FeO]}{[Fe_{total}]} \quad (1.1.4)$$

Historiquement, le fer a été choisi pour mesurer l'état d'oxydation d'un verre car c'est un élément qui est systématiquement présent dans les matières premières (au moins sous forme d'impuretés) et qu'il colore fortement le verre. Une estimation visuelle

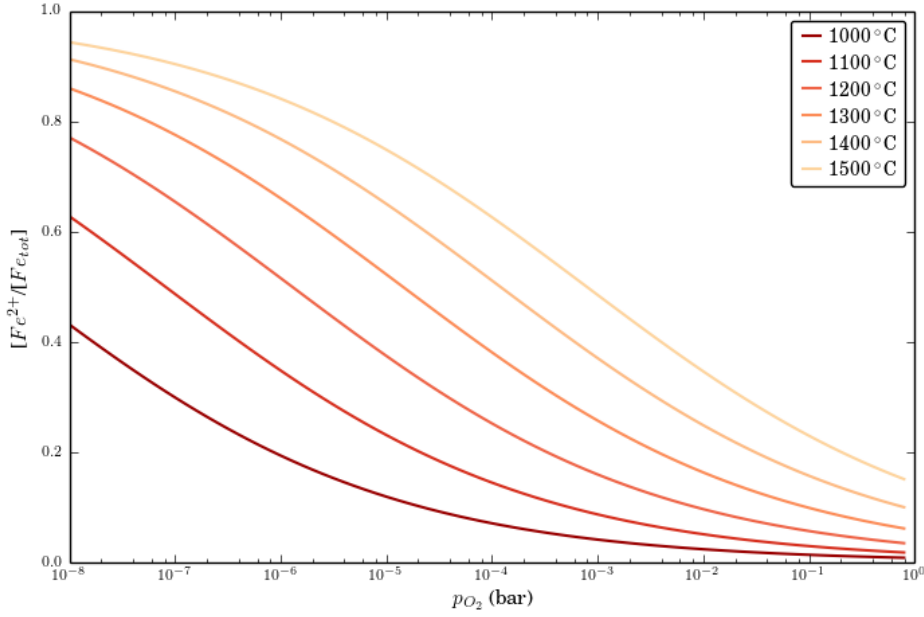
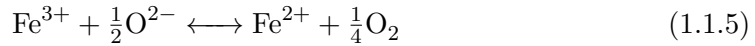


Fig. 1.4 Calcul du rapport $R = [Fe^{2+}]/[Fe_{total}]$ en fonction de la pression d'oxygène et de la température. Une augmentation de la température décale l'équilibre vers la formation d'espèces réduites.

du redox est possible puisque la présence de Fe^{2+} colore le vert d'un bleu relativement intense quand la présence de Fe^{3+} provoque une teinte jaune pâle [Bingham, 2001]. Dans les verres industriels le redox varie entre 0,15-0,2 pour les verres oxydés et 0,9 pour les verres les plus réduits. L'utilisation du fer pour mesurer le redox est donc justifiée puisque R varie sur toute la gamme possible.

Le nombre redox et la pression d'oxygène sont reliés à travers la réaction (1.1.5) que nous avons décidé d'exprimer sous forme ionique. À cet équilibre est associée une constante de réaction qui s'exprime selon l'équation (1.1.6). La Figure 1.4 exhibe la relation entre la température, p_{O_2} et R . La correspondance entre le nombre redox mesuré à température ambiante et la dernière température d'équilibre du fer reste toujours une question largement ouverte. Lorsque l'on considère un seul élément multivalent dans un verre, une augmentation de la température correspond toujours à une réduction de l'élément.



$$K_{Fe} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} p_{O_2}^{1/4} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fe}^0 - T\Delta S_{Fe}^0}{\mathcal{R}T}\right) = \exp\left(A_{Fe} - \frac{B_{Fe}}{T}\right) \quad (1.1.6)$$

où $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ sont les concentrations en Fe(II) et Fe(III).

ΔH_{Fe}^0 est l'enthalpie de réaction et ΔS_{Fe}^0 est l'entropie de réaction. Les constantes A_{Fe} et B_{Fe} sont régulièrement utilisées pour exprimer les constantes d'équilibre sous forme simple. Ces valeurs sont évidemment d'une importance fondamentale pour comprendre et prédire les réactions d'oxydoréduction dans le verre. Pour y avoir accès, deux techniques sont disponibles : faire plusieurs expériences en fixant la pression partielle p_{O_2} grâce à un bullage de gaz à différentes teneurs en O_2 puis en mesurant les proportions des différents éléments multivalents [Chopin et al., 2002]. Il est également possible de faire de la voltammétrie, méthode qui mesure directement l'activité a_{O_2} dans le verre fondu [Zink et al., 1992, Müller-Simon, 1994]. Une revue des valeurs et des méthodes pour mesurer ces constantes est disponible en Annexe A.

Si plusieurs éléments multivalents sont présents dans le verre, ils peuvent alors interagir. De la même manière que dans les solutions aqueuses, on peut établir une échelle redox où les éléments sont classés en fonction de leur enthalpie d'oxydo-réduction, ce qui permet de prévoir qualitativement quels éléments seront plutôt réduits et quels éléments seront plutôt oxydés. Pour être quantitatif, certaines hypothèses doivent être faites et ces considérations seront abordées plus en détail dans le Chapitre 3.

1.1.3 Solubilité des gaz

La solubilité est une grandeur qui quantifie la possibilité pour un élément de se dissoudre dans un solvant. Dans le cas des gaz, elle s'exprime en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ ou de manière plus commode en $\text{mol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$ ou en $\text{kg.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$, c'est-à-dire qu'elle est égale à la quantité de gaz dissous lorsque la solution est en équilibre thermodynamique avec une atmosphère du gaz considéré à une pression de 1 bar. Dans les silicates fondus, les changements de solubilité des gaz ont une importance fondamentale dans des domaines tels que la géophysique ou le procédé d'élaboration du verre que nous aborderons dans la section 1.2.

Il est généralement admis qu'il existe deux types de solubilité des gaz dans le verre. Cette dichotomie s'explique par la différence des deux mécanismes qui stabilisent les gaz dissous. Le premier type correspond à ce que l'on appelle la solubilité physique et mesure la capacité qu'ont un atome ou une molécule à s'insérer dans les espaces vides du réseau silicaté décrit précédemment. Si l'on considère une population de trous qui suivent une distribution de taille donnée, les gaz dont le rayon atomique est «grand» ne pourront s'insérer que dans les espaces importants alors que les gaz plus petits (du type He) pourront s'insérer à plus d'endroits. La Figure 1.5 montre que la solubilité physique dépend exponentiellement de la taille des espèces gazeuses en prenant les exemples de He, Ne, Ar, N_2 et Kr, et ce, pour plusieurs compositions de verre. Les gaz nobles et peu réactifs évoqués sont évidemment des candidats préférentiels pour étudier ce mécanisme qui ne suppose pas d'interactions avec les cations ou l'oxygène du réseau. On constate sur la Figure 1.5 que la solubilité physique dépend peu de la température puisque les valeurs pour la silice vitreuse à 1 000 et à 1 480 °C sont pratiquement similaires. L'agitation thermique du réseau a peu d'effet sur les espaces libres au sein de celui-ci.

Le second mécanisme correspond à la solubilité chimique des gaz et repose sur les réactions possibles avec le verre fondu. Les quantités de gaz qui peuvent être liées au réseau sont beaucoup plus importantes que celles qui ne sont qu'insérées dans les

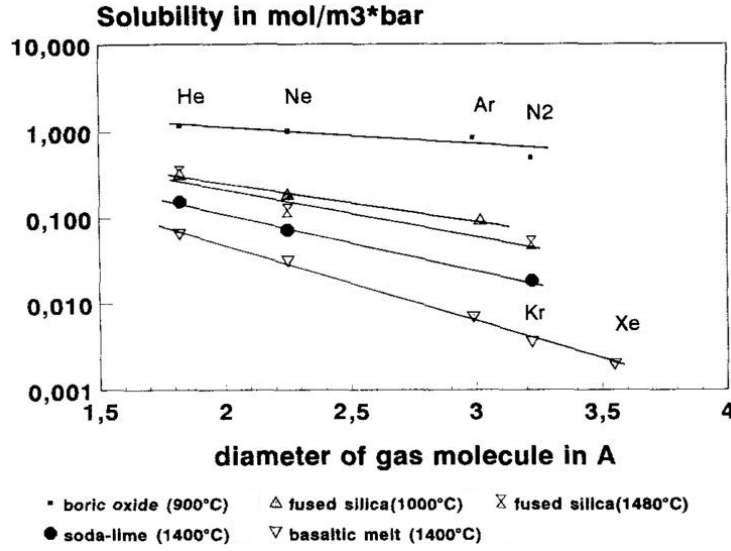
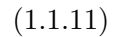
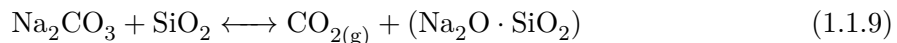
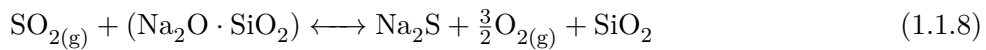
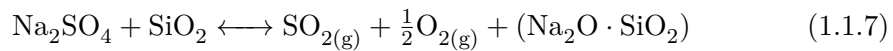


Fig. 1.5 Solubilités physiques de gaz neutres. Figure tirée de l'article de Krämer [Krämer, 1996]. La solubilité est exprimée en $\text{mol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$ pour pouvoir comparer l'occupation des sites. Si la conversion en $\text{kg.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$ était effectuée pour comparaison avec la Figure 1.6, les valeurs seraient décalées de un ou deux ordres de grandeur vers le bas.

trous du réseau. On estime donc que la solubilité chimique est 1 000 à 10 000 fois plus importante que la solubilité physique. Pour les gaz réactifs tels que SO_2 , O_2 , CO_2 , ou encore H_2O , il est difficile de réaliser une mesure qui ne prenne en compte qu'une seule des deux solubilités. Les réactions impliquant ces gaz sont généralement des réactions d'oxydo-réduction et peuvent donc être abordées sous le même angle que les réactions de la section précédente. La forte dépendance des réactions chimiques à la température implique des variations importantes de la solubilité avec un changement de température. On verra par la suite que les industriels verriers doivent prêter une attention toute particulière au contrôle de la température pour éviter des phénomènes de rebullage. Les principales réactions qui gouvernent la solubilité chimique des gaz sont les suivantes :



Pour tenir compte des observations réalisées dans la littérature, nous avons choisi de faire apparaître l'influence du réseau dans les équations précédentes à travers la présence de SiO_2 . Selon la situation considérée, on peut raffiner la prise en compte

du réseau en considérant des compositions comme $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Si l'on considère une atmosphère en équilibre avec la fonte verrière, la concentration des gaz dissous est proportionnelle aux pressions partielles suivant la loi de Henry, le coefficient de proportionnalité étant la solubilité. Dans le cas général, la loi de Henry s'exprime suivant l'équation (1.1.12). Dans les faits, α_i est égal à 1 pour tous les gaz sauf pour H_2O , pour lequel $\alpha_i = \frac{1}{2}$ [Lyakhovsky *et al.*, 1996].

$$C_i = L_i P_i^{\alpha_i} \quad (1.1.12)$$

La mesure de la solubilité des gaz dans les fontes verrières L_i a été effectuée par différentes équipes. Krämer a effectué une revue des différentes solubilités dans [Pye *et al.*, 2005] que nous avons complétée et synthétisée sur les Figure 1.6 et 1.7.

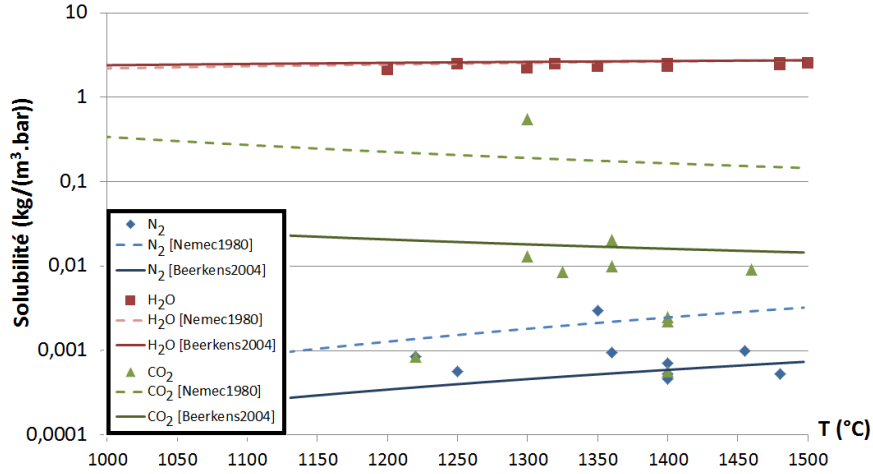


Fig. 1.6 Solubilités de N_2 , H_2O , O_2 et CO_2 . Valeurs tirées du chapitre écrit par Krämer dans [Pye *et al.*, 2005]. Les courbes ont été construites grâce aux valeurs de Beerkens *et al.* [Beerkens, 2004] ainsi que de Němec *et al.* [Němec, 1980].

On constate que les valeurs de solubilité pour le soufre sont très dispersées. Pour comprendre ces écarts, il est important d'étudier également l'influence du redox sur la solubilité du soufre. Ce dernier est un élément qui connaît de nombreux états d'oxydation, mais il existe un consensus pour dire que seuls trois états peuvent exister dans les verres, qu'ils soient géologiques [Behrens *et Stelling*, 2011, Backnaes *et al.*, 2008] ou industriels [Fincham *et Richardson*, 1954, Goldman, 1985]. Ils sont répertoriés dans les équations (1.1.7) et (1.1.8) qui nous permettent de prédire les évolutions des différentes espèces en fonction de la température et de la pression partielle p_{O_2} . Dans les verres à froid après trempe, Backnaes *et al.* [Backnaes *et al.*, 2008] prouvent que seuls le sulfate SO_4^{2-} et le sulfure S^{2-} existent, probablement à cause de la dismutation du sulfite SO_2 lors de la descente en température. Au dessus de 1 000 °C, l'existence du sulfite dans le verre n'est ni prouvée ni démentie. Dans ce travail, nous ne leverons que partiellement cette incertitude. En effet, lors des calculs d'équilibre du soufre, nous calculerons la proportion de S^{4+} théorique sans trancher sur son existence réelle dans le verre fondu, cependant nous considérerons que seul S^{4+} peut quitter le verre fondu.

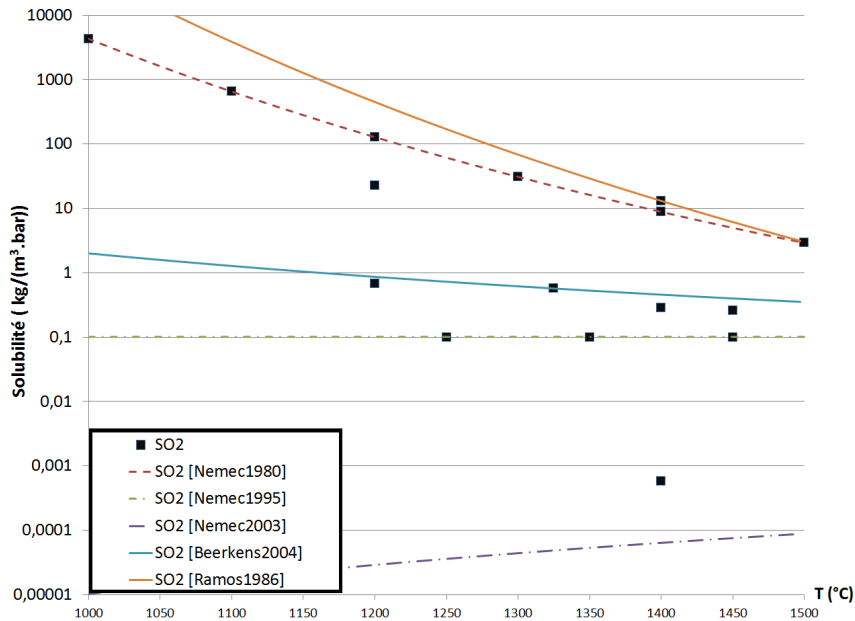


Fig. 1.7 Solubilités de SO_2 . Valeurs tirées du chapitre écrit par Krämer dans [Pye et al., 2005]. Les courbes ont été construites en prenant les constantes données par Beerkens et al. [Beerkens, 2004], Ramos [Ramos, 1986] ainsi que par Némec et al. [Matyas et Némec, 2003, Némec, 1995, Némec, 1980].

Dans l'esprit des travaux de Budd [Budd, 1963] et de Chopinet [Chopinet et al., 2002], nous pouvons estimer la solubilité du soufre dans un verre à vitre typique (*i.e.* 0,22 w% SO_3 et 0,05 w% Fe_2O_3) : les équilibres (1.1.7) et (1.1.8) s'appliquent ; les seuls gaz présents étant O_2 et SO_2 , la loi de Dalton nous permet d'écrire la relation $p_{\text{SO}_2} = 1 - p_{\text{O}_2}$, avec les pressions exprimées en bar. Comme seuls SO_4^{2-} et S^{2-} peuvent rester dans le verre fondu, on représente la somme des concentrations de ces deux éléments en fonction de la pression d'oxygène que nous exprimons en fonction du redox, ce qui donne la Figure 1.8. On constate dans l'encart qu'à bas redox, le soufre est présent sous sa forme oxydée, alors qu'à haut redox il est présent sous sa forme réduite et qu'à redox moyen, n'étant pas stabilisé, il ne peut pas rester dans le verre, d'où une quantité dissoute faible.

Cette courbe nous servira beaucoup dans la suite de ce travail car elle synthétise les différents comportements que nous avons pu observer. Un verre plutôt oxydé donc contenant un taux de soufre plutôt important, soumis à une hausse de température, voit la solubilité du soufre diminuer et connaît donc un événement de nucléation de bulles. De la même façon, un verre réduit contient moins de soufre mais voit également la solubilité de ce dernier diminuer, et connaît alors également une nucléation de bulles. Lorsqu'un verre oxydé est mis en contact avec un élément réducteur, son redox va progressivement se décaler vers les hautes valeurs et en conséquence sa solubilité en soufre va décroître fortement, ce qui va mener à une nucléation intense.

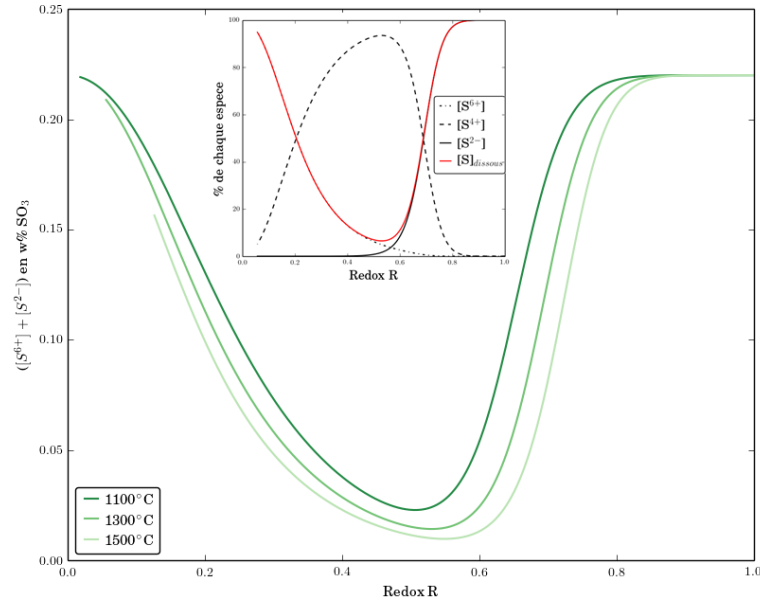


Fig. 1.8 Concentration massique d'équilibre du soufre dans un verre en fonction du redox de ce dernier pour plusieurs températures. La courbe connaît un minimum pour les redox intermédiaires. De plus, on remarque qu'une augmentation de la température décale logiquement la quantité de gaz dissous vers le bas. Cette courbe en U est généralement désignée par «courbe de Budd» dans le milieu verrier. Dans l'encart, on a tracé la proportion des différentes espèces du soufre en fonction du redox pour une température de 1300 °C.

1.1.4 Les bulles dans le verre

Les bulles sont l'un des principaux défauts dans les produits verriers avec les infondus. Les critères de qualité concernant le nombre de bulles et leurs tailles sont évidemment bien plus élevés pour le verre plat transparent que pour les bouteilles. Ainsi, il n'est pas rare de trouver une dizaine de bulles dans une bouteille de bière ou de vin. Durant toute l'élaboration du verre, des bulles sont produites comme nous le constaterons lorsque nous décrirons la fabrication industrielle du verre. Tous les verriers industriels mènent des études pour relier la composition d'une bulle à la source de défaut qui l'a créée pour pouvoir isoler le défaut au plus vite.

En plus des défauts, la production de bulles peut poser des problèmes de contrôle du procédé d'élaboration. Ainsi, si la fréquence de production des bulles est plus grande que la fréquence de disparition à la surface du verre, alors elles s'accumulent et peuvent même former une mousse. Cette mousse a un effet très défavorable puisqu'elle diminue le transfert thermique entre la voûte et le bain fondu, certaines publications [Pilon, 2012, Kočárková *et al.*, 2013, Kappel *et al.*, 1987] évoquant même une diminution de l'ordre de 20 %. Le verre fondu devient alors plus froid, ce qui a tendance à augmenter la stabilité de la mousse et gêne la production pour plusieurs heures.

Pourtant, on considère également que les bulles ont un effet positif sur l'homogénéité du verre. En effet, le grossissement des bulles mais surtout leur remontée dans le

verre a pour effet de le mettre en mouvement par transfert de quantité de mouvement et donc de mettre en contact des zones qui pouvaient être hétérogènes [Chopin et al., 2010, Hrma et al., 2010]. Cette idée est d'ailleurs exploitée industriellement avec des bulles bien plus grosses par l'introduction de bulleurs à certaines zones du four.

1.2 Élaboration industrielle du verre

Comme beaucoup d'autres matériaux, la fabrication industrielle du verre a connu une révolution ces cent cinquante dernières années. Quelques chiffres permettent d'entrevoir le gigantisme qu'a atteint l'industrie verrière. Ainsi en 2007, 115 millions de tonnes de verre ont été produites dans le monde dont 32 % dans l'Union Européenne (UE). Après une diminution de la production autour de 2010, les chiffres actuels se rapprochent des niveaux atteints en 2007. Le verre est vendu à 90 % à d'autres industries (bâtiment, automobile, boissons...) ce qui rend le secteur dépendant des conditions économiques du moment [Wintour et al., 2015]. Dans les années qui viennent, la production de verre mondiale sera notamment tirée par les pays d'Asie (bâtiment et automobile surtout) et devrait rester constante dans les pays dits développés.

Dans l'UE, il a été produit 35,8 millions de tonnes de verre en 2015, un volume qui retrouve les niveaux d'avant la crise financière de 2007. Ceci fait de l'UE le premier producteur de verre mondial même si la Chine est en passe de prendre cette place. La production se divise à peu près en 10 millions de tonnes pour le verre plat, 20 millions de tonnes pour le verre d'emballage, le reste se partageant entre les fibres de renforcement, les verres de spécialité et la vaisselle en verre (Pyrex). En France, il est produit annuellement autour de 4 millions de tonnes de verre d'emballage, et un million de tonnes de verre plat. Pour assumer ces volumes énormes de production, les fours sont de plus en plus grands, ce qui permet aussi de diminuer les pertes thermiques. Ainsi, un four float qui produit du verre plat a une production journalière de 1 000 tonnes, sous forme de feuilles de verre d'une dimension de 6 par 3,2 mètres, et d'une épaisseur variant entre 2 mm et 25 mm. Un four qui produit du verre d'emballage est généralement plus petit et peut quand même produire jusqu'à 500 tonnes de verre par jour. Le nombre de bouteilles produites est impressionnant puisqu'on estime à 380 milliards le nombre de bouteilles et de pots produits annuellement.

L'augmentation de la taille des fours s'accompagne évidemment d'une augmentation de l'investissement, qui atteint habituellement 25 millions d'euros pour un four float. La moitié de cette somme est utilisée pour la construction des régénérateurs, constitués de plusieurs tonnes de matériaux réfractaires coûteux. La durée de vie typique d'un four est de l'ordre de 15 ans, et son allongement est également un sujet stratégique pour les industriels verriers.

1.2.1 Matières premières du verre

Le verre tel qu'on l'entendra dans tout ce travail est un verre silico-sodo-calcique de composition proche de celles des verres à vitrage ou à emballage données dans le Tableau 1.1. Comme nous l'avons évoqué plus tôt, ce verre a pour principaux composants les oxydes de silicium, de sodium et de calcium. Les proportions de ces trois oxydes varient peu car elle sont justifiées par la qualité du verre final et la relative facilité

Oxydes	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	B ₂ O ₃	FeO, Cr ₂ O ₃
Vitrage	72,5	8,6	13,6	4	0,7	0,3	0,2	0	0–0,15
Emballage	71–73	9–12	12–14	0,2–3,5	1–3	0,3–1,5	0,05–0,3	0	0–0,4
Laine	57–70	8–15	12–18	Cf. CaO	0–5	Cf. Na ₂ O	/	0–12	0–0,6
Fibres	52–56	16–25	0–2	0–5	12–16	/	/	0–10	0,05–0,5

Table 1.1 *Composition chimique des verres les plus courants [European IPPC Bureau, 2012]. Dans le cas de la laine de verre, seule la teneur totale en alcalin et en alcalino-terreux est considérée. Les fibres désignent les fibres de renfort et non les fibres optiques qui ont des compositions plus exotiques.*

du procédé d'élaboration de cette composition. Les autres éléments sont généralement minoritaires et sont introduits pour améliorer encore certaines propriétés du verre (du-reté, résistance chimique, couleur) ou sont des polluants des matières premières.

Bien que le verre soit constitué d'oxydes, les matières premières sont généralement d'autres minéraux –notamment des carbonates– dont le prix est bien inférieur. Le sable est une exception à cette règle puisqu'il fournit directement SiO₂. C'est la matière première la plus importante du processus d'élaboration puisqu'on en introduit plus de 70 % en masse. C'est un matériau facilement accessible même si la plupart des gisements de sable ne sont pas assez purs pour l'élaboration du verre. Le carbonate de sodium Na₂CO₃ est mondialement produit grâce au procédé Solvay ce qui le rend onéreux, quand le carbonate de calcium CaCO₃ est directement extrait de carrières de calcaire.

Dans les verres modernes, on trouve des teneurs non négligeables en Al₂O₃ et en MgO. La présence d'Al₂O₃ au delà de quelques dixièmes de % augmente la résistance à l'eau, et celle de MgO réduit la température de liquidus. Ces deux oxydes sont introduits sous forme de minerais de basalte ou de feldspath et de dolomie, respectivement [Barton et Guillemet, 2005]. Les verres borosilicatés contiennent du trioxyde de bore B₂O₃ dont la présence (à des teneurs inférieures à 20 %) diminue le coefficient d'expansion thermique, ce qui augmente la résistance aux chocs thermiques. C'est pourquoi on les retrouve pour la production de verrerie ou de vaisselle. À noter que pour les fibres de verre, du bore est également ajouté pour changer la viscosité et faciliter le procédé de fibrage.

La couleur du verre est contrôlée par les bandes d'absorption des éléments multivalents du verre que sont le fer, le soufre, ou le chrome pour les plus courants. Ces éléments peuvent exister sous plusieurs états d'oxydation, en fonction des conditions particulières de l'élaboration. Pour produire une couleur particulière, il est donc nécessaire d'introduire les bons éléments aux bonnes conditions d'élaboration. L'exemple typique est celui du verre ambre [Müller-Simon, 1997, Beerken, 2003a] – notamment produit pour protéger les liquides des ultraviolets provenant du soleil – qui nécessite un milieu très réducteur pour pouvoir faire coexister Fe³⁺ et S²⁻. Il peut alors être nécessaire d'introduire des agents oxydants – des nitrates, des sulphates – ou des réducteurs – typiquement du coke – pour ajuster l'état d'oxydo-réduction du verre.

Il faut d'ores et déjà mentionner l'ajout de calcin, c'est-à-dire de verre recyclé, dans le mélange vitrifiable. La teneur en calcin pour la production de verre plat est généralement de 20 % [Kasper, 2008] et atteint régulièrement 50 % ou plus [Beerken

et van Santen, 2008] pour le verre d'emballage. Nous développerons le sujet dans la partie 1.3.

1.2.2 Fusion, affinage et homogénéisation

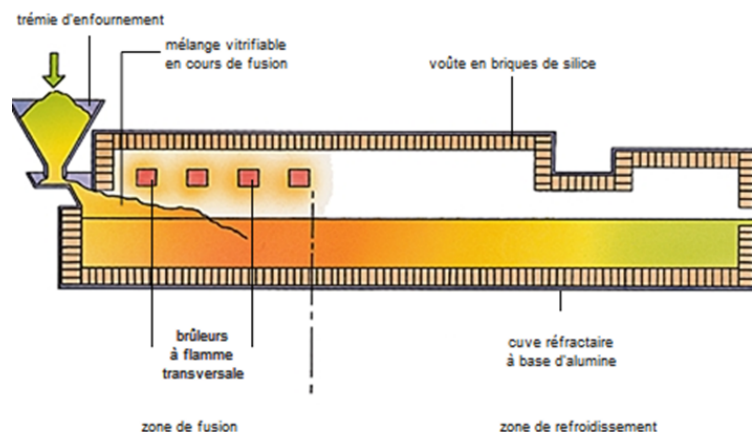


Fig. 1.9 Schéma simplifié d'un four à brûleurs transverses. Le trajet du verre se fait de la gauche vers la droite. Schéma tiré du *Dictionnaire Larousse en Ligne*, article Four à bassin.

La Figure 1.9 représente un four verrier. Les matières premières sont apportées à l'usine et stockées dans des silos pour assurer un approvisionnement continu du four. Les différents minéraux sont mélangés à froid puis dirigés vers le four pour l'enfournement. Ils sont généralement humidifiés à cette occasion pour faciliter leur transport et éviter les envols, les taux habituels d'eau étant compris entre 0 et 4 %. Le mélange vitrifiable est ensuite introduit par les trémies d'enfournement puis poussé dans le four de façon mécanique et contrôlée. Il existe un grand nombre de composants pour effectuer cette opération allant du système de poussée complètement ouvert à l'atmosphère jusqu'à la vis sans fin totalement isolée de l'atmosphère. Le mélange vitrifiable va alors être déposé directement sur le verre en fusion et former une couche de quelques dizaines de centimètres d'épaisseur qu'on appelle le tapis de composition. Le dessus du tapis est chauffé par le rayonnement des flammes et de la voûte, le dessous du tapis est chauffé par la conduction du verre fondu déjà présent, comme le montre la Figure 1.10. Soumis à ces deux actions, le tapis s'effondre et se désagrége progressivement en mottes. Le tapis de composition est évidemment le lieu d'un nombre important de réactions chimiques.

Hrma[Hrma, 1988] en distingue plusieurs types :

- Les réactions de déshydratation, qui se déroulent à partir de 100 °C et engendrent principalement une surconsommation de combustible.
- Les réactions allotropiques, qui n'ont que très peu d'impact sur le processus.
- Les réactions de décomposition, surtout de calcination : $\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ou $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{SiO}_{2(s)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ à partir de 775 °C. Ce sont les principales réactions à prendre en compte pour le procédé de fusion.

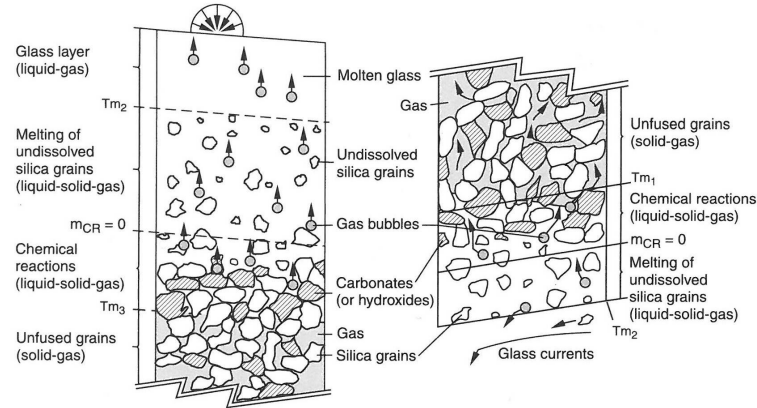


Fig. 1.10 Vue schématique du tapis de composition et des processus physico-chimiques qui s'y déroulent, extrait de [Beerckens et al., 2002].

- Les réactions de formation de liquide, telles la formation d'un eutectique ou de fusion d'un élément (par exemple celle de Na_2CO_3 à 856°C). Ces réactions jouent deux rôles importants : le milieu granulaire s'effondre et se réorganise lorsque des grains fondent, de plus, le liquide résultant mouille les grains encore intacts, ce qui a pour principal effet d'accélérer les autres réactions.
- Les réactions de dissolution, notamment celle du sable dans la fonte verrière. L'avancement de cette dernière est généralement considéré comme étant représentatif de l'avancement du processus de fusion dans sa totalité [Hrma et al., 2011]. La granulométrie des matériaux est évidemment une grandeur à optimiser pour diminuer le temps de dissolution.

Selon l'endroit que l'on considère dans le tapis, l'histoire thermique des grains n'est pas la même et les réactions chimiques diffèrent. Ceci provoque des variations locales de composition chimique qui peuvent être responsables d'un retard dans la formation d'un liquide relativement homogène. L'optimisation du déroulement de ces réactions chimiques dans le tas de composition est l'objet de nombreuses études puisque des gains de temps et de consommation de combustible pourraient être dégagés durant cette étape [Bensberg et Breitbach, 2006, Woelffel, 2015].

Au fur et à mesure de l'avancement dans le four, le liquide obtenu est de plus en plus homogène et sa composition se rapproche de celle du verre final. Ce liquide comporte encore des particules solides (généralement des grains de sable) et un nombre de bulles très important. Ces bulles sont majoritairement constituées du CO_2 dégagé lors de la décarbonatation des matières premières et elles ont des tailles très diverses qui s'échelonnent entre quelques microns et quelques millimètres. La vitesse de remontée d'une bulle dans un liquide visqueux est donné par la formule de Hadamard-Rybczynski [Hadamard, 1911, Rybczynski, 1911] :

$$v = \frac{2(\rho_{\text{verre}} - \rho_{\text{gaz}})gr^2}{3\mu_{\text{verre}}} \left(\frac{\mu_{\text{verre}} + \mu_{\text{gaz}}}{2\mu_{\text{verre}} + 3\mu_{\text{gaz}}} \right) \approx \frac{\rho_{\text{verre}}gr^2}{3\mu_{\text{verre}}}, \quad (1.2.1)$$

où ρ_{verre} et ρ_{gaz} sont les masses volumiques du verre et du gaz, g l'accélération de la pesanteur, r le rayon, μ_{verre} la viscosité dynamique du verre fondu et μ_{gaz} celle du gaz

constituant la bulle. Dans un verre, on a $\rho_{\text{verre}} \gg \rho_{\text{gaz}}$ et $\mu_{\text{verre}} \gg \mu_{\text{gaz}}$, d'où la simplification possible. Ainsi, pour une bulle d'un diamètre de 100 microns à 1 400 °C, la vitesse de remontée est environ de $10 \mu\text{s}^{-1}$. En l'absence de convection, il faudrait donc quelques dizaines d'heures pour qu'une bulle remonte le mètre de verre généralement présent dans un four.

L'équation (1.2.1) donne des indications sur les paramètres qui peuvent accélérer ce processus. D'une part, la viscosité doit être la plus faible possible, ce qui revient à augmenter la température du milieu. C'est pour cela qu'il existe un point chaud dans le four. Pour accélérer encore le processus, il est également possible de jouer sur la taille de la bulle. Un agent affinant est donc introduit en faible quantité dans le mélange vitrifiable initial. Cet agent (généralement du sulfate de sodium Na_2SO_4 , mais cela peut aussi être des oxydes tels que As_2O_3 , CeO_2 ou même Sb_2O_3) va se décomposer à haute température, quand la viscosité est la plus basse [Müller-Simon, 2011]. Sa décomposition résulte en un dégagement gazeux (de O_2 ou un mélange SO_2 / O_2) qui fait gonfler les bulles et accélère leur remontée. Cette étape constitue ce que les verriers appellent l'affinage primaire. Cette étape est cruciale car elle permet d'ôter un maximum de gaz dissous dans le verre. En effet, alors que les bulles remontent dans le verre, elles traversent des zones de fortes concentrations en gaz dissous. Elles jouent alors le rôle de puits pour ces gaz. L'accumulation d'un nombre important de bulles à la surface du bain de verre peut mener à la formation d'une mousse [Beerkens et Laimböck, 2000, Beerkens, 2003b].

À la fin de cette étape, on peut considérer que le liquide est presque entièrement homogène, mais il contient encore de petites bulles de SO_2 qui n'ont pas eu le temps de remonter. Le verre est alors dans la deuxième boucle de circulation du four où il se refroidit progressivement. En conséquence, la solubilité des gaz augmente (voir Section 1.1.4), et les petites bulles présentes vont alors se dissoudre dans le verre. Il est important que le temps de cette étape soit suffisant pour que la dissolution soit complète. Cette étape constitue l'affinage secondaire.

L'étape de refroidissement du verre est relativement critique pour l'obtention d'un produit final conforme aux critères de qualité. En effet, un mauvais contrôle de la température peut entraîner l'apparition d'un point chaud qui sera la source d'une diminution locale de la solubilité des gaz et donc d'un possible rebullage. Les bulles issues de ce phénomène n'auront pas le temps de se redissoudre dans le verre et constitueront donc un défaut dans le produit final.

1.2.3 Formage et produits finis

Pour finir la description du processus d'élaboration du verre, il faut évidemment parler de sa mise en forme. On distingue 3 grandes familles de procédés : le formage du verre plat, du verre d'emballage et le fibrage. Ce dernier ne sera pas abordé ici car les compositions verrières utilisées pour la laine de verre ne sont pas utilisées dans cette thèse.

Le verre plat.

À la sortie du four, le verre est déposé sur un bain d'étain afin de lui garantir des surfaces les plus planes possible grâce à l'action de la gravité et de la tension de surface. Ce procédé a été inventé par Pilkington en 1962 et est depuis utilisé par tous

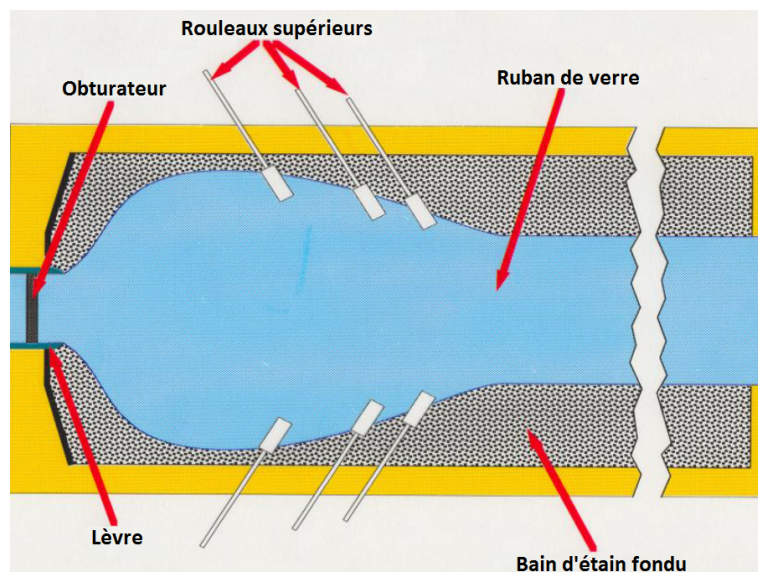


Fig. 1.11 Vue de dessus schématique de l'étalement du ruban de verre sur le bain d'étain. La lèvre et l'obturateur permettent de moduler la tirée du four. Les rouleaux supérieurs servent à accélérer ou ralentir le verre pour lui imposer l'épaisseur voulue. Les éléments chauffants destinés à assurer un contrôle de la température sur la largeur et la longueur du ruban ne sont pas représentés. La longueur totale du bain d'étain est de l'ordre de 60 m. Schéma tiré de la présentation [DiGiampaolo et Tiwary, 2015].

les producteurs de verre plat. Les techniques plus anciennes de production du verre plat ont été rendues obsolètes par les avantages du procédé float. En effet, la tension de surface entre l'étain et le verre fondu est forte et l'interface entre les deux matériaux est donc très plane. Le verre est introduit à une température de 1100 °C et étalé sur le bain d'étain grâce à des rouleaux représentés sur la Figure 1.11. Le débit massique de verre étant constant, la vitesse d'étiement du verre impose une épaisseur au ruban de verre. Lors de cette étape, de l'étain migre dans le verre sous forme de Sn^{2+} et va changer localement la composition du verre et diffuser vers l'intérieur du ruban. Une description plus complète de l'introduction de l'étain dans le verre sera réalisée dans le Chapitre 2. L'étain fondu n'est pas stable sous atmosphère oxydante, et il est donc nécessaire d'utiliser un mélange réduit de gaz N_2/H_2 (95/5) pour laisser l'étain sous sa forme métallique. À la sortie du bain d'étain, la température est de 600 °C. Le verre est alors assez solide pour être convoyé. Comme il est encore au dessus de sa T_g , le contact avec les convoyeurs doit être très maîtrisé pour ne pas laisser de traces sur le produit presque fini.

Une fois sorti du bain d'étain, du SO_2 est soufflé sur le verre afin de diminuer encore l'adhérence entre le verre et les convoyeurs. Ensuite, le verre passe dans une arche de recuisson (le lehr), qui permet de contrôler la descente en température. Il est alors découpé en grandes plaques qui seront stockées puis acheminées vers les lignes de production spécialisées : dépôt de couches minces, fabrication de miroirs, de pare-brises, de vitres latérales, etc.

Le verre d'emballage.

Pour l'emballage, on a vu que les volumes produits étaient très importants ce qui nécessite des machines dont la cadence est très élevée. Ainsi, les machines IS (pour Individual Section) peuvent produire jusqu'à 500 bouteilles par minute. Chaque machine IS est constituée de plusieurs sections qui fonctionnent en parallèle afin de faciliter les opérations de maintenance ou de remplacement de moules.

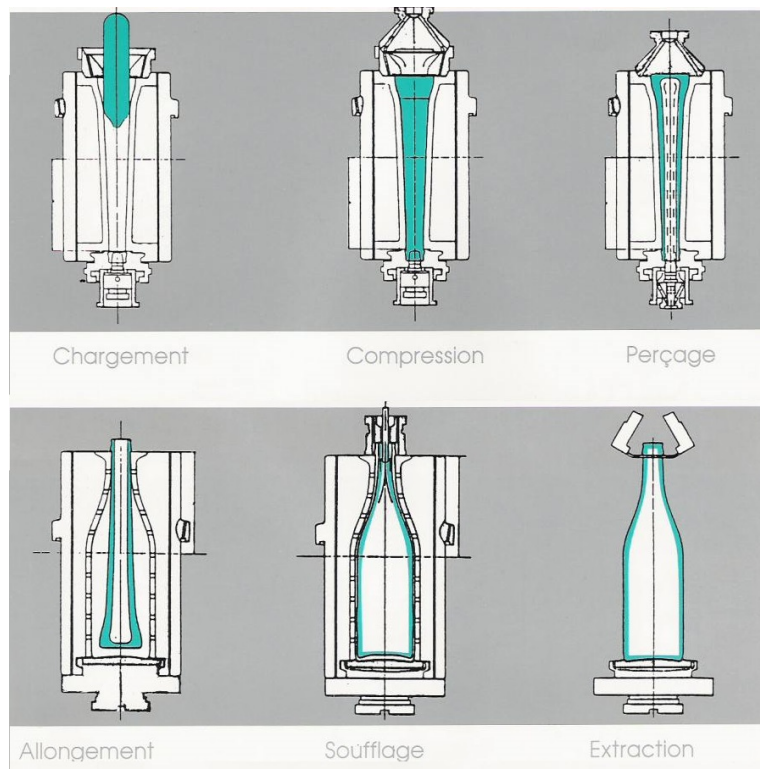


Fig. 1.12 Description schématique du procédé «soufflé - soufflé» pour produire des bouteilles en verre. Tiré de [http ://www.miseenbouteille.info/procedess.htm](http://www.miseenbouteille.info/procedess.htm).

La paraison est la quantité de verre prélevée dans le four et envoyée dans un moule en fonte lubrifié. Un soin particulier est apporté au prélèvement de cette paraison, pour bien contrôler son poids ainsi que sa température. Une première étape consiste à presser le verre contre le moule pour s'assurer d'un bon remplissage et former le goulot. De l'air est soufflé dans la paraison pour produire la préforme, puis le moule est retourné, et de l'air est alors soufflé dans la préforme pour lui donner la forme définitive de bouteille. C'est le procédé «soufflé - soufflé», en opposition au procédé «pressé - soufflé» dans lequel la première étape consiste à mettre en forme la paraison par pressage de deux moules.

Une fois que la bouteille est formée, elle est convoyée vers l'arche de recuisson. Avant de pénétrer dans celle-ci, elle subit un traitement à chaud («Hot-end coating») qui consiste à déposer un oxyde métallique sur la surface du verre entre 550 et 600 °C. Cet oxyde est généralement d'étain, SnO_2 et a une épaisseur d'environ 10 nm. Ce traitement à chaud a pour principal objectif d'augmenter l'adhésion du traitement à froid qui est appliqué à la sortie de l'arche de recuisson. Une cire polymère –de

polyéthylène par exemple— vient enrober la bouteille lors de ce traitement («Cold-end coating»). Ces deux traitements permettent d’augmenter la résistance à la rayure des bouteilles mais aussi un étiquetage robuste [Beauvais *et al.*, 2010, European IPPC Bureau, 2012].

La lubrification du moule est nécessaire pour trois raisons : elle diminue le transfert de chaleur du verre au moule, elle empêche le verre de coller au moule et diminue l’usure mécanique du moule [Moreau *et al.*, 2008]. Pour quantifier la qualité d’une ligne de production de bouteille, les producteurs utilisent le ratio (masse de bouteilles emballées)/(tonnage de verre fondu du four). Pour les bouteilles classiques, ce rapport varie généralement entre 80 et 95 %. Pour le flaconnage où les critères de qualité sont plus élevés, il atteint 70 % [European IPPC Bureau, 2012].

1.3 Le recyclage du verre : motivations et difficultés

On désigne par «calcin» le verre qui va être introduit dans le four et donc recyclé. Par extension, on parle donc de gisements de calcin pour désigner les sources d’approvisionnement. Ces dernières peuvent se diviser en deux catégories très générales : le calcin interne, qui n’est pas sorti d’usine et qui provient des produits rejetés pour défauts (aussi appelé calcin usine) et le calcin externe (aussi appelé calcin ménager), issu de la collecte auprès des particuliers ou des professionnels, du bâtiment notamment. Le calcin usine est donc une matière première bien contrôlée par les verriers alors que le calcin ménager comporte des pollutions plus ou moins nombreuses.

1.3.1 Législation, intérêts scientifiques, techniques et économiques

Pour comprendre l’influence du calcin sur le procédé industriel, commençons par une description thermochimique de l’élaboration du verre. En l’absence de calcin, celui-ci peut être décrit par la relation (1.3.1) où T_i est la température initiale du mélange vitrifiable (batch) et T_f la température finale du verre et des gaz.

$$(1 + \alpha) \text{ kg batch}(T_i) \longrightarrow 1 \text{ kg verre}(T_f) + \alpha \text{ kg gaz}(T_f) \quad (1.3.1)$$

À cette équation, on associe la différence d’enthalpie totale ΔH_{tot} qui correspond à la demande énergétique théorique totale. Selon la littérature, les valeurs typiques de ΔH_{tot} sont de l’ordre $2,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$ [Madivate *et al.*, 1996, Barton et Guillemet, 2005, European IPPC Bureau, 2012] pour une température finale de 1500°C . En pratique, les usines produisent du verre avec un coût énergétique total de l’ordre de $7,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$ [Schmitz *et al.*, 2011, European IPPC Bureau, 2012], dont environ 5 MJ.kg^{-1} pour le processus de fusion [Beerkens et Van Limpt, 2001].

L’équation précédente peut être décomposée en deux étapes successives et indépendantes :

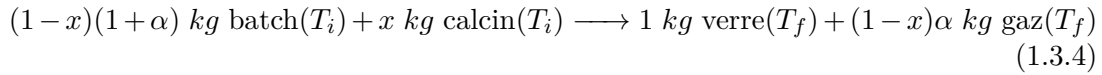
$$(1 + \alpha) \text{ kg batch}(T_i) \longrightarrow 1 \text{ kg verre}(T_i) + \alpha \text{ kg gaz}(T_i) \quad (1.3.2)$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg verre}(T_i) &\longrightarrow 1 \text{ kg verre}(T_f) \\ \alpha \text{ kg gaz}(T_i) &\longrightarrow \alpha \text{ kg gaz}(T_f) \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

On associe $\Delta H_{chim.}$ à l'équation (1.3.2) qui prend en compte tous les changements chimiques se déroulant dans le verre, c'est-à-dire en fait la somme de la décomposition endothermique des carbonates et du mélange exothermique des réactifs.

On associe $\Delta H_{therm.} = \Delta H_{therm. verre} + \alpha \Delta H_{therm. gaz}$ à l'équation (1.3.3) qui représente tous les changements de température que connaissent le verre et les gaz. En substance, on peut considérer que $\Delta H_{chim.}$ compte pour 16 % seulement de ΔH_{tot} et que $\Delta H_{therm.}$ compte pour les 84 % restants, dont 69 % pour le verre et 15 % pour les gaz [Madivate *et al.*, 1996, European IPPC Bureau, 2012].

Considérons maintenant l'introduction d'une proportion x de calcin dans le mélange. On suppose que la composition chimique du calcin est la même que celle du verre final. On suppose également que l'énergie nécessaire pour former du verre à partir de calcin est seulement l'énergie nécessaire à la montée en température. L'équation (1.3.1) devient alors :



De la même manière que précédemment, on sépare cette équation en deux étapes et on réalise le bilan d'énergie. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta H_{batch+calcin} &= (1-x)\Delta H_{tot} + x\Delta H_{therm. verre} \\ &= (1-x)\Delta H_{chim.} + \Delta H_{therm. verre} + (1-x)\alpha \Delta H_{therm. gaz} \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

On peut donc exprimer le gain énergétique $G_{\text{énerg.}}$ comme :

$$G_{\text{énerg.}} = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_{batch+calcin}}{\Delta H_{tot}} = x \frac{\Delta H_{chim.} + \alpha \Delta H_{therm. gaz}}{\Delta H_{tot}} \quad (1.3.6)$$

La Figure 1.13 (a) résume l'effet de l'ajout du calcin : selon la thermochimie, le fait de passer à 100 % de calcin peut faire gagner jusqu'à 32 % d'énergie. Ce calcul est à la base des considérations techniques qu'on peut retrouver dans de nombreuses publications [Beerkens et van Santen, 2008, European IPPC Bureau, 2012]. L'ajout de calcin a par ailleurs un effet cinétique sur la fusion du mélange vitrifiable, ce qui est illustré sur la Figure 1.13 (b). On constate que l'effet d'un ajout de calcin dans le mélange vitrifiable est plus intense aux premiers ajouts que pour des teneurs plus élevées. Cela peut se comprendre qualitativement : le calcin devient liquide avant les autres matières premières – notamment le sable – et mouille les grains infondus, la surface de contact de ces grains avec la matrice verrière est alors augmentée et ils réagissent d'autant mieux [Tooley, 1984].

Historiquement, le recyclage du verre en France a été développé dans les années 1970 à la suite du premier choc pétrolier. La diminution des marges liée à l'augmentation du coût de l'énergie oblige alors les verriers à se tourner vers le recyclage pour diminuer le coût de fabrication du verre. À conditions constantes par ailleurs, l'utilisation de calcin permet d'augmenter la qualité du verre (moins d'infondus) donc l'utilisation de calcin à qualité constante permet de «dégrader» les conditions opératoires, qu'il s'agisse d'une diminution de la température ou d'une diminution du temps de séjour dans le four [Cook, 1978]. En plus du gain énergétique intrinsèque au calcin précédemment représenté sur la Figure 1.13, une diminution de la température du four

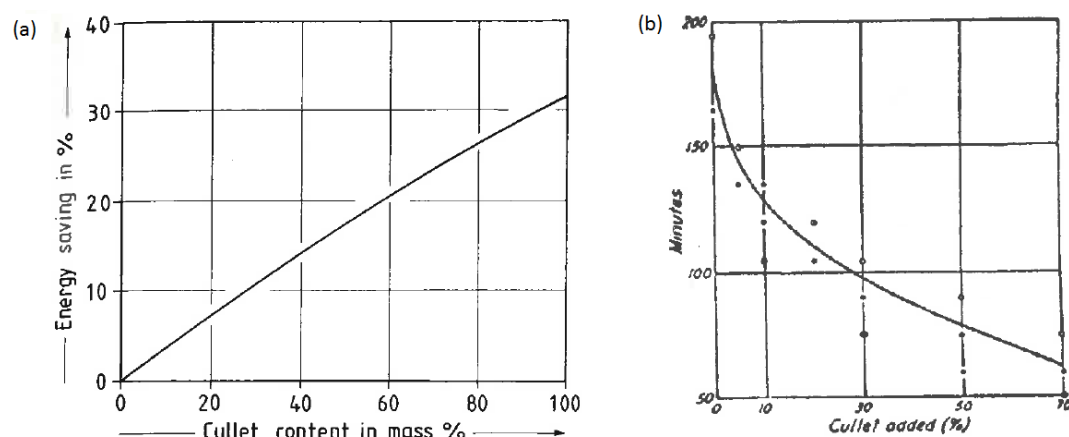


Fig. 1.13 (a) : effet de l'ajout de calcin sur l'énergie théorique nécessaire à l'élaboration. Image tirée de [Madvate et al., 1996]. (b) : effet de l'ajout de calcin sur le temps nécessaire à la disparition du dernier grain de mélange vitrifiable à 1400 °C. Image tirée de [Tooley, 1984].

aurait également un effet très avantageux aussi bien sur la consommation du four que sur sa durée de vie. En effet, l'usure des matériaux réfractaires du four est principalement reliée à la température de celui-ci. Par ailleurs, l'émission de gaz nocifs – comme les NO_x – est également liée à une température élevée. Il faut néanmoins rappeler encore une fois que l'industrie doit délivrer des produits répondant à des critères de qualité définis non négociables. L'ajout de calcin dans un four verrier s'arrête donc à la proportion maximale qui laisse le produit final similaire à ce qui est effectué par des matières premières.

L'augmentation de la compétitivité que permet l'utilisation de calcin entre en résonance avec une prise de conscience de la société civile sur les vertus du recyclage. La législation suit et devance cette tendance. Des objectifs chiffrés sont posés en jalons de l'amélioration énergétique du procédé verrier. Il n'est pas toujours facile de savoir si la législation entérine des comportements satisfaisants ou force les industriels à produire des efforts sur ces sujets. Quoiqu'il en soit, l'Union Européenne (UE) se trouve à la pointe sur cette thématique, à travers des programmes tels que Horizon2020 et SPIRE2030, qui visent à organiser les efforts d'optimisation des procédés pour améliorer les dispositifs industriels existants tout en émettant moins de CO_2 . D'un point de vue écologique, comme pour tous les matériaux, il existe des différences entre le principe du recyclage et son application. Seule une analyse complète du cycle de vie peut apporter des réponses qui souvent ne seront valides que pour une source particulière de calcin. Ainsi, l'utilisation de calcin peut occasionner des coûts financiers et écologiques plus ou moins importants, notamment à cause de son transport, de son traitement ou des problèmes de qualité qu'elle engendre. D'un point de vue comptable, l'existence d'un marché du carbone peut changer rapidement l'intérêt du calcin. En 2017, le prix de la tonne de CO_2 est de 10 € environ. Certaines prévisions voient ce prix doubler voire tripler dans les prochaines décennies, ce qui provoquerait une hausse instantanée de la compétitivité du calcin face aux matières premières.

Comme tous les autres, les industriels verriers sont responsables de leurs produits après leur usage (c'est la Responsabilité Élargie du Producteur) depuis 1992. Une partie du prix de la collecte des emballages ménagers et de leur traitement est directement financée par les producteurs d'emballages, mais aussi par les industriels du recyclage et les particuliers. Le Code de l'Environnement vient apporter le cadre législatif que deux organismes (Eco-Emballages et Adelphe) appliquent sur le terrain. Ces éco-contributions permettent également de développer des emballages plus légers ou plus facilement recyclables. Sur le terrain, la collectivité locale (mairie, etc.) organise la collecte et les industriels s'engagent à reprendre les déchets à un prix fixé annuellement (23,50 $\text{€} \cdot \text{t}^{-1}$ en 2017) ce qui permet de pérenniser le système. Le calcin est alors transporté de la commune vers le centre de traitement, lavé, trié puis convoyé vers un four verrier. Le producteur verrier achète généralement ce calcin traité entre 40 et 70 $\text{€} \cdot \text{t}^{-1}$ quand le mélange vitrifiable a un prix compris entre 60 et 80 $\text{€} \cdot \text{t}^{-1}$. Encore une fois, le calcin peut être économiquement avantageux par rapport aux matières premières.

En France, contrairement à certains autres pays d'Europe, il a été décidé de mettre fin à la consigne des bouteilles en verre pour les particuliers même si le système perdure encore dans certaines régions et pour les restaurateurs. De la même manière, nous ne pratiquons pas le tri des bouteilles par couleur de verre comme cela peut se faire dans d'autres pays, l'Allemagne par exemple. Il est collecté annuellement autour de deux millions de tonnes de verre en France. Même entièrement propre, cette quantité ne suffirait pas à approvisionner complètement les usines françaises. Cet écart s'explique partiellement par l'export de bouteilles causé par l'industrie vinicole française. D'autres pays d'Europe non producteurs de boissons se retrouvent a contrario avec des volumes de calcin supérieurs à leur besoins. Le transport de ces quantités énormes de calcin n'est pas suffisamment rentable pour être envisagé.

Comme pour les matières premières, le prix du calcin est relié à sa qualité pour l'enfournement dans un four verrier. De manière générique, la qualité du calcin est caractérisée par sa pollution et par sa granulométrie. Les industriels ont donc développé des techniques élaborées pour obtenir un calcin exploitable par les verriers. Une fois concassé grossièrement, le calcin ménager passe par plusieurs étapes de tri (manuel et optique) ce qui permet de rejeter les céramiques et les porcelaines. Ces éléments sont des infusibles qui perturbent fortement le fonctionnement d'un four. Puis la plupart des métaux est éliminée par courants de Foucault ou grâce à des aimants. Les plastiques, papiers et liquides organiques peuvent être écartés par lavage et leur introduction dans un four n'est pas si problématique si la teneur est quantifiée. Pour finir, le mélange résultant peut subir un dernier tri optique pour séparer les différentes couleurs (verre clair, vert ou ambre).

Le calcin passé à travers tous les cribles peut alors être considéré comme propre. Il a généralement une grosse granulométrie, la taille des grains variant entre 1 mm et plusieurs centimètres, et on le désigne par «calcin gravier». C'est le calcin qui pose peu de problèmes de qualité au verrier. Le verre qui a été rejeté au cours du tri n'est pas forcément perdu pour l'industrie verrière. Partant du constat que les pollutions peuvent être difficiles à dissoudre dans le verre (ce qui provoque des infondus en sortie de four), le calcin rejeté est régulièrement broyé à une granulométrie plus ou moins fine (qui peut même être inférieure à la centaine de microns). En conséquence, le calcin fin est donc généralement d'une moindre qualité, les concentrations en aluminium, en

plomb et en fer peuvent même être jusqu'à 20 fois supérieures à celles observées dans le calcin gravier. Il n'est pas clair dans la littérature et dans les discussions avec les professionnels du secteur si c'est la granulométrie qui pose problème ou si c'est la surconcentration en polluants divers. Pour finir, si la qualité du calcin fin n'est pas suffisante pour qu'il puisse être introduit dans un four verrier qui produit du verre d'emballage, il faut rappeler qu'il peut éventuellement être introduit dans un four qui produit de la laine de verre dont les critères sur le verre final sont moins forts. Le calcin fin peut également remplacer le sable dans certaines applications du bâtiment comme la construction de remblais par exemple.

Les plastiques, papiers et autres sont des sources de carbone qui sont caractérisées par la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et par la Perte Au Feu (PAF). La DCO correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toutes les matières réduites du mélange. Pour cela, le verre est lavé à l'eau chaude puis l'eau est analysée par spectrométrie. Il est à noter que les huiles et ce qui ne se dissout pas dans l'eau ne sont pas mesurés par cette méthode. La PAF correspond à la masse perdue lorsque l'échantillon est chauffé à une certaine température. Cette perte correspond généralement aux matières inflammables, donc des éléments carbonés. Cette technique est généralement utilisée sur de petits échantillons ce qui pose alors des problèmes de représentativité de l'échantillon.

Pour terminer ce tableau du recyclage du verre, nous nous placerons du point de vue du producteur verrier à travers deux exemples, l'un pour le verre plat, l'autre pour le verre d'emballage.

1.3.2 Le cas du verre plat

Le verre plat a des critères de qualité extrêmement élevés. Il paraît naturel à chacun qu'une vitre ne comporte ni inclusions, ni bulles, ni même de distorsion optique qui serait due à une hétérogénéité chimique, ce qui n'était pas le cas cinquante ans auparavant. Pour l'automobile, la législation impose des normes de qualité drastiques – sur la transparence et la teinte notamment – qu'il faut respecter pour avoir l'autorisation de mettre en vente le produit final. Pour des fours de la taille des floats qui doivent produire sans s'arrêter pour amortir l'investissement, il est crucial de contrôler au plus près toutes les sources de défauts. L'approvisionnement en calcin est ainsi soumis à la même exigence de qualité que l'approvisionnement en matières premières et que le produit final. Le calcin majoritairement utilisé provient donc de sources internes. Parallèlement, un calcin externe de bonne qualité nécessite généralement des traitements supplémentaires et peut donc être plus cher que les matières premières. Les rebuts des produits qui subissent un traitement post-formage, tels les miroirs ou les verres à couches, peuvent être introduits dans un four float si leur composition précise est connue. Ainsi, l'introduction de miroirs dans le mélange vitrifiable résulte en une augmentation de l'argent dissous dans le verre ce qui ne pose néanmoins pas de problèmes sur le procédé total [Kasper, 2008].

Au contraire, les vitres latérales ou les pare-brises destinés à l'industrie automobile posent de véritables problèmes de recyclage. Les pare-brises sont constitués de deux vitres bombées et collées à un film de poly(butyril vinylique) (PVB). Séparer les vitres du film plastique demande une étape supplémentaire onéreuse qui résulte néanmoins

en un calcin de très bonne qualité. Les vitres latérales sont généralement des vitres plus ou moins teintées, ce qui pose problème pour produire un verre transparent. De plus, elles comportent des quantités non négligeables de métaux lourds, présents dans l'émail et les peintures noires qui protègent certains éléments des UV ou assurent des contacts électriques ; ces métaux sont essentiellement du chrome, du cobalt ou du fer.

Le producteur de verre plat transparent est donc soumis à ces considérations : les teneurs en certains métaux très colorants doivent être très faibles, ce qui implique de n'utiliser qu'une infime proportion de calcin pollué. Le gigantisme des fours joue ici en leur défaveur, puisqu'un problème qui arriverait à cause du calcin engendrerait des pertes de production sur plusieurs jours et donc un coût considérable. Tous ces éléments concourent à n'utiliser qu'un calcin sûr pour le float et à confier le reste à la filière de l'emballage ou à celle de la laine de verre.

1.3.3 Le cas du verre d'emballage

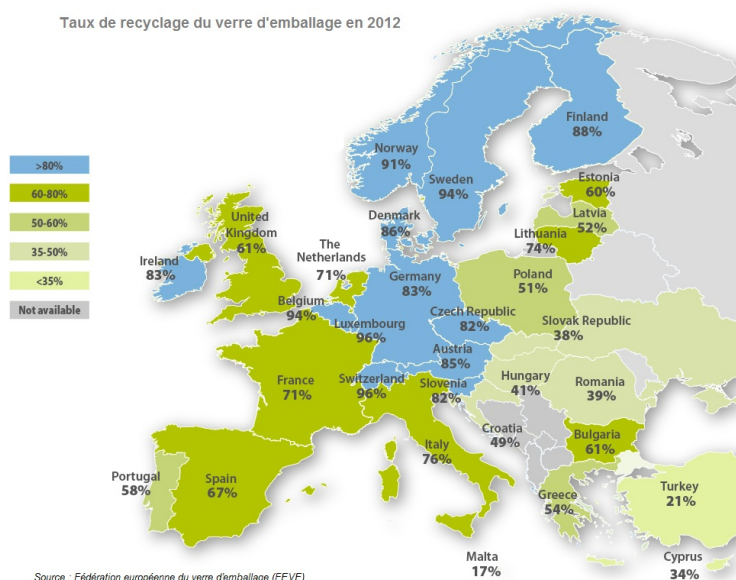


Fig. 1.14 Carte de l'Europe du taux de recyclage des emballages verriers en 2012. Depuis, les taux ont augmenté dans tous les pays.

Le verre d'emballage est très différent du cas précédent. Les critères de qualité y sont moins élevés et les bulles sont acceptables tant que la couleur de la bouteille est respectée et que la robustesse de la bouteille est suffisante. Ainsi, dans une bouteille de champagne la pression est de l'ordre de 6 bars et la présence massive de bulles pourrait engendrer des faiblesses dans la bouteille. De plus, l'utilisation de bouteilles en verre implique une circulation plus fluide du produit qu'une vitre qu'on installerait pour plusieurs années. Il est donc naturel d'essayer de fermer le système de production d'emballages en verre. L'import-export de boissons – donc de verre – empêche ce circuit d'être complètement fermé pour les pays exportateurs. En France et en Europe, 75 % du verre d'emballage est néanmoins recyclé. La Figure 1.14 montre la situation

en 2012 et les différences qu'il peut exister selon les pays. Pour le verre d'emballage, le calcin est donc majoritairement externe car la quantité de calcin interne est finalement négligeable. La présence inévitable de polluants divers (métaux, céramiques, plastiques, papiers et liquides organiques) oblige donc les industriels à traiter le calcin avant l'enfournement.

Les producteurs de bouteilles préfèrent savoir que le calcin qu'ils enfournent est d'un état stable plutôt que de savoir précisément l'état du calcin qu'ils enfournent. Ainsi, les stocks de calcin peuvent être stockés plusieurs semaines à l'air libre avant d'être enfournés. La décomposition des matières organiques se fait alors naturellement, et le «vieux» calcin possède alors des propriétés stables [Beerkens et van Santen, 2008].

1.4 Démarche du travail

D'un point de vue industriel, nous nous sommes efforcés de montrer dans ce chapitre l'importance de l'utilisation de calcin à tous les points de vue. L'augmentation de la teneur en calcin dans le mélange introduit dans les fours, et notamment de la portion fine du calcin, est un des défis que l'industrie verrière doit relever dans les décennies à venir. Une meilleure compréhension des phénomènes qui se déroulent dans un mélange tel que celui-là est donc primordiale.

D'un point de vue scientifique, le Laboratoire Surface du Verre et Interfaces s'est donné pour objectif de mieux comprendre la transformation de solides hétérogènes en un liquide verrier. Soit en étudiant la chimie du verre, en partant de matières premières et en étudiant les chemins réactionnels possibles lors de la fusion (thèses de Julien Grynberg [Grynberg, 2012] et de William Woelffel [Woelffel, 2015]). Soit en étudiant la réorganisation du milieu granulaire soumis à une fusion de certains des grains (thèse d'Aymeric Merceron [Merceron, 2016]). Cette thèse s'inscrit dans cette démarche en choisissant pour objet les bulles dans le verre et les réactions chimiques et physiques qu'elles peuvent provoquer ou qui peuvent engendrer leur apparition.

Il a fallu simplifier le milieu d'étude de façon assez importante pour tenter d'avoir des considérations plus quantitatives. Pour cela, nous avons décidé de ne travailler qu'avec du verre propre, et en l'absence de matières premières. La réactivité de ces dernières étant forte avec le verre, nous pensions que leur effet allait cacher les mécanismes qui ne se développent qu'entre deux morceaux de verre et qui sont par essence plus faibles. L'étude de l'interaction des pollutions du calcin avec un verre en cours de formation serait évidemment un sujet très intéressant que nous n'avons pas creusé car il nous a semblé plus général de nous concentrer sur la réactivité de deux verres de redox différents. Bien qu'utilisée par toute l'industrie, la notion de redox reste encore le lieu de beaucoup de questions [Tannou, 2015], sa propagation entre deux verres étant un sujet qu'on pourrait presque qualifier de polémique. Nous avons également choisi de nous concentrer sur les phénomènes qui se déroulent avant l'affinage et ses très hautes températures. D'une part, il est plus facile de suivre la dynamique des réactions chimiques à 1 100 °C qu'à 1 500 °C, d'autre part les réactions qui se déroulent à 1 100 °C participent activement à la construction de ce qui se déroulera à température supérieure, ce qui peut expliquer pourquoi certaines voies réactionnelles ne sont pas explorées effectivement par le mélange vitrifiable.

À la lumière de ces considérations, nous avons choisi d'essayer de répondre aux questions qui suivent. Ces questions seront abordées successivement dans les différents chapitres de ce travail.

- Lorsque deux morceaux de verre – que ce soit le même verre ou deux verres différents – sont mis en contact et montés à haute température, des bulles apparaissent. Quelle est la force motrice de leur apparition ? Quels observables peuvent être utilisés pour décrire quantitativement ce phénomène ?
- Les bulles qui sont formées sont soumises à certaines conditions de température et de chimie. Peut-on prévoir leur comportement en fonction de ces conditions particulières ? Est-il possible d'accéder à ces conditions uniquement en observant les bulles ?
- Une certaine manière de voir les bulles dans le verre est la suivante : une bulle est

un objet généré par la chimie qui apporte de la quantité de mouvement au verre. Cette quantité de mouvement apportée est-elle responsable du déroulement de réactions chimiques ultérieures ? Une bulle est-elle effectivement la courroie de transmission entre transformations chimiques et transformations physiques ? Participe-t-elle effectivement au mélange du verre en cours de formation ?

Dans les deux Chapitres suivants, nous présenterons notre système d'étude ainsi que les outils nécessaires puis les modèles utilisés dans la thèse. Dans les Chapitres 4, 5 et 6 nous exposerons les résultats en lien avec les questions que nous venons de définir. Pour terminer, nous essayerons de tirer des conclusions plus industrielles dans la conclusion générale.

Chapitre 2

Matériels et méthodes de caractérisation

Sommaire

2.1	Les verres utilisés	31
2.1.1	La chimie des verres	32
2.1.2	La viscosité dynamique des verres	34
2.1.3	La rugosité des verres	34
2.2	Nucléation	37
2.3	Croissance	40
2.3.1	Mesure de la composition des gaz	43
2.3.2	Traitement d'images	45
2.4	Mouvement induit par une bulle	49
2.4.1	Montage expérimental	50
2.4.2	Traitement d'images	52
2.5	Conclusion	57

Pour étudier des bulles dans du verre en fusion, il nous a semblé logique de les imager puisque les autres caractéristiques physiques mesurables ne changent pas de façon drastique pendant la nucléation et la croissance. La diversité des comportements observés nous a amené à les examiner avec différentes techniques et donc différentes résolutions. Chaque méthode apporte des renseignements et nous n'avons pas trouvé de méthode qui puisse les réunir tous en même temps.

2.1 Les verres utilisés

Pour se rapprocher au maximum des conditions effectivement rencontrées en usine, nous nous sommes procurés des échantillons de verres industriels. Notre choix s'est porté sur trois sortes de bouteilles différentes et sur un verre à vitre courant. Comme nous souhaitons étudier l'influence de la chimie du verre sur la nucléation des bulles, il a été important d'avoir des bouteilles de verre sans les traitements de surface que nous avons décrits dans l'introduction. Ainsi, les bouteilles que nous avons utilisé n'ont connu ni le traitement à chaud, ni le traitement à froid. Les bouteilles ont néanmoins

été recuites pour qu'elles puissent être transportées sans risque de casse. Les verres utilisés sont généralement désignés par leur usage ou par leur couleur. Le verre à vitre est le Planilux (PLX), nous avons utilisé un verre bouteille Extra-blanc (XTB), le verre des bouteilles de bière Heineken (HK) et le verre de certaines bouteilles de champagne (CH4). Ces verres sont utilisés couramment dans des applications grand public et sont donc susceptibles de se retrouver dans un vrai mélange de calcin. Pour l'étude du champ de vitesse généré par une bulle en mouvement, nous avons eu besoin d'élaborer nos propres verres pour pouvoir y insérer des particules d'oxydes destinées à donner du contraste et de la texture aux images du verre, procédé que nous présenterons plus largement dans la section 2.4. La composition de ces verres est celle du PLX simplifiée, c'est-à-dire un verre silico-sodo-calcique classique. Nous aurions également pu faire fondre du PLX et y incorporer les particules d'oxydes. La nomenclature de ces verres est PLX SN X, où X est le numéro de fusion.

2.1.1 La chimie des verres

Le pourcentage massique d'oxydes des différents verres est présenté dans le Tableau 2.1. L'analyse des teneurs en oxydes est effectuée à Saint-Gobain Recherche grâce à plusieurs méthodes. La spectrométrie de fluorescence X permet l'analyse chimique multi-élémentaire des échantillons. Des échantillons de quelques dizaines de grammes sont nécessaires ; ils sont alors soumis à un rayonnement X. Les électrons des couches internes sont expulsés et la lacune ainsi créée est alors remplie par un électron d'une couche externe. La longueur d'onde du photon émis lors du processus est caractéristique de l'élément bombardé. Dans le cas d'un verre, il existe de multiples interactions entre les différents éléments excités ; une mesure quantitative n'est possible que par comparaison à un échantillon de référence, ce qui ne pose pas de problèmes pour notre cas d'étude. Les éléments légers et/ou multivalents ne sont pas quantifiables par la fluorescence X. Typiquement, pour mesurer la concentration en soufre dissous ainsi que le nombre redox du fer, ce sont des techniques de chimie en voie humide qui sont utilisées. Après broyage du verre, les éléments subissent une minéralisation acide ou une fusion alcaline puis sont passés en solution. Diverses techniques sont alors employées ; la volumétrie pour l'analyse des éléments réducteurs, la complexométrie pour l'analyse du calcium ou la gravimétrie pour l'analyse de la silice par exemple.

On constate que les compositions sont comparables quant aux oxydes formateurs et modificateurs de réseau même si le verre à vitre contient moins de CaO que les bouteilles, remplacé par du MgO. Dans la suite et comme déjà évoqué dans le Chapitre 1, on verra que les différences qui ont un impact fort sur le comportement des bulles (nucléation et croissance) concernent surtout les taux de soufre dissous, ainsi que le redox de la fonte. C'est-à-dire que le comportement du verre dépend principalement des éléments multivalents qui le composent. Les verres PLX SN X ne sont étudiés que dans le cadre du champ de vitesse généré au Chapitre 6.

Comme évoqué précédemment, pour la mesure des champs de vitesse autour d'une bulle, il nous a fallu synthétiser notre propre verre car nous voulions disperser des particules d'oxydes dans la matrice. Pour l'élaboration, les matières premières sont pesées et mélangées manuellement. Le Tableau 2.2 récapitule les matières premières utilisées.

Oxydes	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SO ₃
PLX	72,4	8,92	13,85	3,70	0,73	0,07	0,014	0,055	0	0,22
XTB	73,1	11,4	12,75	0,07	1,77	0,74	0,0054	0,02	3·10 ⁻⁴	0,15
HK	72,0	10,4	12,70	1,41	1,86	0,96	0,10	0,33	0,20	0,07
CH4	72,2	10,7	12,85	1,10	1,77	0,67	0,237	0,34	0,20	0,02
PLX SN X	74,4	12,1	12,75	0,19	0,18		0,0055	0,02	0,001	0,16

Table 2.1 Composition chimique des verres utilisés en pourcentage massique.

Matières premières	Fournisseur	Pureté
Sable de Roncevaux	Samin	≥ 99,6 w% SiO ₂
Carbonate de Sodium	Novacarb	≥ 99,9 w% Na ₂ CO ₃
Calcaire Saint-Germain	Samin	≥ 99,5 w% CaCO ₃
Sulfate de sodium	Prolabo	≥ 99,5 w% Na ₂ SO ₄
Coke CDF	Coromandel	≥ 99,9 w% C
Dioxyde d'étain	Merck	≥ 99 w% SnO ₂
Oxyde de chrome	Prolabo	≥ 99 w% Cr ₂ O ₃

Table 2.2 Matières premières utilisées : provenance et pureté.

Le mélange est rendu homogène par un passage du mélange vitrifiable dans un Turbula pendant 15 minutes. Le mélange vitrifiable est alors introduit en plusieurs fois dans un creuset en platine de 400 cm³ chauffé par effet Joule aux alentours de 1475 °C. Une fois fondu, le verre est «guinandé» (c'est-à-dire agité mécaniquement) à l'aide d'une baguette de platine pendant une heure puis laissé à haute température pendant deux heures. Ainsi, on s'assure que l'affinage est complet et que le verre ne comporte plus qu'un faible nombre de bulles. Juste avant de couler le verre sur une plaque en fonte, on introduit 1 w% (soit 0,1 % vol.) de particules de SnO₂ de tailles comprises entre 160 et 200 microns, on mélange à l'aide d'une baguette de platine pour les disperser dans le verre fondu. L'introduction des particules est réalisée à l'aide d'un tamis afin de ne pas créer d'aggrégats de poudre. Une fois le verre coulé en plaque, il est tout de suite mis à recuire dans une carcase à 550 °C pendant une heure, puis est laissé refroidir lentement.

Le choix des particules à utiliser a été dicté par deux contraintes. Puisque nous voulons imager le verre avec des rayons X, il faut qu'il existe un contraste d'absorption entre le verre et les particules, ce qui nous conduit à considérer des oxydes lourds et/ou denses. Il faut également que ces particules ne se dissolvent pas dans le verre alors que le verre est un milieu très corrosif. Des particules solides de Cr₂O₃ et de SnO₂ sont donc envisagées, puisque leur digestion dans le verre est réputée être très lente. À titre d'illustration, DiMartino *et al.* [Di Martino *et al.*, 2004] montrent que la dissolution du chrome métallique dans le verre autour de 1050 °C est ralentie par la formation d'une couche de Cr₂O₃. On doit s'interroger sur l'influence de ces particules dans le verre, notamment sur la nucléation hétérogène de bulles. Nous n'avons pas constaté de formation de bulles au contact entre le verre et les particules de SnO₂ au cours de nos expériences effectuées au LGC. Il est possible que ces bulles existent mais que la résolution relativement faible du montage ne permette pas de les repérer. Par ailleurs, l'influence des particules sur l'état d'oxydation du verre est négligée ; si elle existe elle

n’a pas d’effet sur les taux de croissance des bulles que nous étudions dans ce verre.

Lorsque la plaque de verre est froide, nous réalisons deux sortes de mise en forme de nos échantillons. La première consiste à faire des carottes dans notre plaque afin de former des palets de verre de diamètre proche de celui du creuset utilisé (*i.e.* 20 mm) et de hauteur 30 mm environ. La seconde méthode de mise en forme consiste à casser en gros bouts notre plaque pour l’introduire dans une concasseuse. La concasseuse produit un mélange de granulométrie très diverse qui est trié par un tamisage à 5 tailles différentes. Les tailles de tamis utilisées sont les suivantes : 315 μm , 0,8 mm, 2 mm, et 8 mm. Les grains dont la taille est inférieure à 315 μm forment une poudre quand les grains dont la taille est supérieure à 8 mm ont des formes complexes et ont l’aspect de gravier.

2.1.2 La viscosité dynamique des verres

Nous l’avons vu lors du chapitre introductif, la viscosité est l’une des grandeurs qui varie le plus lors de la montée en température d’un verre. Des modèles prédictifs de la viscosité existent et permettent une estimation valide des valeurs pour des verres classiques [Fluegel, 2007, Mauro *et al.*, 2009, Hrma, 2008].

Nous reproduisons ici les courbes de viscosité obtenues pour trois des quatre verres commerciaux, ainsi que pour le verre synthétisé lors de ce travail. Les viscosités mesurées sont bien reproduites par le modèle le plus utilisé, c’est-à-dire celui de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) dont les travaux font référence en ce domaine [Vogel, 1921, Fulcher, 1925, Tammann et Hesse, 1926]. Les paramètres de l’ajustement sont donnés dans le Tableau 2.3

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.1.1)$$

Verres utilisés	μ_0 (Pa.s)	B (K)	T_0 (K)
PLX	$8,28 \cdot 10^{-4}$	11281	475,6
XTB	$2,64 \cdot 10^{-4}$	14038	386,4
HK	$2,53 \cdot 10^{-3}$	9896	540,2
CH4	$1,78 \cdot 10^{-4}$	14507	368,3
PLX SN 7	$7,24 \cdot 10^{-2}$	4425	890,2

Table 2.3 Coefficients d’ajustement de la viscosité dynamique des verres.

La viscosité des verres synthétisés par nos soins n’a pas exactement le même comportement que celle des verres industriels, ce qui peut s’expliquer par la différence de composition –notamment les 2 w% de SiO_2 supplémentaires. La présence d’inclusions solides dans le verre est faible du point de vue de la fraction volumique et ne suffit donc probablement pas à expliquer la différence que nous observons ici.

2.1.3 La rugosité des verres

L’état de surface des verres est évidemment d’une grande importance pour comprendre les phénomènes qui se déroulent aux interfaces.

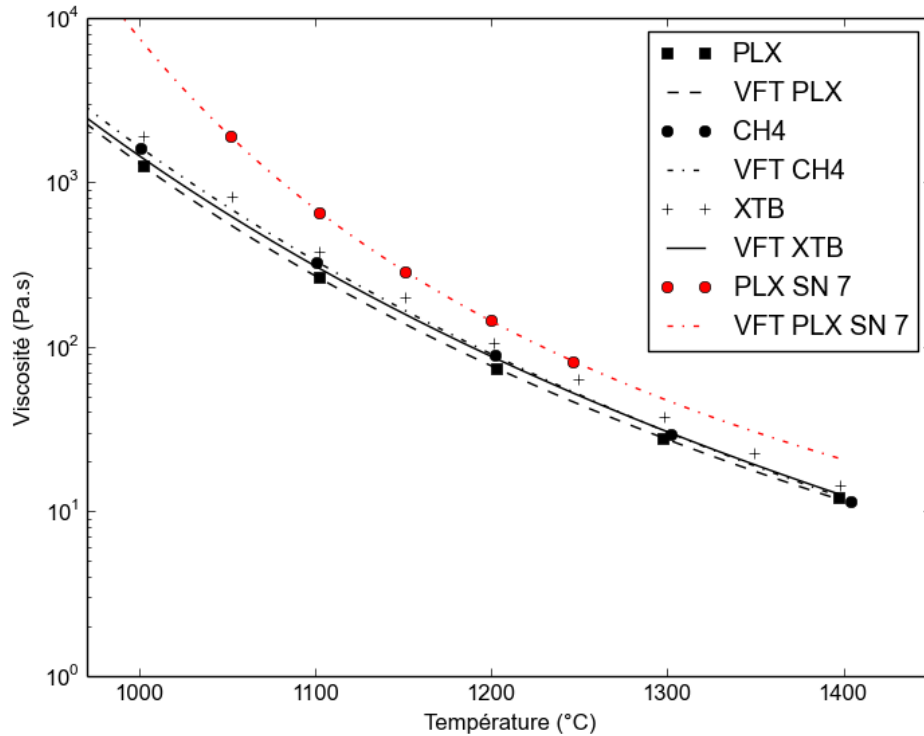


Fig. 2.1 Viscosités expérimentales et ajustées des différents verres étudiés, à l'exception du verre HK (ajustée seulement). On constate que les valeurs sont très proches pour les quatre verres industriels et que le verre élaboré en creuset platine etensemencé de particules d'oxydes a une viscosité plus élevée.

Rugosité naturelle d'un verre industriel.

À la fin de toutes les opérations de formage du verre, la surface de ce dernier est restée figée dans le même état que celui qu'elle avait juste avant la température de transition vitreuse. Dans le cas du verre à vitre, une attention particulière a été portée à ce que les deux faces du ruban de verre soient les plus plates possibles, c'est le principal avantage du procédé float. Plusieurs publications abordent le sujet de la rugosité du verre à vitre, qui forme un sujet remarquable de par les valeurs extrêmement faibles qui sont rencontrées habituellement. On mesure ainsi régulièrement des rugosités RMS inférieures au nanomètre, la face étain du verre étant encore plus lisse que la face atmosphère [Sarlat *et al.*, 2006].

Pour le verre bouteille, les verriers industriels portent évidemment une attention moindre à la rugosité de la surface. Pour la surface interne, on trouve quelques éléments de réponse dans les thèses qui traitent de la nucléation dans des liquides saturés en CO_2 , comme les vins pétillants. Ainsi, Valant [Valant, 2005] exhibe dans sa thèse des défauts sphériques à la surface interne de bouteilles de champagne, ces défauts provenant probablement de bulles piégées. Des valeurs de densité de défaut ou de rugosité RMS

ne sont pas disponibles dans la littérature. Pour la surface externe, les choses sont plus complexes. En effet, il est probable que l'état de surface extérieur de la bouteille soit relié à l'état de surface du moule qui a formé la bouteille. Encore une fois, les études sur la rugosité externe d'une bouteille sont rares, probablement parce que la rugosité du produit final est due aux couches déposées plutôt qu'au verre lui-même. Par ailleurs, il existe aussi des motifs sur une bouteille, qu'ils soient voulus (informatifs, décoratifs, goulot, etc.) ou non désirés (couture entre les deux moules). Ces motifs induisent des irrégularités de l'ordre de la centaine de microns sur la surface. Dans les différentes expériences réalisées dans ce travail, nous avons porté une attention particulière à ce qu'il n'existe pas de défauts visibles dans les morceaux de verre introduits.

Rugosité contrôlée

Nous avons également exploré l'influence de la rugosité sur la présence de bulles après montée en température. Pour cela, nous avons légèrement abrasé la surface de verres à vitre avec une polisseuse Struers et différents draps de polissage. Les grains des draps utilisés sont 40, 75, 125 et 250 μm . Les rugosités RMS et les longueurs de corrélation mesurées par un profilomètre STIL (spectroscopie confocale chromatique) sont répertoriées dans le Tableau 2.4.

Taille des grains du tapis (μm)	Rugosité RMS (μm)	Longueur de corrélation (μm)
40	0,85	6,50
75	1,31	4,94
125	2,21	11,82
250	3,02	7,42

Table 2.4 Rugosités RMS et longueurs de corrélation selon la taille des grains du tapis de polissage.

Comme on pouvait s'y attendre, la rugosité RMS augmente avec la taille des grains du tapis, c'est-à-dire que des gros grains provoquent un état de surface plus creusé. Les longueurs de corrélation correspondent à une longueur caractéristique de la rugosité. Il faut néanmoins les prendre avec prudence car le pas de mesure est de seulement 2 μm . On pourra tenter de comparer ces longueurs avec les distances entre bulles nucléées.

2.2 Nucléation

L'étude de la nucléation des bulles dans le verre a nécessité plusieurs techniques d'observation différentes. Deux sortes de méthodes sont complémentaires : les mesures *in situ* et les mesures à froid. Les premières permettent d'accéder à la dynamique de la nucléation, donc de remonter plus ou moins précisément aux températures auxquelles les phénomènes commencent. Leur principal défaut est souvent d'avoir une résolution plus faible, notamment parce que la mesure à haute température oblige à dégrader les conditions optiques (distances plus grandes, etc.). Les mesures à froid, après trempe, sont donc plus précises, mais il faut alors s'assurer de la représentativité de l'échantillon à froid. Concernant les gaz dans le verre, on a vu dans le chapitre d'introduction que la solubilité augmente quand la température diminue ; une trempe a donc pour effet principal de diminuer la taille des bulles et de changer leur composition. La vitesse de trempe revêt donc ici une importance fondamentale.

Le cas des petites bulles reste toujours problématique : nous ne distinguons pas leur présence lors des mesures à chaud, et elles peuvent disparaître lors de la trempe, ce qui implique une non-détection à froid. Des méthodes très performantes, disponibles par exemple sur les synchrotrons, représentent ainsi une piste de recherche intéressante pour étudier les premiers instants de la vie d'une bulle dans le verre fondu. Dans la même veine, des expérimentations ont été réalisées sur des verres borosilicatés avec un microscope électronique à transmission. Ces tests permettent d'accéder à des résolutions incroyables mais se limitent pour l'instant à des températures éloignées de celles de notre étude [Ollier *et al.*, 2006].

Nous avons également été confrontés à une autre difficulté pour l'étude des bulles dans un échantillon massif de verre. À fort grossissement, la profondeur de champ de la microscopie optique est généralement faible. Si les bulles ne sont pas localisées dans un plan proche de l'interface, il est difficile voire impossible d'avoir une image nette de toute la population. Nous nous sommes efforcés de faire une montée en température douce, ce qui permet d'obtenir des interfaces peu déformées. La tomographie pourrait possiblement répondre à cette problématique mais les résolutions disponibles ne sont pas forcément suffisantes pour étudier les petites bulles.

On peut regretter la grande différence de géométrie entre les deux sortes d'observations (*in situ* et à froid) : pour la mesure à chaud, l'interface entre les verres est principalement verticale alors que les expériences à froid nécessitent des interfaces horizontales pour les obtenir après trempe les moins déformées possible. Nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier les mécanismes physiques qui régissent les différences de comportement entre un montage horizontal et vertical, mais nous pouvons affirmer qu'elles existent et qu'elles sont probablement non-négligeables. Nous nous efforcerons dans la suite du travail à bien distinguer les deux et à évoquer les différences entre les deux types d'expériences.

Observations à froid

Avec les verres décrits dans la section 2.1.1, nous avons réalisé des empilements de morceaux dans des creusets en platine d'un diamètre de 35 mm. Les morceaux de verre ont été obtenus par carottage puis les bords ont été polis grossièrement afin que les morceaux soient ajustés dans les creusets, comme sur la Figure 2.2 (a).

La montée en température utilisée pour les expériences en creuset platine est la

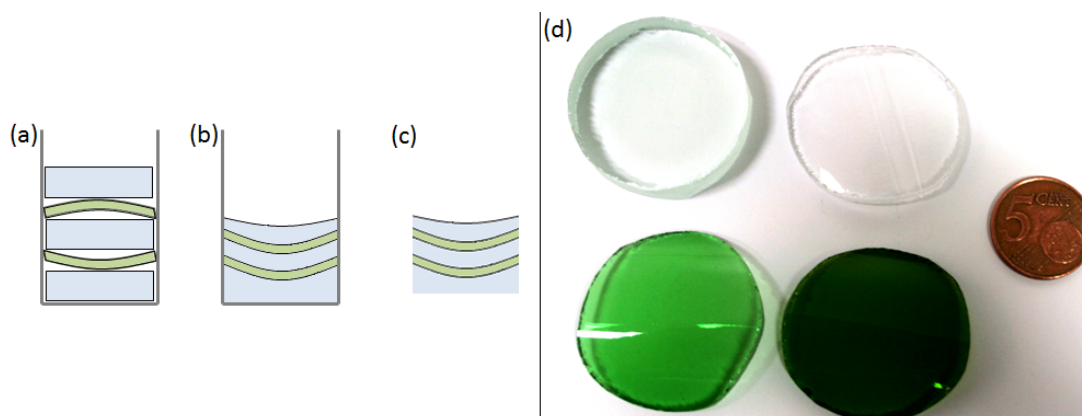


Fig. 2.2 Séquence schématique de l'expérience de mise en contact de morceaux de verres différents. (a) : Empilement réalisé à froid et introduit dans un creuset en platine. La courbure des morceaux issus de bouteilles est exagérée sur le schéma mais le contact entre les verres n'est pas aussi bon que pour des morceaux de verre à vitre. (b) : Empilement après la montée en température. (c) : Échantillon carotté pour être sorti du creuset. Le fond est poli pour permettre l'observation au microscope ou à la loupe binoculaire. (d) : Morceaux de verres initialement introduits dans le creuset. De haut en bas et de gauche à droite : PLX, XTB, HK et CH4.

suiivante :

- Montée à 800 °C à 10 °C.min⁻¹
- Montée à 1 100 °C à 3 °C.min⁻¹
- Palier à 1 100 °C pendant 30 minutes.

Nous avons arrêté certains échantillons pendant la montée en température pour observer les états intermédiaires. Puisque les fours peuvent être inhomogènes en température, nous avons prêté attention à placer les échantillons au même endroit à chaque expérience, ce qui assure la répétabilité des conditions opératoires.

Observations à chaud

Pour l'observation *in situ*, nous avons principalement utilisé un four à hublot dont une description est fournie ci-dessous dans la section 2.3. Les résolutions sont de l'ordre de la vingtaine de microns ce qui ne permet pas d'étudier précisément les premiers instants de la nucléation. Néanmoins il est possible d'imager de plus grandes surfaces pendant la chauffe ce qui possède des avantages certains sur la représentativité des phénomènes.

Nous avons aussi eu l'opportunité de faire des expériences de tomographie *in situ* à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne ID19. Pour plus de détails sur le système d'acquisition et le principe de la tomographie *in situ*, le lecteur peut se reporter aux travaux antérieurs du laboratoire, notamment les thèses de Bouttes et Woelffel [Bouttes, 2014, Woelffel, 2015]. L'avantage fondamental des synchrotrons réside dans l'intensité de la lumière produite, qui permet de réaliser des acquisitions beaucoup plus rapides que sur des tomographes de laboratoire permettant ainsi d'effectuer des acquisitions *in situ*. Une autre différence avec ces derniers est que

le faisceau émis par le synchrotron est parallèle et cohérent alors qu'il est conique pour des appareils plus petits. La cohérence du faisceau permet d'exploiter le contraste de phase selon la méthode de Paganin [Paganin *et al.*, 2002] afin d'augmenter le contraste des images résultantes. Nous avons utilisé le four «École des mines» déjà utilisé dans les deux thèses précédemment citées.

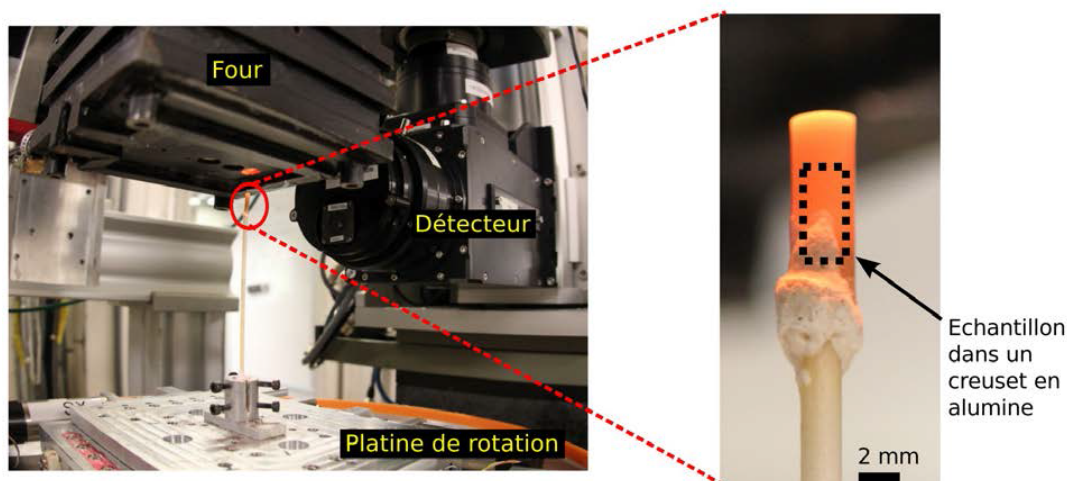


Fig. 2.3 Photographie du four «École des mines» en fonctionnement. Pendant l'expérience, le four est baissé sur l'échantillon représenté à droite. Le faisceau arrive de la gauche, traverse l'échantillon et est collecté par le détecteur.

Le montage exploité permet d'acquérir un volume toutes les minutes. C'est principalement la mémoire interne de la caméra et la vitesse de transmission des données qui limitent la fréquence d'acquisition. En effet, une acquisition trop fréquente générera un volume de données trop important pour être stocké ou être envoyé vers un espace de stockage dédié. Les creusets utilisés ont un diamètre de 2 mm. Il a donc été nécessaire de réaliser des carottes de la même taille.

Nous avons souhaité mettre en contact des verres différents de la même manière que ce que nous avons fait précédemment. Pour cela, nous avons laissé deux verres en contact à une température proche de 700 °C pendant 1 heure dans un four. Les deux morceaux de verre ayant collé, nous avons pu carotter l'assemblage des deux. Sur la Figure 2.4, on peut voir une carotte issue de cette procédure. Durant les expériences, il est apparu que le contraste entre les verres était trop faible pour pouvoir repérer l'interface entre eux, ce qui en empêche l'étude. En effet, à cause de la dilatation thermique et de l'effondrement du verre, il n'est pas aisé de suivre un endroit précis dans un échantillon s'il n'y a pas de repère auquel se raccrocher. De plus, nous n'avons pas vu de bulles apparaître ce qui aurait matérialisé l'interface. Nous avons donc dû nous rabattre sur un empilement de carottes «individuelles» initialement séparées ce qui permet de suivre l'interface au cours de la fusion, comme ce qui est représenté sur la Figure 2.5.

La température est mesurée de deux façons : un thermocouple est situé dans la tige en alumine qui supporte l'échantillon pour mesurer la température au plus près, et l'autre thermocouple, situé plus haut dans le four, permet d'assurer la régulation du

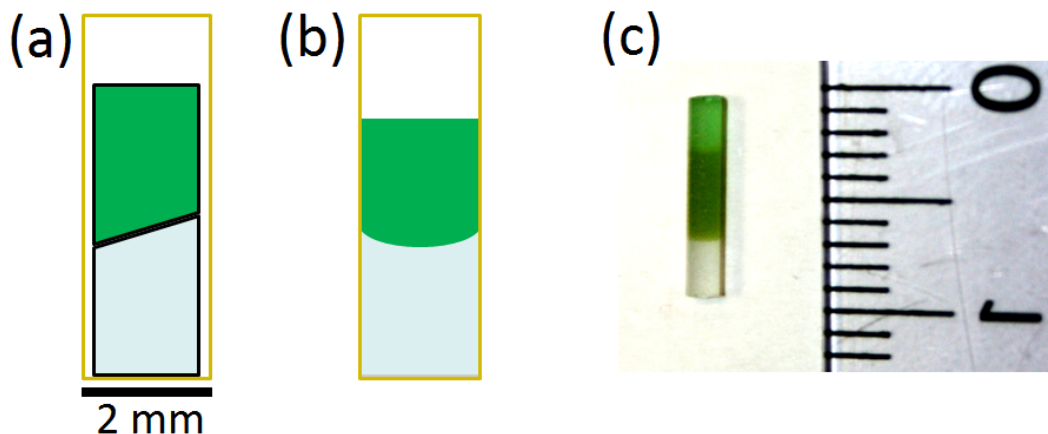


Fig. 2.4 (a) : Schéma du creuset introduit initialement dans le four. (b) : Évolution de l'échantillon au cours de la montée en température. (c) : Photographie d'une carotte préparée suivant la méthode décrite.

four. Comme les échantillons sont très petits, les changements de température peuvent être très rapides. La présence du faisceau de rayons X induit un échauffement local qui peut être de l'ordre de 20 °C [Bouttes, 2014].

La segmentation des images a été effectuée sur Python, grâce au module Skimage [van der Walt *et al.*, 2014]. Les principes de la segmentation sont les mêmes que ceux appliqués ci-dessous dans la section 2.3.2. La principale différence entre les deux situations est que nous raisonnons ici sur des images de volumes, ce qui augmente grandement le temps de calcul et la mémoire utilisée.

2.3 Croissance

Nous disposons de deux fours à hublot qui permettent de filmer la fusion de verre. Le premier est un four développé et vendu par Glass Service, le second a été construit à Saint-Gobain Recherche et est plus adaptable aux ajouts d'instrumentation, notamment pour la mesure de composition des gaz émis. Pour pouvoir filmer à haute température, il est nécessaire d'utiliser des creusets qui soient transparents jusqu'à 1 500 °C. La silice vitreuse est évidemment un candidat préférentiel pour réaliser cette observation. Les creusets utilisés sont produits par ALC Quartz et VLM et ont deux géométries possibles. Le creuset peut être un simple cylindre de silice vitreuse, ou peut également être un parallélépipède rectangle, ce qui permet d'avoir des images non déformées (voir Figure 2.6 b)). La Figure 2.6 a) montre un schéma du four Glass Service, de géométrie très similaire à celui construit à Saint-Gobain Recherche. La lumière est émise par les épingles chauffantes du four et par les réfractaires chauds. Un verre clair à température ambiante reste transparent à haute température ; au contraire, à cause de la présence de fer et de chrome, un verre vert à température ambiante aura un aspect laiteux à haute température. Comme le schéma le montre, on voit à travers le verre une image du fond froid, donc noir. Pour les deux fours, les creusets sont fixés par leur extrémité haute. Ceci permet de les faire tourner à la main afin de lever l'incertitude

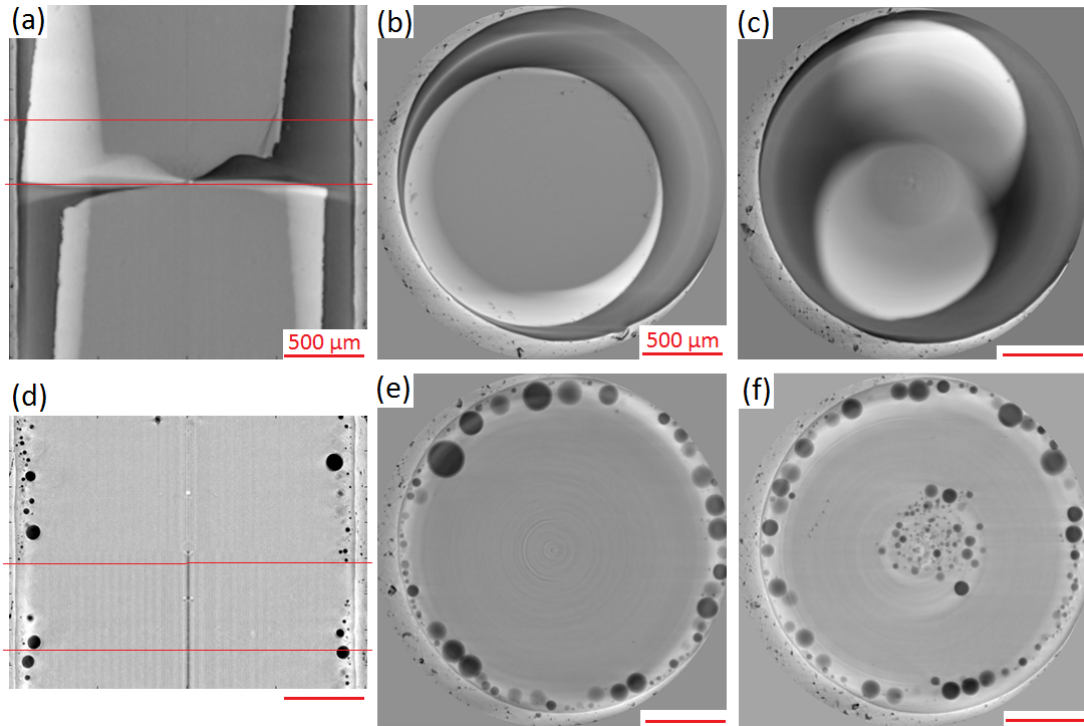


Fig. 2.5 (a) Coupe verticale du creuset introduit dans le four avant la chauffe. On note les deux carottes en contact, qui ne sont pas exactement superposées. Les différences de niveaux de gris sont principalement dues à des artefacts de la reconstruction tomographique. (b) et (c) Coupes horizontales de la même expérience prises à deux hauteurs différentes (marquées en rouge sur l'image (a)), sur (c), on est placé à l'interface entre les deux carottes. (d) La même expérience lorsque le verre a fondu et a rempli le creuset. On constate que les bulles sont en grande majorité localisées sur la périphérie de l'échantillon, au contact avec le creuset. (e) et (f) Coupes horizontales de la même expérience. Pour certains échantillons, on observe des bulles situées au centre du creuset, au contact entre les deux verres.

que l'on peut avoir sur la position des bulles dans le creuset.

Par contre, toutes les interfaces des échantillons ont un caractère diffusant et seront donc visibles en blanc comme sur la Figure 2.7. Ceci nous empêche de faire une étude sur les premiers instants d'un empilement de grains de calcin puisque la multitude des interfaces dans la profondeur diminue le contraste et génère une image complètement saturée.

Les caméras utilisées sont une Sony XCD-SX910 équipée d'une lentille PENTAX TV Lens C7528M pour une image globale et une Guppy PRO F-146 avec un objectif Sigma 70-300mm f/4-5,6 APO DG Macro Lens pour une vue zoomée. Les caméras permettent d'avoir accès à une projection du creuset, c'est-à-dire que la profondeur de champ des caméras est comparable à l'épaisseur du creuset. Les résolutions atteintes sont respectivement de l'ordre de $60\ \mu\text{m}$ et de $25\ \mu\text{m}$. Après chaque expérience, nous introduisons une mire à la place du creuset pour obtenir la résolution de l'expérience

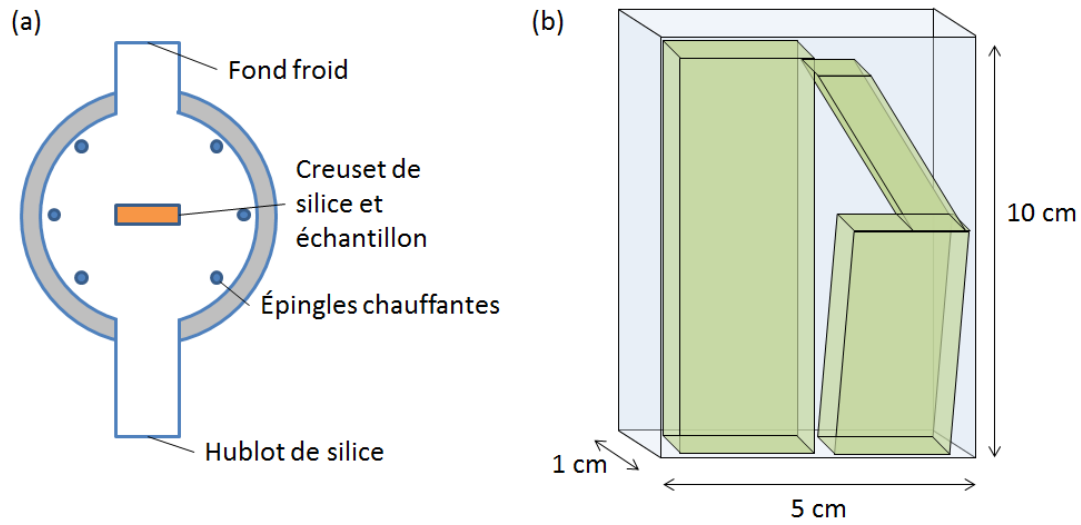


Fig. 2.6 (a) Schéma de principe du four à hublot Glass Service. Le fond froid permet d'avoir un fond noir sur les images. (b) Schéma du creuset à faces parallèles en silice, le tube en silice qui permet la fixation n'est pas représenté ici. Les échantillons sont glissés dans le creuset. Selon leur épaisseur, il peut y avoir entre une et trois couches d'échantillons.

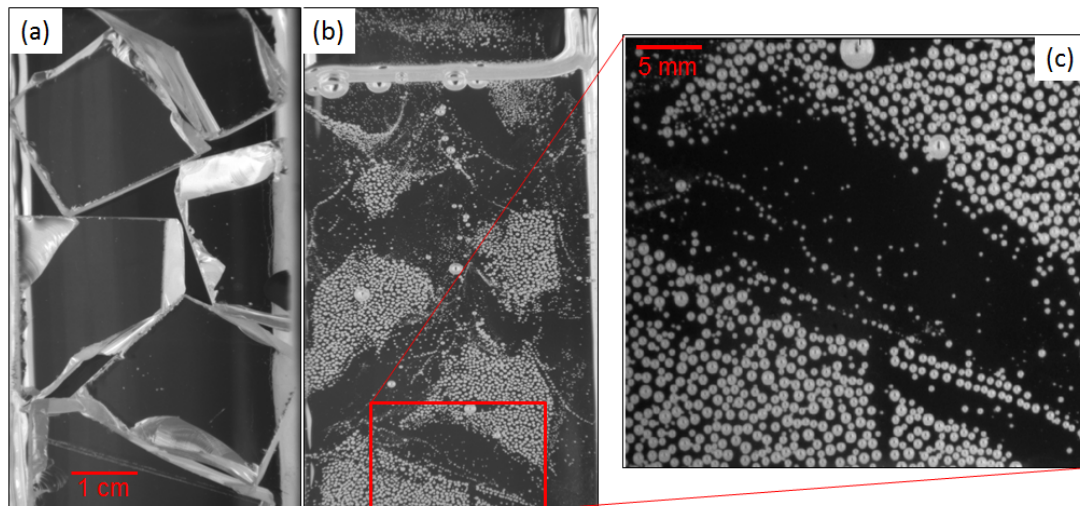


Fig. 2.7 Images typiques mesurées sur le four à hublot Glass Service. (a) correspond à la situation initiale schématisée sur la Figure 2.6. (b) correspond à l'image du verre fondu. Seules les bulles et le ménisque apparaissent car un verre oxydé reste transparent à haute température. (c) Vue zoomée de la même situation.

particulière. Les images peuvent être acquises à différentes fréquences. La dynamique du système visqueux que nous étudions étant plutôt lente, une acquisition toutes les 15 ou 20 secondes est un rythme largement suffisant.

La température est programmée en amont de l'expérience. Nous avons choisi le même type de rampe que pour les expériences en creuset platine, c'est-à-dire montée à 800 °C à 10 °C.min⁻¹, puis montée à 1 100 °C à 3 °C.min⁻¹. La température est alors maintenue à 1 100 °C le temps nécessaire à l'observation des phénomènes d'intérêt. Les expériences durent donc quelques heures. Des mesures de température ont été réalisées et ont permis de quantifier l'erreur maximale de température. Elle est de 3 °C à une température de 1 100 °C.

2.3.1 Mesure de la composition des gaz

Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de la mesure de la nature des gaz émis par un mélange vitrifiable en cours de fusion [Dalton, 1933, Kawaguchi *et al.*, 2008, Kloužek *et al.*, 2007, Collignon *et al.*, 2010]. Dans notre cas, le nombre de bulles observées est assez important mais le volume total des gaz émis est bien plus faible que celui émis lors d'une fusion de matières premières réactives. C'est pourquoi il nous a fallu porter une attention particulière au volume mort du montage (creuset + tuyaux de raccord). La solution envisagée est de venir collecter les gaz au plus près de la surface libre du verre. Nous souhaitons également conserver la vision de la surface. Un entonnoir en silice vitreuse a donc été utilisé avec succès. Les creusets utilisés sont donc cylindriques uniquement pour permettre le passage de l'entonnoir. Il a fallu diminuer de façon importante le débit de gaz porteur pour ne pas diluer les gaz d'intérêt dans l'argon. Un spectromètre de masse est utilisé pour observer les rapports masse/charge (m/z) des gaz les plus courants (et non un balayage de toute la gamme possible).

Une expérience typique consiste donc en les étapes suivantes :

- Installation de l'entonnoir et du creuset en position haute puis montée à 500 °C pour toute une nuit. Un balayage à l'argon à 1 L.min⁻¹ est installé pour purger le volume du creuset et pour éliminer l'humidité du montage.
- Montée en température. Lorsque le verre commence à s'écouler, il devient possible de descendre l'entonnoir en silice pour qu'il affleure la surface libre du verre. Le débit est réduit de moitié à ce moment-là.
- Alors que le verre continue de s'écouler, nous réduisons encore le débit du gaz porteur jusqu'à 20 mL.min⁻¹. L'entonnoir est alors plongé dans le verre en fusion ce qui permet d'isoler complètement la mesure des gaz de l'atmosphère environnante. On constate sur la Figure 2.8 que la teneur en O₂ et N₂ connaît une brusque diminution ce qui apporte la confirmation que l'étanchéité du montage est bien réalisée.
- L'expérience se déroule ensuite, et le travail de traitement consiste à corréler les émissions mesurées par le spectromètre de masse aux images des bulles qui remontent à la surface. Les temps de mesure sont les mêmes que pour la visualisation, c'est-à-dire de l'ordre de quelques heures.

Pour avoir une mesure quantitative de la composition des gaz, une calibration est effectuée avec deux bouteilles de gaz dont la composition est connue ce qui nous permet d'accéder à la correspondance intensité du signal (en mA)/ composition (en ppm).

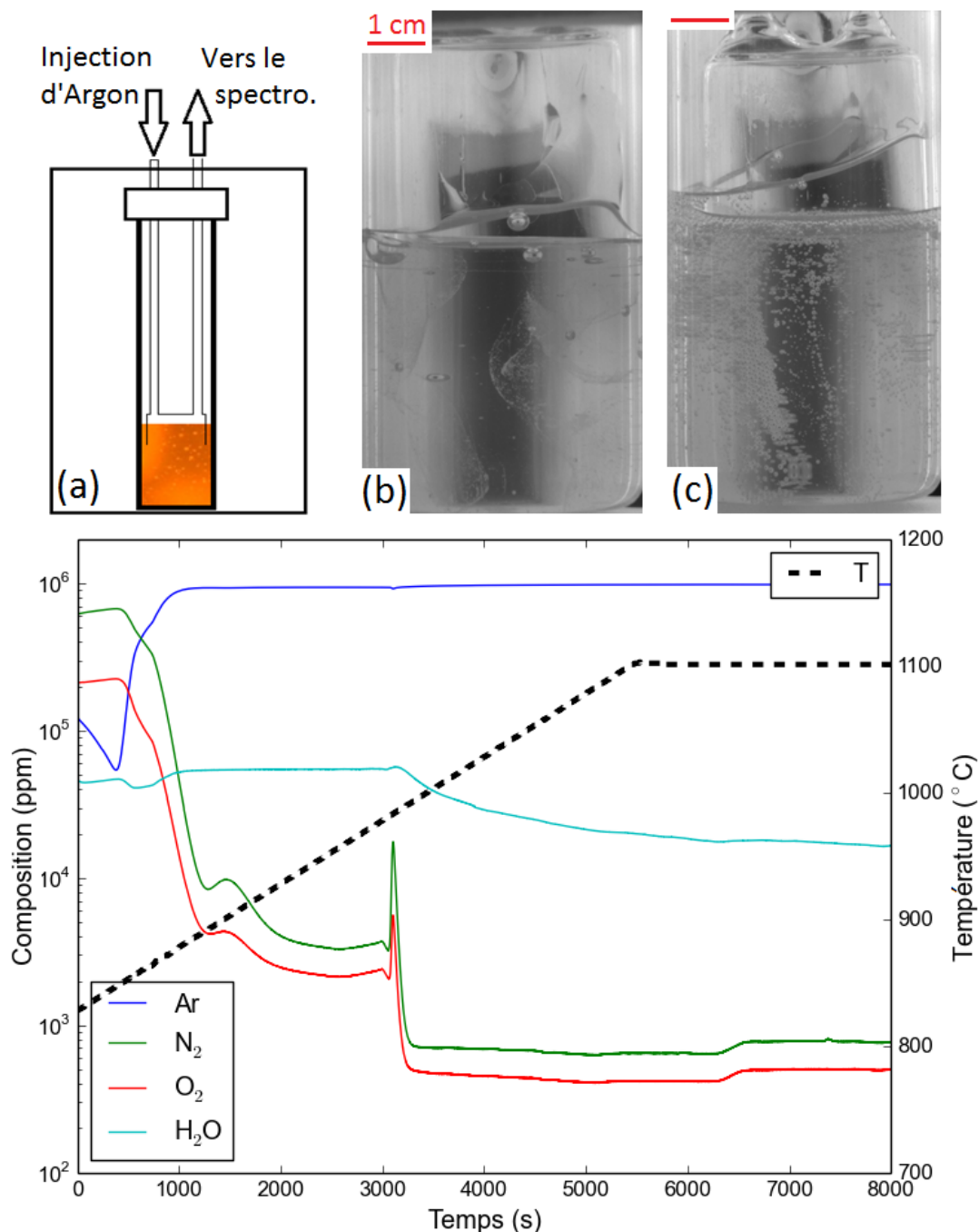


Fig. 2.8 (a) Schéma de principe du montage utilisant un entonnoir en silice pour la mesure des gaz émis couplée à l'observation. (b) L'entonnoir affleure la surface du verre fondu. (c) L'entonnoir est introduit plus profondément dans le verre. On distingue en haut les deux tubes qui permettent le flux de gaz porteur. On remarque également le film de verre qui remonte entre le creuset et l'entonnoir. (d) Spectrogramme correspondant à l'installation de l'entonnoir. À $t = 0$ s, les joints sont desserrés pour permettre la descente de l'entonnoir, à $t = 1000$ s, le circuit devient isolé du reste du creuset, ce qui correspond à une diminution brusque de la teneur en N₂ et O₂. L'entonnoir est enfoncé plus profondément à $t = 3000$ s, le circuit est encore plus isolé de l'atmosphère. On constate que la teneur en H₂O ne suit pas la même évolution que N₂ et O₂, ce qui montre que la source de pollution en eau n'est pas seulement l'atmosphère, mais aussi probablement la bouteille d'Ar. Pour ne pas alourdir la figure, nous n'avons pas représenté CO₂ et SO₂, dont les teneurs se situent respectivement entre 500 et 20 ppm.

Lors des expériences, nous normalisons les signaux par rapport à l'argon. La connaissance du débit d'argon permet alors de remonter à la correspondance composition (ppm)/quantité (nL).

Il est nécessaire de mentionner que cette expérience, quoique relativement robuste, reste assez complexe dans la pratique. Le verre ayant une affinité forte pour la silice vitreuse, il tend à remonter dans l'espace entre le creuset et l'entonnoir. L'égalisation des pressions entre l'intérieur du creuset et l'intérieur de l'entonnoir peut alors parfois conduire à des instabilités. Nous avons également pu observer l'introduction de verre dans les tubes en silice qui sortent de l'entonnoir. Dans les deux cas, le signal est complètement bruité et inutilisable.

De ce que nous avons pu observer, les fuites qui subsistent dans le montage suffisent à empêcher une mesure quantitative sur H_2O , N_2 et O_2 à basse température lorsque les émissions de gaz sont faibles. À haute température, alors que les émissions deviennent plus importantes, il devient alors possible de faire des mesures quantitatives.

2.3.2 Traitement d'images

Segmentation, labellisation Le traitement d'images a été construit sur Python en utilisant la bibliothèque Skimage [van der Walt *et al.*, 2014]. Le contraste entre les bulles et le verre fondu étant généralement bon –sauf dans le cas du verre vert (HK ou CH4)–, des méthodes de seuillage relativement simples peuvent être appliquées. Puisque les images que nous obtenons sont une projection du creuset, il est nécessaire de pouvoir distinguer des bulles qui sont partiellement superposées, d'où le principe appliqué (partage des eaux). Des bulles non superposées peuvent être séparées encore plus simplement.

La méthode employée pour mesurer le nombre de bulles, leur taille et leur répartition spatiale est la suivante. On pourra suivre l'effet des différentes étapes en se référant à la Figure 2.9.

- Passage de (a) à (b) : sélection de la région d'intérêt et opération de seuillage pour distinguer le fond noir (*i.e.* le verre fondu) des bulles claires. Les seuillages adaptatifs et d'Otsu nous ont été les plus utiles. Une combinaison des deux est également possible.
- Passage de (b) à (c) : calcul de la carte des distances de chaque pixel blanc au fond noir. Pour des objets circulaires, cette opération équivaut à trouver les centres des objets, dont les distances au fond noir correspondent à des maxima locaux. Des critères peuvent être ajoutés à cette étape-là pour prendre en compte la spécificité de la population de bulles. On peut par exemple imposer une distance minimale entre deux maxima locaux pour discriminer deux bulles. C'est à cette étape que deux bulles adjacentes ou partiellement superposées peuvent être distinguées.
- Passage de (c) à (d) : une fois que l'on a accès à la population des centres des bulles, on remplit les bulles (méthode du partage de ligne des eaux – watershed en anglais) pour avoir une estimation de leurs rayons. Le programme attribue alors un label à chaque zone (chaque couleur correspond à une zone spécifique sur la Figure 2.9). Il est possible d'extraire de nombreuses propriétés géométriques de ces zones comme l'aire, le diamètre équivalent ou encore les

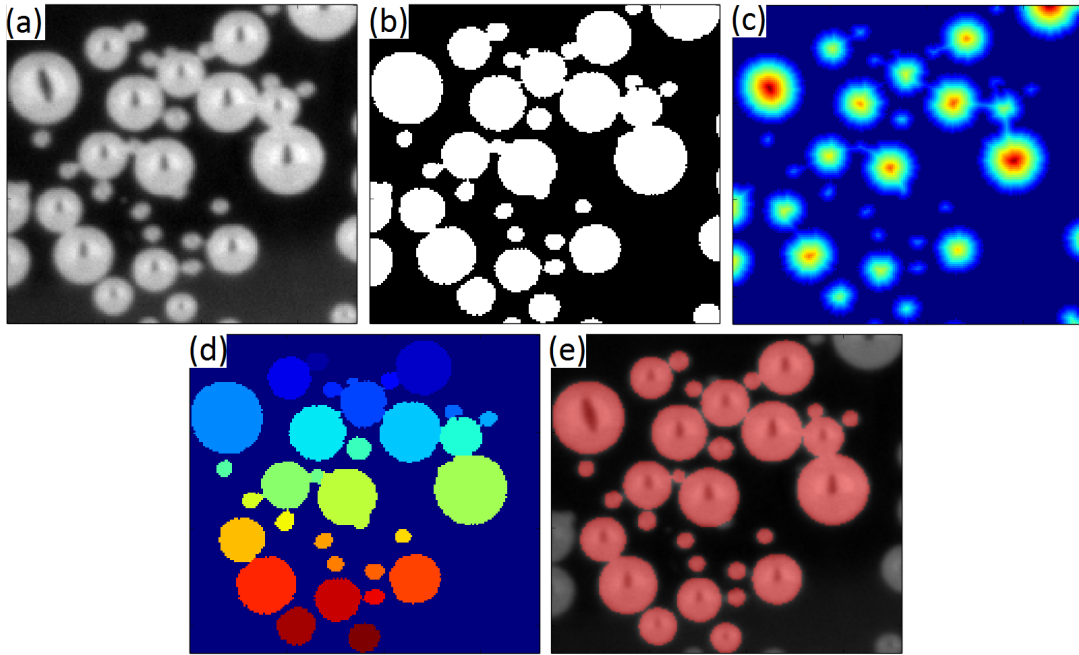


Fig. 2.9 Séquence des différentes étapes du traitement d'images utilisé pour obtenir des informations quantitatives sur la croissance de bulles. (a) : image brute. (b) : image binarisée. (c) : carte des distances au fond. Le rouge correspond à la plus grande distance. (d) : les différentes zones issues du partage des eaux sont coloriées d'une couleur différente. (e) : image de vérification, c'est-à-dire superposition de l'image brute et des bulles détectées.

coordonnées du centre de masse. C'est à cette étape qu'on choisit de garder ou de ne plus considérer les bulles qui touchent le bord de l'image.

- Passage de (d) à (e) : nous étudions la solidité de l'objet, c'est-à-dire le ratio de son grand diamètre et de son petit diamètre, afin de s'assurer que les zones repérées à l'étape précédente sont bien circulaires (ou sphériques dans le cas de la tomographie). Si ce ratio dépasse un certain seuil, alors nous ne sauvegardons pas le rayon correspondant. Comme la binarisation peut parfois provoquer des artefacts (un seul pixel blanc par exemple), nous effectuons également une discrimination sur le diamètre maximal et minimal autorisé. Cette opération est à réaliser avec prudence car il ne faut pas éliminer de vraies bulles. On doit aussi mentionner qu'une vérification visuelle est faite sur un certain nombre d'images, une image de contrôle typique est représentée sur la Figure 2.9 (e).

Si le traitement d'images est satisfaisant, nous l'appliquons alors sur la séquence d'images complète. Certaines mesures doivent néanmoins être réalisées manuellement, soit parce que les rayons sont trop faibles, soit parce que le contraste n'est pas suffisant pour autoriser une segmentation efficace.

Pour quantifier les erreurs que nous introduisons en réalisant ces étapes de traitement d'images, nous avons généré des images artificielles qui nous permettent de comparer les résultats à des valeurs contrôlées. La génération de ces images se fait

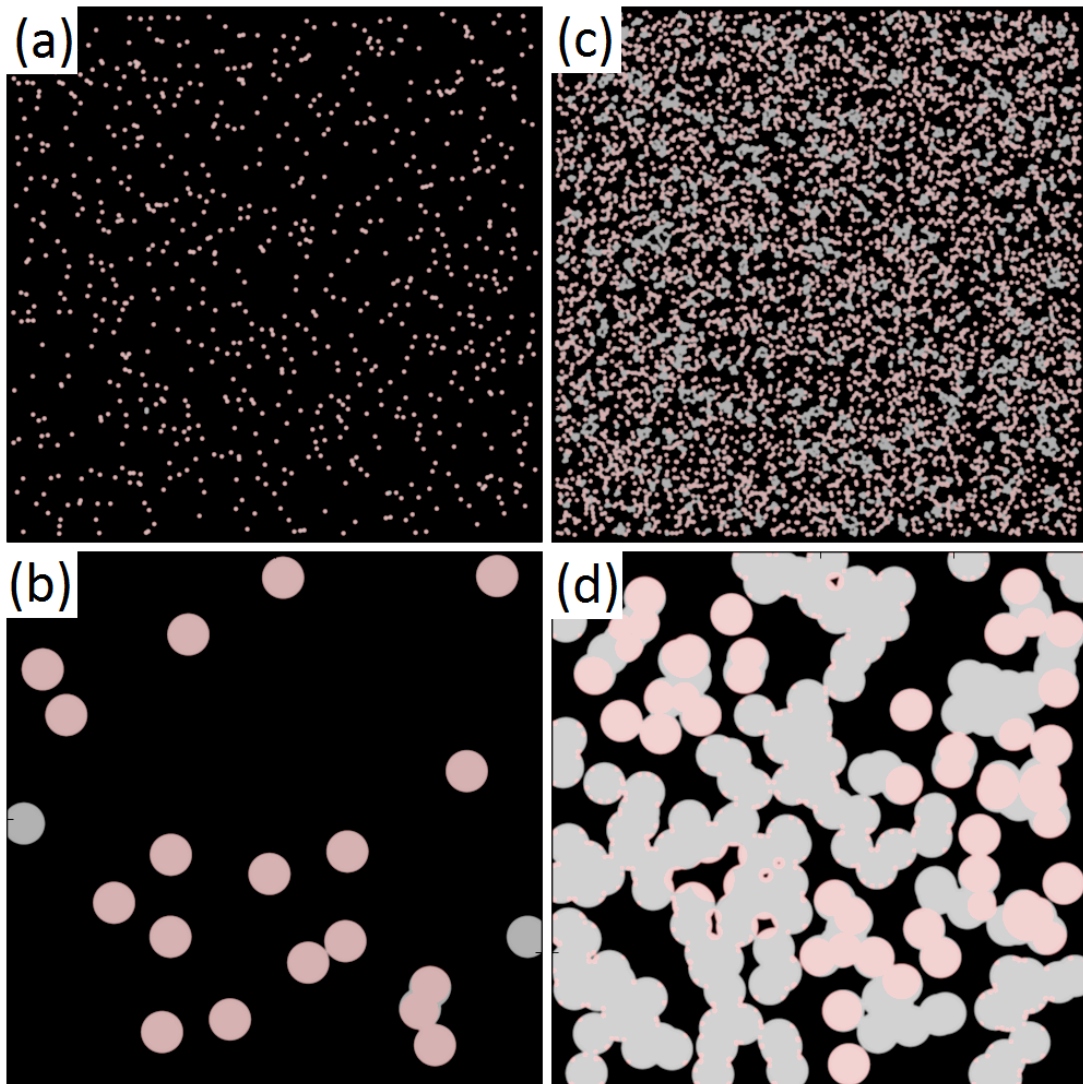


Fig. 2.10 (a) : Résultat de la segmentation sur une image test avec 800 petites bulles ($r = 10$ pixels). (b) : Résultat de la segmentation sur une image test avec 20 grosses bulles ($r = 80$ pixels). (c) : Résultat de la segmentation sur une image avec 8 000 petites bulles ($r = 10$ pixels). Comme les bulles forment des sortes d'amas, elles ne sont plus détectées comme des bulles à cause d'une sphéricité trop faible. (d) : Résultat sur une image test avec 200 grosses bulles ($r = 80$ pixels). On constate que le traitement n'est plus du tout efficace et que de petites bulles sont détectées à l'intérieur des grosses. La détection du centre des objets se fait mal.

selon le principe suivant : on choisit arbitrairement le rayon et le nombre des bulles et on place aléatoirement ces bulles sur une image artificielle. Un bruit gaussien est ajouté à l'image pour rapprocher son histogramme de celui des images réelles. On compare la distribution de taille et le nombre de bulles détectées aux paramètres initiaux. Le taux d'erreur est évidemment croissant avec la densité de bulles artificielles (et expé-

riminales, d'ailleurs). La Figure 2.10 montre quatre images artificielles qui ont subi le traitement. On constate que pour des taux de couverture de faibles à moyens, le traitement est très bon, puisque plus de 90 % des bulles sont détectées. Dans ces cas favorables, le rayon imposé est mesuré avec une erreur de 5 %. Pour les taux de couverture forts, le traitement devient alors médiocre, ce qui n'est pas étonnant puisqu'il a été développé pour les premières situations. On a représenté sur la Figure 2.10 deux cas typiques : l'algorithme ne mesure pas les bulles très densément regroupées, donc se trompe sur le nombre, mais ne se trompe pas sur la taille des bulles qu'il mesure (image (c)) ou l'algorithme mesure de petites bulles à l'intérieur de grosses bulles auquel cas le nombre et le rayon mesurés sont faux (image (d)).

Le traitement d'images réalisé ci-dessus est évidemment possible en utilisant des méthodes différentes. Nous avons notamment étudié les gradients de nos images et la transformée de Hough [Borovicka, 2003], mais ces méthodes ne présentent pas d'avantages qualitatifs sur celle que nous avons exposée ici et ne seront donc pas présentées.

Les diagrammes de Voronoï Nous profitons de cette section sur le traitement d'images pour introduire une méthode qui nous a apporté des renseignements intéressants sur la distribution spatiale des objets, utile notamment sur la nucléation. Étant donnée une population d'objets situés dans un plan, il est possible de diviser ce plan en autant de zones que d'objets. Le diagramme de Voronoï est utilisé dans de très nombreux domaines des sciences pour étudier la répartition spatiale d'objets [Okabe *et al.*, 2000, Drouffe et Itzykson, 1984, DiCenzo et Wertheim, 1989, Lhuissier *et al.*, 2014, Monchaux et Cartellier, 2010]. Dans notre étude, chaque bulle est située dans une «zone d'influence» qui correspond à la portion de l'espace qui est plus proche de cette bulle que de ses voisins. La notion de zone d'influence vient du constat suivant : si les bulles grossissent par diffusion, alors il semble naturel que le gaz qui les fait grossir vienne majoritairement de l'espace le plus proche.

Il existe de nombreuses façons de construire un diagramme de Voronoï, comme faire grossir des cercles dont les centres sont les objets. Quand les cercles se touchent, ils cessent de grossir dans cette direction. Il est également possible de tracer toutes les médiatrices de tous les objets, ce qui donne le même résultat. En pratique, nous avons utilisé le module Python PyVoro qui permet d'effectuer ce traitement de manière automatique et aisée. Les diagrammes de Voronoï sont particulièrement pratiques pour comparer la répartition spatiale des bulles à une répartition qui aurait suivi un processus aléatoire et homogène (*i.e.* de Poisson). En effet, Ferenc [Ferenc et Nédá, 2007] a montré théoriquement pour le cas 1D, et numériquement pour les cas 2 et 3D, que la distribution des tailles normalisées de cellules de Voronoï issues d'objets placés aléatoirement suivait une distribution Gamma à un seul paramètre dont l'expression est donnée par :

$$f_{\Gamma}(y, n) = \frac{n^n}{\Gamma(n)} y^{n-1} \exp(-ny), \quad (2.3.1)$$

La valeur de ce paramètre est liée à la dimensionnalité de l'espace qu'on considère, et est égal à 3,5 pour le cas 2D. Puisque la démonstration n'est pas faite pour les cas surfacique et volumique, ces valeurs restent sujettes à controverse et sont régulièrement améliorées avec l'augmentation des capacités de calculs ; mais nous avons pu vérifier au cours de ce travail qu'elles étaient tout à fait correctes dans le cadre d'une utilisation

expérimentale.

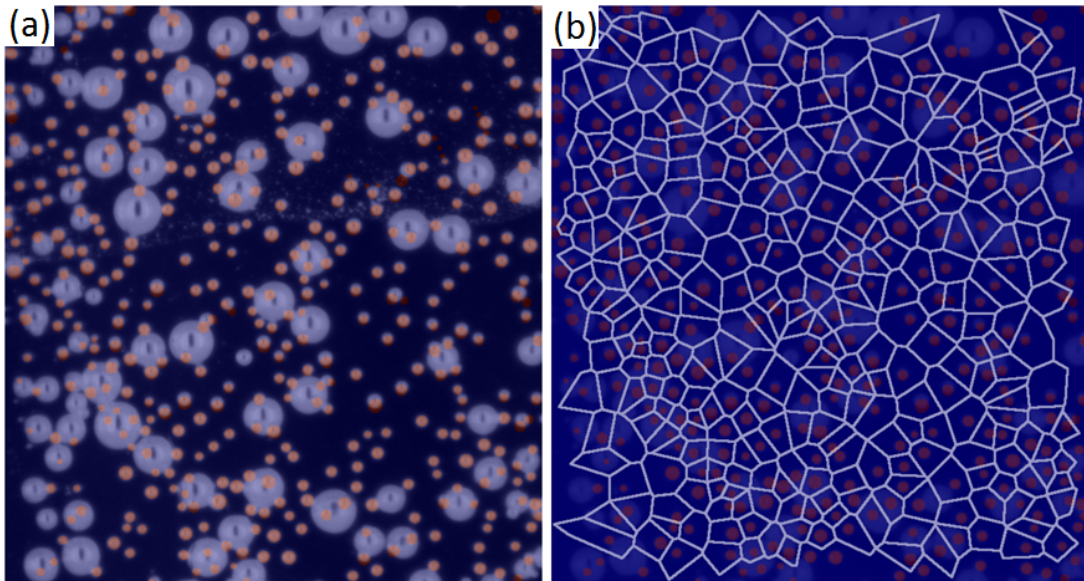


Fig. 2.11 (a) Sans vouloir anticiper sur la suite, on observe sur cette image deux populations de bulles différentes. Les unes sont plus grosses que les autres et sont en mouvement sur l'image. Les autres sont plus petites et sont immobiles car encore «accrochées» au creuset. On s'arrange pour ne détecter que les «petites» bulles immobiles sur l'image. C'est sur cette population que nous étudions la répartition spatiale. (b) Division de l'espace en zones d'influence. Chaque cellule représente la portion plus proche de la bulle qu'elle contient que de toutes les autres bulles. Pour s'affranchir d'éventuels effets de bord, les cellules adjacentes aux bords ne sont pas considérées.

Dans le Chapitre 4, nous mesurerons la répartition de nos populations pour la comparer à cette répartition aléatoire puis nous nous attacherons à exhiber le lien qui existe entre la répartition spatiale d'une population de bulles et la coalescence qui peut affecter cette population. Nous verrons que ceci nous permet d'estimer la densité initiale de population malgré l'impossibilité d'une mesure directe.

2.4 Mouvement induit par une bulle

L'objectif de ce montage est de mesurer le champ de vitesse dans le verre fondu induit par le mouvement d'une bulle qui monte dans le creuset. L'utilisation des rayons X permet d'avoir une projection du creuset et de se passer de la diffusion de la lumière visible qui intervient avec des empilements de grains. La position exacte de la bulle dans le creuset n'est donc pas accessible avec une seule vue. Nous avons donc dû installer un système de rotation du creuset pour pouvoir lever l'incertitude sur la position de la bulle. À terme, en imageant le creuset à beaucoup plus d'angles, on peut espérer faire de la tomographie ; en l'état actuel des choses, la précision et la cadence de prise d'images ne sont pas suffisantes pour reconstruire le volume du creuset de manière automatique.

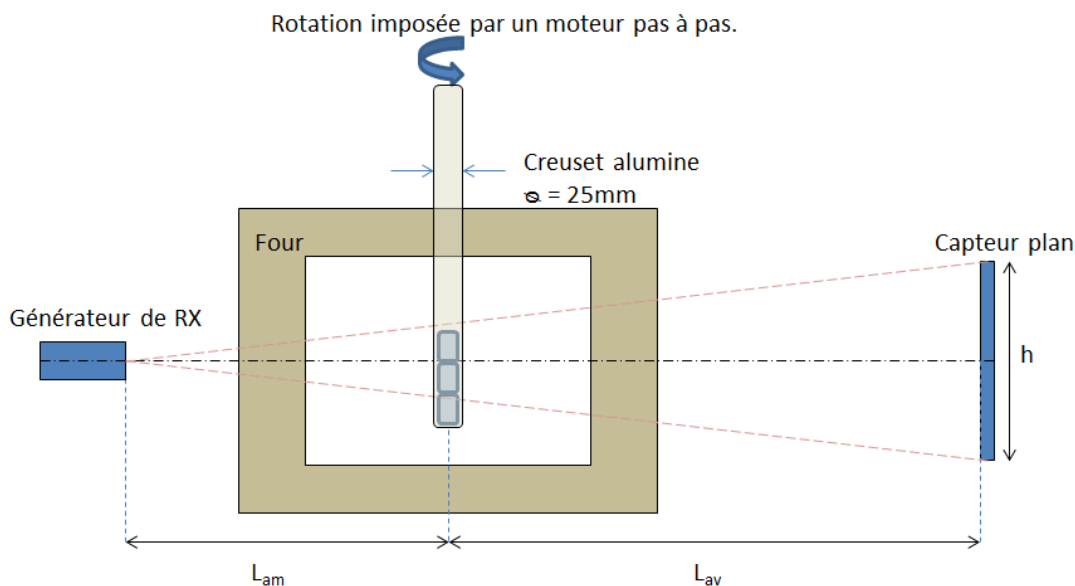


Fig. 2.12 Montage expérimental comprenant un générateur de rayons X, un four, un dispositif de rotation du creuset et un capteur plan.

2.4.1 Montage expérimental

Pour produire les rayons X, nous utilisons un générateur YXLON de puissance 2250 W et dont la tension peut aller jusqu'à 160 kV, et l'intensité 11,25 mA. Le générateur est relié à un système de refroidissement. La source des rayons X peut être considérée comme ponctuelle et le faisceau a un angle maximal de 30° . Le débit de dose est de $22 \cdot 10^9 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ à 10 centimètres du canon, ce qui est très au-delà des normes en vigueur pour une zone non contrôlée et non surveillée ($80 \mu\text{Sv.h}^{-1}$). Cette zone est qualifiée de zone surveillée rouge et en fonctionnement, aucun personnel ne peut être à proximité de l'appareil. Un blindage complet au plomb de la salle est donc nécessaire (entre 8 et 10 mm d'épaisseur) afin d'assurer à l'extérieur des doses qui soient compatibles avec les normes. Le générateur est donc relié à une console à l'extérieur de l'enceinte de plomb, au niveau du poste de travail. Toutes ces protections permettent au pupitre de contrôle de se trouver dans une zone non surveillée et non contrôlée.

Pour mesurer l'intensité transmise, nous utilisons un capteur plan (flat-panel) de dimension $200 \times 200 \text{ mm}^2$ constitué de 1024×1024 pixels. La conversion des rayons X est directe. Les images sont enregistrées sur 14 bits en visualisation directe. L'enregistrement des images se fait grâce à un logiciel fourni par TCG Air. Les fréquences d'acquisition peuvent varier entre 0,5 Hz et 100 Hz.

Dans notre cas, l'intégration du signal se fait sur 67 ms (soit 15 images/s) et le logiciel effectue une moyenne sur deux images consécutives. Un moteur pas à pas permet de faire tourner le creuset. Les vitesses angulaires possibles s'échelonnent entre 1 et $3600^\circ.\text{s}^{-1}$. Les systèmes de rotation et d'acquisition ne sont pas synchronisés sur une seule plateforme, et il faut donc prêter une attention particulière à acquérir une image de tous les angles. Nous avons alors décidé de réaliser une acquisition toutes

les 4 secondes, et une rotation toutes les 10 secondes. Le temps d'acquisition est de l'ordre de 130 ms, le temps d'enregistrement est de 50 ms environ, soit un temps total de 4,2 s. La rotation se fait par pas de 90° à une vitesse de $360^\circ \cdot s^{-1}$, c'est-à-dire en un quart de seconde. En conséquence, un petit décalage existe et génère parfois une image floue qui est supprimée.

Le four est fourni par la société AET, et peut monter jusqu'à une température nominale de $1\,100^\circ C$. Nous avons effectué des mesures de contrôle de température avec un thermocouple placé dans le four à différentes hauteurs et différentes températures. L'homogénéité de température dans la zone où se trouve le creuset est bonne (dispersion maximale de $5^\circ C$) et il existe un écart positif constant entre la mesure de contrôle et la mesure usuelle. La prise en compte de cet écart est primordiale car la viscosité des verres que nous utilisons varie de manière non négligeable dans cette gamme de température. Le verre est décrit dans le paragraphe 2.1.1. Il est introduit dans une gaine en alumine (AL23) fabriquée par Umicore. De la même manière que pour l'introduction de particules d'oxydes, le contact verre-alumine doit être le lieu d'une nucléation de petites bulles (quelques dizaines de microns) qui n'ont pas été observées à cause de la résolution de l'appareillage qui est de 80 microns/pixel environ.

La géométrie du montage est présentée sur la figure 2.12. La résolution que peut atteindre le système est principalement déterminée par les distances entre le canon RX, l'échantillon et le capteur plan. La distance entre le générateur de RX et le creuset (L_{am}) est égale à 46 cm, et la distance entre le creuset et le capteur-plan (L_{av}) est égale à 98 cm. Il n'est malheureusement pas possible d'approcher plus le creuset du générateur, et le capteur plan est placé le plus loin possible pour obtenir le grandissement maximum.

Considérons une bulle de rayon $r_{réel} = 5$ mm placée sur l'axe entre le générateur et le capteur plan comme sur la Figure 2.13. Soit $r_{mes.}$ le rayon projeté de la bulle en millimètres. En appliquant simplement le théorème de Thalès, on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \frac{r_{réel}}{L_{am}} &= \frac{r_{mes.}}{L_{am} + L_{av}} \\ \frac{r_{mes.}}{r_{réel}} &= \frac{L_{am} + L_{av}}{L_{am}} \approx 3,13 \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

Estimons maintenant l'erreur sur le rayon induit par la position de la bulle dans le creuset : cette erreur n'est pas fondamentale à partir du moment où le creuset peut tourner mais elle donne une bonne idée des angles et des incertitudes. Considérons la même bulle située plutôt en amont du creuset ou plutôt en aval, comme sur le schéma de la Figure 2.13.

$$\begin{aligned} \text{Cas amont : } \frac{r_{mes.}}{r_{réel}} &= \frac{L_{am} + L_{av}}{L_{am} - \epsilon} \approx 3,18 \\ \text{Cas aval : } \frac{r_{mes.}}{r_{réel}} &= \frac{L_{am} + L_{av}}{L_{am} + \epsilon} \approx 3,08 \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

La différence entre les deux valeurs implique que la position de la bulle peut provoquer une erreur maximale de 5 % qui est comparable aux erreurs que le traitement

d'images peut introduire. Les calculs que nous avons effectués sont formellement vrais tant que la bulle est située sur un axe perpendiculaire au capteur plan et qui passe par le générateur de RX. Néanmoins, les angles ne sont jamais grands (4° au maximum) ce qui implique que les erreurs calculées sur l'axe sont presque les mêmes que celles en dehors de l'axe.

La dynamique du système est imposée par la vitesse de remontée de la bulle qui s'exprime selon la formule rappelée au Chapitre 1. Les bulles que nous avons étudiées ont toujours eu un rayon inférieur ou égal à 5 mm. C'est-à-dire que la vitesse de remontée maximale dans un verre à 1 100 °C est de l'ordre de $300 \mu\text{m.s}^{-1}$, la distance maximale parcourue par une bulle entre deux acquisitions au même angle (soit 32 s en temps) est donc de l'ordre d'un centimètre soit un diamètre de bulle. Cette distance est suffisamment faible pour que l'algorithme présenté ci-dessous ne soit pas perdu entre deux images successives. De plus, les bulles sont rarement situées au centre du creuset et sont donc généralement soumises à l'influence des parois du creuset, ce qui a tendance à les ralentir. La dynamique de notre système est donc suffisamment lente pour qu'on puisse mesurer les mouvements des bulles par notre système.

L'influence de la paroi du creuset sur le mouvement des bulles sera plus largement discutée au Chapitre 6 mais pour la prendre en compte, il nous faut connaître précisément la position de la bulle dans le creuset. Comme on le constate sur la Figure 2.13, l'incertitude est définitivement levée par la possibilité d'avoir deux vues perpendiculaires.

2.4.2 Traitement d'images

La première étape consiste à éliminer les images floues puis à trier les vues selon l'angle auquel les images ont été prises. Les images floues sont supprimées manuellement. Deux images consécutives du même angle ne varient que par les variations du verre fondu et du mouvement des bulles. Les creusets utilisés ont été choisis de sorte qu'ils soient les plus droits possibles, néanmoins une rotation de 90° provoque un changement visible de l'orientation du creuset. En étudiant la différence entre deux images successives, il est alors aisé de décider si ces images sont prises du même point de vue ou si la rotation a eu lieu.

Une fois qu'on a attribué à chaque image l'angle de vue correspondant, il est nécessaire de recalibrer les vues sur une seule et même position, pour s'affranchir du changement de position du creuset dû à la rotation. Pour cela, nous utilisons un algorithme développé sur Matlab basé sur une interpolation B-spline [Lee *et al.*, 1997, Rueckert *et al.*, 1999]. Le fonctionnement est le suivant : étant donnée une position de référence (par exemple la position du creuset à 0°), et une image à un autre angle (par exemple 90°), l'algorithme calcule une matrice de passage qui permet finalement de superposer le creuset sur les deux images. Dans l'application de cette technique, il est nécessaire d'utiliser un déplacement solide et non fluide. Ainsi, on s'assure que tout le creuset est réorienté d'un bloc, sans que le verre et les bulles à l'intérieur du creuset ne subissent de transformations locales qui auraient pour effet de dégrader la précision des calculs ultérieurs. On constate sur la Figure 2.14 l'effet de l'algorithme sur les images.

Les images obtenues par le banc de mesure RX sont des mesures de l'absorption des rayons X. Un pixel sombre correspond à une absorption forte, un pixel clair à

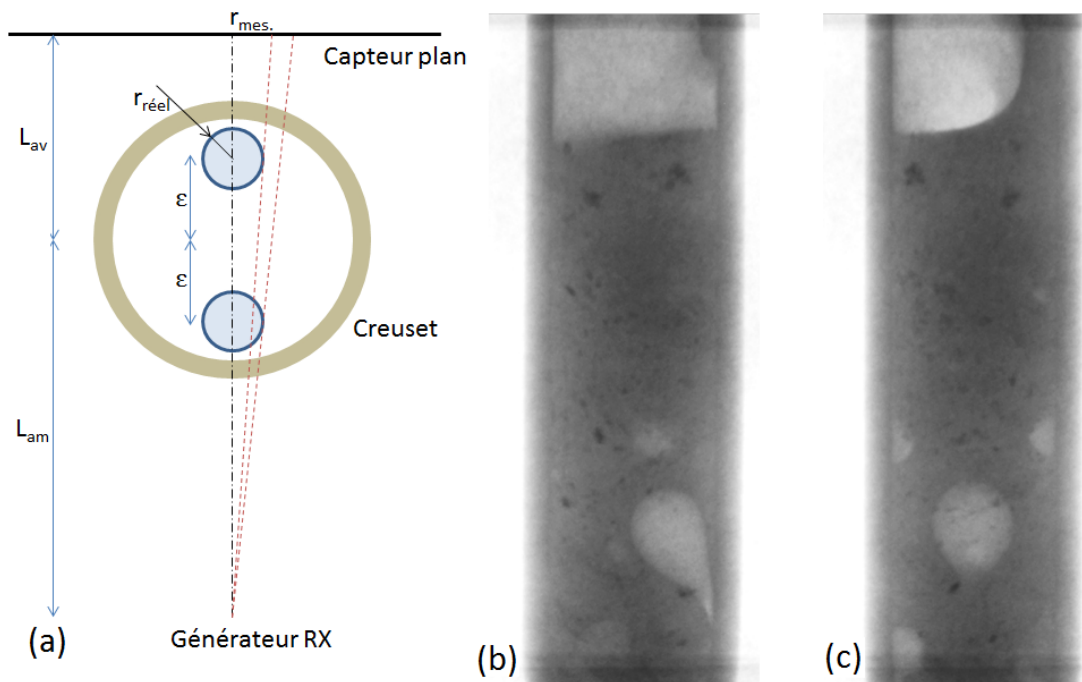


Fig. 2.13 (a) Influence de la position de la bulle sur le rayon mesuré. Les angles sont volontairement exagérés. (b) et (c) Images du creuset à 0° et 90° respectivement. Les deux images permettent de situer précisément la bulle dans le creuset. Le diamètre interne des creusets est de 18 mm.

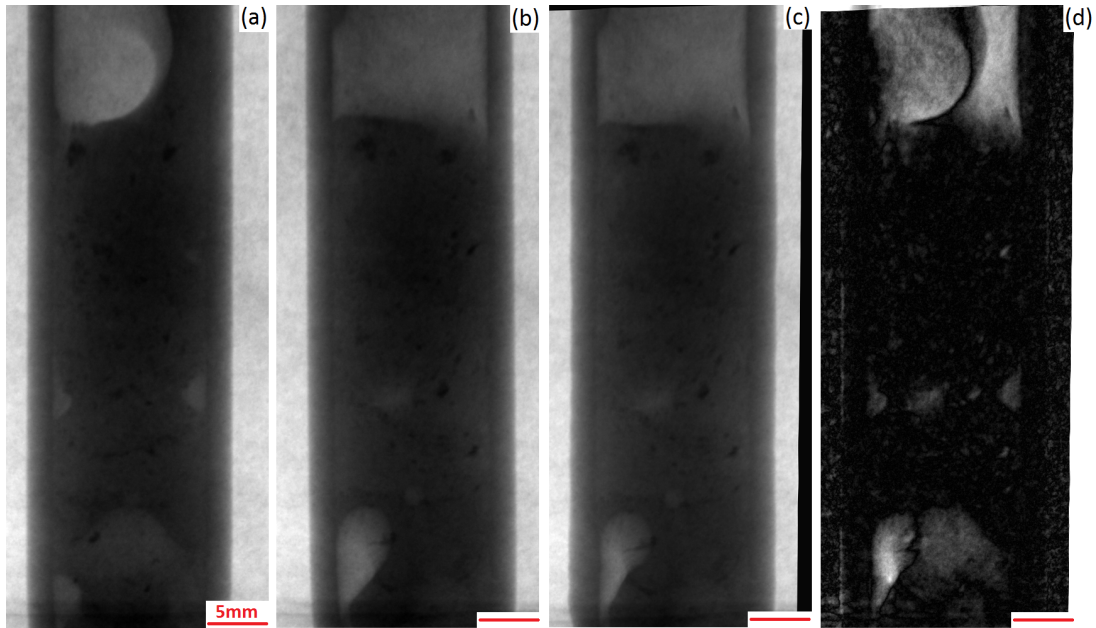


Fig. 2.14 (a) Image de référence, qui correspond à l'angle 0° . (b) Image prise à l'angle 90° , on constate que l'inclinaison du creuset n'est pas la même que sur l'image (a), en général parce que le creuset n'est pas parfaitement droit. (c) Image (b) recalée en utilisant l'algorithme B-spline. On constate que l'algorithme a principalement tourné l'image et l'a également décalée vers la gauche. Le déplacement (solide et non fluide) pour passer de (b) à (c) est toujours le même pour toute la séquence. (d) Valeur absolue de la différence entre l'image de référence et l'image recalée. On constate que les creusets se superposent très bien (on ne voit pas les bords rectilignes), et que les différences proviennent uniquement du verre et des bulles à l'intérieur.

une absorption faible. Comme le montrent les Figures 2.13, 2.14 et 2.15, le centre du creuset est évidemment plus sombre que la périphérie car la quantité de matière à traverser est plus grande. Pour s'affranchir de ces variations de niveaux de gris, nous calculons pour chaque pixel de l'image, le niveau de gris minimum qui correspond à l'absorption maximum. Nous soustrayons ensuite ce minimum à toutes nos images, ce qui fait disparaître de l'image tous les objets fixes et augmente ainsi le contraste, comme illustré sur la Figure 2.15 (b). Si jamais les particules absorbantes ont formé des agrégats lors de l'élaboration du verre, ils apparaissent comme des zones très sombres sur l'image et ont tendance à sédimenter. Le traitement exposé ci-dessus supprime alors leur présence et des artefacts clairs –correspondant aux trajectoires des agrégats qui sédimenteraient– apparaissent à cause de la soustraction.

Dans une seconde étape, nous choisissons une largeur de séquence sur laquelle nous calculons un minimum local de la même manière que précédemment sur les images dont le contraste est déjà amélioré. Ceci permet de faire apparaître seulement les objets dont la dynamique de mouvement est plus grande que la largeur de la séquence. Le contraste est donc augmenté encore une fois. On constate sur la Figure 2.15 (c) que les petites bulles ont disparu car elles n'ont pas bougé sur la séquence de 10 images utilisée. Par contre, et c'est tout l'intérêt de l'ensemencement, les particules d'oxydes se sont déplacées sous l'effet du passage de la bulle et elles induisent alors l'effet de texture qu'on voit sur l'image (c) autour de la grosse bulle très claire. On peut regretter que l'augmentation de contraste résultant de l'opération qu'on vient de décrire sature complètement la bulle qui bouge le plus vite, ce qui empêche d'avoir une mesure de la vitesse du verre à ces endroits-là.

Pour finir, nous utilisons un algorithme Matlab de flot optique, développé par Sun *et al.* [Sun *et al.*, 2010]. Le flot optique est une technique qu'on rapproche souvent de la vélocimétrie par image de particules (PIV pour Particle Image Velocimetry) car elle permet d'accéder aux mêmes grandeurs. Dans les milieux aqueux, le principe de la PIV est le suivant : le milieu estensemencé de minuscules particules qui sont suffisamment neutres pour suivre l'écoulement du fluide sans le perturber. En général, une source laser éclaire un plan du montage à intervalles réguliers, ce qui illumine les particules qui diffusent la lumière. Sur l'image résultante, les particules sont trop nombreuses pour être repérées individuellement, alors pour mesurer le déplacement entre deux images consécutives, l'image est généralement découpée en sous-domaines qui assureront le rôle de fenêtres d'analyse. Entre deux images consécutives, pour chaque fenêtre d'analyse, la fonction d'intercorrélation est calculée ce qui permet alors de déduire le déplacement nécessaire pour passer de l'image n à l'image $n + 1$. En divisant le déplacement par l'intervalle de temps entre les deux images, on en déduit la vitesse instantanée des particules, donc de l'écoulement [Raffel *et al.*, 2013].

La technique du flot optique cherche à obtenir les mêmes renseignements sur le champ de vitesse par une méthode différente. La mesure du flot optique repose sur la mesure du mouvement des motifs d'intensité d'une image entre deux instants successifs, et le principe n'a presque pas changé depuis la publication de Horn et Schunk [Horn *et Schunk*, 1981] même si les algorithmes ont été largement optimisés. Comme évoqué au début de ce chapitre, l'ensemencement que nous avons réalisé a pour premier objectif de faire varier spatialement l'intensité transmise à travers le verre. Ces variations spatiales –i.e. ces motifs– vont se déplacer entre deux images successives et ce mouvement va

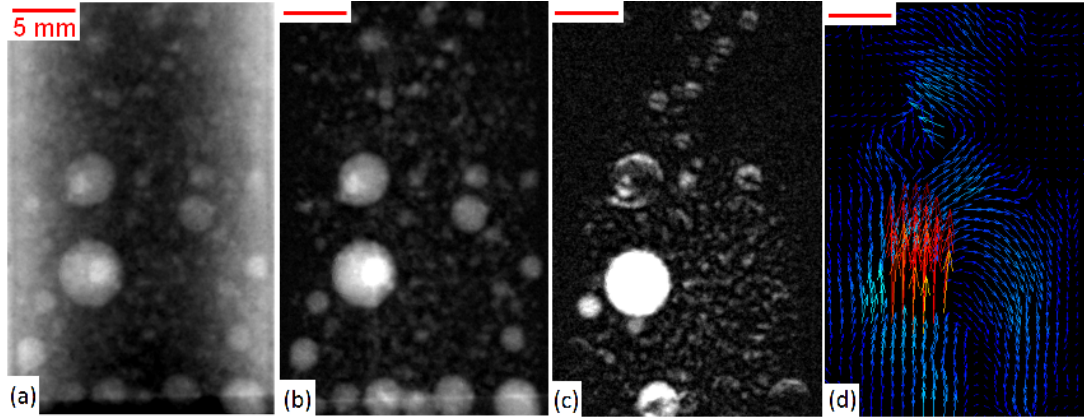


Fig. 2.15 (a) Image brute d'un verre en fusion imagé par les RX. (b) Image au contraste augmenté par substraction du minimum global de toute la séquence. Comme prévu, on constate que la différence d'absorption entre le centre et les bords du creuset a disparu. (c) Le contraste est encore augmenté par la soustraction du minimum sur une séquence de 10 images. Seuls les objets (ici les bulles) qui ont bougé pendant cette séquence apparaissent clairs. La grosse bulle est donc en blanc, et on ne distingue que le contour des autres bulles car elles n'ont bougé que de quelques pixels. (d) Champ de vecteur résultant du calcul du flot optique. Les flèches représentent la direction de la vitesse quand la couleur illustre l'intensité de celle-ci. On constate que la remontée de la bulle engendre des courants dans le creuset, dont une sorte boucle de recirculation.

donc pouvoir être suivi. Plusieurs hypothèses vont être réalisées pour pouvoir résoudre les équations, et ce sont les différentes hypothèses réalisées qui fondent les différents types de flot optique. Une des hypothèses fondamentales est la suivante : l'éclairage est uniforme. Pour pouvoir dériver l'intensité transmise, il faut également faire l'hypothèse que la transmission est continue et varie « doucement », ce qui est généralement le cas, même si on voit que sur nos images les bulles peuvent être très différentes du fond. À chaque objet imagé par un pixel particulier est associée une intensité lumineuse que nous notons I qui dépend de x , y et de t . Si cet objet bouge, on peut alors considérer que l'on a :

$$\frac{DI}{Dt} = 0 \quad (2.4.3)$$

d'où, classiquement :

$$\frac{\partial I}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial I}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial I}{\partial t} = 0 \quad (2.4.4)$$

En posant

$$u = \frac{dx}{dt} \text{ et } v = \frac{dy}{dt} \quad (2.4.5)$$

alors on obtient une équation reliant le gradient spatial et la dérivée temporelle de l'intensité lumineuse aux deux composantes de la vitesse.

$$\mathcal{E}_b = \overrightarrow{\text{grad}I} \cdot \vec{U} + I_t = 0 \quad (2.4.6)$$

où l'indice correspond à la dérivation.

On ne peut pas résoudre cette équation à deux inconnues sans faire d'hypothèses supplémentaires. L'une des hypothèses classiques est de considérer que la vitesse du fluide en un point ne peut pas être très différente de la vitesse du fluide dans son voisinage, ce qui revient à faire une hypothèse de régularité sur la vitesse. On peut traduire cette hypothèse en minimisant la différence de la vitesse d'un point par rapport à son voisinage immédiat :

$$\mathcal{E}_c^2 = (u - \bar{u})^2 + (v - \bar{v})^2 \quad (2.4.7)$$

où $\bar{u}$ et $\bar{v}$ sont les vitesses moyennes dans un voisinage du point considéré. Il existe d'autres hypothèses que celle de la régularité, et il est même possible de mettre en équation des hypothèses particulières au montage étudié.

Pour finir, calculer le flot optique revient à minimiser la somme des erreurs des équations (2.4.6) et (2.4.7). En effet, à cause du bruit et de l'échantillonnage, $\mathcal{E}_b$ n'est pas complètement nul ; en règle générale, on multiplie l'erreur $\mathcal{E}_c$ par un coefficient qui joue un rôle dans les zones où le gradient d'intensité lumineuse est faible. Horn et Schunck [Horn et Schunck, 1981] conseillent de le prendre à peu près égal au bruit sur la norme du gradient d'intensité.

La minimisation est itérative car il serait coûteux de résoudre l'ensemble des équations pour chaque pixel d'une image, et c'est principalement sur les méthodes mathématiques et numériques que d'énormes progrès ont été réalisés ces dernières années, notamment parce que la vision artificielle (automobile, etc.) utilise le flot optique pour gérer les mouvements. Dans leur article, Sun *et al.* [Sun *et al.*, 2010] mettent en évidence l'importance de débruiter le flot optique au cours de l'optimisation en utilisant un filtre médian. L'article propose une méthode innovante pour sélectionner les zones voisines sur lesquelles appliquer le filtre médian.

En pratique, l'algorithme de flot optique prend deux images successives et renvoie le champ de vitesse horizontal et vertical sur toute l'image. Il est alors possible d'exploiter ces champs de vitesse pour faciliter la segmentation des images. Pour finir, notre montage nous impose une situation plus complexe que la situation idéale du flot optique. En effet, le fait d'utiliser des rayons X fournit des projections de l'échantillon et non pas un plan de coupe ou une surface plane. De la même manière que certains articles s'interrogent sur l'effet d'une mesure «volumétrique» plutôt que planaire dans le cadre de la PIV et y apporte une réponse complexe qui ne peut pas être étendue directement à notre situation, nous devons nous interroger dans le Chapitre 6 sur la vitesse réelle mesurée par notre méthode. Certaines des questions qui seront abordées sont les suivantes : à quoi est sensible la méthode numérique lors de sa mesure sur deux projections ? Est-ce la vitesse moyenne sur l'épaisseur de verre traversée, ou la vitesse maximale, ou un échantillonnage aléatoire ?

2.5 Conclusion

Les méthodes employées pendant ce travail ont été présentées. Les principes des traitements d'images utilisés ont été détaillés et les erreurs introduites balisées. Nous reviendrons à la fin de ce travail sur les techniques supplémentaires qui pourraient être

mis en application pour aller plus loin, notamment des techniques d'électrochimie et de contrôle de l'atmosphère ainsi que des méthodes d'observation grâce à la microscopie électronique.

Chapitre 3

Modélisation

Sommaire

3.1	L'état d'oxydation du verre	59
3.1.1	Bibliographie	60
3.1.2	La méthode de Müller-Simon	67
3.1.3	L'état d'oxydation du soufre	71
3.2	Transfert de masse	74
3.2.1	Limites de la diffusion d'un gaz unique	74
3.2.2	Le modèle de diffusion multi-éléments	75
3.3	Diffusion de l'état d'oxydation aux interfaces	79
3.3.1	Généralités	79
3.3.2	Formulation mathématique et choix des constantes	80
3.3.3	Le cas du verre à vitre	81
3.4	Conclusion	85

3.1 L'état d'oxydation du verre

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les méthodes expérimentales qui nous permettent d'accéder aux propriétés des populations de bulles. L'analyse d'images est un outil puissant pour ce faire, mais les propriétés chimiques du verre à chaud ne sont pas mesurables par ce biais. Il nous faut donc nous appuyer sur la modélisation pour expliquer nos observations. On peut regretter de ne pas avoir couplé l'analyse d'images à des techniques électrochimiques qui auraient permis d'accéder aux concentrations molaires des éléments multivalents dans le verre.

À ce jour, le couplage entre une mesure électrochimique du verre à chaud et une observation *in situ* reste un sujet peu décrit dans la littérature. La nécessité d'accéder à des grandeurs (nombre redox, concentration en soufre dissous, etc.) locales pose toujours des problèmes expérimentaux qui mettent en lumière l'intérêt de la modélisation.

3.1.1 Bibliographie

Généralités

Comme l'état d'oxydation du verre peut contrôler de nombreux aspects de l'élaboration du verre (affinage) et de son apparence (couleur...), la compréhension de cet état est depuis longtemps un sujet d'intérêt. À titre d'exemple, Chopinet [Chopinet, 2010] a montré que les traités sur le verre du XIX^{ème} siècle abordaient déjà les problèmes de gestion de l'état redox pour obtenir des couleurs particulières. Depuis, la vision de l'état d'oxydation du verre a évidemment évolué, mais il reste encore l'objet de nombreuses recherches.

L'état d'équilibre des différents éléments multivalents dans le verre, c'est-à-dire l'état d'équilibre redox, dépend de la température, de la quantité d'oxygène disponible dans le milieu et donc aussi de la composition du verre fondu. Il semble qu'il ne soit pas possible de prédire les constantes d'équilibre d'un verre de composition donnée à partir de mesures sur un verre d'une autre composition [Wondergem-de Best, 1994] même si des comparaisons effectuées entre deux verres différents nuancent ce propos [Chopinet *et al.*, 2002]. A priori, les constantes de réaction doivent donc être déterminées pour chaque composition, ce qui explique pourquoi les valeurs qu'on rencontre dans la littérature peuvent être différentes pour une même réaction. Depuis quelques années, des modèles de basicité optique ont été développés afin de permettre la prédiction de l'état d'oxydation en se basant uniquement sur la composition [Duffy, 1996, Ottonello *et al.*, 2001]. Parallèlement, la méthode CALPHAD connaît un développement important et permet de calculer des équilibres dans les verres fondus [Pelton *et al.*, 2009].

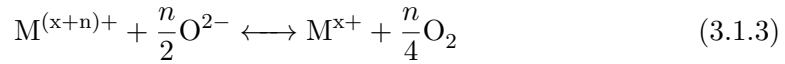
Nous reprenons plus en détail les premières considérations du Chapitre 1. Considérons un élément divalent M en concentration faible dans le verre par rapport aux ions formateurs et modificateurs du réseau silicaté, la réaction qui exprime le passage d'un état à l'autre est la suivante :



où n est le nombre d'électrons qui sont transférés quand l'ion divalent passe d'un état de valence à l'autre. Les électrons nécessaires à cette transition sont fournis par le milieu, et en particulier par l'oxygène à travers l'équation suivante :



On peut alors écrire l'équation totale d'oxydo-réduction [Wondergem-de Best, 1994] :



Il est classique de définir la constante de réaction K par l'expression suivante qui fait intervenir les activités a_i des composants i :

$$K(T) = \frac{a_{M^{x+}} \cdot a_{O_2}^{n/4}}{a_{M^{(x+n)+}} \cdot a_{O^{2-}}^{n/2}}. \quad (3.1.4)$$

Malgré certaines tentatives [Toop et Samis, 1962, Holmquist, 1966, Pelton et Wu, 1999], l'activité de l'ion oxygène libre (O^{2-}) n'est pas connue dans le verre mais on sait

que sa concentration est beaucoup plus importante que celles des ions multivalents, qui sont considérés dissous dans une solution infinie. Malgré les réactions qui se déroulent, la concentration en ion O^{2-} peut donc être considérée constante. En faisant cette hypothèse, on peut alors estimer que l'activité de O^{2-} est constante également pendant la réaction redox dans un verre particulier [Chopin et al., 2002, Pigeonneau, 2007], certains auteurs considérant même cette activité comme égale à 1 [Müller-Simon, 1996]. En introduisant les coefficients d'activité des ions, on peut écrire sous une nouvelle forme la constante de réaction qui dépend maintenant de la composition étudiée :

$$K'(T) = \frac{\gamma_{M^{x+}} \cdot [M^{x+}] \cdot f_{O_2}^{n/4}}{\gamma_{M^{(x+n)+}} \cdot [M^{(x+n)+}]}, \quad (3.1.5)$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i , $[M_i]$ est la concentration molaire du composé i , et f_{O_2} est la fugacité de l'espèce gazeuse O_2 . Douglas et al. [Douglas et al., 1965] ainsi que d'autres [Wondergem-de Best, 1994, Müller-Simon, 1994, Chopin et al., 2002] réalisent les hypothèses supplémentaires suivantes : (i) le rapport des coefficients d'activité est constant et indépendant de la température et de la concentration ; (ii) la phase gazeuse est considérée idéale aux pressions et températures de travail, la fugacité est donc égale à la pression. On écrit alors :

$$K''(T) = \frac{[M^{x+}] \cdot p_{O_2}^{n/4}}{[M^{(x+n)+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_M}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_M}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.6)$$

avec $\mathcal{R}$ la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, ΔS_M l'entropie de réaction et ΔH_M l'enthalpie de réaction. Cette approche classique a été validée pour de nombreux éléments multivalents dans des verres, tels que le titane, le fer, le cérium, le manganèse, le cobalt, le nickel, l'antimoine, l'étain, le chrome et le soufre [Johnston, 1965, Schreiber et al., 1994, Müller-Simon, 1996, Müller-Simon, 1998]. Exprimée dans ce sens, la réaction est déplacée vers la droite (formation d'espèces réduites et d'oxygène gazeux) lors d'une hausse de température comme pour une majorité d'oxydes portés à haute température.

La pression partielle p_{O_2} utilisée ici est égale à la pression partielle d'oxygène qu'aurait une atmosphère à l'équilibre avec le verre considéré ; elle nécessite donc la présence d'une phase gazeuse pour avoir un sens physique. En l'absence de bulles, la définition de cette pression partielle est moins claire même si elle reste très utilisée pour continuer à décrire les équilibres. Cette grandeur rend en fait compte de la disponibilité des électrons dans le milieu ; comme l'oxygène y est présent en grande quantité, il est naturel d'exprimer la disponibilité des électrons par cette grandeur. De plus, le principal type de capteur utilisé pour la mesure de l'état d'oxydation des verres est un capteur électrochimique qui réalise la comparaison entre le potentiel de travail et le potentiel d'une électrode de référence en contact avec l'air (donc une p_{O_2} imposée à 0,21). Il existe alors une relation simple entre la différence de potentiel mesurée et la pression partielle d'oxygène à l'endroit de l'électrode de travail [Wondergem-de Best, 1994] :

$$p_{O_2}^{verre} = p_{O_2}^{ref} \cdot \exp \left(\frac{4F\Delta E}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.7)$$

où ΔE est la différence de potentiel mesurée, $\mathcal{F}$ la constante de Faraday et où 4 correspond au nombre d'électrons échangés. Formellement, il faudrait revenir d'un cran dans la simplification de la constante de réaction et utiliser alors l'activité de l'espèce O_2 dissous, a_{O_2} , mais nous avons choisi de conserver les notations utilisées dans la littérature.

Par ailleurs, en volcanologie, la question de l'état d'oxydation des magmas est également d'une importance fondamentale pour comprendre les éruptions ou les échanges entre le manteau et la croûte terrestre. Cette littérature utilise aussi différentes notations. Pommier *et al.* [Pommier *et al.*, 2010] utilisent la fugacité d'oxygène (c'est nécessaire dans ce cas, car l'étude se fait à haute pression), quand d'autres publications quantifient l'état redox d'un magma en le comparant à celui d'un tampon bien connu, Ni/NiO par exemple, ce qui revient à faire la même chose que ce qui est exprimé en électrochimie. Les mêmes relations entre la fugacité et les différents états d'oxydation existent. Les courbes présentées ci-dessous (voir Figures 3.3, 3.4, 3.5) sont d'ailleurs disponibles dans les articles de volcanologie et sont généralement en accord avec les constantes mesurées à pression ambiante.

S'appuyant sur le manque de signification physique de p_{O_2} en l'absence d'atmosphère, certains auteurs [Němec et Kloužek, 1995, Pigeonneau, 2007] remplacent la pression d'oxygène par la concentration en oxygène dissous dans le verre, qu'ils calculent par l'intermédiaire de la solubilité : $[O_2]_{\text{phys. dissous}} = L_{O_2} \cdot p_{O_2}$. La constante de réaction devient alors :

$$K'''(T) = \frac{[M^{x+}][O_2]_{\text{phys.}}^{n/4}}{[M^{(x+n)+}]} = K''(T) \cdot L_{O_2}^{n/4}(T). \quad (3.1.8)$$

Cette approche semble être privilégiée par les équipes qui étudient les transferts de masse dans le verre.

Les ordres de grandeur de p_{O_2} et de $[O_2]_{\text{phys.}}$ peuvent être trouvés dans la littérature. Des pressions d'oxygène entre 10^{-8} bar pour les verres les plus réduits (verre ambre typiquement) et 1 bar pour les plus oxydés (affinés à l'arsenic par exemple) sont rapportées par de multiples auteurs [Chopin et al., 2002, Müller-Simon, 1996]. On considère qu'un verre clair (dans notre cas, PLX et XTB) a une pression d'oxygène entre 10^{-3} et 10^{-2} bar. Les verres ambres ne sont formés que pour des pressions d'oxygène entre 10^{-8} et 10^{-6} bar (non étudiés dans ce travail). Les verres verts ayant un nombre redox intermédiaire, il est classique de trouver des valeurs entre 10^{-5} et 10^{-4} dans la littérature [Müller-Simon, 1997].

La concentration en oxygène physiquement dissous est plus difficile à trouver. Outre la solubilité construite par Beerkens [Beerkens, 2004], qui donne des valeurs de concentration maximale entre 0,1 mol.m⁻³ à 1 000°C et 0,4 mol.m⁻³ à 1 600°C, Russel *et al.* [Rüssel *et al.*, 1988] rapportent une quantité de $8 \cdot 10^{-4}$ w% O_2 , c'est-à-dire $[O_2]_{\text{phys.}} = 0,58$ mol.m⁻³. Zluticky *et al.* [Zluticky *et al.*, 1972] donnent quant à eux 0,22 mol.m⁻³. Les valeurs issues de [Cable, 1961] et de [Swarts, 1986] semblent quant à elles assez importantes puisqu'elles sont de $7,15 \cdot 10^{-4}$ et $1,28 \cdot 10^{-3}$ g.cm⁻³ respectivement, soit $[O_2]_{\text{phys.}} = 22,3$ mol.m⁻³ et 40 mol.m⁻³. Une revue plus complète de ces valeurs peut être trouvée dans le dernier chapitre de [Pye *et al.*, 2005], mais l'intervalle exhibé ci-dessus les contient toutes. On peut raisonnablement penser que les différences entre ces valeurs peuvent venir d'un mauvais contrôle de certains aspects des expériences,

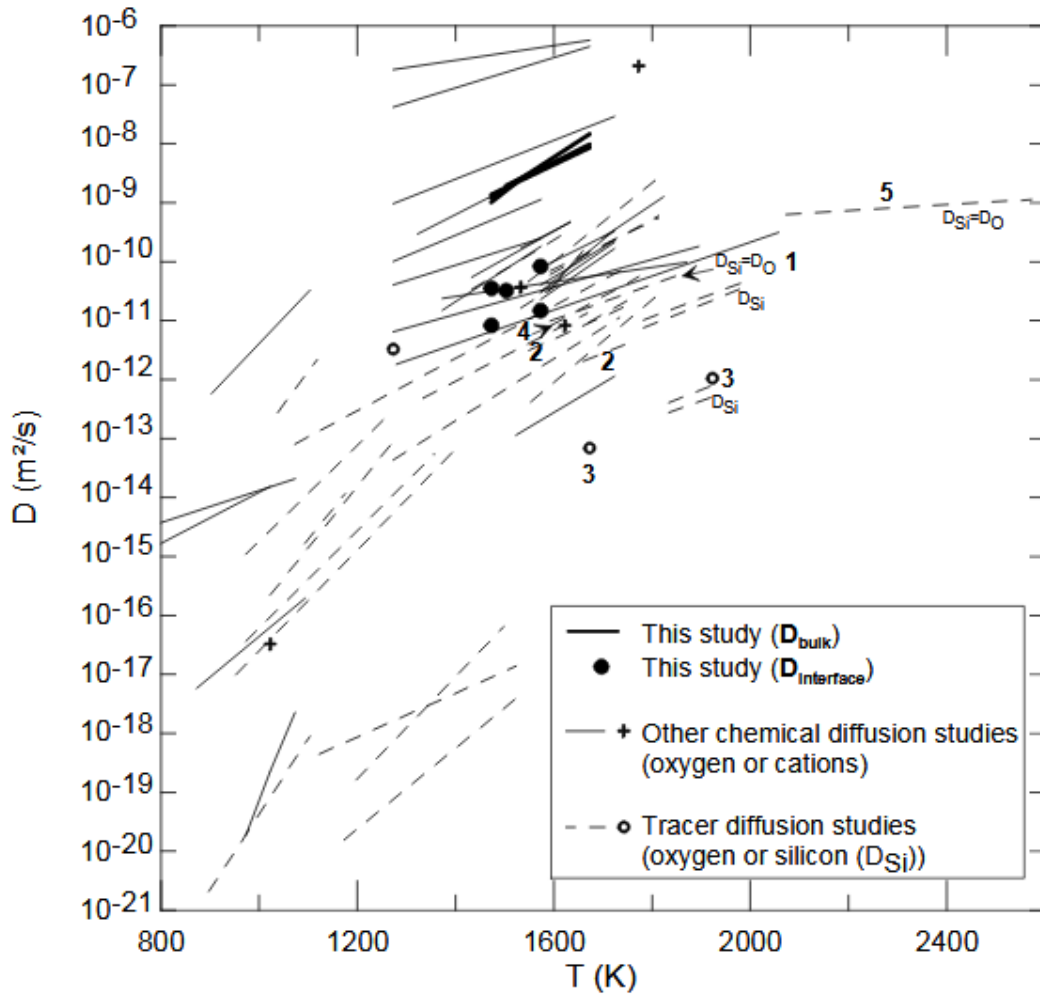


Fig. 3.1 Comparaison des coefficients de diffusion de l'état d'oxydation (traits pleins) et de l'autodiffusion (traits pointillés) de l'oxygène. Figure tirée de l'article [Pommier et al., 2010].

qui a potentiellement entraîné une mesure partielle de l'oxygène chimiquement dissous et non de l'oxygène physiquement dissous seul.

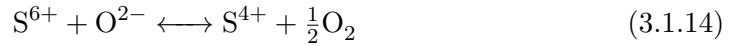
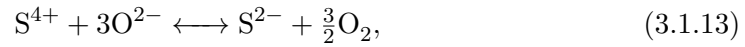
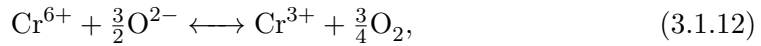
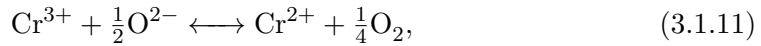
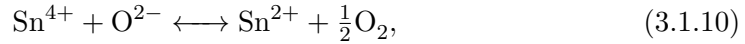
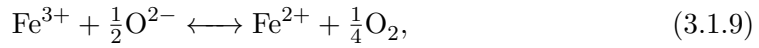
Pour finir d'illustrer la complexité de la question de l'oxygène dans les verres, il est intéressant de constater que le phénomène de diffusion de l'état d'oxydation (exprimé par l'activité ou la pression d'oxygène) peut être découplé de la diffusion de l'oxygène lui-même (c'est-à-dire l'autodiffusion). La Figure 3.1 montre que la diffusion de l'état redox d'un verre peut être séparée de plusieurs ordres de grandeur de l'autodiffusion de l'oxygène. Selon les cas et les températures, certains mécanismes mettent en cause les électrons (ou les trous) dans la propagation de l'état d'oxydation, mais cela peut également être de petits cations mobiles, comme Na^+ , Ca^{2+} [Cook et al., 1990] ou H^+ [Pommier et al., 2010].

Les bases de la gestion des réactions d'oxydo-réduction étant posées dans le cas

général, nous nous concentrons maintenant sur les espèces que nous avons considérées dans les verres industriels.

Les différents éléments considérés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux cas du fer, du soufre, du chrome et de l'étain, présents dans nos verres. Nous allons brièvement rappeler les équations d'oxydo-réduction qui s'y rapportent et les constantes associées. Le fer peut exister sous les deux états d'oxydation classiques Fe^{2+} et Fe^{3+} . L'étain peut exister sous sa forme réduite Sn^{2+} et sous sa forme oxydée Sn^{4+} . Le chrome a trois états d'oxydation : Cr^{2+} , Cr^{3+} et Cr^{6+} . Quant au soufre, c'est probablement l'un des éléments les plus difficiles à étudier, mais il est généralement admis qu'on le rencontre sous trois états d'oxydation également [Backnaes *et al.*, 2008, Müller-Simon, 1996] : S^{2-} pour sa forme la plus réduite, S^{4+} , et S^{6+} pour sa forme la plus oxydée. Dans notre approche, nous avons considéré que le cation S^{4+} est la forme dissoute du gaz SO_2 . Les réactions qui relient les différents états d'oxydation sont les suivantes :



À ces réactions sont associées les constantes suivantes :

$$K''_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{Fe}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{Fe}}}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.15)$$

$$K''_{\text{Sn}} = \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{Sn}^{4+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{Sn}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{Sn}}}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.16)$$

$$K''_{\text{Cr}_{\text{red}}} = \frac{[\text{Cr}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{[\text{Cr}^{3+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{Cr}_{\text{red}}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{Cr}_{\text{red}}}}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.17)$$

$$K''_{\text{Cr}_{\text{ox}}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{3/4}}{[\text{Cr}^{6+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{Cr}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{Cr}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.18)$$

$$K''_{\text{S}_{\text{red}}} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}}{[\text{S}^{4+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{S}_{\text{red}}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{S}_{\text{red}}}}{\mathcal{R}T} \right), \quad (3.1.19)$$

$$K''_{\text{S}_{\text{ox}}} = \frac{[\text{S}^{4+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{S}^{6+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{S}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{S}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}T} \right) \quad (3.1.20)$$

Nous représentons sur la Figure 3.2 les enthalpies libres de réaction impliquées dans notre travail de la manière classique d'Ellingham –c'est-à-dire qu'on a tracé $-\Delta G_M =$

$\mathcal{RT} \ln(K''(T)) = T\Delta S_M - \Delta H_M$. Nous avons également fait apparaître la proportion d'espèces réduites et oxydées à une température de 1 200 °C en fonction de la pression d'oxygène imposée.

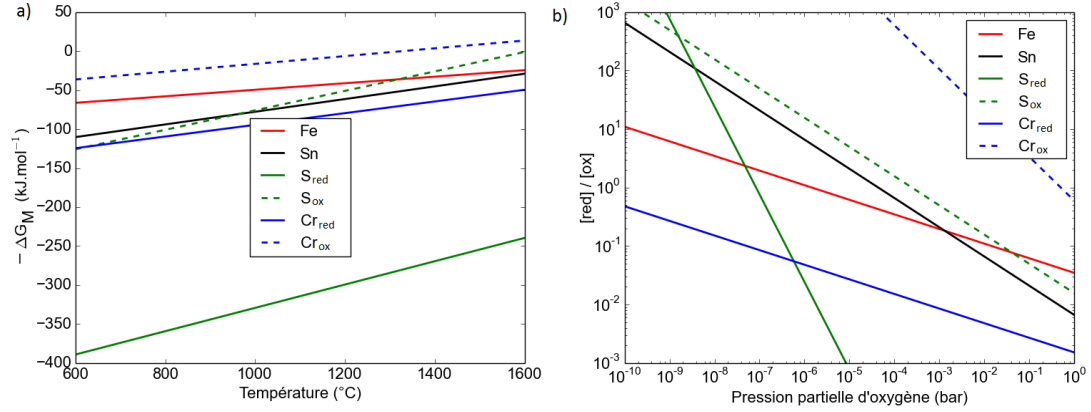


Fig. 3.2 a) Opposés des enthalpies libres de réaction pour les différents éléments en fonction de la température. b) Rapport de la concentration en espèces réduites et de la concentration en espèces oxydées pour les différents éléments en fonction de la pression d'oxygène imposée pour une température de 1 200 °C.

Par simplicité d'écriture, nous exprimons les constantes de réaction sous la forme :

$$K''_M(T) = \exp \left(A''_M - \frac{B''_M}{T} \right), \quad (3.1.21)$$

avec $A''_M = \frac{\Delta S_M}{\mathcal{R}}$ et $B''_M = \frac{\Delta H_M}{\mathcal{R}}$. Les constantes de réaction que nous utilisons sont listées dans le tableau 3.1. Elles sont exprimées de trois manières, avec l'enthalpie et l'entropie de réaction, A''_M et B''_M , et A'''_M et B'''_M qui tiennent compte de la solubilité de l'oxygène.

Éléments	ΔH_M (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_M (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A''_M	B''_M	A'''_M	B'''_M
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	103	42	5,05	12388	5,70	17289
Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	181	81,4	9,79	21818	11,1	25134
S ⁴⁺ /S ⁶⁺	235	125	15,03	28266	16,3	34899
S ²⁻ /S ⁴⁺	520	150	18,02	62545	21,9	69178
Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	80	50	6,01	9622	7,97	14596
Cr ²⁺ /Cr ³⁺	190	75	9,02	22853	9,67	24511

Table 3.1 Constantes de réaction issues de la littérature [Müller-Simon, 1998].

La Figure 3.3 établit la prédominance de chaque espèce en fonction de la pression d'oxygène à une température de 1 200 °C pour des éléments considérés isolés. On y observe que la transition du fer est beaucoup plus douce que la transition du soufre, ce qui explique en partie le comportement singulier et la difficulté qu'il y a à bien contrôler ce dernier [Behrens et Gaillard, 2006].

Il est également intéressant d'étudier la prédominance de chaque espèce en fonction de la température, qui est un paramètre que l'on peut contrôler plus facilement

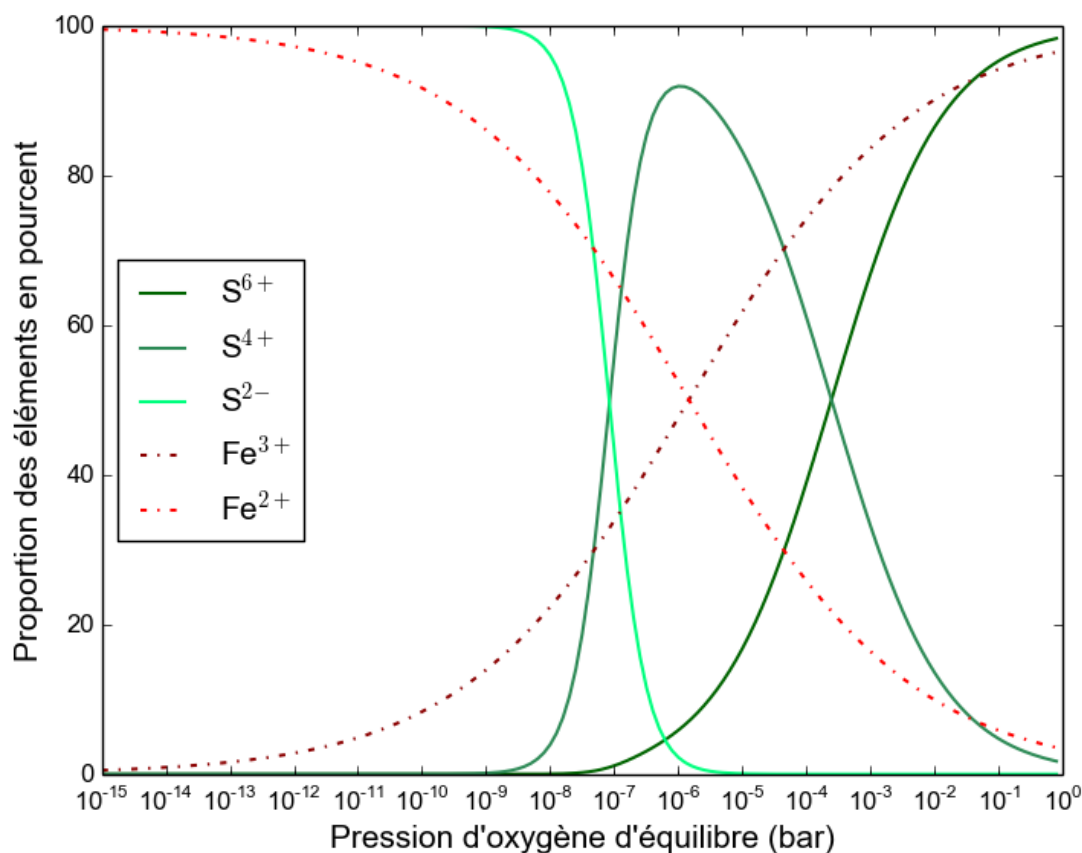


Fig. 3.3 Proportion (en pourcent) des différentes espèces du fer et du soufre en fonction de la pression d'oxygène en équilibre avec le verre considéré à 1200 °C.

que la pression d'oxygène. Pour illustrer cette dépendance, considérons trois pressions d'oxygène d'équilibre : 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-7} bar, qui correspondent respectivement à une atmosphère oxydante, une atmosphère intermédiaire et une atmosphère réductrice [Müller-Simon, 1998], et aux pressions d'oxygène d'équilibre dans un verre clair, vert et ambre, respectivement. Si un verre est en équilibre avec ces atmosphères, à partir des constantes précédentes, nous calculons les proportions de chaque espèce pour chaque température. Sont représentées sur les figures 3.4 et 3.5 les proportions de Fe^{2+} et S^{4+} pour les trois cas mentionnés.

On constate qu'une augmentation de la température provoque bien une augmentation de la teneur des espèces réduites. La pression d'oxygène de l'atmosphère en équilibre avec le verre a évidemment une influence importante sur la position de la courbe ; pour une atmosphère oxydante, les espèces réduites apparaissent à plus haute température (supérieure à 1400 °C) que pour une atmosphère réductrice où elles peuvent apparaître dès 1000 °C. Cette observation théorique est à mettre en relation avec les observations expérimentales de certains [Collignon *et al.*, 2010, Wondergem-de Best, 1994] : dans un verre réduit, le SO_2 est émis à plus basse température, notamment parce que le sulfate Na_2SO_4 réagit avec des espèces réduites présentes.

Il faut bien garder à l'esprit que ces courbes sont générées pour un élément unique

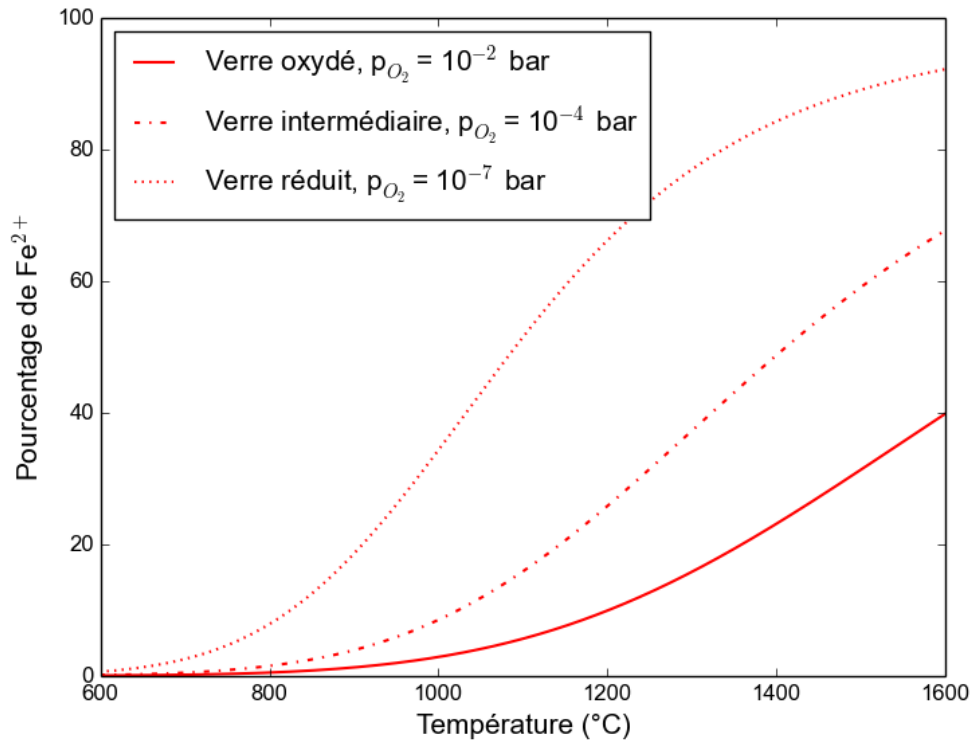


Fig. 3.4 Proportion (en pourcent) de l'espèce Fe^{2+} en fonction de la température, pour un verre qui serait en équilibre avec trois atmosphères différentes. Pour rappel, la proportion de Fe^{2+} d'un verre oxydé est environ 20 %, celle d'un verre intermédiaire entre 30 et 40 % et celle d'un verre réduite 70 %.

en équilibre avec une atmosphère à une pression d'oxygène donnée. À cause des faibles diffusivités dans le verre, les temps pour atteindre un équilibre complet dans tout un échantillon sont longs. La proportion de Fe^{2+} à basse température pour les trois verres en est une illustration frappante : le nombre redox mesuré à froid correspond en fait à la proportion de Fe^{2+} à une température supérieure à 1 000 °C.

Le verre n'étant pas en équilibre avec une atmosphère, nous présentons dans la suite un modèle qui permet de tenir compte des interactions qui peuvent exister entre les différents éléments du verre. Ce modèle permet également d'introduire les concentrations effectives des éléments.

3.1.2 La méthode de Müller-Simon

Dans une série d'articles [Müller-Simon, 1994, Müller-Simon, 1996, Müller-Simon, 1997, Müller-Simon, 1998, Müller-Simon, 2011], Müller-Simon présente un modèle pour décrire l'état d'oxydation de plusieurs éléments multivalents dans un verre fondu. Müller-Simon part du constat que la quantité d'oxygène physiquement dissous est très faible [Lenhart et Schaeffer, 1985, Kohl et A., 1987] (valeurs faibles de l'intervalle

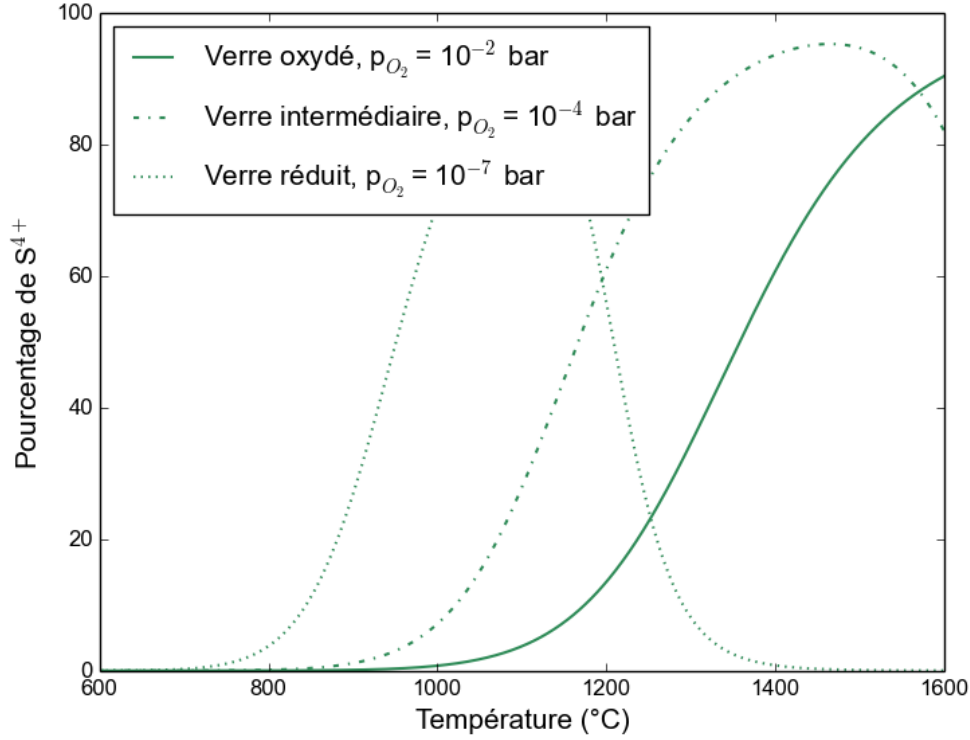


Fig. 3.5 Proportion (en pourcent) de l'espèce S^{4+} en fonction de la température, pour un verre qui serait en équilibre avec trois atmosphères différentes.

exposé avant) et qu'il ne peut donc être suffisant pour expliquer les réactions d'oxydo-réduction. Selon lui, c'est donc l'oxygène chimiquement dissous qui participe à ces réactions. Pour rappel, l'oxygène chimiquement dissous correspond à l'oxygène qui est lié aux éléments multivalents du verre. Plus précisément, un verre qui ne contiendrait que des éléments réduits au maximum ne pourrait pas libérer de l'oxygène chimiquement dissous. Au contraire, un élément oxydé peut être réduit et permettre la formation de O_2 , *i.e.* il stocke du dioxygène.

Pour calculer cette quantité d'oxygène, il faut donc avoir accès aux quantités d'éléments oxydés dans le verre et compter le nombre d'électrons transférables par espèce. On peut alors calculer la quantité d'oxygène présent dans le verre fondu selon la formule :

$$[O_2]_{\text{chim. dissous}} = \frac{1}{4}[Fe^{3+}] + \frac{2}{4}[Sn^{4+}] + \frac{1}{4}[Cr^{3+}] + \frac{4}{4}[Cr^{6+}] + \frac{6}{4}[S^{4+}] + \frac{8}{4}[S^{6+}]. \quad (3.1.22)$$

En l'absence d'échanges avec l'extérieur et en l'absence de bulles, le système est fermé et cette grandeur est constante. Une variation de température va alors provoquer des transferts d'électrons entre les différents éléments [Schreiber et Balazs, 1985]. Cette hypothèse de conservation de l'oxygène dissous reste vraie tant que les temps de

variation de température sont petits par rapport au temps de diffusion macroscopique de l'oxygène.

Il est possible d'exprimer les concentrations des éléments oxydés en fonction de la pression d'oxygène :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Fe}}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.1.23)$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Sn}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.1.24)$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Cr}_{\text{red}}}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} + \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4}}{K_{\text{Cr}_{\text{ox}}}} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.1.25)$$

$$[\text{Cr}^{6+}] = [\text{Cr}^{3+}] \frac{p_{\text{O}_2}^{2/4}}{K_{\text{Cr}_{\text{ox}}}}, \quad (3.1.26)$$

$$[\text{S}^{4+}] = [\text{S}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{S}_{\text{red}}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2}} + \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{\text{S}_{\text{ox}}}} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.1.27)$$

$$[\text{S}^{6+}] = [\text{S}^{4+}] \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{\text{S}_{\text{ox}}}} \quad (3.1.28)$$

À partir d'une pression d'oxygène de référence, associée à une température de référence, on a alors accès aux quantités d'éléments oxydés dans le verre fondu grâce aux formules ci-dessus. L'équation (3.1.22) permet de calculer la quantité d'oxygène chimiquement dissous à cette température, quantité qui reste constante pendant un changement de température. En remplaçant les concentrations en éléments oxydés de l'équation (3.1.22) par leurs expressions des formules de (3.1.23) à (3.1.28), on obtient alors l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} [\text{Fe}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Fe}}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} + 1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{4} + \frac{4}{4} \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{\text{Cr}_{\text{ox}}}} \right) [\text{Cr}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Cr}_{\text{red}}}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} + \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4}}{K_{\text{Cr}_{\text{ox}}}} + 1 \right)^{-1} \\ & + \frac{2}{4} [\text{Sn}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{Sn}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + 1 \right)^{-1} + \left(\frac{6}{4} + \frac{8}{4} \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{\text{S}_{\text{ox}}}} \right) [\text{S}]_{\text{total}} \left(\frac{K_{\text{S}_{\text{red}}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2}} + \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{\text{S}_{\text{ox}}}} + 1 \right)^{-1} \\ & - [\text{O}_2]_{\text{chim.}}^{\text{réf.}} = 0. \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

Après avoir soumis le système à une variation de température, il est possible de trouver le nouveau p_{O_2} pour que l'égalité reste vraie. Cela permet ensuite de recalculer les rapports redox des différentes espèces. Cette méthode reste valable tant que le système considéré est fermé (pas de bulles, pas d'atmosphère) et tant que les transferts électroniques sont rapides devant le transport d'oxygène par une autre manière.

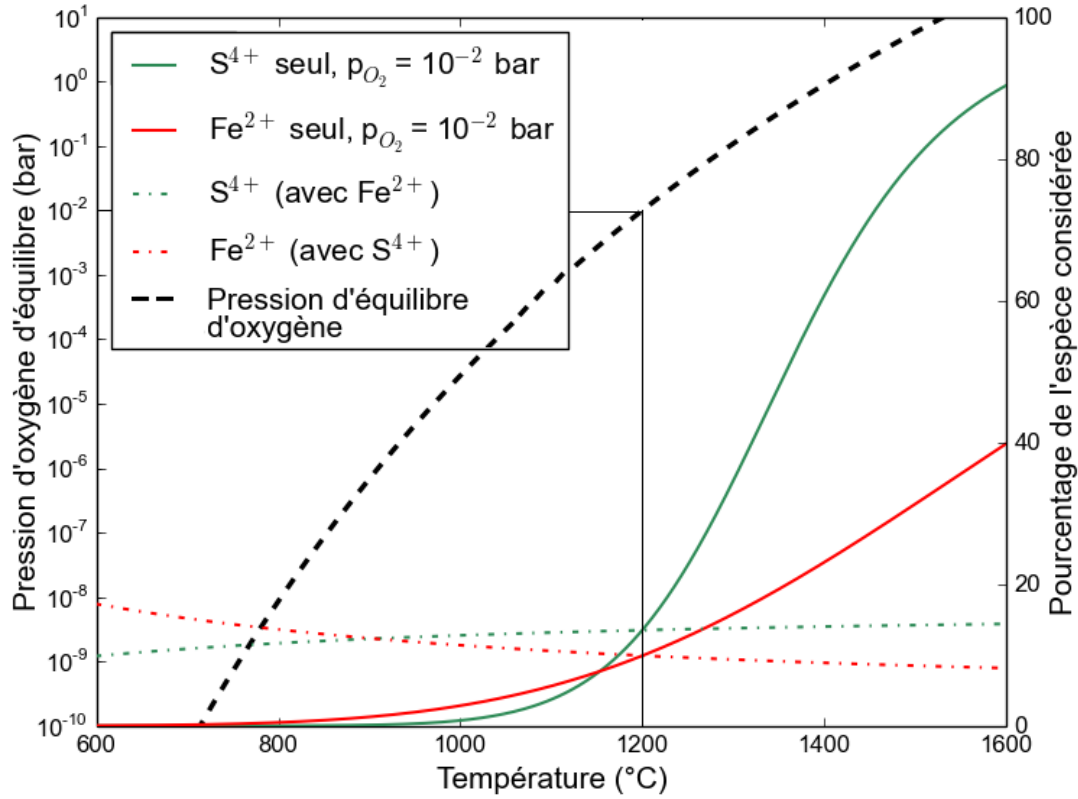


Fig. 3.6 Pression d'oxygène d'équilibre (en bar) et proportions (en pourcent) de S^{4+} et Fe^{2+} en fonction de la température. Lignes pleines : S et Fe sont seuls, en équilibre avec une atmosphère dont la pression d'oxygène est $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar. Lignes pointillées : Fe et S sont tous les deux présents en concentrations égales, l'équilibre est calculé suivant la méthode de Müller-Simon.

Comparons le comportement de Fe^{2+} et S^{4+} lorsque le fer et le soufre sont équilibrés ensemble dans un verre fondu en concentrations molaires égales par rapport au cas où ils sont pris séparément en équilibre avec une atmosphère donnée. L'évolution de la teneur en élément réduit est très différente suivant la méthode considérée comme le montre la Figure 3.6. L'état de référence considéré correspond à $p_{O_2} = 10^{-2}$ bar à 1200 °C, c'est pourquoi les courbes pleines et pointillées se croisent à cette température. Comme on le constate, en l'absence d'atmosphère les électrons nécessaires à la réduction du soufre S^{6+} en S^{4+} sont pris sur le fer, qui s'oxyde alors en Fe^{2+} . Sur la Figure 3.6, la quantité de S^{4+} formée est égale à la moitié de la quantité de Fe^{2+} disparue à cause du nombre d'électrons nécessaires aux réactions. L'évolution de la pression d'oxygène nécessaire au maintien de l'égalité (3.1.29) est également représentée. C'est une fonction croissante de la température, comparable à ce qui peut être mesuré par des techniques électrochimiques [Wondergem-de Best, 1994].

La détermination du couple (température de référence, pression d'oxygène de référence) est l'étape critique de cette méthode. Cet état de référence peut s'obtenir de deux manières. Une mesure directe par un capteur électrochimique est possible. L'autre

méthode, indirecte, consiste à mesurer l'état redox à froid et à remonter à l'état redox à chaud en réalisant une hypothèse sur la température à laquelle l'état redox a été bloqué –à noter que la température à laquelle le nombre redox ne varie plus reste débattue. Dans ce travail, nous ne disposons pas du matériel nécessaire à la mesure de la pression d'oxygène d'équilibre dans le verre chaud et nous sommes donc obligés de raisonner sur les comportements à froid et sur une comparaison avec la littérature existante sur le sujet.

3.1.3 L'état d'oxydation du soufre

Le soufre est un élément trivalent dans le verre qui peut se volatiliser sous sa forme SO_2 et qui participe activement au processus de nucléation et de croissance des bulles en tant qu'agent affinant, il faut donc y faire particulièrement attention. Dans ce travail, nous avons décidé de réaliser le calcul d'équilibre du soufre grâce à la méthode de Müller-Simon en découplant dans un premier temps ce calcul de la solubilité du SO_2 . Le tableau 3.2 récapitule les différentes concentrations molaires totales que nous avons utilisées tout au long de ce travail.

Verres utilisés	Fe_2O_3 (w%)	$[\text{Fe}]_{\text{tot.}}$ (mol.m ⁻³)	Cr_2O_3 (w%)	$[\text{Cr}]_{\text{tot.}}$ (mol.m ⁻³)	SO_3 (w%)	$[\text{S}]_{\text{tot.}}$ (mol.m ⁻³)
PLX	0,055	16,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,37	0,22	64,6
XTB	0,02	5,89	$3 \cdot 10^{-4}$	0,093	0,15	44,1
HK	0,35	103	0,2	61,8	0,07	20,5
CH4	0,34	100	0,2	61,8	0,02	5,9

Table 3.2 Concentrations en éléments multivalents dans nos verres.

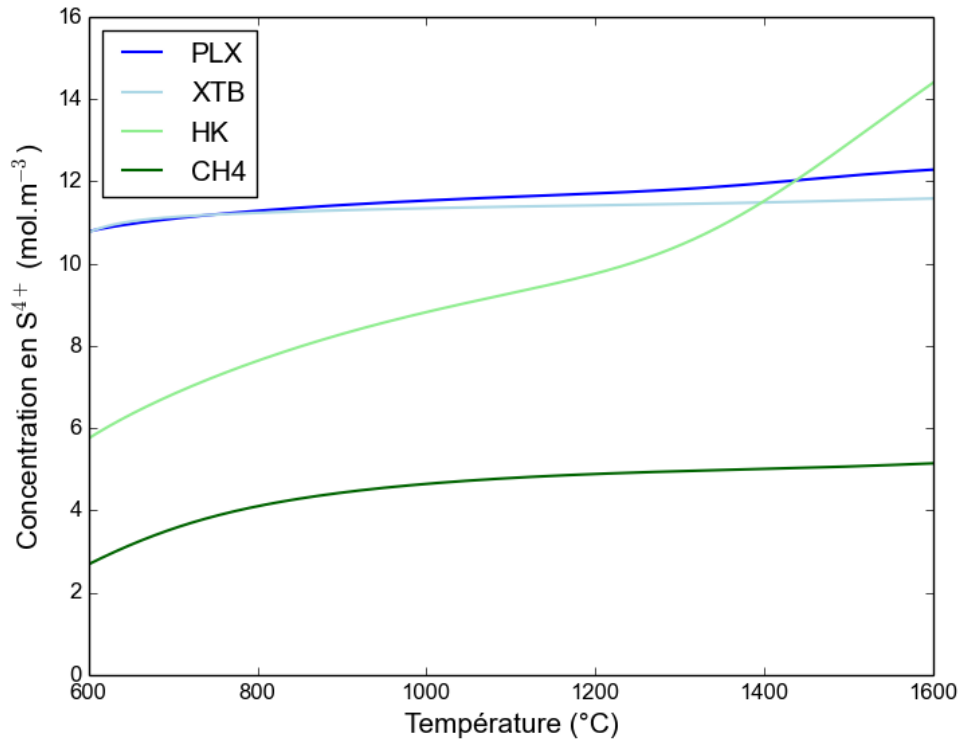
Dans un premier temps, nous calculons la concentration de S^{4+} pour les quatre verres que nous avons utilisé en fonction de la température. Les concentrations d'éléments multivalents sont récapitulées dans le Tableau 3.2. Les états de référence sont pris pour une température de 1 200 °C, et les pressions d'oxygène issues de la littérature. En effet, toujours selon Müller-Simon [Müller-Simon, 1998], la pression d'oxygène est de 10^{-2} bar dans les verres "flint" –c'est-à-dire les verres clairs– de 10^{-4} bar dans les verres verts et de 10^{-7} bar dans les verres ambres. Par ailleurs, les mesures à froid qui ont été effectuées à Saint-Gobain Recherche permettent de classer les verres selon leur nombre redox. Le verre PLX est le plus oxydé avec un nombre redox $R = 0.25$, le verre XTB suit de très près avec $R = 0,27$, arrive ensuite HK avec $R = 0,3$ puis CH4 avec $R = 0,7$. De manière relativement artificielle, on décide donc d'utiliser les pressions d'oxygène listées dans le tableau 3.3 pour réaliser nos calculs. Comme nous le verrons dans la suite, les valeurs de la pression d'oxygène seront ajustées en utilisant la croissance de bulles mais pour l'instant, nous nous contentons d'utiliser des valeurs estimées.

En appliquant la méthode de Müller-Simon à ces verres, on obtient l'évolution de la concentration en S^{4+} en fonction de la température, représentée sur la Figure 3.7.

Les écarts de teneur totale en soufre qui existent entre les verres sont largement réduits lorsqu'on se concentre sur le S^{4+} . En effet, le caractère réduit des verres HK et CH4 provoque une augmentation notable de la proportion en soufre réduit, alors que les

Verres utilisés	Redox à froid	Pression d'oxygène p_{O_2} (bar) à 1 200 °C
PLX	0,25	$5 \cdot 10^{-3}$
XTB	0,27	$2 \cdot 10^{-3}$
HK	0,30	$3 \cdot 10^{-4}$
CH4	0,7	$1 \cdot 10^{-5}$

Table 3.3 Nombres redox et pressions d'oxygène utilisés pour le calcul.

Fig. 3.7 Teneur en S^{4+} en fonction de la température dans les quatre verres d'étude.

verres oxydés contiennent majoritairement du soufre sous sa forme S^{6+} comme l'indique la Figure 3.8. L'allure des courbes montre bien l'influence de la présence d'autres éléments multivalents : les changements de pente qu'on observe sont dus à l'oxydation du fer et du chrome lors de la montée en température. Par exemple, l'existence dans le verre HK d'éléments multivalents en quantité permet le transfert d'électrons vers la forme réduite du soufre au contraire du verre XTB où le soufre est pratiquement le seul élément multivalent et ne peut alors bénéficier d'aucun transfert d'électrons.

Dans la suite du travail, nous nous attacherons à lier les observations expérimentales et à comparer les tendances observées avec ce que nous dit la modélisation de l'état de notre système. Le point critique est, comme nous l'avons déjà annoncé, la détermination du couple de référence ($T_{\text{réf}}, p_{O_2}^{\text{réf}}$). Dans la partie suivante, nous verrons que la modélisation de la croissance d'une bulle et la comparaison aux expériences

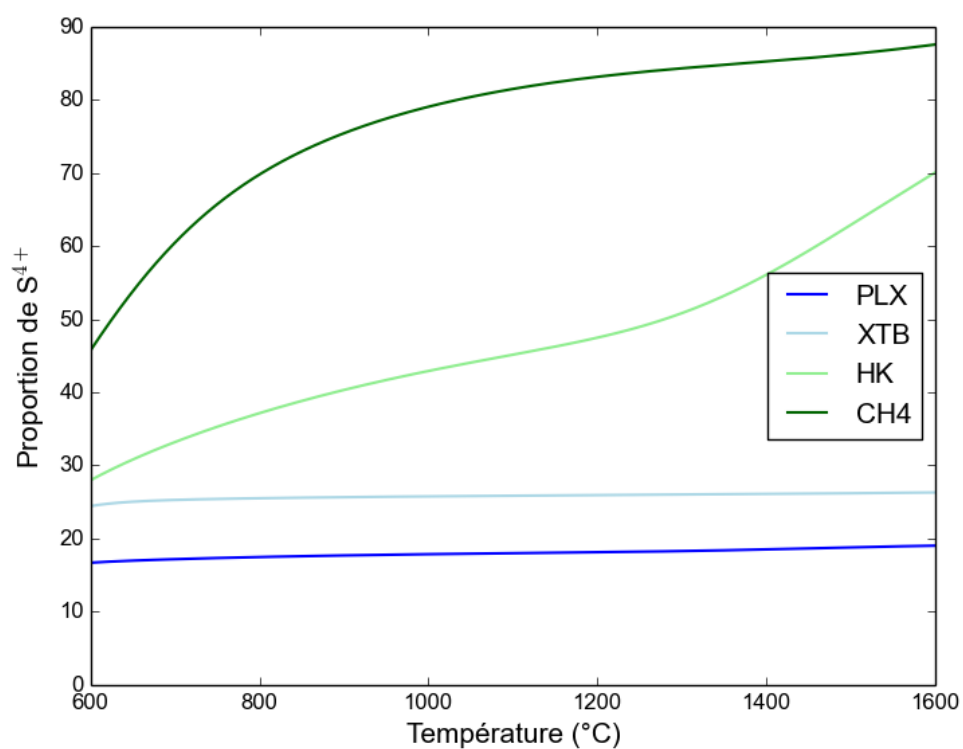


Fig. 3.8 Proportion en S^{4+} (en %) en fonction de la température dans les quatre verres d'étude.

permettent de les estimer d'une manière assez précise.

3.2 Transfert de masse

Dès les années 1960, des tentatives de modélisation de l'affinage ont été réalisées, la croissance (et la décroissance) des bulles est donc un sujet bien étudié et relativement bien connu grâce à ces études. Au fur et à mesure du développement des outils informatiques, la recherche d'une solution analytique au problème est devenue pratiquement obsolète et les modèles ont pu être de plus en plus complexes grâce aux solutions numériques. Il est maintenant courant de voir des équipes simuler la vie d'une population de bulles à travers le four entier en couplant les équations de transfert de masse à une simulation par éléments finis du four.

3.2.1 Limites de la diffusion d'un gaz unique

Dans la mesure où l'affinage a longtemps été réalisé par l'ajout d'arsenic ou d'antimoine, les verriers se sont d'abord intéressés à l'oxygène qui dirigeait les régimes de croissance observés. Cable [Cable, 1961] construit ainsi le raisonnement suivant. Considérant une bulle isolée dans un verre considéré comme infini contenant une concentration uniforme en gaz dissous, Cable réalise plusieurs hypothèses pour accéder à la croissance de cette bulle. (i) Il suppose que la croissance est contrôlée par la diffusion et non par une réaction qui se déroulerait à la surface de la bulle ; (ii) le coefficient de diffusion du gaz dissous dans le verre ne dépend pas de la concentration en gaz dissous ; (iii) le mouvement de la bulle est négligé ; (iv) la loi de Henry s'applique à la surface de la bulle. Cable applique cette méthode à l'étude de l'affinage à l'arsenic, que ce soit la phase de grossissement des bulles ou celle de leur dissolution. Ces quatre hypothèses permettent alors d'accéder à une solution quasi-statique qui s'exprime selon la formule suivante :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{D(T)c_{sat.}}{\rho_0} \frac{1 - \frac{c_\infty}{c_{sat.}} + \frac{\tau}{\rho_0 r}}{1 + \frac{2\tau}{3\rho_0 r}} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (3.2.1)$$

avec r le rayon de la bulle, t le temps, $D(T)$ le coefficient de diffusion du gaz considéré qui dépend de la température, ρ_0 la densité du verre, $c_{sat.}$ la concentration à saturation, c_∞ la concentration en gaz dissous loin de la bulle, $\tau = \frac{2\sigma M}{\mathcal{R}T}$ et M la masse molaire du gaz considéré.

De la même manière que Cable, nous nous sommes interrogés sur la pertinence de ne considérer qu'un seul gaz. En se basant sur nos observations, nous n'avons observé que des bulles qui grossissent, au moins aux résolutions disponibles. On peut donc considérer que dans notre cas, il faut que la dérivée du rayon soit positive pour tous les temps et pour tous les rayons. À la lumière de l'équation (3.2.1), cette condition se simplifie en :

$$\frac{c_\infty}{c_{sat.}} - 1 - \frac{\tau}{\rho_0 r} \geq 0 \quad (3.2.2)$$

$$\frac{c_\infty - c_{sat.}}{c_{sat.}} \geq \frac{\tau}{\rho_0 r} = \frac{r_{crit. Cable}}{r} \quad (3.2.3)$$

$$r \geq r_{crit. Cable} \cdot \left(\frac{c_{sat.}}{c_\infty - c_{sat.}} \right) \quad (3.2.4)$$

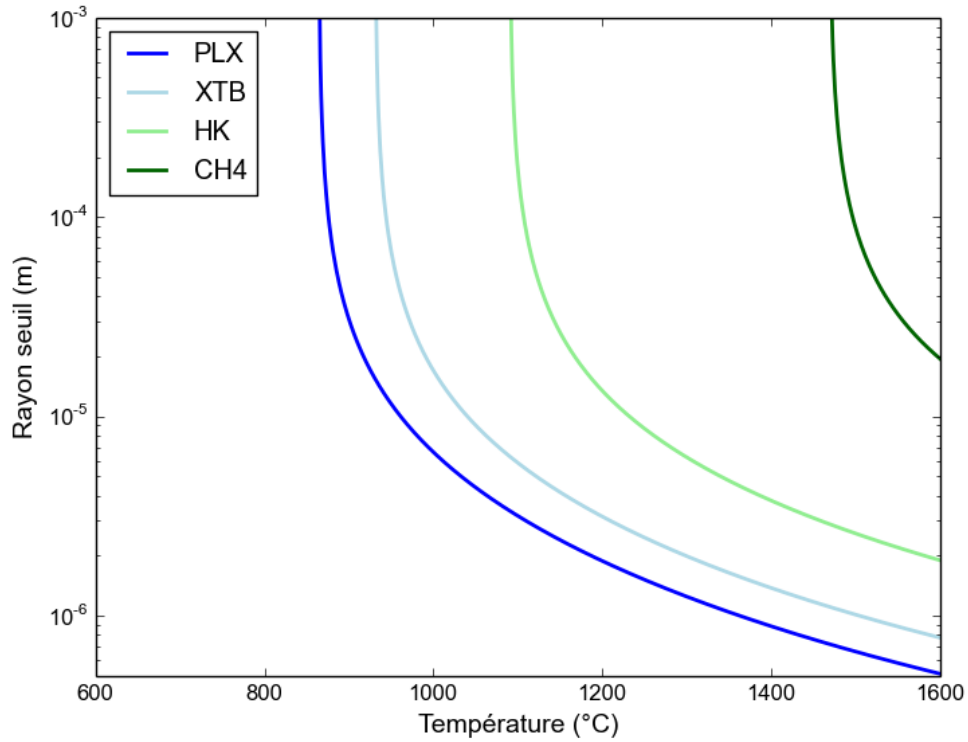


Fig. 3.9 Zone de stabilité de l'équation donnée par Cable [Cable, 1961] en fonction de la quantité de SO_3 dans le verre.

Le terme de gauche de l'équation (3.2.3) correspond à l'expression de la sursaturation pour un seul gaz, c'est-à-dire à l'écart relatif entre la concentration effective et la concentration maximale possible. À droite, nous avons fait apparaître un rayon critique $r_{\text{crit. Cable}} = \tau/\rho_0$ qui vaut environ 7,2 microns dans un verre classique à 1 100 °C pour du SO_2 . La Figure 3.9 montre la zone de stabilité de la formule (3.2.4) pour les quatre verres de notre étude. Pour chaque température, la formule de Cable s'applique si le rayon est au-dessus de la courbe. On constate que les verres réduits ne peuvent pas être modélisés par l'approche de Cable.

3.2.2 Le modèle de diffusion multi-éléments

Puisque le modèle à un seul élément ne suffit pas à expliquer les phénomènes que nous observons, il est nécessaire d'inclure les autres gaz dissous dans le modèle. Cette approche a rapidement été adoptée pour modéliser l'évolution d'une bulle dans le verre, notamment par Némec *et al.*, Cable, Ramos, ou Pigeonneau [Raková et Némec, 1997, Matyas et Némec, 2003, Cable et Frade, 1987, Ramos, 1986, Pigeonneau, 2011]. Puisque le modèle à un seul élément ne suffit pas à expliquer les phénomènes que nous observons, il est nécessaire d'inclure les autres gaz dissous dans le modèle. Cette approche a rapidement été adoptée pour modéliser l'évolution d'une bulle dans le verre, notamment par Némec *et al.*, Cable, Ramos, ou Pigeonneau [Raková et Némec,

1997, Matyas et Némec, 2003, Cable et Frade, 1987, Ramos, 1986, Pigeonneau, 2011].

On peut distinguer deux types de gaz : les gaz non affinant, dont nous fixons la concentration dans le verre au début du modèle : N_2 , H_2O et CO_2 ; et les gaz affinant O_2 et SO_2 dont les concentrations dans le verre loin de la bulle sont alors calculées grâce à la méthode de Müller-Simon présentée ci-dessus. Nous reprenons les mêmes hypothèses que Cable, ce qui permet d'écrire pour chaque espèce gazeuse G_j :

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi r^2 J_{G_j}, \quad (3.2.5)$$

avec J_{G_j} le flux molaire moyen qui s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Il est relié à la différence de concentration entre le verre et la surface de la bulle par la formule :

$$J_{G_j} = k_{G_j}(C_{G_j} - C_{surf,G_j}) \quad (3.2.6)$$

où k_{G_j} est le coefficient de transfert de masse, C_{G_j} est la concentration de l'espèce gazeuse dissoute G_j dans la masse du verre et C_{surf,G_j} est la concentration de G_j à la surface de la bulle. Si nous reprenons certaines des hypothèses de Cable, il est possible de simplifier cette équation de manière importante. En effet, si nous supposons que le transfert de masse est purement diffusif –i.e. nous négligeons l'advection de la bulle, que ce soit son mouvement mais aussi sa croissance– alors on peut écrire :

$$k_{G_j} = \frac{D_{G_j}}{r} \quad (3.2.7)$$

Il est intéressant de noter que si l'on considère que la bulle a un mouvement, il faut alors introduire le nombre de Sherwood Sh_{G_j} , qui permet de quantifier l'augmentation de transfert de masse provoquée par le mouvement de la bulle en comparaison à la situation sans mouvement. Le nombre de Sherwood est calculé en effectuant le rapport entre le flux de masse en présence de convection (voire réaction s'il y en a [Pigeonneau et al., 2014]) et le flux de masse en régime diffusif. Ainsi, en l'absence de mouvement, on s'attend à ce que le nombre de Sherwood soit une constante. Le coefficient de transfert de masse s'écrit alors :

$$k_{G_j} = \frac{D_{G_j} Sh_{G_j}}{2r}. \quad (3.2.8)$$

Ce qui se déroule à l'interface d'une bulle en mouvement dans un liquide visqueux dépend fortement de la mobilité de l'interface de la bulle. La vitesse terminale de remontée d'une bulle étant donnée par la formule d'Hadamard-Rybczynsky [Hornýak et Weinberg, 1984], l'interface d'une bulle peut être considérée comme totalement mobile dans du verre fondu. Le nombre de Sherwood s'exprime alors en fonction du nombre de Péclet, donné par :

$$Pe_{G_j} = \frac{2rv_{bulle}}{D_{G_j}}, \quad (3.2.9)$$

selon l'expression empirique [Clift et al., 1978] :

$$Sh_{G_j} = 1 + (1 + 0,564 \cdot Pe_{G_j}^{2/3})^{3/4}. \quad (3.2.10)$$

Même pour de petites bulles à de faibles vitesses, le nombre de Péclet peut prendre des valeurs assez fortes car le coefficient de diffusion est également très faible. Dans

ces conditions, on considère en général qu'une couche limite se développe [Pigeonneau, 2011] et que le transfert de masse est augmenté par la présence de cette couche limite. Par exemple, pour une bulle de 50 microns qui bougerait à une vitesse de $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ dans un verre à 1100°C , le nombre de Sherwood vaut 9,6 ce qui veut dire que, toutes choses égales par ailleurs, le transfert de masse dû à l'effet de l'advection serait environ cinq fois plus important que le transfert de masse de la même bulle immobile. Le fait de considérer nos bulles immobiles est donc une hypothèse relativement forte.

Dans ce cas d'une bulle immobile, le nombre de Péclet est nul et on retrouve bien le fait que le nombre de Sherwood vaut 2; l'équation (3.2.8) est identique à l'équation (3.2.7). En reprenant les équations (3.2.5) et (3.2.6), on peut alors écrire de manière générale en utilisant la loi de Henry :

$$\frac{dn_{G_j}}{dt} = 4\pi r Sh_{G_j} D_{G_i} (C_{G_j} - L_{G_j} \cdot p_{G_j}^{\alpha_{G_j}}), \quad (3.2.11)$$

où L_{G_j} est la solubilité de G_j . Les pressions partielles p_{G_j} sont calculées grâce à la loi des gaz parfaits :

$$p_{G_j} V = n_{G_j} \mathcal{R} T \quad (3.2.12)$$

Une fois les incréments de quantités de matière calculés, on calcule le nouveau rayon de la bulle en résolvant l'égalité suivante, directement issue de la loi des gaz parfaits :

$$\sum n_{G_j} \mathcal{R} T = \left(p_{atm.} + \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3.2.13)$$

Les équations précédentes sont intégrées temporellement par une méthode Runge-Kutta d'ordre 4 sur un programme Python. Tant qu'on considère une bulle unique dans un milieu infini, les résultats de la méthode de Müller-Simon peuvent être appliqués. Dans le cas où l'on considérerait une assemblée de bulles nombreuses, le déplacement de l'équilibre devrait alors être envisagé, et les nouveaux états redox recalculés. De manière qualitative, dans un verre oxydé, l'extraction de O_2 et SO_2 à cause des bulles tendrait vers la réduction du verre alors que dans un verre réduit, ce serait le contraire (à vérifier).

Comme on le voit, le modèle de multi-diffusion nécessite de nombreuses constantes qui peuvent être difficiles à connaître précisément et dont la mesure précise dépasse largement le cadre de ce travail. Les tableaux 3.4 et 3.5 récapitulent les constantes que nous avons utilisées dans cette thèse. Elles sont issues de la littérature et ont été vérifiées expérimentalement dans d'autres études.

Gaz	$A_{sol,i}$ ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)	$B_{sol,i}$ (K)
N_2	$1,11 \cdot 10^{-5}$	-6 633
CO_2	$5,6 \cdot 10^{-7}$	3 120
H_2O	0,68	-613
O_2	$1,37 \cdot 10^{-4}$	-6 633
SO_2	$6,44 \cdot 10^{-7}$	7 860

Table 3.4 Constantes utilisées pour calculer les solubilités physiques des gaz considérés selon la formule $L_i = A_{sol,i} \cdot \exp(\frac{B_{sol,i}}{T})$. Les valeurs sont issues de [Beerkens, 2004], elles ont été représentées dans le Chapitre 1.

Gaz	$A_{\text{diff}, i} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$B_{\text{diff}, i} \text{ (K)}$
N ₂	$4,3 \cdot 10^{-5}$	-19 364
CO ₂	$1,92 \cdot 10^{-5}$	-21 516
H ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-18 320
O ₂	$4,2 \cdot 10^{-3}$	-26 646
SO ₂	$4,45 \cdot 10^{-7}$	-15 360

Table 3.5 Constantes utilisées pour calculer les diffusivités des gaz considérés selon la formule $D_i = A_{\text{diff}, i} \cdot \exp(\frac{B_{\text{diff}, i}}{T})$. Les valeurs sont issues de [Beerkens, 2004].

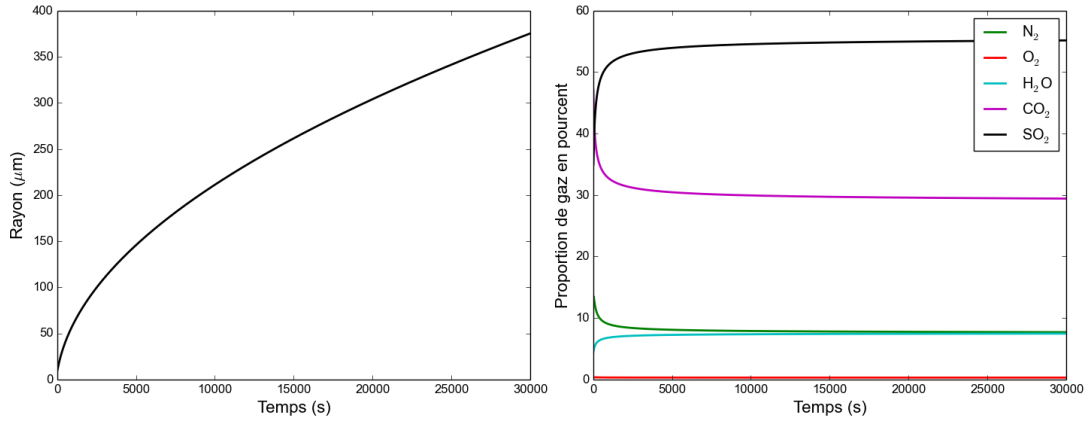


Fig. 3.10 a) Évolution du rayon d'une bulle initialement composée de CO₂ et N₂ à 1200 °C dans un verre plûôt oxydé ($p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ bar) contenant 0,25 w% SO₃. b) Évolution de la composition de la bulle.

À titre d'exemple, nous présentons sur la Figure 3.10 le régime de croissance et la composition d'une bulle immobile initialement composée de CO₂ et N₂ (proportions initiales 0,9 et 0,1 respectivement) à 1200 °C. La pression d'oxygène d'équilibre dans le verre à cette température est $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ bar. Le rayon initial est de 10 μm . La concentration en CO₂ dissous est fixée à 0,85 mol.m⁻³, celle en N₂ dissous est de 0,02 mol.m⁻³ et la concentration en H₂O de 40 mol.m⁻³.

Aux temps longs, le rayon de la bulle est proportionnel à la racine carrée du temps, ce qui est attendu dans le cas d'un mécanisme diffusif. La composition de la bulle connaît des changements très rapides au début de la croissance, ces changements étant générés par l'écart entre la composition imposée initialement et la composition d'équilibre –atteinte dans notre cas après environ 10 000 s. En fonction de la composition initiale, des phénomènes complexes peuvent exister au tout début de la croissance, et on peut même observer une décroissance du rayon. Il est également intéressant de constater que la bulle ne contient pratiquement pas de dioxygène à cette température-là.

3.3 Diffusion de l'état d'oxydation aux interfaces

3.3.1 Généralités

La modélisation de la diffusion de l'état d'oxydation dans les verres aurait pu être le sujet d'une thèse en elle-même, tant c'est un sujet complexe, comme l'a déjà illustré la Figure 3.1. La difficulté même de définir un mécanisme unique de diffusion montre que chaque situation étudiée peut mener à des nuances particulières. Les travaux de [Magnien, 2005, Cochain, 2013, Tannou, 2015] permettent de dégager la synthèse suivante. Il est ainsi considéré que la diffusion de l'état d'oxydation est un transfert de charge qui peut potentiellement être effectué par trois porteurs distincts : l'oxygène moléculaire O_2 , l'oxygène ionique O^{2-} ou des cations tels que déjà évoqués plus tôt (Na^+ , Mg^{2+} , ou H^+).

Plus précisément, à une température proche de la température de transition vitreuse, la diffusion de l'état d'oxydation est principalement assurée par le mouvement de cations modificateurs [Cook *et al.*, 1990, Cooper *et al.*, 1996, Cook et Cooper, 2000, Roskosz *et al.*, 2008], plus mobiles que l'oxygène. À plus haute température, il est considéré que la diffusion de dioxygène [Schreiber *et al.*, 1986, Beerkens et De-Waal, 1990] joue également un rôle même si le mouvement de cations modificateurs reste potentiellement impliqué, de telle sorte que les deux mécanismes pourraient co-exister [Magnien *et al.*, 2008]. La température à laquelle se fait la transition entre les mécanismes n'est pas connue avec certitude. Par ailleurs, certains auteurs considèrent également que le mouvement de l'ion O^{2-} est impliqué dans le transfert de charges, ce mouvement étant accompagné d'un flux de trous [Magnien, 2005, Tannou, 2015]. La grande majorité de ces publications abordent le problème de l'oxydation de verres réduits et la propagation du front d'oxydation dans les verres, dont les mécanismes pourraient d'ailleurs être différents de la réduction d'un verre oxydé [Roskosz *et al.*, 2008]. D'autre part, la taille des échantillons joue éventuellement un rôle puisque la diffusion dans le volume peut être superposée à des réactions surfaciques de telle sorte que la dynamique totale est complexifiée.

Pour s'approcher des situations que nous étudions, il est intéressant d'étudier le travail de Barton *et al.* [Barton *et al.*, 1992, Barton et Caurant, 1993] qui ont fait des expériences sur des sortes de «jonctions redox», dans lesquelles deux verres de même composition mais de nombres redox différents sont mis en contact puis chauffés pendant plusieurs heures. Il faut mentionner que les verres étudiés par eux contiennent beaucoup plus de fer que ceux que nous utilisons dans ce travail (3,5 w%) et moins de sodium (2 w% seulement). Chauffés pendant 8 heures à 800 °C sous air, Barton *et al.* observent la migration d'ions sodium, le verre oxydé étant enrichi et le verre réduit appauvri, le profil faisant apparaître une sorte de diffusion «up-hill». Sous diazote, la migration n'est plus présente. Selon les auteurs, ceci montre qu'il y a eu oxydation des verres avant que la jonction ne soit complètement étanche. Ils mentionnent par ailleurs que la diffusion du soufre est négligeable par rapport à celle de l'état d'oxydation à ces températures et se servent de cette immobilité pour repérer précisément leur interface initiale.

De manière générale, l'une des difficultés de l'étude du transfert de charge vient de l'existence de multiples gradients dans le problème. Il peut exister des gradients

de concentrations en éléments, sur lesquels certains auteurs s'accordent à dire qu'il faudrait mesurer les gradients d'activité, plus représentatifs. Il existe évidemment un gradient d'état d'oxydation, moteur de la diffusion mais peu mesurable localement et les flux et contre-flux qui prennent place sont difficilement mesurables *in situ*.

Dans le cadre de l'étude sur la nucléation, nous avons voulu regarder l'effet d'un changement de l'état d'oxydation local sur la sursaturation, et plus précisément sur la concentration en S^{4+} à l'interface entre deux verres. Devant la difficulté à prendre en compte toutes les interactions possibles, il nous a fallu simplifier notre situation. On peut résumer les simplifications effectuées :

- Les surfaces sont en contact (parfait) à partir de 600 °C, sans qu'il y ait eu d'oxydation préalable.
- La vitesse de propagation de l'état redox ne dépend pas du verre considéré. Cette hypothèse simplifie largement notre situation, car plusieurs auteurs considèrent l'effet tampon que peuvent avoir les éléments multivalents du verre [Beerkens et DeWaal, 1990, Pigeonneau et Muller, 2013].
- La propagation de l'état d'oxydation se fait selon un mécanisme qui n'affecte pas la solubilité physique des gaz. Ainsi, même si le transfert de charges est effectué par des cations (Na^+ notamment), nous considérons que la solubilité des gaz reste inchangée. Cette hypothèse semble acceptable car les changements de concentration engendrés par la propagation du redox sont généralement de l'ordre du dixième de pourcent.
- Le fer et le chrome sont fixes, c'est-à-dire que les gradients en $[Cr]_{tot}$, $[Sn]_{tot}$ ou $[Fe]_{tot}$ n'entraînent pas de déplacement d'ions, mais nous continuons à les prendre en compte dans le calcul de la proportion en S^{4+} .
- Le gradient en soufre est considéré comme fixe dans un premier temps, puis nous étudierons également la situation si nous relâchons cette contrainte.

Pour résumer notre situation, nous analysons la propagation de l'état d'oxydation entre deux verres de redox et de taux de soufre différents mais identiques quant aux propriétés de transport. Les proportions d'éléments multivalents sont ensuite calculées par la méthode de Müller-Simon pour accéder à la concentration en S^{4+} .

3.3.2 Formulation mathématique et choix des constantes

Pour un seul élément, la première loi de Fick reste incontournable pour décrire la diffusion. Elle établit une proportionnalité entre le flux de matière à travers une surface et le gradient de concentration à cette surface :

$$J = -D(T) \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3.3.1)$$

avec $D(T)$ le coefficient de diffusion de l'espèce considérée, J le flux de masse, et x la seule dimension de la situation que nous considérons. Associée à la seconde loi de Fick, qui stipule la conservation de la concentration C , on obtient alors l'équation classique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T) \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (3.3.2)$$

puis, comme D dépend de t mais ne varie pas spatialement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.3.3)$$

Nous avons choisi de résoudre ces équations par la méthode de Crank-Nicolson, telle qu'exposée dans l'ouvrage de Langtangen [Langtangen, 2013]. Cette méthode implicite en temps permet notamment de s'assurer que le schéma numérique soit stable quels que soient les pas de temps et d'espace utilisés. Elle a été implémentée sur Python. Nous rappelons que l'objectif de la prise en compte de la diffusion est le calcul de la sursaturation en fonction de la température. Nous ne pouvons donc pas travailler à température et à diffusivité constantes. Il nous faut complexifier un petit peu le problème très classique de la diffusion en ajoutant une diffusivité qui change en fonction de la température et donc du temps. Ceci est de même réalisé par un code sous Python.

Le pas de temps utilisé est égal à une seconde, et le pas spatial est de 0,5 micron. À chaque pas de temps, la diffusivité est recalculée puis le système évolue. Nous considérons un système d'une longueur totale de 1 mm. Dans le cas général de la nucléation entre deux verres, les conditions aux limites sont de type Dirichlet et fixent donc sur les concentrations, la longueur du système considéré étant suffisamment grande pour considérer que l'état d'oxydation n'est pas affecté aux frontières. Dans le cas de la nucléation à l'interface creuset en silice/verre fondu, la condition appliquée à l'interface est une condition de Neumann, *i.e.* portant sur le gradient de C , ce sera notamment la condition que nous appliquerons pour étudier le cas particulier du verre à vitre. Ceci correspond à dire que le flux des espèces est nul à cette interface.

Le choix fondamental de la prise en compte de la diffusion est celui de la constante de diffusion. Nous l'avons vu, chaque mécanisme implique des porteurs différents et donc des diffusivités différentes. Nous reprenons la Figure 3.1 et y superposons la diffusivité du redox que nous avons utilisée, c'est-à-dire la diffusivité de O_2 dont les valeurs sont dans le Tableau 3.5. Ceci permet d'obtenir la Figure 3.11. Elle nous semble représentative des valeurs qu'on peut trouver dans la littérature.

Nous illustrons notre prise en compte de la diffusion par la Figure 3.12. Pour ce faire, nous avons repris le schéma de température exposé au Chapitre 2, nous avons calculé l'évolution de la diffusivité au cours du temps, et fait évoluer une marche en fonction de cette diffusivité. On constate que la diffusivité prend des valeurs très faibles au début de l'expérience de par sa relation exponentielle avec la température. À partir de 1000 °C, la diffusion accélère car la diffusivité devient relativement importante.

3.3.3 Le cas du verre à vitre

Comme nous le constaterons dans le Chapitre suivant, le comportement du verre à vitre (PLX) quant à la nucléation se distingue de celui des autres verres. Ceci est principalement dû au processus de formage du verre «float», que nous avons déjà brièvement introduit dans le Chapitre 1. Nous précisons ici les modifications de l'état d'oxydation engendrées par le procédé.

En effet, le verre à vitre a connu un contact avec un bain d'étain métallique pendant une dizaine de minutes à des températures variant de 1100 °C à 600 °C. À cette occasion, de l'étain a pénétré dans le verre sous forme Sn^{2+} , probablement par échange d'ions avec les ions Na^+ , Ca^{2+} ou Fe^{2+} [Frischat, 2002]. Les ions Sn^{2+} diffusent vers l'intérieur du ruban de verre et entrent alors en contact avec les ions déjà présents tels que Fe^{3+} ou S^{6+} . Expérimentalement, de nombreux auteurs [Cook et Cooper, 1999, Frischat, 2002, Frischat *et al.*, 2001, Flank *et al.*, 2011] ont montré que l'ion

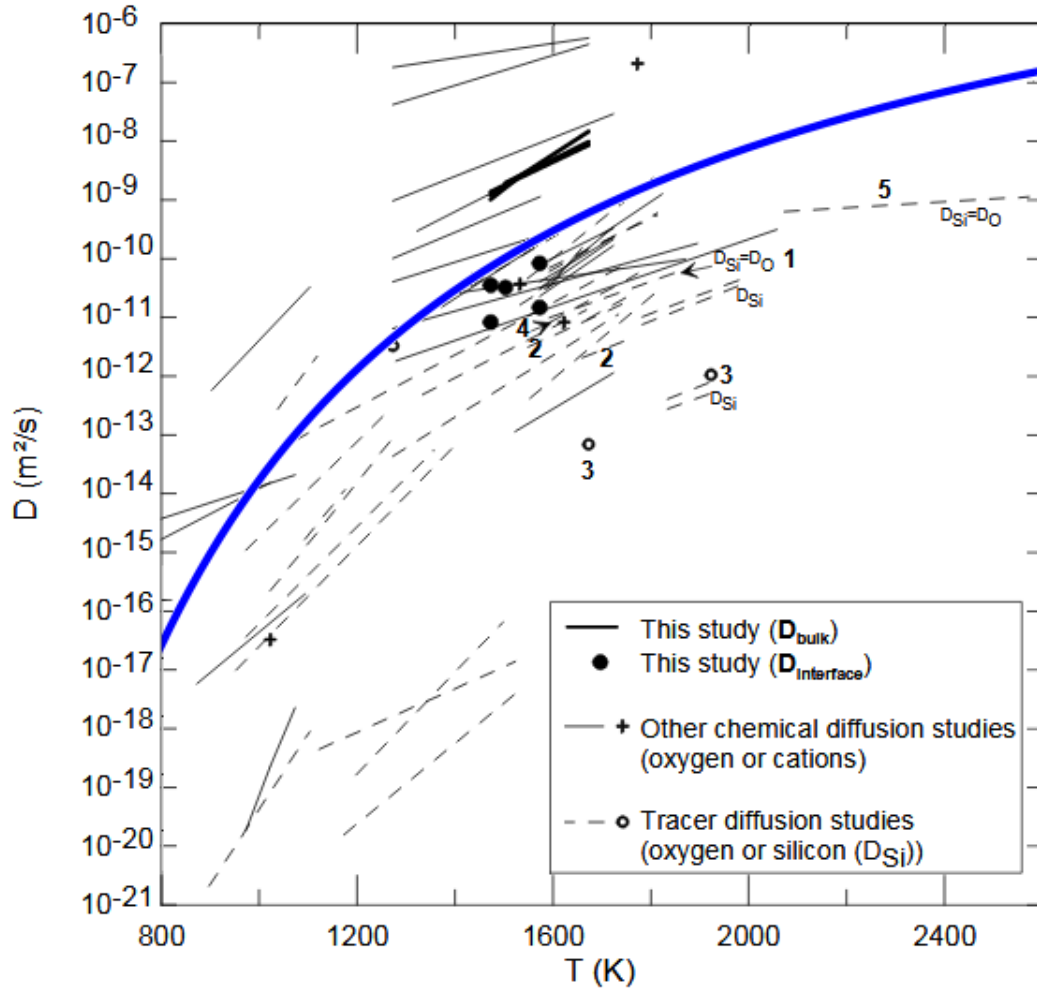


Fig. 3.11 Comparaison entre les valeurs tirées de la littérature et la diffusivité utilisée dans cette étude.

Sn^{2+} était oxydé en Sn^{4+} , qui est un ion beaucoup moins mobile que son pendant réduit. Il en résulte une accumulation de Sn à une certaine profondeur dans le verre que les verriers appellent le «tin hump». La profondeur du tin hump dépend du temps de résidence du verre sur le bain d'étain c'est-à-dire de l'épaisseur du verre [Sieger, 1975, Wang *et al.*, 2000, Hayashi *et al.*, 2001], cette profondeur varie typiquement entre 5 et 10 microns.

La face atmosphère du verre ne connaît pas la diffusion d'étain mais est en contact avec une atmosphère réductrice composée de N_2/H_2 qui a aussi pour effet de créer une fine couche réduite sur ce côté du verre [Akiyama *et al.*, 2015, Frischat, 2002]. À cause de la mobilité de certains éléments, la surface de la face atmosphère du verre à vitre a également une composition légèrement différente de la masse du verre. Ainsi, on considère souvent que Na s'est en partie évaporé et qu'il y a une déplétion en soufre à cause de l'envol de H_2S [Sieger, 1975].

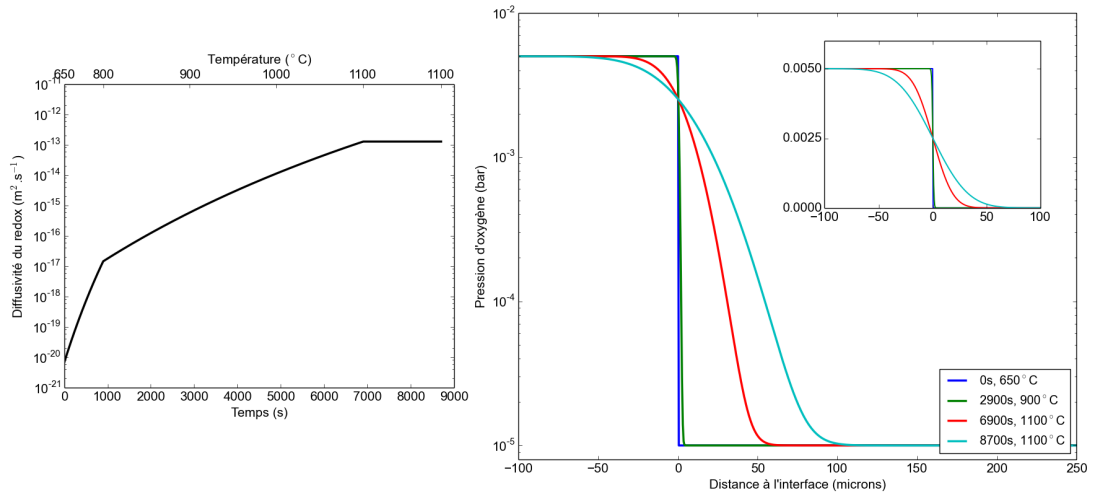


Fig. 3.12 a) Évolution de la diffusivité en fonction de la température (et donc du temps). b) Évolution d'un profil simple par un schéma itératif en tenant compte de la variation de la diffusivité. L'échelle est logarithmique, et linéaire dans l'encart.

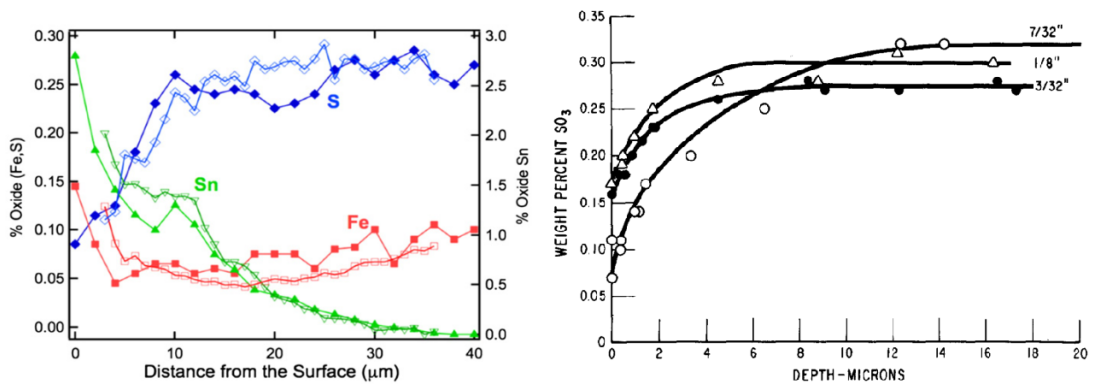


Fig. 3.13 a) Figure tirée de l'article de Flank *et al.* [Flank *et al.*, 2011]. La figure présente l'enrichissement en étain et l'appauvrissement en soufre sur la face étain d'un verre clair d'une épaisseur de 10 mm. Les symboles pleins sont issus de mesures à la microsonde électronique quand les symboles vides sont issus de mesures XANES. b) Figure tirée de l'article de Sieger [Sieger, 1975]. Elle présente l'appauvrissement en soufre qui existe aussi sur la face atmosphère pour des verres clairs d'épaisseurs 2,4; 3,2 et 5,6 mm.

Les flux de diffusion intriqués qui existent à la surface du verre lors du procédé nécessiteraient une description complète et détaillée qui sort encore une fois du spectre de notre travail. Outre Paulson [Paulson, 1998] qui s'est intéressé à l'équilibre thermodynamique de la situation, d'autres publications abordent l'aspect cinétique du problème [Zhang *et al.*, 2011]. Nous nous contenterons ici de considérer la situation finale du verre. La face étain du verre float est le lieu d'un enrichissement en étain et d'une déplétion en soufre, comme le montre la Figure 3.13, tirée de l'article de Flank *et al.*

[Flank *et al.*, 2011]. L'étain existe sous sa forme Sn^{2+} dans les premiers microns de la surface puis sous sa forme Sn^{4+} lorsqu'on rentre plus en profondeur dans le verre. La prédominance de l'état réduit à la surface montre que la pression d'oxygène p_{O_2} est plus faible à la surface que dans la masse du verre.

Dans notre approche, la thèse de Paulson [Paulson, 1998] a fourni des renseignements très importants. En effet, ce dernier montre que le procédé float implique la pénétration d'étain dans le verre mais implique surtout l'existence d'un gradient de la pression d'oxygène p_{O_2} entre l'extrême surface et la masse du verre. L'activité de l'oxygène à l'extrême surface de la face étain du verre est fixée par l'activité de l'oxygène dans le bain d'étain alors que l'activité dans la masse du verre est fixée par l'équilibre redox explicité ci-dessus. Sur la face atmosphère, il existe également un gradient d'activité d'oxygène, moins intense et moins profond. L'activité de l'oxygène à la surface de la face atmosphère est fixée par l'activité de l'oxygène dans l'atmosphère réductrice du bain float. Paulson évoque un gradient de dix ordres de grandeur sur l'activité de l'oxygène entre l'extrême surface de la face étain et la masse du verre.

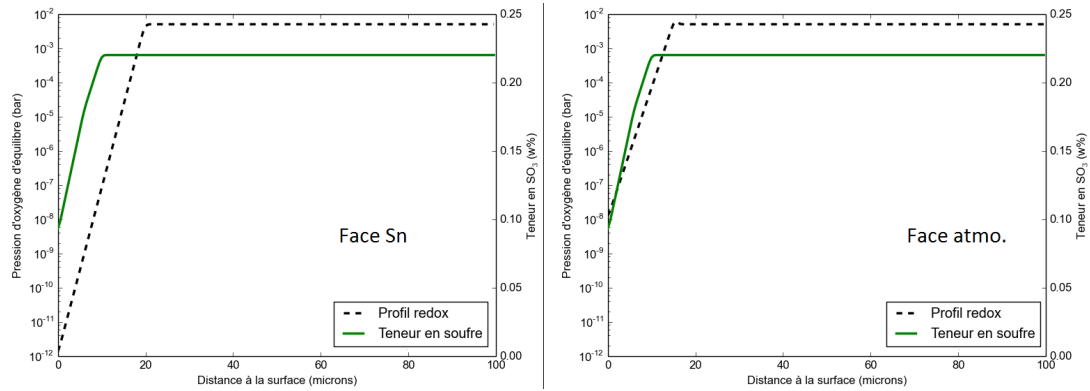


Fig. 3.14 Teneur en soufre et gradient de pression d'oxygène utilisés pour modéliser la face étain (gauche) et la face atmosphère (droite) du verre à vitre (PLX).

Les conclusions de Paulson ont trouvé une vérification expérimentale dans l'article de Flank *et al.* [Flank *et al.*, 2011]. Dans cet article, les auteurs mesurent les quantités des différents états d'oxydation du fer, de l'étain et du soufre. Ainsi l'article montre que «la contribution du sulfure (S^{2-}) est plus intense sur la face étain que sur la face atmosphère et la quantité relative de sulfate (S^{6+}) est beaucoup plus élevée sur la face atmosphère. Ainsi, le soufre est plus abondant à la surface de la face étain qu'à la surface de la face atmosphère et le sulfate est beaucoup plus proche de la surface sur la face atmosphère que sur la face étain.» À notre sens, ceci prouve bien que le gradient de p_{O_2} sur la face étain est plus intense (existence de S^{2-}) et plus profond (S^{6+} est loin de la surface) que sur la face atmosphère. L'existence de soufre est due à la réaction de l'étain Sn^{2+} avec S^{6+} . L'article montre en effet que la concentration en fer Fe^{3+} n'est pas suffisante pour expliquer la quantité de Sn^{4+} .

La Figure 3.14 récapitule les conditions initiales que nous avons choisies pour modéliser le verre à vitre. Les concentrations ont été choisies en se basant sur la Figure 3.13, quand les gradients de pression d'oxygène sont choisis d'après les travaux de Paul-

son [Paulson, 1998], en vérifiant que les proportions calculées –notamment sur l’étain– ensuite sont en accord avec les mesures expérimentales.

3.4 Conclusion

Les principaux modèles utilisés dans la thèse ont été présentés et seront dans les prochains chapitres comparés aux données expérimentales. Le calcul de l’état d’oxydo-réduction se fait par une méthode introduite par Müller-Simon qui consiste à considérer le verre comme un système fermé quant à la quantité d’électrons disponibles. Tant que le verre est isolé, cette méthode permet d’anticiper les changements d’états d’oxydation des éléments multivalents sans supposer que le verre est en équilibre avec une atmosphère. Cette méthode est utilisée pour calculer les proportions des gaz dissous loin d’une bulle isolée. La loi de croissance de cette bulle a été introduite en tenant compte de cinq gaz qu’on rencontre souvent dans le domaine verrier. En comparant la concentration en gaz dissous obtenu ci-dessus et la concentration imposée à la surface de la bulle par la loi de Henry, on peut calculer le flux molaire qui entre dans la bulle et en déduire la loi d’évolution du rayon et de la composition. Pour finir, nous avons présenté la manière dont nous analysons la diffusion de l’état d’oxydation entre deux verres de nombres redox différents. Cette approche nous permet de calculer l’évolution de la concentration de chaque élément multivalent des verres, et en particulier du soufre.

La comparaison des modèles et des expériences dans le prochain chapitre nous permettra d’en voir les limites et les succès.

Chapitre 4

Nucléation de bulles dans le verre

Sommaire

4.1	La nucléation : théorie et pratique	89
4.1.1	La théorie classique de la nucléation	89
4.1.2	Les ajouts à la théorie classique : les différents types de nucléation	93
4.1.3	La nucléation de bulles dans les silicates	96
4.2	Nucléation de bulles à basse température dans des verres industriels	102
4.2.1	Détermination de la température de nucléation des premières bulles	102
4.2.2	Mesures des densités et des rayons des bulles nucléées	106
4.2.3	Répartition spatiale des bulles nucléées	112
4.3	Évènements rares et perspectives	117
4.3.1	Évènements multiples de nucléation à un endroit	117
4.3.2	Vers l'étude microscopique des nuclei	118
4.3.3	Nucléation autour d'un grain de sable	120
4.4	Modélisation de la sursaturation et lien avec la nucléation	122
4.4.1	Le contact entre verres	123
4.4.2	Comparaison avec les données expérimentales	126
4.4.3	Le cas particulier du verre à vitre	127
4.5	Conclusions et perspectives du chapitre	130

La nucléation est définie par le dictionnaire Larousse comme étant la «formation, dans un milieu de structure et de composition définies, de germes constituant des centres de développement d'une nouvelle structure physique ou chimique». Plus précisément, elle désigne les premiers instants d'une transition du premier ordre pendant laquelle les constituants d'une phase métastable rejoignent une phase plus stable. Certaines des considérations que nous rappelons dans la suite ont été développées pour la transition liquide/solide mais le formalisme mathématique reste le même pour la transition liquide/gaz – ou gaz dissous/gaz.

Il est important de distinguer deux situations différentes qui résultent pourtant en la création d'une bulle à partir d'un liquide homogène. L'ébullition désigne le changement

de phase qui crée des bulles dont le gaz est de la même nature que le liquide originel. Le dégazage désigne le phénomène qui crée des bulles à partir d'un gaz qui était auparavant dissous dans le liquide. Le dégazage est bien sûr le phénomène qui est l'objet de cette thèse, les éléments théoriques rappelés ci-dessous pouvant néanmoins être adaptés à l'étude de l'ébullition.

La nucléation de gaz dans un liquide est évidemment l'objet d'un très grand nombre de publications [Lubetkin et Blackwell, 1988, Lubetkin, 2003, Schmelzer, 2006, Zhang, 2008] car c'est un phénomène physique extrêmement répandu, dans des domaines aussi divers que celui des boissons gazeuses [Liger-Belair, 2005], des éruptions volcaniques [Gonnermann et Gardner, 2013], ou de l'élaboration de matériaux, dont le verre [Müller-Simon, 2011]. Dans ce travail, nous utiliserons le terme nucléation pour décrire toute apparition d'une bulle dans le verre quel que soit le mécanisme physique ou chimique à l'origine de sa formation. À proprement parler, l'enfermement d'une poche de gaz lors de l'écroulement du milieu granulaire vitrifiable ne correspond pas à la nucléation d'une bulle mais plutôt à la création d'un pore et se rapproche ainsi du frittage. À haute température, ces pores deviennent rapidement des bulles sphériques à cause de la tension de surface relativement élevée du verre. Il n'est alors plus possible de les distinguer visuellement de bulles qui seraient créées par réaction chimique, ce qui justifie notre appellation générique de «nucléation».

Dans la littérature, il existe principalement trois grandeurs directement mesurables optiquement pour décrire la nucléation de façon quantitative. Le taux de nucléation est évidemment une quantité fondamentale qui s'exprime en $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et qui traduit le nombre d'événements de nucléation dans un volume unitaire pendant une seconde. Autant il est généralement aisé de compter le nombre de bulles dans un volume donné, autant il n'est pas possible d'accéder au taux de nucléation si l'on n'a pas accès à la dynamique de celle-ci. La distribution de taille des bulles est également une grandeur qui peut apporter des informations sur le mécanisme de nucléation lui-même. En effet, on peut considérer qu'une population de bulles qui viennent de nucléer au même instant aura une distribution très piquée autour d'un rayon faible. Si les événements de nucléation ne se déroulent pas aux mêmes instants, alors on peut s'attendre à ce que la population résultante ait une distribution de taille plus étalée : les premières bulles grossissent pendant que d'autres bulles continuent d'apparaître avec un rayon plus faible [Lhuissier *et al.*, 2014]. Pour finir, il est possible d'étudier la répartition spatiale des nuclei si on peut considérer qu'ils n'ont pas encore bougé. Ce point sera abordé à la fin de ce chapitre. On verra que les diagrammes de Voronoï peuvent donner des renseignements intéressants sur les causes sous-jacentes à la nucléation. Après avoir rappelé l'état de l'art général sur la nucléation puis plus précisément sur la nucléation dans les silicates, nous présenterons nos observations et les prédictions que nous pouvons faire. Pour finir, nous listerons les causes possibles à nos observations et les perspectives pour les vérifier.

4.1 La nucléation : théorie et pratique

4.1.1 La théorie classique de la nucléation

Il est difficile d'aborder la nucléation sans évoquer les travaux de Volmer et Weber en 1925 et ceux de Farkas en 1926, repris et approfondis par Becker et Döring puis par Zeldovich. [Volmer, 1939, Farkas, 1927, Becker et Döring, 1935, Zeldovich, 1943]. Dans ces théories, il est considéré que la nucléation correspond à l'apparition de clusters de molécules ou d'atomes (plus généralement de monomères) dont l'existence est gouvernée par l'équilibre entre agrégation et désagrégation de monomères provenant de la phase initiale. Cet équilibre se fait entre deux phénomènes concurrents, l'un volumique et l'autre surfacique. En effet, la nouvelle phase étant plus stable que l'ancienne, l'énergie libre du système diminue avec le nombre de monomères agglomérés, c'est-à-dire avec le volume de la nouvelle phase. C'est la force motrice de la nucléation. L'apparition de cette phase nécessite évidemment la création d'une interface, dont le coût énergétique est égal au produit de la tension de surface et de l'aire de la surface de cette nouvelle phase. Une hypothèse fondamentale est réalisée à cette étape : les nuclei nano- ou microscopiques ont les mêmes propriétés physiques que la phase correspondante macroscopique. En se plaçant à proximité de la situation d'équilibre, et en supposant que les germes sont sphériques on peut donc écrire :

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\sigma, \quad (4.1.1)$$

où ΔF est l'énergie libre du système, r le rayon du cluster en cours de formation, Δg est la différence d'enthalpie volumique entre l'état gaz et l'état gaz dissous et σ est la tension de surface.

L'étude de l'équilibre entre ces deux énergies permet de faire apparaître un rayon critique de nucléation en dessous duquel les clusters formés sont instables et ont donc tendance à disparaître, et au dessus duquel les nuclei croissent jusqu'à former une phase macroscopique. En dérivant ΔF par rapport au rayon du cluster, on obtient :

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta g} \quad (4.1.2)$$

Il est important de remarquer que Δg est homogène à une pression. Ce terme est en fait égal à l'opposé de la différence de pression qu'il existe entre le gaz dans le nucleus et la pression dans le solvant.

$$-\Delta g = \Delta P = P_{\text{nucleus}} - P_{\text{liq.}} = \sum P_i - P_{\text{liq.}} \quad (4.1.3)$$

Grâce à la loi de Dalton (la somme des pressions partielles est égale à la pression de la bulle) et à la loi de Henry –la situation est proche de l'équilibre et elle peut donc s'appliquer–, on peut alors écrire :

$$r_c(T) = \frac{2\sigma}{\Delta P} = \frac{2\sigma}{\sum (\frac{C_i(T)}{L_i}(T))^{1/\alpha_i} - P_{\text{liq.}}} = \frac{2\sigma}{P_{\text{liq.}}} \left(\sum \left(\frac{C_i(T)}{L_i(T) \cdot P_{\text{liq.}}^{\alpha_i}} \right)^{1/\alpha_i} - 1 \right)^{-1} \quad (4.1.4)$$

En considérant les solubilités et les réactions rappelées aux Chapitre 1 et 3 (cf. p. 9 et p. 67), et en prenant des concentrations raisonnables pour les différents gaz dissous

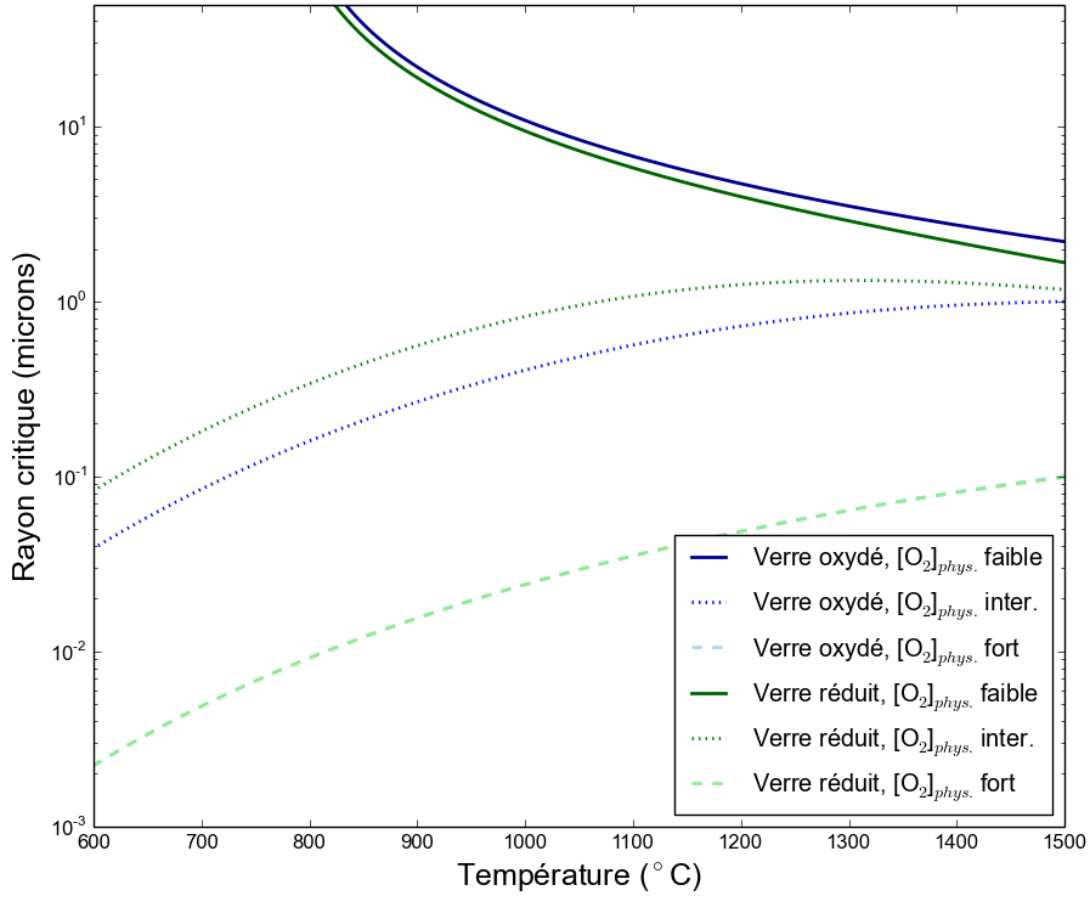


Fig. 4.1 Évolution théorique du rayon critique de nucléation homogène en fonction de la température, de l'état redox du verre considéré et de la quantité d'oxygène physiquement dissous disponible dans le liquide.

(300 ppm de H_2O , 0,02 ppm de N_2 , 16 ppm de CO_2 , 0,2 w% de SO_3 dissous), on peut calculer le rayon critique de nucléation en fonction de l'état d'oxydation du verre étudié grâce à l'équation (4.1.4). Nous avons également fait varier la quantité d'oxygène dissous disponible pour le transfert de masse ; comme on l'a vu, il existe une incertitude importante sur cette valeur. Nous avons considéré ici trois cas limites : (i) une quantité faible, calculée par le produit $L_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}}$, (ii) une quantité plus importante mais qui reste faible par rapport aux autres éléments multivalents $[\text{O}_2]_{\text{phys.}} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ et (iii) une quantité d'oxygène dissous importante, $[\text{O}_2]_{\text{phys.}} = 30 \text{ mol.m}^{-3}$, telle que rapportée par [Cable, 1961, Swarts, 1986]. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.1.

Il faut noter plusieurs points sur cette figure. La quantité d'oxygène qui participe à la sursaturation est le paramètre le plus important parce qu'il varie sur trois ordres de grandeur selon les cas. Dans le cas où la concentration en oxygène dissous est importante, le rapport $C_{\text{O}_2}/L_{\text{O}_2}$ est grand à toutes les températures, donc le rayon critique de nucléation faible (inférieur à 100 nm). Si la quantité d'oxygène disponible est faible, (*i.e.* uniquement l'oxygène qui participe à $p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}}$), alors $C_{\text{O}_2}/L_{\text{O}_2}$ est beaucoup

plus faible, donc le rayon critique plus important –environ 5 microns à 1 100 °C. Ce sont alors les autres gaz, et en particulier le SO_2 qui participent à l'augmentation de la sursaturation.

Pour les cas où la quantité d'oxygène disponible est moyenne et pour des températures inférieures à 1 200 °C, les rapports $C_{\text{N}_2}/L_{\text{N}_2}$ et $C_{\text{O}_2}/L_{\text{O}_2}$ augmentent plus vite que le rapport $C_{\text{SO}_2}/L_{\text{SO}_2}$ ne diminue. Il en résulte une diminution de la sursaturation globale, donc une augmentation du rayon critique correspondant. Pour des températures supérieures à 1 200 °C, la diminution de la solubilité du SO_2 devient prépondérante et s'accompagne d'une augmentation de la concentration en SO_2 dissous : le rapport $C_{\text{SO}_2}/L_{\text{SO}_2}$ augmente, et le rayon critique associé diminue ou stagne.

Ce rayon critique s'applique à la nucléation homogène, mais on peut aussi voir cette courbe différemment. Dans un verre réduit où la quantité d'oxygène disponible serait faible, supposons qu'un nucleus de 5 microns de rayon soit formé par l'effondrement¹ du verre à une température de 850 °C. À cette température, il ne peut grossir car plus petit que le rayon critique et le nucleus va donc décroître. Si l'on chauffe ce verre suffisamment rapidement (comparativement à la dynamique de dissolution), le nucleus se trouvera au dessus de la courbe critique, et peut alors redevenir stable et même grossir à très haute température. Dans notre approche, nous choisissons de considérer que la quantité d'oxygène disponible est faible pour rester en accord avec les hypothèses réalisées.

Le travail de formation du nucleus est ensuite obtenu en remplaçant r par r_c dans l'équation (4.1.1) :

$$\Delta G_{\text{homog.}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta P)^2}, \quad (4.1.5)$$

où $\Delta G_{\text{homog.}}$ est le travail de nucléation homogène. De la même manière que dans l'équation (4.1.4), on peut alors calculer le travail de nucléation en fonction de la température. La Figure 4.2 représente cette dépendance.

Comme souvent en physique statistique, la comparaison du travail de nucléation $\Delta G_{\text{homog.}}$ à l'énergie thermique kT permet d'estimer la fréquence à laquelle les événements de nucléation vont se produire, ce qui permet notamment de calculer des taux de nucléation et de les comparer à l'expérience. Le taux de nucléation est en effet plus facilement mesurable que les grandeurs énergétiques ci-dessus et correspond à un problème pratique pour les industriels et les scientifiques : «Combien de bulles obtient-on dans un volume donné et dans un certain laps de temps?». L'expression générale en est :

$$J_{\text{homog.}} = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homog.}}}{kT}\right). \quad (4.1.6)$$

En se plaçant juste autour du rayon critique de nucléation (c'est-à-dire de l'équilibre), certains auteurs [Hirth *et al.*, 1970, Hurwitz et Navon, 1994, Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002] expriment J_0 suivant l'expression :

$$J_0 = \frac{2\Omega_L n_0^2 D(T)}{a_0} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} = n^* Z\omega, \quad (4.1.7)$$

1. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons écoulement et effondrement pour décrire le mouvement du verre lorsqu'il passe au-dessus de la température de transition vitreuse.

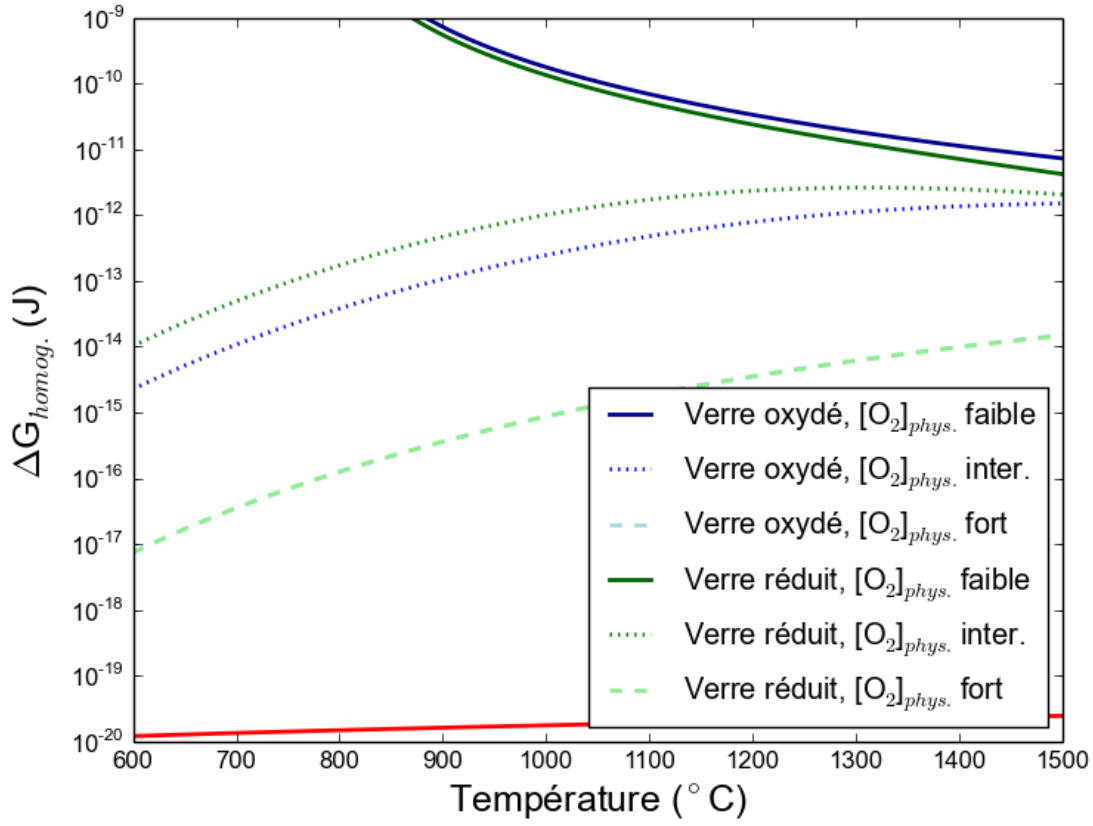


Fig. 4.2 Évolution du travail de nucléation en fonction de la température, de l'état redox du verre considéré et de la quantité d'oxygène disponible dans le liquide.

où Ω_L est le volume d'une molécule de gaz dans le solvant, n_0 est le nombre de molécules par unité de volume, $D(T)$ est le coefficient de diffusion et a_0 est la distance entre les molécules dans le solvant. n^* est la concentration de nuclei qui grossissent, Z est le facteur de Zeldovitch et ω est homogène à une fréquence. On peut aussi choisir d'exprimer J_0 comme le produit de ces trois termes. n^* est la concentration en nuclei critiques, le facteur Zeldovitch Z représente la fraction de nuclei qui se redissolvent alors qu'ils étaient passés au-dessus du rayon critique, c'est donc un nombre légèrement inférieur à 1. ω représente la fréquence à laquelle des nuclei dépassent le rayon critique. Finalement leur produit est bien homogène à un taux de nucléation et correspond bien au nombre de nuclei qui dépassent **effectivement** le rayon critique, nombre exprimé par unité de volume et de temps. Pour un verre silico-sodo-calcique typique qui serait soumis à une nucléation homogène à cause d'une sursaturation en SO_2 , on peut estimer J_0 grâce aux valeurs suivantes : $\Omega_L \approx 5,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$, $D(T) \approx 6,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $n_0 \approx 5,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $a_0 \approx 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\sigma \approx 0,3$ et $T = 1373 \text{ K}$. On obtient alors $J_0 \approx 2,7 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Malgré la valeur importante de J_0 , la différence de pression ΔP atteinte par l'équilibre chimique dans le verre reste trop faible, c'est-à-dire que $\Delta G_{homog.}$ est trop grand (au minimum 5 ordres de grandeur de plus que l'énergie thermique), pour que le taux de nucléation homogène prenne une valeur non nulle. Ces premiers calculs très théo-

riques laissent apercevoir l'impossibilité d'une nucléation homogène déclenchée par des processus chimiques dans du verre fondu.

Pour un gaz unique, il est classique de définir la sursaturation s comme étant la proportion de gaz dissous en excès par rapport à la saturation. Certains auteurs considèrent seulement le ratio de la concentration effective et de la concentration à saturation, ce qui n'a pour effet que de décaler l'échelle d'une unité. Nous choisissons dans cette thèse la première expression, ainsi définie pour un seul gaz :

$$s = \frac{C - C_s}{C_s} = \frac{C}{L \cdot P_{\text{liq.}}} - 1, \quad (4.1.8)$$

où C est la concentration en gaz dissous, et C_s la concentration à saturation, c'est-à-dire le produit de la solubilité et de la pression. On verra dans la suite que la sursaturation s est une grandeur fondamentale pour décrire et comparer les situations rencontrées. Pour que cette équation reste utilisable alors que plusieurs gaz existent dans le solvant, on réalise le même raisonnement que pour le calcul du rayon critique (*cf.* p. 89). On compare la pression dans la bulle (ou celle qu'il y aurait dans une bulle si la nucléation était instantanée) avec la pression du liquide environnant.

$$P_{\text{bulle}} - P_{\text{liq.}} = \sum P_i - P_{\text{liq.}} = \sum \left(\frac{C_i}{L_i} \right)^{1/\alpha_i} - P_{\text{liq.}}, \quad (4.1.9)$$

de telle sorte qu'on a alors :

$$P_{\text{bulle}} - P_{\text{liq.}} = \left(\sum \left(\frac{C_i}{L_i \cdot P_{\text{liq.}}^{\alpha_i}} \right)^{1/\alpha_i} - 1 \right) \cdot P_{\text{liq.}} = s \cdot P_{\text{liq.}} \quad (4.1.10)$$

Il faut bien prêter attention au fait que la sursaturation est une grandeur globale à ne pas confondre avec la différence de concentration entre la masse du verre et la surface d'une bulle, introduite pour étudier la croissance d'une bulle et qui fait intervenir la pression partielle et non la pression du liquide comme on l'a vu dans le chapitre précédent. Les deux expressions sont égales seulement si l'on considère un unique gaz dissous, c'est le cas dans l'approche de Cable [Cable, 1961]. Pour suivre les phénomènes qui se déroulent dans nos expériences au cours de la montée en température, nous tenterons de déterminer l'évolution de s dans des conditions particulières, comme annoncé dans le chapitre précédent. Cette évolution est complexe car la température, les réactions chimiques et les lois physiques participent à l'équilibre d'une bulle.

4.1.2 Les ajouts à la théorie classique : les différents types de nucléation

Il est souvent dit que la nucléation nécessite la présence d'impuretés pour démarrer. C'est pourquoi on insère un germe de cristal lors d'une recristallisation en chimie organique, et c'est une des raisons invoquées pour expliquer l'apparition de bulles dans les boissons gazeuses. Galvin et Jones [Jones *et al.*, 1999] définissent ainsi quatre types de nucléation, qui correspondent aux différents cas de figure rencontrés dans les liquides aqueux sursaturés. Ces quatre types de nucléation ont été développés plus particulièrement pour les liquides carbonatés mais ont un caractère général qui permet une utilisation dans de multiples autres situations.

Type I : Nucléation homogène classique

C'est la nucléation qui se déroule comme dans la section précédente. Pour que la nucléation homogène soit observée, les sursaturations requises doivent être élevées, de l'ordre de la centaine dans les liquides carbonatés [Jones *et al.*, 1999]. Son observation pose donc des problèmes expérimentaux puisqu'il faut s'efforcer d'éviter les autres types de nucléation.

Type II : Nucléation hétérogène classique

C'est globalement le même mécanisme que la nucléation homogène, et elle devrait donc avoir besoin des mêmes degrés de sursaturation. Il n'y a pas de cavités de gaz initialement, ni dans la masse, ni sur les parois. Une bulle se forme sur une surface plane, une particule en suspension ou un creux alors que le liquide est sursaturé. Il est alors nécessaire d'introduire un facteur géométrique qui traduit l'interaction entre la bulle et le solide sur lequel se déroule la nucléation. L'angle de contact entre le gaz et le solide est donc la grandeur physique fondamentale à introduire pour quantifier la diminution de l'énergie nécessaire à la nucléation. Les bulles peuvent ne plus être sphériques mais avoir la forme de calottes sphériques. Dans ce cas, $\Delta G_{\text{heter.}}$ est égal à :

$$\Delta G_{\text{heter.}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta P)^2} \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (4.1.11)$$

où θ est l'angle défini similairement au cas d'une goutte (voir Figure 4.3 a)). Il est à noter qu'un grand angle θ correspond au cas où le verre est très mouillant sur le solide, donc la bulle sphérique ; un faible angle θ correspond au cas où le verre est peu mouillant sur le solide, la bulle formée prend alors la forme d'une lentille.

Type III : Nucléation pseudo-classique

La nucléation pseudo-classique suppose l'existence préalable de nuclei dans le milieu. Ces nuclei peuvent être situés sur une impureté ou une surface ou même être dans la masse du solvant. Ces nuclei ont un rayon qui est inférieur au rayon critique. Ceci suffit néanmoins à diminuer la barrière énergétique ΔG et tend donc à augmenter le taux de nucléation observé. Lorsque le milieu devient sursaturé, la diffusion du gaz dans ces cavités est facilitée, ce qui donne vie à ces sites de nucléation. Les degrés de sursaturation nécessaires pour faire grossir ces nuclei peuvent donc être moyens voire faibles. On peut faire remonter à l'article de Harvey [Harvey *et al.*, 1947] la preuve que la nucléation dans l'eau se fait sur des poches de gaz préexistantes.

Type IV : Nucléation non classique

Cette nucléation est considérée comme non classique car il n'y a pas de barrière d'énergie à dépasser. En effet, de la même manière que pour la nucléation pseudo-classique, on suppose que c'est un phénomène qui se déroule sur des cavités de gaz pré-existantes sur des parois ou dans le liquide. Ces cavités déjà présentes ont un rayon supérieur au rayon critique de nucléation, elles peuvent donc gonfler par diffusion avec des sursaturations très faibles.

Dans les liquides carbonatés sous des conditions usuelles, la sursaturation est provoquée par l'ouverture de la bouteille qui provoque une diminution instantanée de la pression. La nucléation se produit alors spontanément (phénomène de gerbage, qui se rencontre également au remplissage de la bouteille pour des raisons différentes) ou par le versement du liquide dans un récipient qui contient des germes nucléants. Dans tous

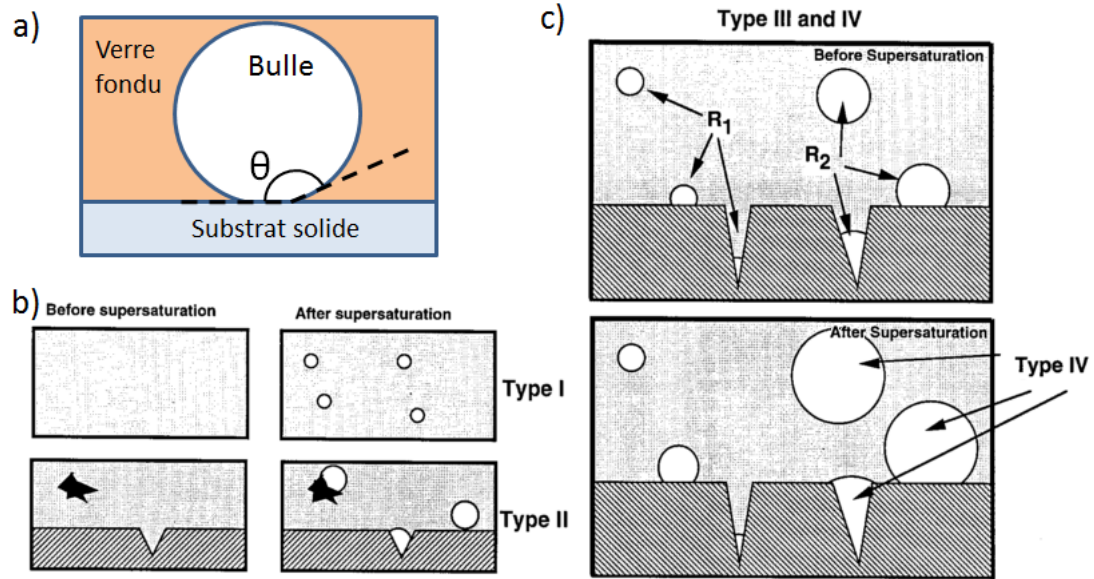


Fig. 4.3 a) Définition de l'angle de contact. b et c) Reproduction du schéma récapitulatif des quatre types de nucléation introduit par Jones et al. [Jones et al., 1999]. Pour le type II, la nucléation des bulles est facilitée par la présence d'un solide. Sur l'illustration de droite, $R_1 < r_c$ et $R_2 > r_c$ ce qui correspond respectivement aux types III et IV. Lorsque le milieu est sursaturé, les bulles de rayon R_2 grossissent obligatoirement quand les bulles de rayon R_1 ont encore une barrière énergétique à franchir ce qui implique une dépendance de la croissance à l'état local de sursaturation.

les cas, il a été démontré que les conditions d'existence de la nucléation homogène ne sont pas réunies. Seuls les 3 derniers types de nucléation peuvent donc être observés. Pour être précis, on peut mentionner les travaux de Valant [Valant, 2005] qui exhibent un cinquième type de nucléation avec un mécanisme proche de la nucléation de type IV avec une interaction réactive entre le solide et la bulle : le solide se dissout progressivement et vient directement faire gonfler la bulle. Dans des situations plus générales, il est admis que des fibres de cellulose présentes dans l'atmosphère ou sur les verres jouent le rôle de puits pour le CO_2 dissous dans le liquide (type II, III ou IV). Les bulles formées dans ces fibres grossissent jusqu'à ce qu'elles se décrochent. Après le décrochage, une partie de la bulle reste fixée à la fibre ; le rayon de courbure de ce résidu gazeux est généralement supérieur au rayon critique de nucléation (type IV). Ceci implique que le nucleus peut croître tout de suite, sans avoir à dépasser un seuil d'énergie, ce qui donne lieu aux trains de bulles qu'on observe dans nos flûtes [Voisin, 2005]. Dans tous les cas, il faut retenir que le taux de nucléation dans un liquide carbonaté est en grande partie proportionnel au nombre de germes nucléants dans le liquide ou à l'interface du liquide et de son contenant ainsi qu'à la dynamique de décrochage d'une bulle du germe sur lequel elle est apparue.

La nucléation dans des liquides aqueux et dans les silicates procède du même mécanisme mais certaines grandeurs physiques sont tellement différentes entre les deux milieux qu'une comparaison chiffrée s'avère difficile. Ainsi, la viscosité dans les silicates

est bien supérieure à celle de l'eau d'au moins quatre ordres de grandeurs. Ceci donne une importance beaucoup plus grande à la diffusion des espèces gazeuses par rapport à la convection du solvant.

4.1.3 La nucléation de bulles dans les silicates

Précédemment, nous nous sommes attachés à décrire la nucléation de bulles de manière générale ce qui nous a permis de classifier les différents phénomènes que nous pourrions observer lors de la fusion de verre. Dans cette partie, nous décrirons les différentes études qui ont eu pour objet la nucléation dans les silicates fondus.

L'étude de verres volcaniques

Comme nous l'avons évoqué, la volcanologie est un domaine où la nucléation de bulles est très importante puisqu'une éruption explosive peut être provoquée par la nucléation brusque et intense de quantités immenses de volatils dissous dans la lave. Elle se distingue néanmoins de l'étude du verre industriel par les pressions de travail qui peuvent atteindre la centaine de MPa quand l'élaboration du verre se fait à pression atmosphérique, c'est-à-dire un dixième de MPa. Les compositions chimiques des matériaux sont comparables quoique différentes, notamment sur la teneur en alumine et en fer [Mysen et Richet, 2005]. Les deux principaux gaz considérés sont le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O , et des teneurs en gaz dissous de l'ordre du pourcent ou plus sont courantes. Ceci constitue aussi une grande différence avec les verres industriels où la teneur totale en gaz dissous ne dépasse jamais 0,5 w%.

Pour atteindre la sursaturation nécessaire à la nucléation en laboratoire, les volcanologistes imposent une décompression rapide aux échantillons ce qui a l'avantage de reproduire la remontée du magma dans le conduit du volcan. Les expériences se déroulent régulièrement suivant le processus suivant : la lave est mise à haute température et à haute pression en présence d'eau et/ou de CO_2 pendant un temps suffisant pour qu'on estime que l'équilibre chimique soit atteint dans tout l'échantillon et que la concentration de gaz dissous dans le magma soit égale au produit de la solubilité et la pression. Celle-ci est alors relâchée de manière rapide, ce qui a pour effet de placer le système dans un état de sursaturation qui peut être élevée, de l'ordre de la centaine. En fonction des paramètres que l'étude veut observer, il est alors possible de laisser l'échantillon évoluer à température ou de le tremper pour tenter de le figer dans un état particulier [Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002, Hurwitz et Navon, 1994]. Comme on le constate sur la Figure 4.4, la densité de bulles après la nucléation peut évoluer de différentes manières, selon que la coalescence est plus ou moins intense. La distance entre nuclei et la possible présence de surfactants sont évidemment fondamentales pour comprendre et prédire les taux de nucléation. En reprenant la classification précédente, il a été prouvé que les 4 types de nucléation peuvent se dérouler dans le magma. Après la trempe naturelle d'échantillons, il subsiste régulièrement des bulles dont le rayon peut être supérieur ou inférieur au rayon critique en fonction de la vitesse de dissolution d'une bulle dans le magma et de la vitesse de trempe. Lors de la seconde chauffe de cet échantillon, ces bulles vont de nouveau être des précurseurs de nucléation et de croissance suivant les types III et IV. Les parois des creusets sont également rapportés être des endroits préférentiels de nucléation [Mourtada-Bonnefoi

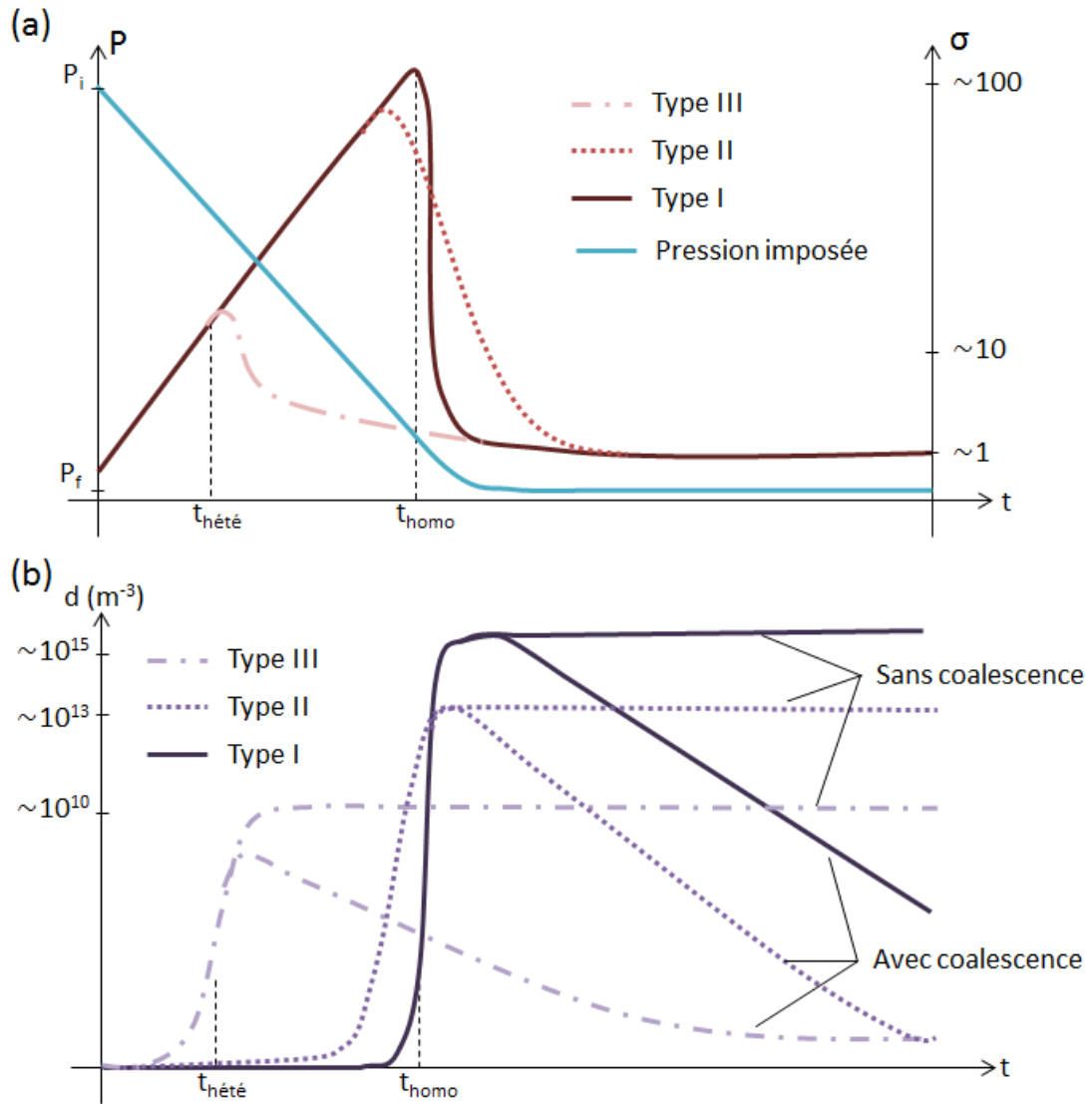


Fig. 4.4 Description schématique des différentes nucléations possibles dans les magmas. (a) : Sont représentées la pression imposée et l'évolution conséquente de la sursaturation. On a représenté les trois premiers types de nucléation uniquement car le type IV démarre dès un changement de pression. (b) : Évolution de la densité volumique de bulles en correspondance avec l'évolution de la sursaturation sur (a).

et Laporte, 2002] sans qu'il ne soit explicité si la nucléation qui s'y déroule est hétérogène classique ou pseudo-classique. La nucléation hétérogène classique est rencontrée de manière régulière dans les magmas car la lave contient fréquemment des cristaux. Ces cristaux –notamment ceux de Fe–Ti– facilitent la nucléation de bulles comme le rapportent de nombreux auteurs [Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002, Hurwitz et Navon, 1994, Gardner et Denis, 2004]. En apportant une attention particulière à obtenir des échantillons dépourvus de bulles et de cristaux pré-existants, certains auteurs ont

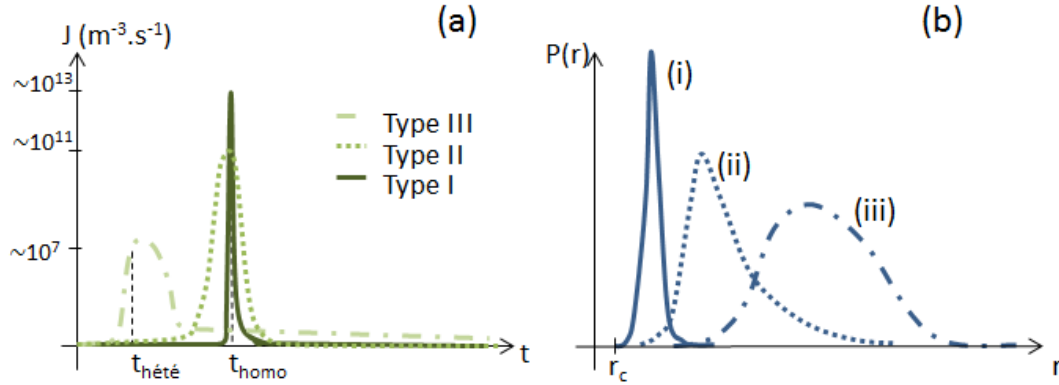


Fig. 4.5 (a) : Taux de nucléation correspondant aux situations de la Figure 4.4. Pour le type III, le taux de nucléation est plus faible mais dure plus longtemps. Cet étalement illustre la diversité des précurseurs à la nucléation : la barrière énergétique à dépasser n'est pas partout la même. (b) : Distributions possibles de tailles de bulles obtenues. De la même manière que pour le taux de nucléation, l'étalement des distributions pour les types II et III correspond à la diversité des situations rencontrées par opposition à la situation «parfaite» de la nucléation homogène.

pu étudier la nucléation homogène dans les magmas [Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002, Gonnermann et Gardner, 2013].

Plusieurs morphologies de bulles nucléées dans les magmas sont présentées sur la Figure 4.6. On constate les différences visuelles introduites par les différents mécanismes de nucléation. La nucléation homogène est déclenchée quand la sursaturation dépasse un certain seuil ; dans un échantillon homogène et sans défauts, ce seuil est dépassé à tous les endroits au même moment. Les bulles apparaissent donc toutes au même instant et en conséquence ont la même taille. Pour la nucléation hétérogène sur les parois du creuset, l'apparition des bulles dépend de la géométrie et de l'état chimique local. Ainsi, les bulles connaissent une histoire différente, les premières bulles nucléées ayant grossi plus longtemps que les dernières apparues. Sur la photographie gauche de la Figure 4.6, il est intéressant de noter que les bulles périphériques sont probablement apparues «longtemps» avant les bulles du centre, ceci a eu pour effet de provoquer la diffusion des volatils de l'intérieur de l'échantillon vers les bulles. La sursaturation à cet endroit est donc diminuée par rapport à ce qu'elle est plus au centre de l'échantillon, et elle n'est probablement plus suffisante pour permettre la nucléation homogène observée après. Des observations et des prédictions similaires ont été réalisées depuis longtemps, par Toramaru notamment [Toramaru, 1995, Murase et McBirney, 1973].

Gardner [Gardner, 2007] ne donne pas d'explications sur la présence de bulles à l'extrémité des cristaux et sur leur absence sur la longueur. L'implication de facteurs géométriques est ici mise en lumière sans qu'il soit évident de les relier avec un angle de contact.

L'étude de la nucléation dans les magmas nous permet de tirer quelques observations qui seront très utiles pour la suite : les différents types de nucléation peuvent

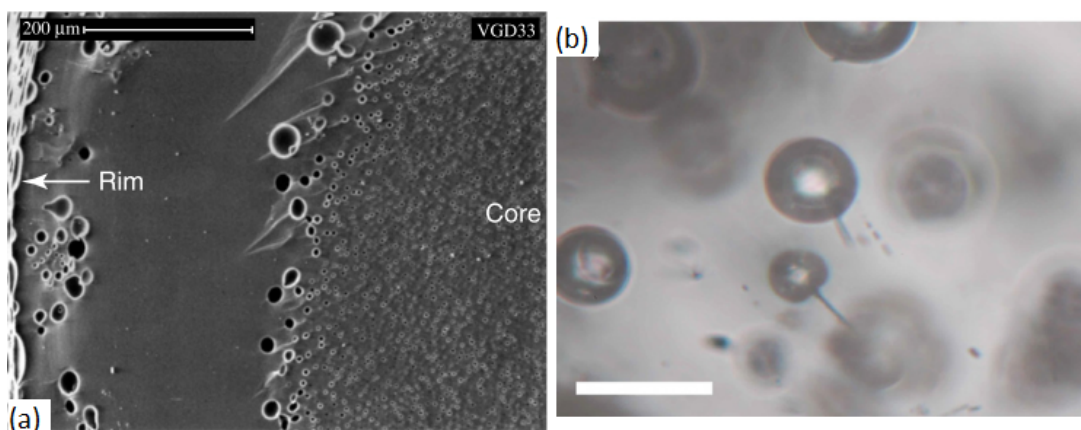


Fig. 4.6 (a) : Cliché MEB issu de [Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002] montrant deux sortes de nucléation dans une roche rhyolitique. À gauche, nucléation hétérogène sur les surfaces du creuset en platine, les bulles ont des tailles diverses et sont réparties de manière inhomogène. À droite, nucléation homogène dans le cœur de l'échantillon. La densité de bulles est bien plus importante que sur la périphérie et la distribution de taille de bulles semble être piquée autour de la valeur moyenne. (b) Micrographie optique tirée de [Gardner, 2007] montrant la nucléation de bulles sur les extrémités d'un cristal d'hématite en forme d'aiguille. On peut noter que les bulles ne se sont pas développées sur la longueur de l'aiguille mais seulement à l'extrémité. L'échelle est de 20 μm .

potentiellement exister en parallèle dans le même échantillon. Localement, l'existence des nucléations qui nécessitent les plus hautes sursaturations (type I et II) peut être empêchée par la survenue d'une nucléation plus facile (type III ou IV). En effet, la diffusion des espèces volatiles dans une bulle existante a pour effet principal de diminuer la sursaturation autour de cette bulle. Pour prédire la sursaturation à un endroit particulier, il faut donc comparer la distance de diffusion des gaz à la distance à la plus proche bulle.

Nucléation de bulles dans les verres à haute température

Il existe moins de publications scientifiques qui abordent spécifiquement la nucléation de bulles dans des verres industriels que de publications sur la croissance de ces bulles. L'équipe de Jaroslav Kloužek et Lubomir Němec se distingue sur ce sujet. Dans un article récent [Vernerová et al., 2015], la nucléation sur un fil de platine est étudiée aux alentours de 1500 °C pour en déduire des valeurs utiles pour modéliser l'affinage. Une image typique est reproduite sur la Figure 4.7. On peut supposer qu'il s'agit ici d'une nucléation de type II ou III.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la principale différence réside dans la manière de placer le matériau à la sursaturation. Le verre industriel subit une hausse de température, ce qui diminue la solubilité et provoque ainsi la nucléation. L'équilibre thermique est beaucoup plus lent à établir que l'équilibre des pressions ce qui implique qu'il est impossible que tous les endroits d'un verre connaissent la même histoire thermique,

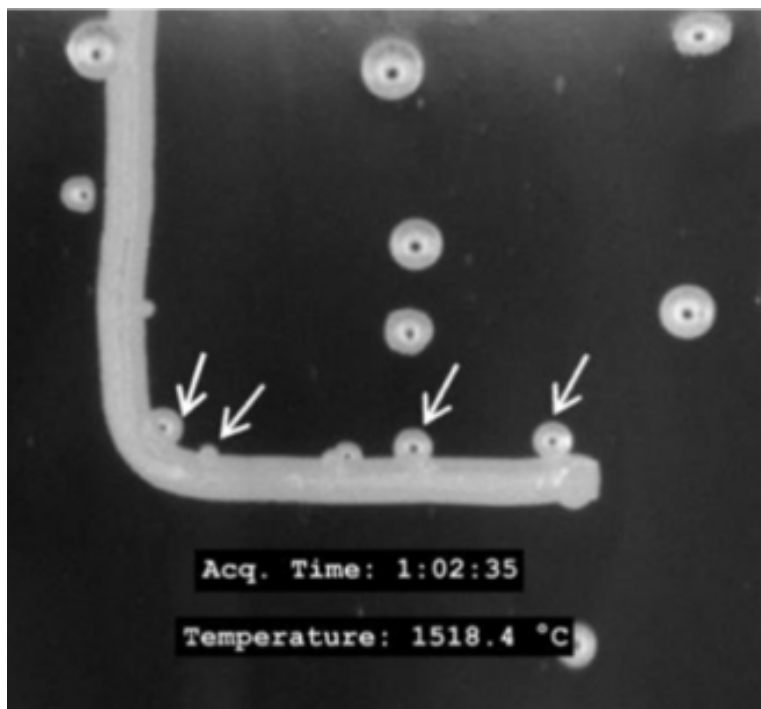


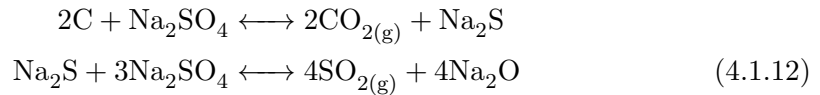
Fig. 4.7 Photographie réalisée dans un four à hublot par Vernerová *et al.* [Vernerová *et al.*, 2015]. La nucléation de bulles se fait sur le fil de platine, les bulles grossissent puis se détachent lorsque leur rayon est suffisant. Seules les bulles qui nucléent sur la partie horizontale du fil sont prises en compte.

donc la même sursaturation au même moment. Après un palier à 1 400 °C pendant 90 minutes qui a pour but d'éliminer les bulles déjà présentes, le fil de platine est introduit dans le verre sans bulles puis la température est augmentée jusqu'à la température d'expérience, qui peut atteindre 1 550 °C. L'insertion du fil dans le verre fondu est lente pour éviter d'introduire de petites bulles dans le verre ou à la surface du fil de platine. Différentes teneurs de SO_3 introduit sont testées, et conformément à l'intuition, plus il y a de SO_3 introduit, plus il y a de bulles. Pour de très faibles teneurs (≈ 0.02 w%), les auteurs constatent même que la nucléation peut être totalement inhibée. L'influence de la température est également étudiée, la nucléation étant plus intense avec une augmentation de la température.

Les auteurs évoquent une sursaturation de 1,47, ce qui semble relativement faible par rapport aux sursaturations rencontrées dans les autres domaines (6 pour les liquides carbonatés, jusqu'à 100 dans les magmas). Au vu du montage expérimental et des valeurs de sursaturation, on peut dire que la nucléation de bulles dépend ici aussi du nombre de sites actifs et non uniquement du verre. On pourrait également s'interroger sur le déclenchement même de la nucléation, le fil de platine a-t-il un effet électrochimique ?

La nucléation dans les verres réduits s'effectue à température légèrement plus basse que pour les verres oxydés. Ceci montre que la présence d'éléments réduits décale l'équilibre du soufre vers la formation de SO_2 [Backnaes *et al.*, 2008, Kloužek *et al.*, 2007].

De manière générale, l'élaboration d'un verre réduit conduit à des émissions de soufre à plus basse température que pour un verre oxydé. Lorsqu'on considère un mélange vitrifiable, le caractère réduit du verre se traduit par la présence de coke, comme déjà mentionné au Chapitre 1 (*cf.* p. 14). Les réactions chimiques qui l'impliquent et qui mènent à une formation prématurée de SO_2 sont les suivantes :



À la lumière de ces articles, on peut donc conclure que les quatre types de nucléation listés par Jones *et al.* [Jones *et al.*, 1999] existent aussi dans les silicates fondus. Conformément à ce que nous avons pu voir au début du chapitre, les nucléations homogène et hétérogène classiques dans les verres industriels fondus ne sont pas rencontrées et ce sont probablement des nucléations de type III ou IV qu'on observe, malgré tous les efforts mis en place pour les éviter. En résumé, les parois, les solides ou des cristaux forment des sites de nucléation préférentiels ; une hausse de température correspond à une augmentation du phénomène de nucléation ; à des températures de 1 500 °C, le taux de nucléation des bulles est fortement influencé par la chimie du verre.

Dans leurs études, les verriers commencent généralement par chauffer le verre à haute température pour éliminer toutes les bulles initiales, puis réalisent leurs mesures, notamment de nucléation. Nous avons choisi d'étudier ces premières bulles car elles nous semblent plus représentatives de ce qu'il peut se passer dans un four industriel au moment de l'enfournement. D'autre part, si on suppose que les nucléations ultérieures se font sur des nuclei déjà existants, il semble naturel de considérer que les nuclei datent du premier évènement de fusion. C'est donc vers ces objets que nous portons notre attention.

4.2 Nucléation de bulles à basse température dans des verres industriels

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire les premières populations de bulles qui apparaissent lors de la fusion, qu'elles soient situées entre deux morceaux de verre ou à l'interface entre un verre fondu et un solide (le creuset en silice notamment). Pour chacun des points que nous allons aborder –température d'apparition, densités et rayons des bulles nucléées, répartition spatiale des bulles– nous illustrerons la diversité et la complexité des phénomènes que nous avons rencontrés par l'exemple du verre à vitre PLX. En effet, ce verre nous paraît représentatif des raisonnements qui peuvent être tenus lors de l'étude d'une situation particulière de nucléation. Son étude nous permettra d'aborder le couplage entre la chimie du verre –c'est-à-dire la force motrice de la nucléation– et l'écoulement du milieu qui impose une histoire caractéristique à chaque échantillon.

4.2.1 Détermination de la température de nucléation des premières bulles

Pour décrire ce qu'il se passe entre deux morceaux de verre, nous utiliserons dans cette section des résultats obtenus grâce aux empilements trempés et grâce aux mesures *in situ* en four à hublot (*cf.* p. 37 et p. 40). Avec la première technique, en défournant les empilements à différentes températures, on peut avoir une idée de la température minimale à laquelle se déroulent des réactions chimiques. Le four à hublot nous permet de surveiller l'apparition des bulles avec une plus grande précision attendue sur la détermination de la température du début.

Les premiers instants de la fusion

Entre 800 et 1 025 °C, nous observons après trempe des populations de bulles qui ont l'allure de la Figure 4.8 a) et b) pour tous les verres. À gauche, la forme des bulles indique que ce sont des poches de gaz qui ont été emprisonnées entre deux morceaux de verre et qu'elles sont en train de former des bulles sphériques sous l'action de la tension de surface. Sur le bas de l'image a), à gauche, on observe que l'extrémité de certaines poches de gaz est étirée, et que des petites bulles d'un rayon d'environ 100 μm ont été formées par un mécanisme de type Rayleigh–Plateau – qu'on observe également pendant des expériences *in situ* (voir Figure 4.8 c)). Pour les autres bulles de petite taille qui sont isolées, le mécanisme de déstabilisation d'une grosse poche de gaz ne semble pas être impliqué dans leur formation, et on peut donc envisager l'emprisonnement direct d'un germe de petite taille, ou une nucléation déclenchée par la chimie.

Ces premières observations montrent que l'écroulement du verre a une influence certaine sur la population de bulles. Or c'est un paramètre très délicat à contrôler puisqu'il est difficile de s'assurer que le contact entre les deux morceaux de verre enfournés est parfait tout au long de la chauffe. Les expériences en four à hublot entre 800 et 1 025°C montrent aussi l'effondrement du verre, qui se révèle définitivement impossible à contrôler à l'échelle microscopique : peu importe la nature de deux surfaces de verre en contact (polies, dépolies, de deux chimies différentes...), nous observons systématiquement

quement l'enfermement de poches de gaz dont la taille varie entre quelques dizaines de microns et le centimètre. Pour minimiser la formation de ces poches, le programme thermique présente une montée en température relativement lente ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). On s'éloigne malheureusement d'un programme qui se rapprocherait du procédé, mais ceci nous permettra dans la suite de nous concentrer sur les bulles possiblement générées par d'autres mécanismes.

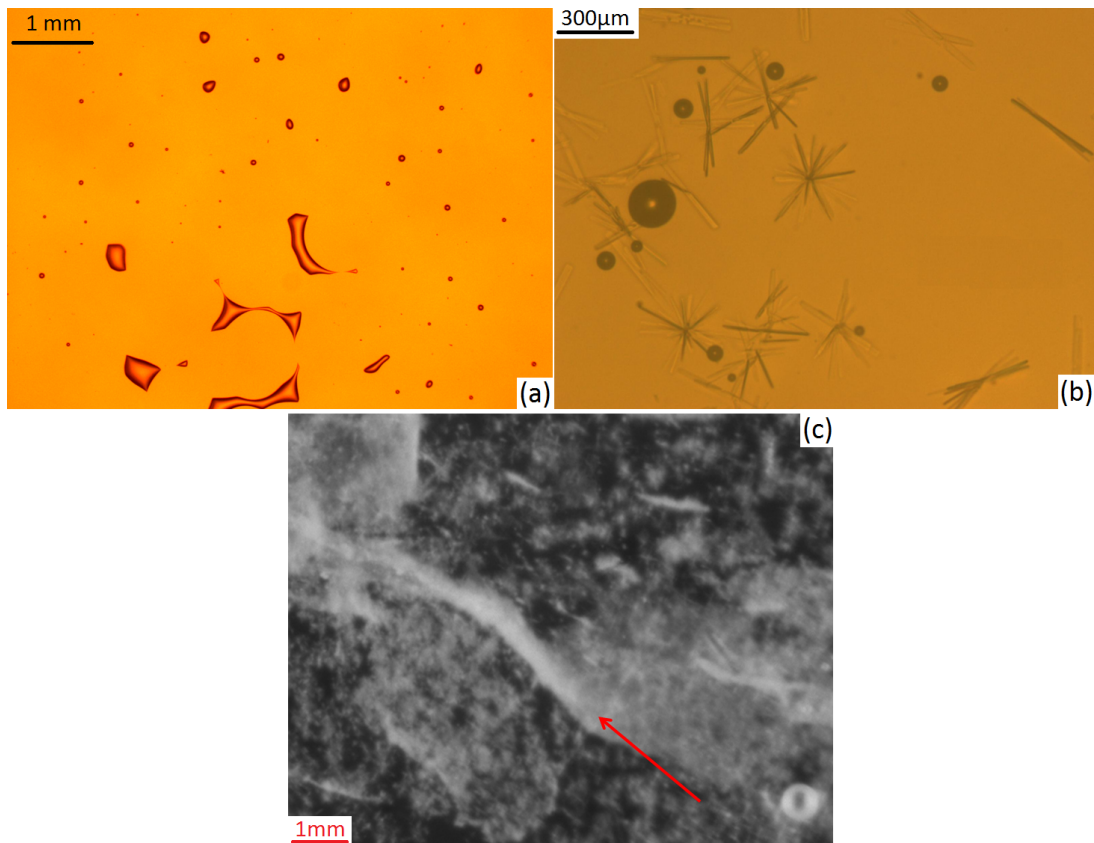


Fig. 4.8 a) : Photographie réalisée avec une loupe binoculaire de l'interface entre deux morceaux de PLX défournés à $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. On remarque des poches de gaz de formes compliquées qui laissent penser qu'elles sont issues de l'enfermement de l'atmosphère entre les deux morceaux de verre. Si la situation avait eu le temps d'évoluer plus, les poches de gaz seraient devenues sphériques et seraient donc des bulles. Un mécanisme de déstabilisation qui s'apparente à celui de Rayleigh–Plateau existe dans le verre. (b) : Photographie à la binoculaire d'un empilement de PLX porté à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes. On note la présence de cristaux et de bulles sans qu'on puisse déterminer si des interactions existent entre les deux types d'objets. (c) Image *in situ* de la fusion de verre oxydé XTB à $1040\text{ }^{\circ}\text{C}$, on peut noter la présence de poches de gaz en cours d'enfermement (flèche rouge, bulle en bas à droite) et de nombreux cristaux.

Le second problème des expériences à si basse température ($800\text{--}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) concerne la nucléation de cristaux, notamment de la dévitrification dont le point de fusion est à $1047\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Zanotto, 1991] et dont on peut observer un exemple sur la Figure 4.8 (b).

Dans la littérature, ces cristaux sont régulièrement observés à proximité de bulles, et il semble que les bulles agissent comme des sites préférentiels de nucléation pour ces cristaux à cause de la présence de particules solides à leurs surfaces [Müller *et al.*, 2000]. Dans ces deux articles, seule la nucléation de cristaux est étudiée et il n'est pas reporté de nucléation de bulles par des cristaux contrairement à la volcanologie. Nous ne sommes pas parvenus à déterminer expérimentalement si des phénomènes de nucléation de bulles peuvent advenir après un temps suffisant à des températures de l'ordre de 900 °C à cause de la gêne induite par les cristaux. Nous observons également la présence de cristaux pendant les expériences en four à hublot (voir Figure 4.8 c), et comme attendu, ils disparaissent aux alentours de 1050 °C. Il n'existe pas de corrélation visible entre la présence des bulles et celle des cristaux, que ce soit après trempe ou *in situ*.

Entre 1000 et 1050 °C : un évènement unique de nucléation

Nous avons représenté sur la Figure 4.9 une séquence typique de fusion de verre PLX et de verre CH4 imagée sur le four à hublot. En mettant de côté les bulles incontestablement créées par l'affaissement du verre sur un autre morceau, pour toutes les expériences que nous avons effectuées, la trace des premières bulles apparaît entre 1000 et 1050 °C, que les bulles soient nucléées entre deux morceaux de verre en train de fondre ou à l'interface entre du verre et le creuset en silice solide.

Pour chaque expérience particulière, les bulles apparaissent presque toutes dans un intervalle de 10 °C. C'est la signature d'un phénomène déclenché chimiquement par la montée en température. Nous n'observons pas de dépendance de cette température d'apparition à l'état d'oxydation des verres que nous introduisons contrairement à Vernerová *et al.* [Vernerová *et al.*, 2015]; la température étant beaucoup plus faible que dans l'article correspondant, on peut penser que les différences occasionnées par la chimie sont atténuées. Malgré des observations poussées sur des empilements similaires trempés, nous n'avons pas pu distinguer à froid les bulles aux premiers stades de leur développement, probablement à cause de leur disparition lors de la trempe et des résolutions disponibles au laboratoire.

Nous n'avons jamais observé de bulles qui nucléeraient dans la masse du verre, on peut donc établir que la nucléation est bien hétérogène. Par ailleurs, l'évènement de nucléation se produisant à relativement basse température, ceci implique que la sursaturation est faible. La nucléation hétérogène de type II peut donc être éliminée également. Selon la classification de Jones (présentée p. 93), ceci implique que la nucléation que nous observons se déroule sur des germes gazeux pré-existants (type III ou IV), créés par l'écoulement du verre.

Sauf exception, les évènements de nucléation que nous observons ne se déroulent qu'une fois, on en déduit également que les sites de nucléation hétérogène ne sont plus actifs ou ont disparu. Cette constatation est en accord avec l'existence de germes gazeux : une fois qu'ils ont grossi et se sont transformés en bulles puis sont partis, la sursaturation n'est plus assez grande pour déclencher un autre évènement de nucléation.

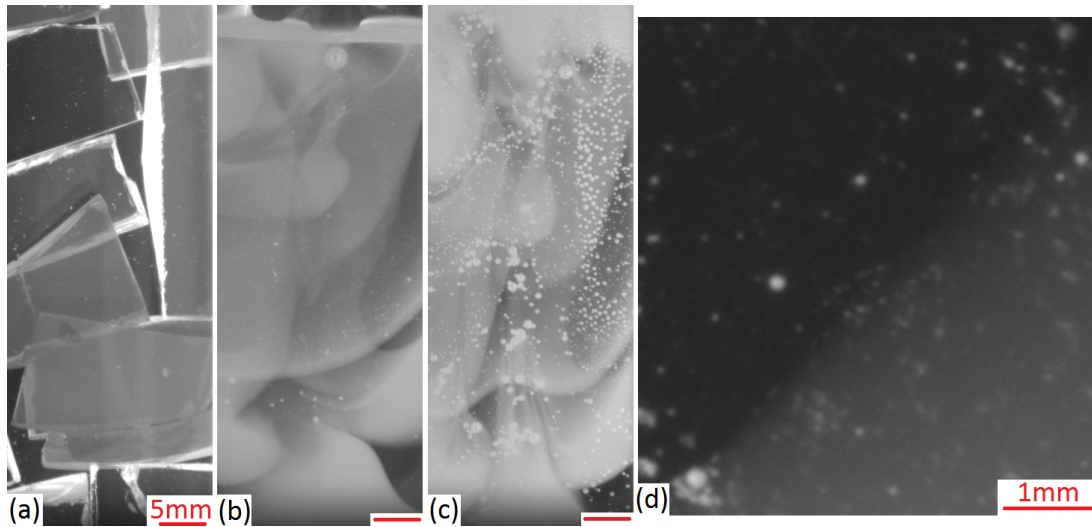


Fig. 4.9 Images acquises sur un four à hublot exhibant la température à laquelle les bulles deviennent visibles. Pour déterminer la température à laquelle elles apparaissent, il est parfois nécessaire de « remonter » le temps : « sachant que des bulles sont apparues à cet endroit-là, à quelle température puis-je commencer à les distinguer ? ». a) : Empilement initial contenant des morceaux de PLX et de CH₄ qui apparaissent blanc laiteux, $T = 500\text{ °C}$. b) : Le verre a fondu, on distingue des bulles issues de l'enfermement de l'atmosphère entre les morceaux, $T = 1045\text{ °C}$. c) : Évolution du verre fondu, de nombreuses bulles sont apparues, $T = 1100\text{ °C}$. d) : Zoom de l'image b), quand on remonte le temps, c'est la première image sur laquelle on distingue les petites bulles qui ne soient pas clairement issues d'un enfermement ($T = 1045\text{ °C}$).

Le cas particulier du verre à vitre

Dans le cas du PLX seul, nous avons pu affiner la détermination de la température d'apparition des nuclei. L'observation suivante (voir la Figure 4.10) nous permet d'accéder indirectement à des indices sur cette température. Au cours de la montée en température, le verre enferme une poche de gaz qui se transforme progressivement en grosse bulle (gauche de la Figure). À 1020 °C , on observe une zone plus claire qui apparaît et qui se transforme au cours du temps en un tapis de bulles densément regroupées qui sont de plus en plus visibles sur le côté droit de la Figure 4.10. Nous reviendrons plus en détail sur l'apparition de ce tapis de bulles dans un paragraphe ultérieur. Pour l'instant, concentrons nous sur l'absence de bulles densément regroupées et sur la forme de cette zone où les petites bulles n'ont pas nucléé. On constate que la forme de cette zone est très bien corrélée avec la forme de la poche de gaz à une température de 807 °C . Cette séquence permet de se rendre compte que des événements se sont déroulés à des températures aussi faibles que 810 °C .

En cherchant sur d'autres expériences des séquences similaires, nous avons pu constater que la nucléation de bulles aussi densément regroupées est caractéristique du verre à vitre PLX, les autres verres produisant beaucoup moins de bulles (voir Section 4.2.2). Lorsque des séquences analogues existent, la température à laquelle les

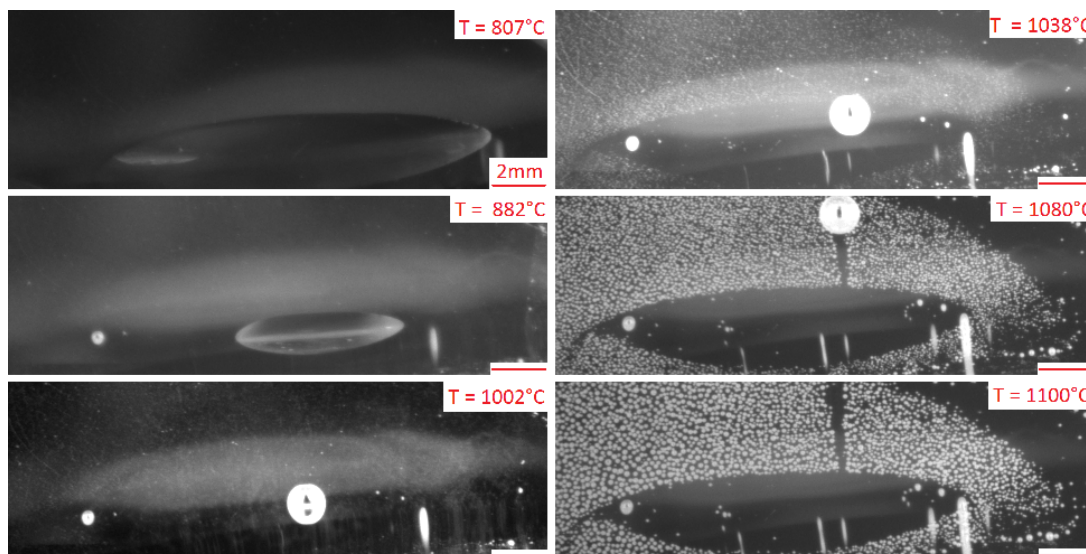


Fig. 4.10 Séquence d'images lors d'une fusion en four à hublot. Sur le côté gauche de l'image, au fur et à mesure où la température augmente, on observe la transformation progressive d'une poche de gaz enfermée entre le verre et le creuset en bulle de taille millimétrique. À partir de 1020°C (non représenté ici), on observe un blanchissement d'une partie de l'image qui se renforce jusqu'au moment où il devient possible de distinguer individuellement les bulles, aux alentours de 1080°C . Sur le côté droit de l'image, on remarque que la zone dépourvue de petites bulles a la même forme que la poche de gaz à 810°C .

premières bulles semblent apparaître (sans qu'on puisse les voir) varie entre 810 et 950°C . Cette observation ne permet pas de sélectionner un mécanisme sous-jacent à la formation des bulles mais semble indiquer que la manière dont le verre s'écoule a une importance cruciale.

4.2.2 Mesures des densités et des rayons des bulles nucléées

Contact entre verres

Pour comprendre le mécanisme de nucléation, nous observons des morphologies de bulles nucléées qui varient avec la nature des verres ou des solides en contact. La Figure 4.11 montre plusieurs morphologies possibles pour le contact (horizontal) verre/verre après 30 minutes à 1100°C . On constate que le nombre de bulles est plus élevé que sur la Figure 4.8, ce qui indique que d'autres phénomènes se sont déroulés.

On s'aperçoit que la taille des bulles ainsi que leur nombre sont très variables selon les verres mis en contact. Une synthèse des densités et des rayons mesurés est donnée dans les Tableaux 4.1 et 4.2. Malgré l'attention portée à être le plus représentatif possible, les taux de nucléation que nous observons à froid sur de petites surfaces sont probablement surévalués car il est peu naturel d'acquiescer une image sur laquelle il n'y a aucune bulle. Ainsi, on a tendance à suréchantillonner les endroits qui présentent des bulles, ce qui n'a pas d'impact sur l'ordre de la réactivité mais qui en a sur les valeurs

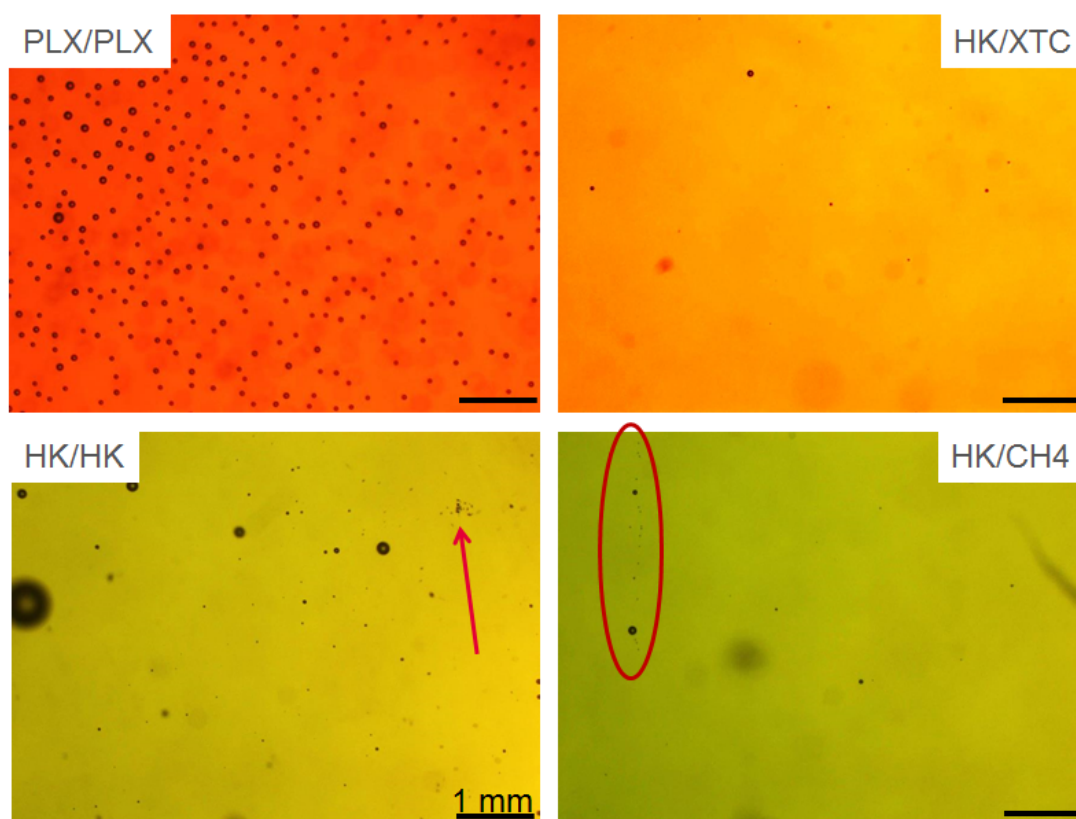


Fig. 4.11 Exemples de bulles nucléées à 1100°C à la frontière entre deux verres dont la nature est rappelée en haut à gauche de chaque micrographie. L'image en haut à gauche présente un nombre de bulles important, quand l'interface en haut à droite n'en présente pratiquement aucune. Sur l'image en bas à gauche (HK/HK), nous avons mis en évidence une pollution qui ne semble pas avoir généré de bulles. Sur l'image en bas à droite, nous avons entouré une ligne de bulles qui provient probablement du mécanisme de Rayleigh-Plateau évoqué à la section précédente.

absolues des taux de nucléation.

Verres	PLX Sn	PLX Atmo.	XTB	HK	CH4
PLX Sn	1108 ± 89	1004 ± 157	119 ± 63	887 ± 250	268 ± 131
PLX Atmo.	/	745 ± 172	134 ± 48	748 ± 180	215 ± 98
XTB	/	/	171 ± 94	175 ± 59	71 ± 39
HK	/	/	/	380 ± 118	208 ± 122
CH4	/	/	/	/	442 ± 91

Table 4.1 Densités mesurées à froid entre deux pièces de verre trempées après 30 minutes à 1 100 °C (en cm⁻²). Les cellules colorées illustrent la présence de clusters.

Verres	PLX Sn	PLX Atmo.	XTB	HK	CH4
PLX Sn	44,6 ± 13,4	37,9 ± 15,8	18,7 ± 5,9	12,9 ± 8,3	19,1 ± 9,7
PLX Atmo.	/	36,3 ± 14,2	18,2 ± 5,4	11,3 ± 6,9	18,3 ± 8,4
XTB	/	/	15,5 ± 9,2	11,5 ± 7,1	14,5 ± 8,6
HK	/	/	/	11,8 ± 7,4	15,5 ± 9,0
CH4	/	/	/	/	16,1 ± 8,1

Table 4.2 Moyenne et écart-type des rayons de bulles mesurés entre deux morceaux de verre trempés après 30 minutes à 1 100 °C.

Par ailleurs, la mesure des rayons des bulles nous renseigne autant sur l'évolution des nuclei que sur la nucléation seulement. En effet, ces bulles ne sont pas à proprement parler des nuclei mais plutôt des nuclei qui ont déjà grossi. Les valeurs présentées sont les rayons des bulles après «seulement» 30 minutes à 1 100 °C et une trempe. Il faut aussi mentionner que les distributions des rayons ne sont pas gaussiennes mais ont plutôt l'allure de distributions log-normales. Nous discuterons rapidement dans le prochain chapitre de la meilleure manière de décrire ce type de distribution mais nous nous contenterons pour commencer de la moyenne qui reste un bon indicateur des tailles observées.

On constate que le verre bouteille oxydé (XTB) est celui dont la fusion engendre le moins de bulles, le verre Champagne (CH4) arrive ensuite, le verre de bouteille de bière (HK) et le verre à vitre (PLX) sont ceux qui produisent le plus grand nombre de bulles. À cette température (relativement faible), la mise en contact de morceaux de verre XTB et de verre CH4 –c'est-à-dire la mise en contact du verre le plus oxydé avec le verre le plus réduit– ne semble pas conduire à une nucléation plus intense qui serait la trace d'une réaction chimique forte entre les espèces oxydées et les espèces réduites dissoutes dans la masse du verre.

La rugosité à froid du verre à vitre PLX est la plus faible des quatre verres étudiés, pourtant c'est le verre qui produit les plus grosses bulles et en plus grand nombre. La rugosité n'est donc pas directement reliée à l'intensité de la nucléation. Par ailleurs, la face étain du verre à vitre produit presque systématiquement plus de bulles que la face atmosphère.

Les distributions de taille des bulles sont comparables dans tous les cas sauf lors de la mise en contact de deux morceaux de PLX auquel cas les bulles sont deux fois plus grosses en moyenne. On tentera d'y apporter une explication plus tard.

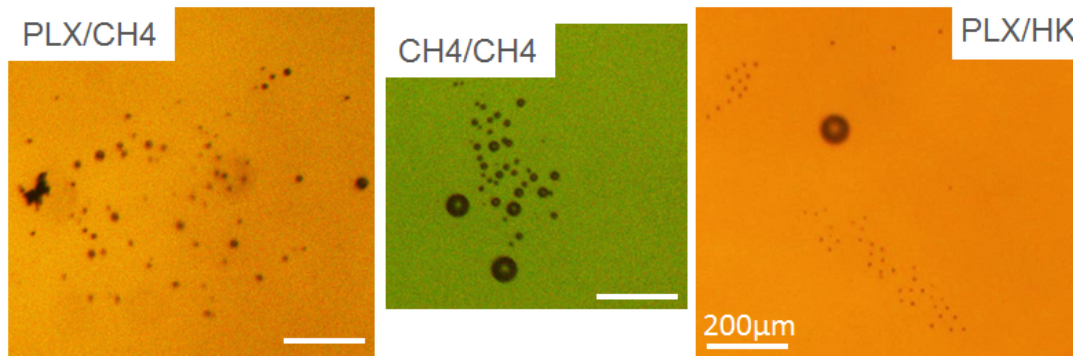


Fig. 4.12 Exemples de clusters de bulles à la frontière entre deux verres dont la nature est rappelée en haut de chaque micrographie.

Dans certains cas, on observe la présence de clusters de bulles. Le nombre de bulles qui composent ces clusters varie entre 10 et 30 bulles et l'allure des clusters varie également. Sur la Figure 4.12, nous avons tenté de mettre en lumière les différentes sortes de clusters que nous observons. Tous les empilements ne sont pas concernés par ces types de clusters, ils ont été mis en lumière dans le Tableau 4.1 par une cellule en orange.

Malheureusement, la taille de ces clusters est trop faible pour qu'on puisse espérer observer *in situ* leur évolution depuis la nucléation. Nous n'avons jamais décelé de paramètres initiaux qui seraient responsables de l'apparition de ces clusters. Les causes sont donc probablement à chercher dans la chimie du verre. On constate que l'apparition des clusters ne se fait qu'en présence de verre d'emballage réduit (HK, CH4) sans que la nature de la face de la bouteille ne joue un rôle (interne ou externe). Nous avons évoqué dans le Chapitre 1 que les bouteilles vertes n'étaient pas soumises à un contrôle qualité aussi drastique que le verre à vitre ou les bouteilles claires. On peut donc incriminer une possible pollution, dont on retrouverait peut-être la trace sur l'image a) de la Figure 4.12 mais qui ne serait pas obligatoirement due au contact du moule pendant le formage. On peut aussi imaginer que la bouteille comporte des hétérogénéités de composition suffisantes pour augmenter localement la sursaturation. Nous sommes malheureusement obligés de nous en tenir à ces hypothèses devant la difficulté à reproduire de manière contrôlée ce type de population.

Le cas particulier du verre à vitre

Le contact entre deux morceaux de verre à vitre PLX se distingue des autres expériences sur les verres par une densité élevée de bulles nucléées et par des rayons de bulles deux fois plus grands. Pour avoir une meilleure visualisation des phénomènes, il est pratique d'étudier la nucléation au contact entre le verre fondu et un substrat solide : la silice vitreuse d'un creuset. Ainsi, les mouvements sont ralentis car les bulles sont partiellement fixées au support et ne remontent donc pas aussi vite dans le creuset. Même si nous avons vérifié que les bulles sont plutôt sphériques, la situation que nous étudions ici n'est pas exactement identique à ce qu'il se déroule entre deux morceaux de PLX (encore une fois, on voit ici la différence géométrie horizontale/verticale) mais

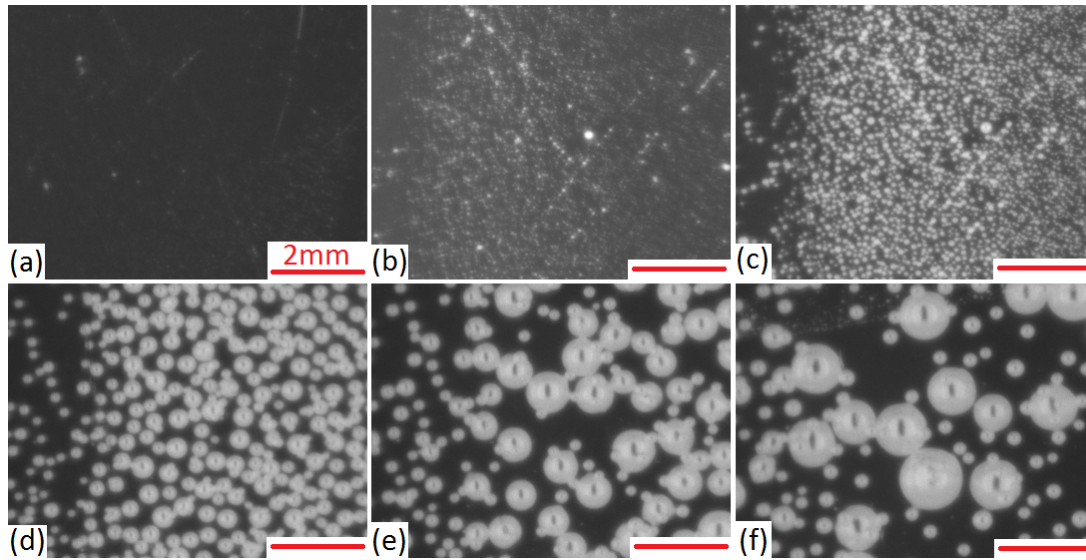


Fig. 4.13 Fusion typique d'un morceau de PLX dont les deux faces sont en contact avec le creuset. La face étain est le siège d'une nucléation intense qui mène à une coalescence alors que les bulles de la face atmosphère sont isolées et ne coalescent donc pas –elles sont plus visibles à la fin de l'expérience. a) $T = 855\text{ °C}$; b) $T = 1022\text{ °C}$; c) $T = 1073\text{ °C}$; d) Après 9 minutes à $T = 1100\text{ °C}$; e) 50 minutes à 1100 °C ; f) 100 minutes à 1100 °C .

des ressemblances existent.

Nous avons donc introduit des morceaux de verre à vitre d'un centimètre d'épaisseur dans un creuset en silice d'un centimètre de telle sorte qu'il n'y ait que deux interfaces sur l'image. L'une des interfaces correspond au contact silice/face étain, l'autre au contact silice/face atmosphère. La Figure 4.13 présente un aperçu d'une fusion typique.

Les deux interfaces ont un comportement très différent quant à la nucléation. Au contact silice/face étain, des zones blanches apparaissent à 1020 °C (voir Figure 4.14 (b)) mais trouvent probablement une origine antérieure qui pourrait commencer en dessous de 850 °C (voir section 4.2.1). À l'endroit de ces zones blanches, on observe rapidement la formation de minuscules bulles très densément regroupées (voir Figure 4.14 (c) et (d)), ce qui laisse penser que les zones blanches sont des bulles trop petites pour être distinguées qui diffusent néanmoins la lumière. Les bulles grossissent (voir Figure 4.14 (e) et (f) ainsi que le Chapitre 5 pour plus de précisions) et comme elles sont très proches les unes des autres, elles entrent en contact et coalescent. Sur l'interface silice/face atmosphère, les choses sont très différentes. Les bulles nucléent en un nombre beaucoup moins important, et en conséquence, ne coalescent pas car elles sont isolées. Comme elles restent plus petites, ces bulles ne remontent pratiquement pas dans le verre (voir petites bulles sur les images (e) et (f) de la Figure 4.14).

Nous avons vérifié que la face étain du verre était effectivement responsable de la nucléation beaucoup plus intense que nous observons en réalisant l'expérience résumée sur la Figure 4.14. Sur la gauche de la figure, on voit deux morceaux de verre à vitre que nous avons introduits de la même manière que précédemment dans un creuset en

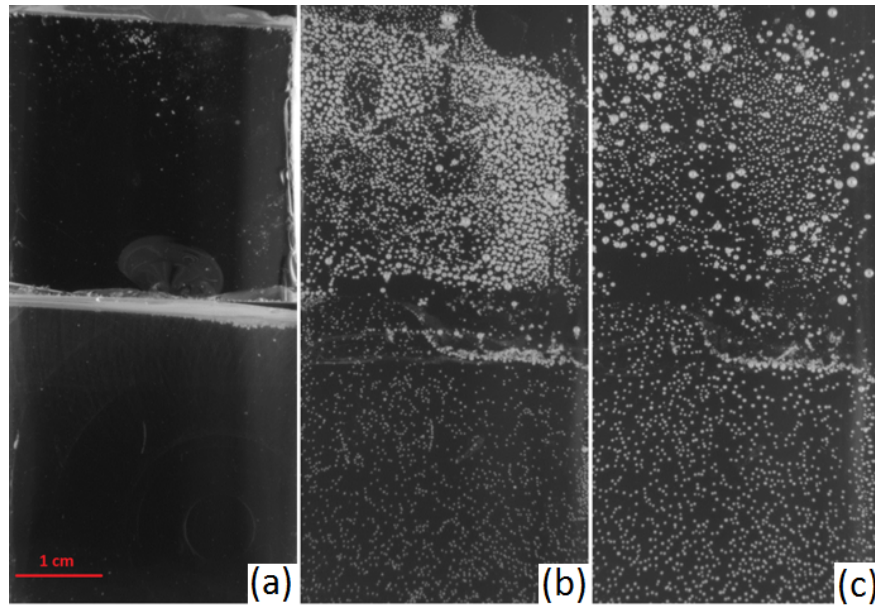


Fig. 4.14 Mise en évidence de la nucléation exacerbée engendrée par les 50 premiers microns de la face étain d'un verre à vitre. a) Morceaux de verre introduits initialement dans le creuset en silice. La face étain du morceau du bas est abrasée alors que celle du morceau du haut est non modifiée. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ b) Le morceau supérieur présente un tapis de bulles densément regroupées similaire à ce qu'on peut observer sur la Figure 4.13 quand le morceau n'en présente pas. $T = 1070\text{ }^{\circ}\text{C}$. c) Les bulles densément groupées ont coalescé, et sont donc rapidement remontées dans le creuset. On observe alors la population de bulles de l'interface silice/face atmosphère qui est restée immobile. Elle est similaire sur les deux morceaux. Après 120 minutes à $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

silice vitreuse. La face étain du morceau du bas a été abrasée sur 50 microns (elle ne présente alors plus la fluorescence qui est due à la présence d'étain) alors que le morceau du haut présente une face étain non modifiée. On constate qu'après la fusion et l'effondrement du verre, le morceau abrasé ne présente pas les zones densément peuplées de bulles contrairement au morceau non modifié. Lorsque l'expérience continue, les bulles coalescent comme précédemment, remontent dans le creuset, et on peut alors distinguer les bulles qui sont à l'interface silice/face atmosphère fondue. La densité des bulles nucléées à l'interface face abrasée/silice est alors très proche de la densité à l'interface silice/face atmosphère.

Nous avons réalisé cinq expériences avec cette configuration qui ont toutes montré le même comportement de la face étain. La Figure 4.15 résume l'évolution des densités observées au cours du temps. La coalescence engendre une décroissance quasi-exponentielle de la densité sur la face étain avec un temps caractéristique de l'ordre de 600 s au début du processus. À partir de $t = 1500\text{ s}$, la vitesse de coalescence diminue à cause du mouvement des bulles. Quant à la face atmosphère ou à la face étain abrasée, la densité de bulles reste constante tout au long de l'expérience puisque les bulles sont suffisamment éloignées pour ne pas interagir. Les premiers microns de la face étain sont

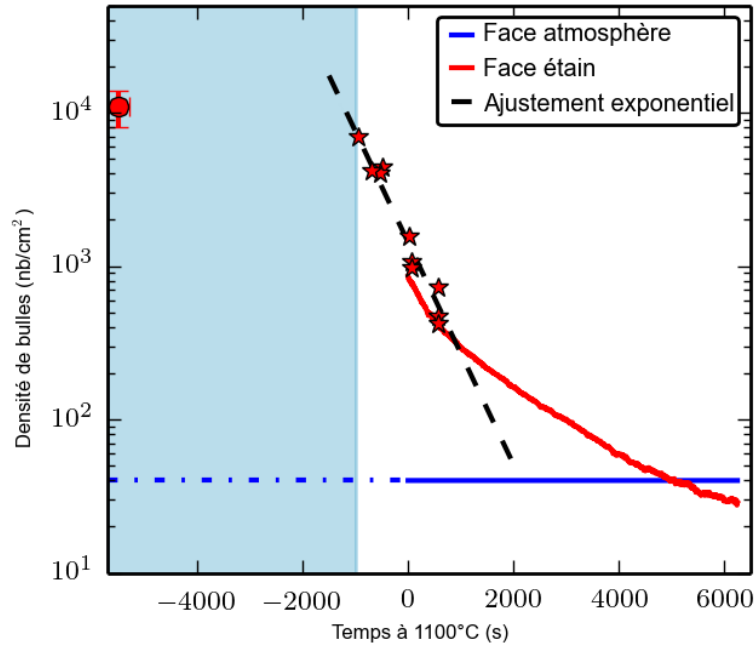


Fig. 4.15 Densité de bulles mesurée lors de la fusion de verre à vitre au contact d'un creuset en silice. Le temps correspond au temps passé à 1 100 °C. Les temps négatifs correspondent à des températures inférieures à 1 100 °C, la correspondance est réalisée grâce à la rampe de température. Les étoiles rouges sont des mesures ponctuelles de la densité alors que la courbe rouge est issue d'une mesure automatisée. La zone colorée en bleu correspond à la période où la résolution n'est pas assez bonne pour visualiser les bulles individuellement.

donc responsables d'une augmentation énorme de la nucléation. Nous établirons dans la section 4.4 les influences respectives de la chimie du verre et de son affaissement.

4.2.3 Répartition spatiale des bulles nucléées

Comme annoncé dans l'introduction de ce chapitre, l'étude de la répartition spatiale des bulles peut confirmer ou infirmer un mécanisme à l'origine de la nucléation [Lhuissier *et al.*, 2014]. En effet, Ferenc *et al.* [Ferenc et Nédá, 2007] considèrent dans leur article – théoriquement pour le cas 1D et numériquement pour le cas 2D et 3D – une population d'objets aléatoirement répartis dans l'espace –plus précisément qui sont répartis suivant un processus poissonien 2D homogène– qui apparaîtraient tous instantanément et au même moment. En étudiant le diagramme de Voronoï résultant, ils montrent que la distribution de tailles normalisées des cellules de Voronoï suit une distribution Gamma à un seul paramètre.

Cette approche se base sur la constatation que la nucléation peut être décrite en terme de processus poissonien 2D homogène [Okabe *et al.*, 2000, Wertheim et DiCenzo, 1988, Rivier, 1985]. Dans cette section, nous calculerons donc les diagrammes de Voronoï de nos bulles nucléées –en faisant l'hypothèse réaliste qu'elles n'ont pas bougé de façon mesurable– pour comparer les distributions de tailles résultantes à la distribution

aléatoire.

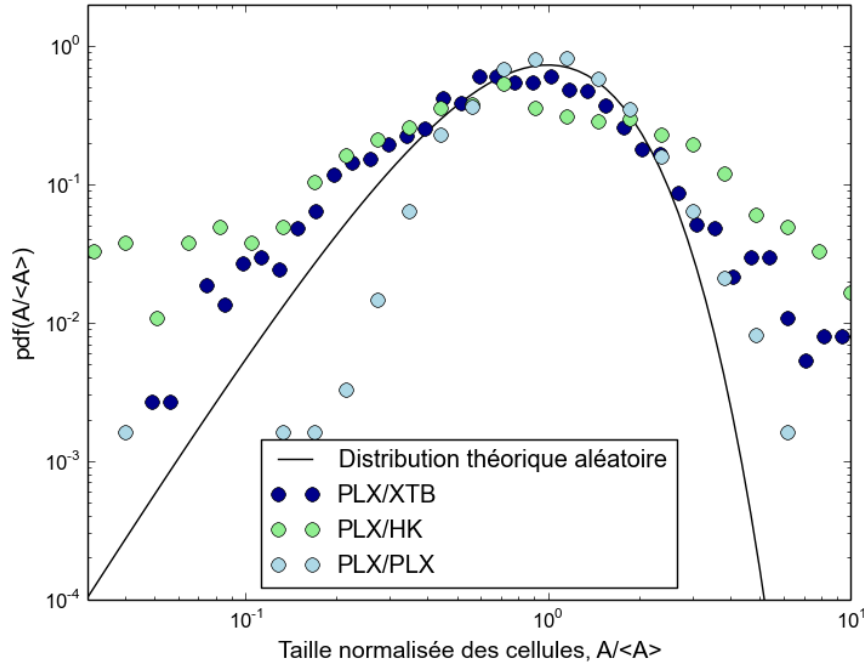


Fig. 4.16 Trois cas typiques de distributions de taille normalisée des cellules de Voronoï. Comparaison avec la courbe théorique qui correspond à une distribution aléatoire des bulles. PLX/XTB est le cas dont la distribution se rapproche le plus d'une distribution aléatoire. PLX/HK présente une distribution plus large que celle aléatoire quand PLX/PLX présente une distribution plus resserrée autour de la moyenne.

Nous avons représenté sur la Figure 4.16 les trois cas que nous avons pu rencontrer pour les échantillons trempés et pour les expériences en four à hublot. Ils constituent les trois types de diagrammes de Voronoï qu'il est possible de rencontrer. Ainsi, on constate que certaines populations de bulles sont réparties d'une manière qui se rapproche de la répartition aléatoire (cas du PLX/XTB). Deux types de déviation sont possibles par rapport à la distribution Gamma. Le premier cas correspond à des queues de distribution plus évasées que la distribution Gamma, comme ce qu'il advient dans le cas PLX/HK et conséquemment une sous-représentation de la moyenne. Dans l'autre cas, les queues de distribution sont plus resserrées, comme ce qu'il advient dans le cas du contact PLX/PLX ; pour être plus précis, on remarque même que les petites cellules sont resserrées alors que les grandes ne le sont pas.

Le premier type de déviation a déjà été décrit dans la littérature, notamment par Lhuissier et Monchaux [Lhuissier *et al.*, 2014, Monchaux et Cartellier, 2010], même si ces publications abordent deux raisons totalement différentes. Selon Lhuissier *et al.* qui étudie la répartition spatiale de nanobulles sur des populations relativement denses, l'élargissement de la distribution de taille normalisée de cellules est attribué au fait que la nucléation est étalée dans le temps et ne se fait pas de manière instantanée. Monchaux, puis à sa suite Lau [Lau *et al.*, 2016], attribuent la déviation par rapport au processus aléatoire à l'existence de clusters, la détection automatique de ces clusters

pouvant d'ailleurs être réalisée grâce aux diagrammes de Voronoï.

Dans notre cas, comme Monchaux *et al.*, nous attribuons la déviation visible sur la Figure 4.16 (courbe vert pâle) à l'existence de zones où les bulles sont plus densément regroupées –sans qu'on puisse forcément appeler ces zones des clusters. En effet, nous avons montré précédemment que les événements de nucléation interviennent très majoritairement au même moment et le faible intervalle de temps ne suffit pas à expliquer l'élargissement des courbes.

Le second type de déviation signifie que le nombre de cellules dont la taille est proche de celle de la moyenne est plus grand que ce que prévoit le hasard. Dit autrement, les «petites» cellules et les «grandes» cellules sont sous-représentées dans cette situation. Nous attribuons cet écart à l'influence de la coalescence sur la répartition. En effet, la coalescence se produit entre deux bulles très proches, c'est-à-dire que les cellules de Voronoï correspondantes sont statistiquement plus petites que la moyenne. Une fois les deux bulles coalescées, la bulle résultante est au centre d'une cellule de Voronoï dont la taille est supérieure à celles des cellules initiales. Intuitivement, on peut donc prédire que la coalescence a pour effet de resserrer les branches de la distribution de tailles des cellules de Voronoï, et ce d'une manière plus importante pour les petites cellules que pour les grandes.

Malgré la diversité de ces trois situations, nous avons tendance à considérer que le processus de nucléation dans le verre suit effectivement un processus aléatoire, qui peut subir des modifications. La déviation peut être intrinsèque au processus, avec des zones plus denses en bulles qui apparaissent, ou alors la déviation peut advenir entre le moment de la nucléation et le moment de la mesure, les bulles coalescant parce qu'elles sont proches les unes des autres. Le caractère aléatoire ne nous renseigne pas sur les mécanismes sous-jacents. En effet, si la nucléation se fait sur des sites spécifiques, on peut aussi s'attendre à ce que ces sites soient répartis de manière aléatoire sur nos surfaces.

Le cas particulier du verre à vitre

La nucléation très différenciée qui existe entre la face étain et la face atmosphère et la coalescence résultante est une situation relativement modèle que nous utilisons pour étudier expérimentalement l'influence de la coalescence sur la répartition spatiale que nous avons qualitativement expliquée ci-dessus. Sur la face étain, pour trois expériences, nous avons étudié indépendamment trois zones différentes à chaque fois qui connaissent une nucléation intense puis la coalescence, en calculant les diagrammes de Voronoï à chaque moment. Quand les bulles commencent à s'élever alors la mesure est arrêtée car la répartition spatiale d'une population mouvante n'a plus de sens physique. Cette situation fait l'objet d'un article soumis [Boloré et Pigeonneau, 2017]. Pour l'interface silice/face atmosphère, soit nous utilisons des expériences où la face étain est absente, ce qui permet une visualisation directe des bulles isolées, soit nous affinons le traitement d'images pour ne repérer que les bulles de la face atmosphère (c'est-à-dire les petites bulles immobiles sur la Figure 4.13), comme ce qui avait été présenté au Chapitre 2. Nous représentons sur la Figure 4.17 l'évolution de la distribution des tailles normalisées des cellules de Voronoï à l'endroit de la face atmosphère, au début d'une expérience pour la face étain et à la fin d'une expérience pour la face étain. On

constate que la distribution de taille normalisée de cellules est plus resserrée sur la face étain que sur la face atmosphère. Au cours de l'expérience, la coalescence intense qui existe sur la face étain a encore tendance à resserrer la courbe. Nous proposons donc l'interprétation suivante : la répartition spatiale sur la face étain au tout début du processus de nucléation est aléatoire, tout comme sur la face atmosphère ; il n'est cependant pas possible de la mesurer car les germes sont trop petits. Entre ce premier instant et le moment où la mesure devient possible, la population a déjà évolué, et cette évolution a provoqué ce resserrement des branches de la distribution. En résumé, la coalescence commence avant même qu'on puisse la mesurer, et nous ne voyons que la fin du processus.

Nous avons cherché à vérifier numériquement ce mécanisme. Pour cela, nous avons placé sur un carré un certain nombre de points aléatoirement répartis selon un processus poissonien homogène. Au total, nous avons simulé plus de $2,8 \cdot 10^7$ bulles et leur coalescence. À chaque étape, nous cherchons quels sont les deux points les plus proches, et nous les remplaçons par un unique point situé au barycentre des deux positions initiales. Ceci mime d'une façon très simple la coalescence d'une population de bulles. Nous calculons alors le diagramme de Voronoï résultant et comparons la nouvelle distribution à la distribution initiale. Pour rappel, la distribution Gamma de paramètre n est exprimée par :

$$f_{\Gamma}(y, n) = \frac{n^n}{\Gamma(n)} y^{n-1} \exp(-ny), \quad (4.2.1)$$

D'abord, nous vérifions que la distribution des tailles normalisées de cellules placées aléatoirement suit bien une distribution Gamma de paramètre 3,5 comme le montre la Figure 4.18 (courbe bleue foncée). Conformément au raisonnement qualitatif que nous avons effectué, la coalescence a pour effet le resserrement de la distribution des tailles normalisées autour de la moyenne. Il est intéressant de remarquer que les distributions résultantes peuvent être ajustées de façon satisfaisante par une distribution Gamma dont le paramètre changerait avec la proportion d'objets coalescés. Nous avons tracé sur la Figure 4.18 à droite, l'évolution du paramètre n de la distribution Gamma en fonction de la proportion de bulles qui ont coalescé. On constate que le paramètre est exponentiellement relié à la proportion de bulles coalescées.

Les points violets correspondent aux expériences. Pour la face atmosphère, la répartition est aléatoire selon le critère de Voronoï, et la proportion de bulles ayant coalescé est pratiquement nulle puisque les bulles sont isolées, d'où le cercle aux coordonnées $(0 ; 3,5)$. Pour la face étain, nous avons accès au couple (densité de bulles ; paramètre de la distribution Gamma utilisée). Pour obtenir le couple (proportion ; paramètre de la distribution Gamma), la relation entre la densité mesurée d et la proportion d'objets coalescés x est simple :

$$x = \frac{d_0 - d}{d_0}, \quad (4.2.2)$$

où d_0 est la densité initiale de bulles que nous ne pouvons pas mesurer à cause de la résolution. C'est justement ce paramètre d_0 que nous ajustons pour placer les points expérimentaux de la Figure 4.18. Pour les trois expériences, nous obtenons des valeurs proches, dont la valeur moyenne est $d_0 = 9300 \pm 1500 \text{ nuclei.cm}^{-2}$.

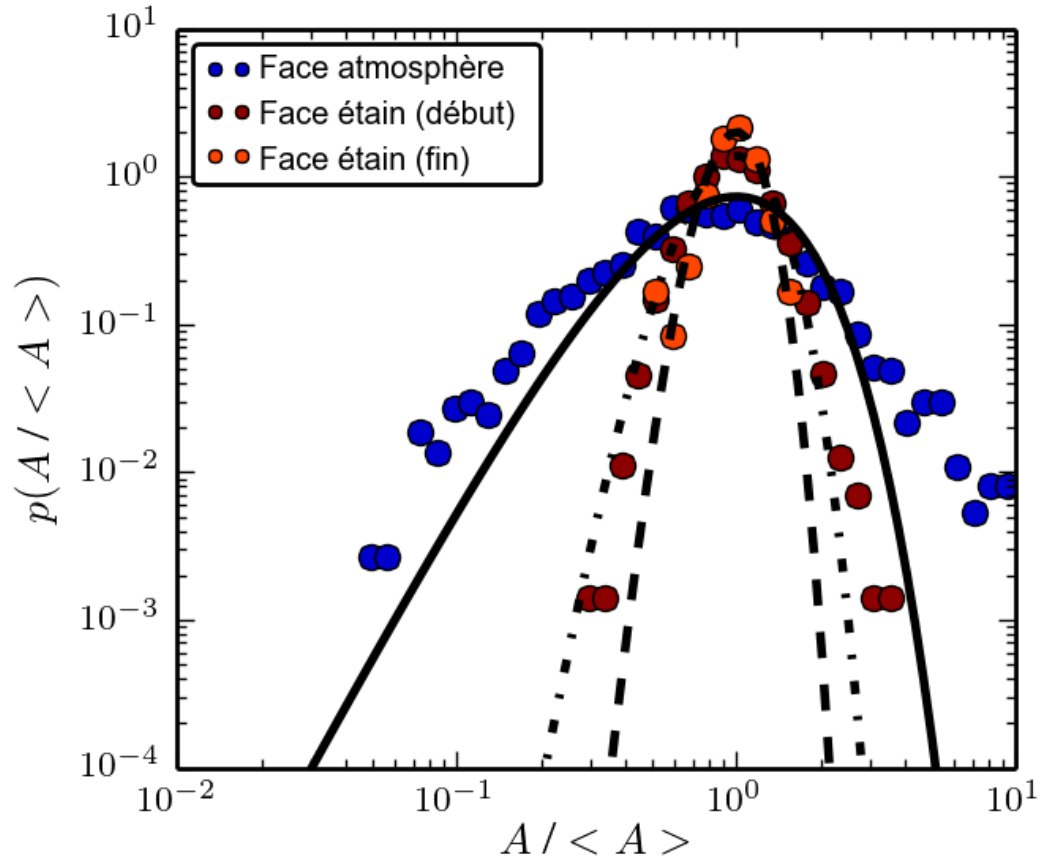


Fig. 4.17 Distributions de taille normalisée des cellules de Voronoï pour les interfaces silice/face atmosphère et silice/face étain lors de la fusion de PLX en four à hublot. La répartition des bulles sur la face atmosphère semble suivre un processus aléatoire alors que les distributions sont déformées sur la face étain. Il semble que les déviations sont de plus en plus marquées au fur et à mesure de la coalescence.

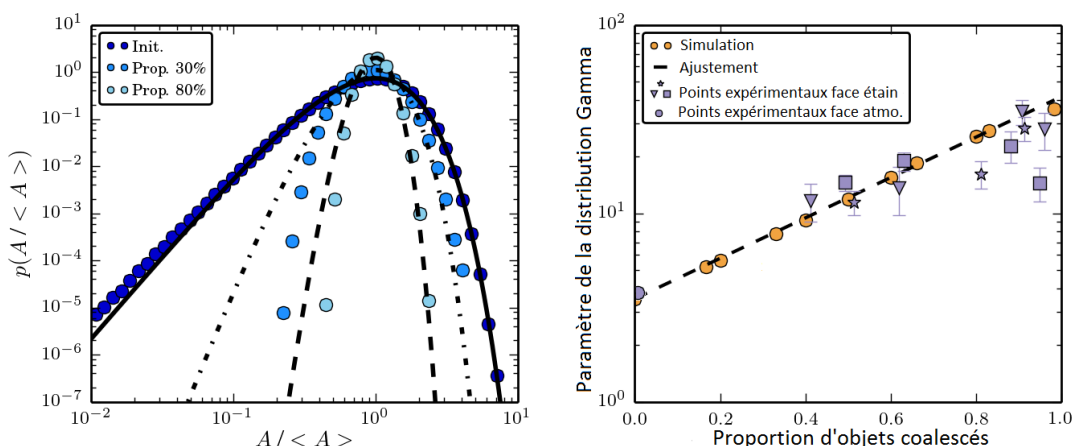


Fig. 4.18 Distribution de taille normalisée des cellules de Voronoï d'une population de bulles soumises à un processus de coalescence. La population initiale est répartie aléatoirement, au fur et à mesure de la coalescence (30 et 80 % d'objets coalescés), les distributions se piquent autour de la valeur moyenne. Sont également représentées les distribution Gamma qui permettent d'ajuster au mieux les courbes obtenues.

Si l'hypothèse est justifiée, cela signifie que les images que nous avons de la face étain à 1020 °C, au moment où nous distinguons les premières bulles, sont des images d'une population qui a déjà évolué de moitié ! Cette observation est à mettre en relation avec les indices du début de la nucléation à 810 °C et nous avons placé le point correspondant sur la Figure 4.15, à $T = 810$ °C ($t = -5800s$).

4.3 Évènements rares et perspectives

4.3.1 Événements multiples de nucléation à un endroit

Nous avons régulièrement affirmé dans le début du chapitre que la nucléation se produisait au même moment, et ne se reproduisait pas par la suite, sauf exceptions. Pour l'expliquer, nous avons évoqué la disparition du site de nucléation hétérogène, qu'il s'agisse d'un germe gazeux pré-existant ou d'un défaut de surface. Dans ce court paragraphe, nous illustrons la possibilité qu'il y a à ce qu'un site de nucléation hétérogène perdure, de manière similaire à ce qu'il peut se passer sur une fibre de cellulose immergée dans un liquide carbonaté.

La séquence présentée sur la Figure 4.19 montre également qu'il n'y a pas d'impossibilités à une nucléation multiple au même endroit. Sur la vingtaine d'expériences réalisées en four à hublot, nous n'avons pu relever que 4 séquences similaires à celle-ci. La question se pose sur la nature du site qui perdure aussi longtemps. Le fait est que nous n'avons pas pu l'observer et que rien de visible n'existait auparavant à l'endroit du phénomène. Deux hypothèses sont envisageables : soit c'est une particule infondue, fixe, qui génère une bulle tout en se dissolvant dans le verre et qui disparaît au bout d'un certain temps ; soit c'est un défaut de surface d'une géométrie bien particulière, qui permet qu'un germe gazeux reste coincé alors que la bulle nucléée s'élève comme

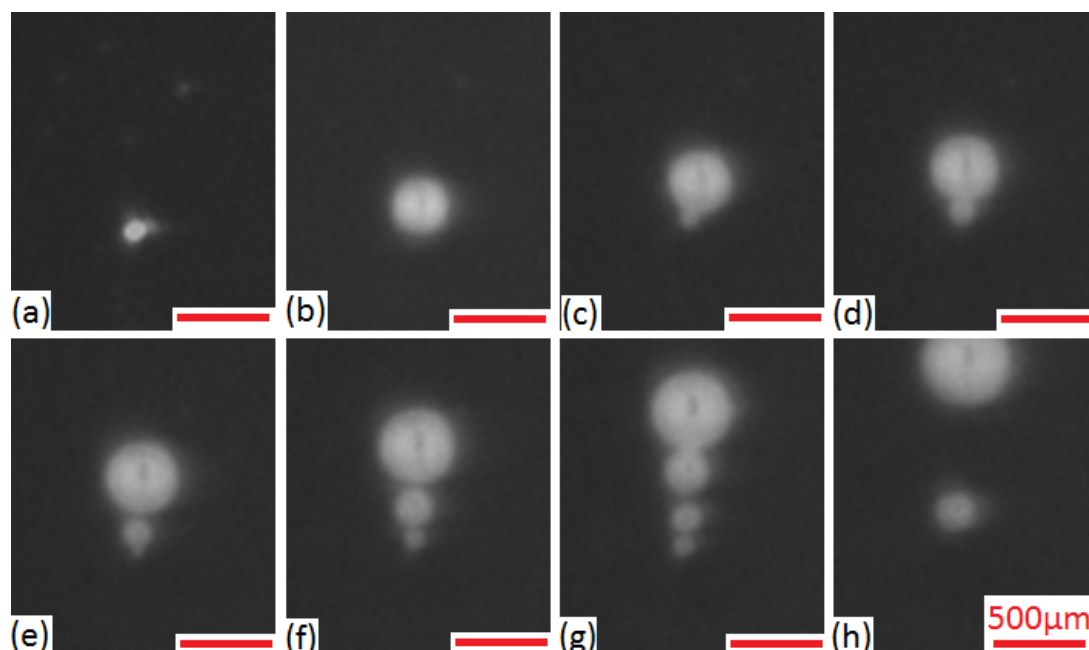


Fig. 4.19 Séquence qui illustre l'existence de sites de nucléation hétérogène. Juste après la nucléation de la première bulle (a), qui commence à s'élever dans le creuset (b), on remarque la génération d'autres petites bulles qui sont immédiatement happées par la première bulle (c), ce qui contribue à sa croissance. Une fois que cette première bulle est suffisamment éloignée du site de nucléation, une seconde bulle est nucléée (d) puis elle grossit également selon le même mécanisme (e). Finalement, un train de bulles est généré (f) et (g). Puis le point de nucléation s'éteint (h).

ce qui est observé dans les liquides carbonatés.

4.3.2 Vers l'étude microscopique des nuclei

Nous avons souvent regretté dans ce chapitre ne pas avoir accès aux premiers stades de la nucléation. Le montage disponible au synchrotron de Grenoble répond en partie à cette problématique. En effet, avec une résolution spatiale de $1,1 \mu\text{m}$ et une résolution temporelle d'une minute, l'ESRF est une piste prometteuse pour l'étude *in situ* des premiers stades de la nucléation. Nous avons introduit des carottes de verre de 1 mm de diamètre dans des creusets en alumine dont nous avons acquis des volumes pendant la fusion. Les premiers instants de l'écoulement du verre deviennent alors accessibles.

La première constatation que nous avons faite est la suivante : entre deux morceaux millimétriques de verre qui commencent à fondre, des centaines de bulles de taille micrométrique peuvent apparaître comme le montre la Figure 4.20 a). La distribution des rayons des bulles formées par cet effondrement est représentée sur la Figure 4.20 b). On constate que des bulles d'un rayon aussi faible qu'un micron peuvent exister. L'accès aux rayons encore plus faibles n'est pas possible, mais il est probable que des bulles encore plus petites existent. Il est donc imaginable que le nombre de germes soit encore plus grand. Sur cette image, nous avons mesuré de manière sûre 670 bulles

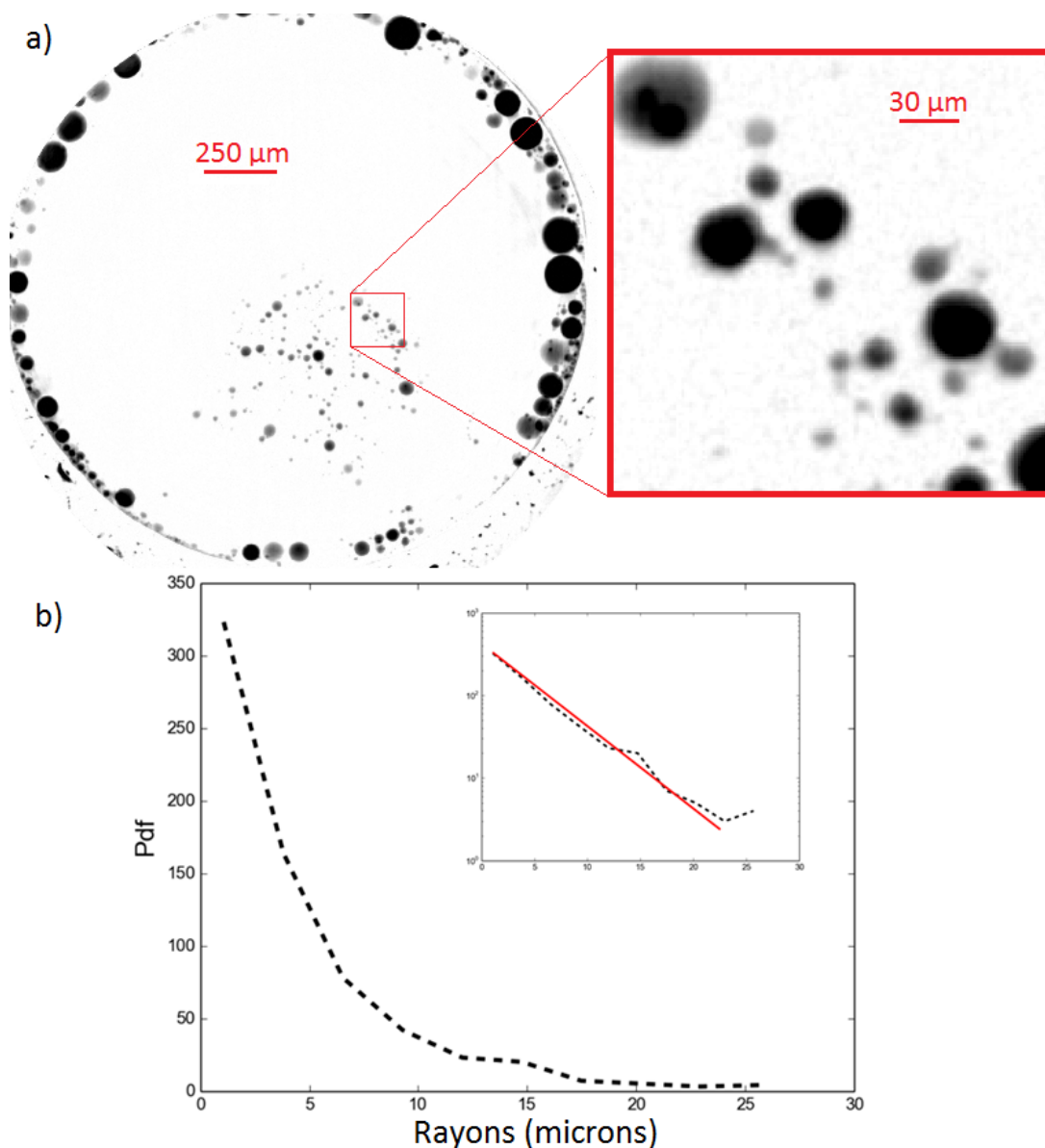


Fig. 4.20 a) Coupe tirée de tomographies acquises à l'ESRF. Population de bulles issue de l'enfermement de gaz entre deux morceaux de verre ayant fondu. L'encart montre un zoom sur une zone. b) Distribution de tailles des germes formés par l'effondrement de deux morceaux de verre à 970 °C. L'encart montre que la distribution de taille semble suivre une loi exponentielle.

dans un volume de $110 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ mm} \cdot 1,1 \text{ mm}$. Nous exprimons ici le nombre de bulles dans un volume car le ménisque n'est pas plan, mais cela correspond en réalité à une surface de contact entre les deux morceaux de verre d'une aire de $1,3 \text{ mm}^2$, soit une densité extrapolée d'environ $50 \cdot 10^3 \text{ germes.cm}^{-2}$.

La distribution des tailles de germes enfermés suit une loi exponentielle représentée

sur la Figure 4.20 b). Son expression en est $p(r) \propto \exp(-r/4,5)$, avec r exprimé en microns. Nous n'avons pas maîtrisé la rugosité des carottes, et l'aspect très irrégulier de ces dernières est probablement responsable du nombre particulièrement important de germes enfermés, ce qui constitue une différence non négligeable avec nos autres expériences de contact verre/verre présentées plus tôt.

Dans le Chapitre 2, nous avons déclaré que certaines de nos expériences au synchrotron n'ont pas été concluantes notamment celles qui consistaient à observer deux morceaux de verres déjà collés à 700 °C puis carottés. Nous pouvons maintenant en expliquer la raison : l'écoulement du verre n'avait enfermé que peu de germes à ce moment-là, de l'ordre de 10^3 germes.cm⁻² au maximum (cas du PLX/PLX), soit moins de 10 nuclei.mm². L'interface entre les deux verres n'était donc pas matérialisée par des bulles, contrairement à ce qu'on voit lorsque deux morceaux irréguliers fondent l'un sur l'autre, comme sur la Figure 4.20. Ceci prouve également qu'un événement de nucléation ultérieure ne se déroule pas en l'absence de germes, sinon nous aurions vu apparaître l'interface au cours du temps.

Observer la même situation avec un meilleur contrôle de la rugosité serait probablement une approche très intéressante pour accéder aux mécanismes microscopiques qui engendrent des nuclei.

4.3.3 Nucléation autour d'un grain de sable

Dans les défauts d'usine, il est courant de rencontrer des bulles aux alentours des infondus, notamment des grains de sable. Nous avons regardé l'interaction d'un verre avec un grain de sable dans le four à hublot et à l'ESRF. Les deux techniques sont complémentaires puisqu'elles donnent des renseignements macroscopiques et microscopiques, respectivement.

On constate que le grain de sable est le lieu d'une nucléation importante. De la même manière qu'une paroi solide, l'écoulement du verre sur le grain de sable conduit à un plus grand nombre de germes produits qu'au contact entre deux verres en train de fondre. La Figure 4.21 montre que dès les premiers instants du contact verre/sable, une multitude de bulles existe ; l'irrégularité du grain de sable permet probablement de piéger du gaz dans ses anfractuosités. Par la suite, à cause de l'affinité du verre pour le grain de sable, ces nuclei se détachent du grain et sont alors complètement sphériques. À la même époque que la modélisation de croissance des bulles, la dissolution d'un grain de sable a été quantitativement étudiée [Hrma *et al.*, 1986, Beerkens *et al.*, 1994, Kuhn, 2002], et il a été montré que cette dissolution se traduit assez intuitivement par l'augmentation de la teneur en silice autour du grain de sable. Or, il a été prouvé par Holmquist [Holmquist, 1966] que la solubilité chimique des gaz décroît lorsque la concentration en formateurs de réseau augmente.

Ainsi, la facilité à nucléer et à faire grossir des bulles est promue par ces deux phénomènes : une population de nuclei nombreuse, une force motrice pour les faire gonfler importante. Cette facilité se matérialise sur la séquence représentée sur la Figure 4.22, où l'on constate qu'un grain de sable est très vite entouré par plusieurs bulles qui y sont attachées. Sans la séquence totale, il est difficile de distinguer ce qui fait grossir ces bulles, mais grâce aux observations issues de la tomographie, il est clair qu'elles grossissent par la coalescence des multiples petites bulles qui croissent à proximité

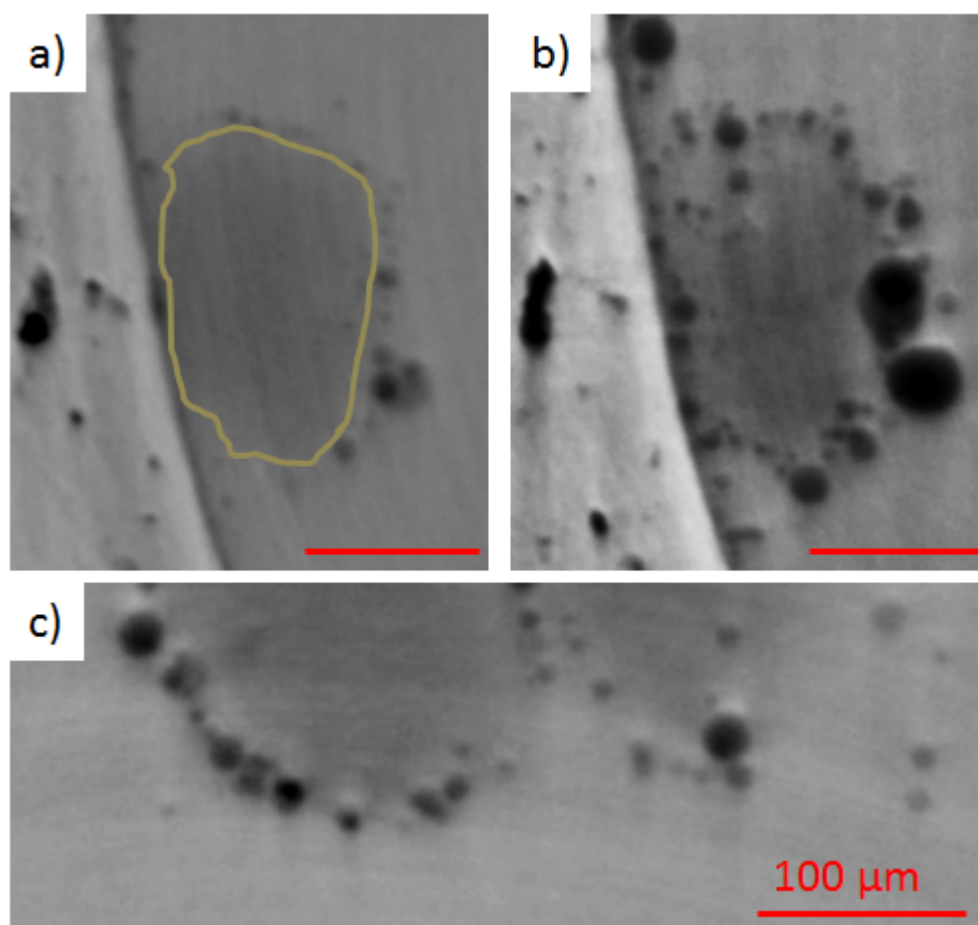


Fig. 4.21 Coupes issues d'expériences à l'ESRF. a) Grain de sable dans du verre CH4 à 910 °C. b) Le même grain après 10 minutes, $T = 1010$ °C. c) D'autres grains dans le même verre à 1010 °C.

du grain. La fixation des grosses bulles au grain de sable provoque la remontée de ce dernier dans le creuset.

Industriellement, il est souvent constaté que les grains de sable s'accumulent à la surface du verre fondu. Il est généralement considéré que c'est la différence de densité qui provoque cette ségrégation mais nous montrons que dans un verre déjà formé, les grains de sable sont aussi tirés vers le haut par les bulles qui nucléent à leur surface. Comme certains auteurs [Schweiger *et al.*, 2010, Grynberg, 2012] l'ont évoqué, cette remontée a pour effet de retarder l'homogénéisation du mélange : une fois ségrégés, la vitesse de dissolution des grains est plus faible que s'ils étaient isolés dans le verre.

On peut facilement imaginer qu'une approche multi-échelles telle que présentée ici permettrait d'étudier systématiquement les interactions qui existent entre les matières premières et le calcin, ou même entre des pollutions et le calcin, et d'en déduire des comportements macroscopiques qui pourraient être reliés à des observations industrielles.

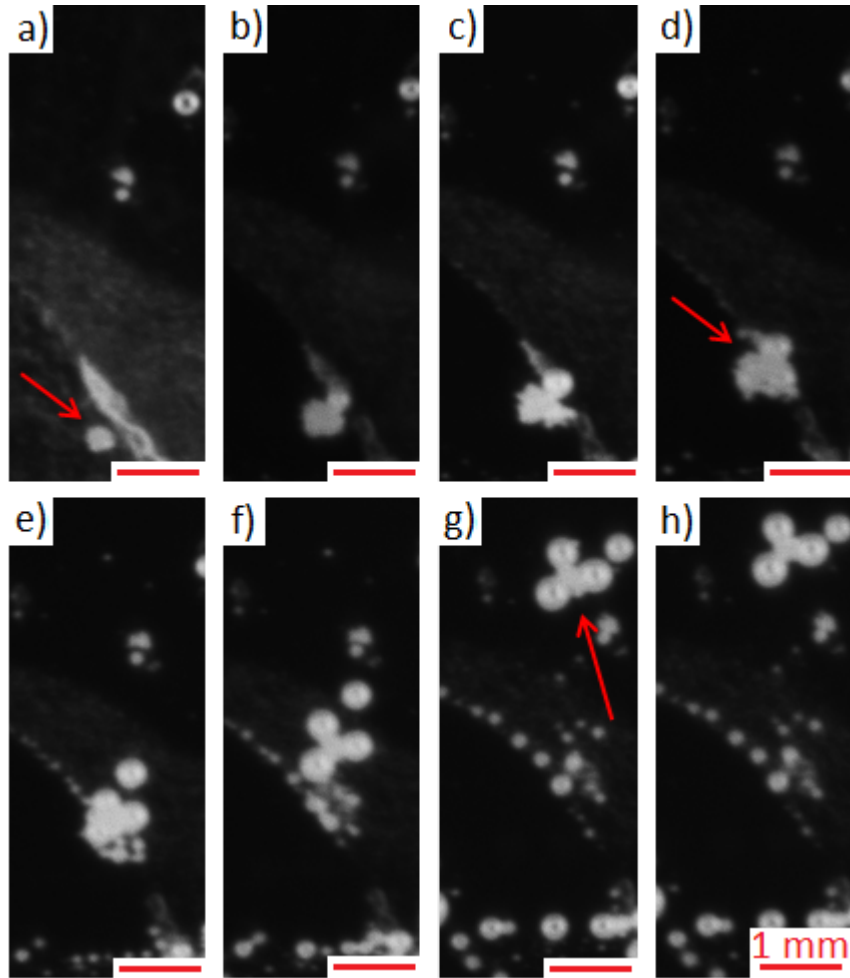


Fig. 4.22 Images issues d'expériences sur four à hublot. a) Grain de sable dans du verre PLX. $T = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Le même grain après 30 minutes, $T = 1\,025\text{ }^{\circ}\text{C}$. c) $T = 1\,043\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $T = 1\,076\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) Après 2 minutes à $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$, f) 13 minutes à $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$, g) 35 minutes à $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$, h) 38 minutes à $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 Modélisation de la sursaturation et lien avec la nucléation

Dans cette partie, nous calculons l'état local de sursaturation à l'interface entre deux verres de nombre redox et de teneurs en soufre différents. Que la nucléation soit hétérogène de type II, III ou IV, la sursaturation locale est un indicateur de la facilité à laquelle les germes qui sont présents vont grossir ou se dissoudre. Nous utilisons la méthode présentée au chapitre précédent pour faire diffuser l'état d'oxydo-réduction entre deux verres en contact. Pour quantifier l'aptitude à la nucléation, nous suivons au cours de la montée en température la valeur maximale de la sursaturation et le rayon critique correspondant. Si la nucléation ou le grossissement d'un germe doivent exister dans notre situation, cela se fera évidemment de manière préférentielle à cet endroit-là. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au contact entre deux

verres. Nous étudierons également le contact entre deux verres différents, puis nous comparerons les densités obtenues aux densités mesurées. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au cas du verre à vitre en contact avec la silice du creuset.

Dans le calcul de la sursaturation utilisé ici, nous considérerons que l'oxygène qui participe à cette saturation est l'oxygène qui s'exprime par la pression partielle en oxygène, c'est-à-dire une quantité d'oxygène faible.

4.4.1 Le contact entre verres

Commençons par faire évoluer des gradients de pression d'oxygène entre nos verres. Il est important de noter que la présence du verre à vitre implique une intensité des gradients de pression d'oxygène plus grande que dans les autres cas à cause de ses surfaces très réduites.

Verres identiques en contact

Sur la Figure 4.23, nous avons représenté la sursaturation et le rayon critique correspondant en fonction de la température pour le contact entre deux morceaux de verre identique. Dans le cas du verre d'emballage (XTB, HK et CH4) en contact avec lui même, le modèle de diffusion n'a pas réellement de sens puisque les deux verres sont sensés déjà être à l'équilibre chimique ; nous utilisons alors la concentration en S^{4+} issue du modèle de Müller-Simon. Pour le cas du PLX, sa surface est initialement hors équilibre chimique ce qui nous oblige à prendre en compte la diffusion.

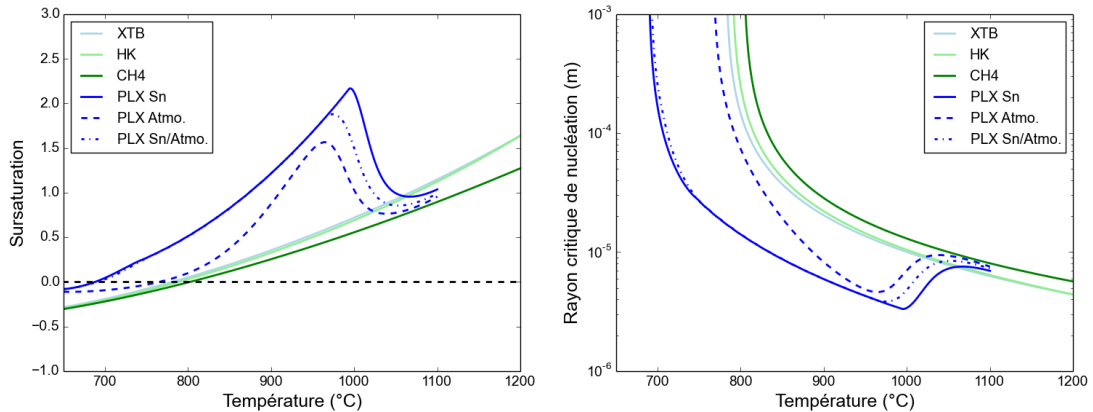


Fig. 4.23 Gauche : Sursaturations calculées pour des verres identiques en contact. À cause de sa dissymétrie, le cas du PLX est traité en trois fois. Droite : Rayons critiques correspondants.

On constate que les sursaturations pour les trois verres d'emballage sont très similaires. Plus précisément, la température à laquelle les bulles peuvent commencer à exister varie entre 790 et 805 °C selon le verre. De même, la sursaturation à 1100 °C s'échelonne entre 0,9 et 1,2. Si l'on cherche à établir un ordre de réactivité entre les verres, on constate que le comportement des verres XTB et HK isolés sont pratiquement les mêmes, et que le verre CH4 est légèrement moins réactif que les deux autres.

Concernant la concentration en S^{4+} , ceci signifie que la teneur en soufre moindre du verre CH4 n'est pas compensée par son caractère beaucoup plus réduit, ce qui a déjà pu être constaté dans le chapitre précédent.

Le verre à vitre présente un comportement tout à fait différent des verres d'emballage. Dès lors que la face étain du verre est impliquée, les courbes de sursaturation et des rayons critiques sont décalées vers les températures plus basses. Ainsi la sursaturation devient positive à partir de 690 °C. Ceci s'explique par le caractère très réduit de ce côté du verre. À partir d'un certain temps, quand la diffusion a lissé le fort gradient de pression d'oxygène, alors la face étain retrouve un comportement relativement similaire à ce qui peut être observé pour les autres verres (au-dessus de 1000 °C). Le contact face étain/face étain nécessite plus de temps que le contact face étain/face atmosphère pour perdre son caractère réduit, ce qui est conforme à l'intuition. Quant au contact face atmosphère/face atmosphère, son comportement est intermédiaire entre le contact qui implique la face étain et le comportement des verres d'emballage.

Si on considère le rayon critique de nucléation comme un rayon seuil en dessous duquel les germes créés par l'effondrement disparaissent, et qu'on considère également que la distribution de tailles des germes est la même pour tous les empilements, alors la Figure 4.23 prouve que le PLX est un lieu privilégié pour la nucléation de bulles.

Contact entre des verres différents

On constate sur la Figure 4.24 que la diffusion du redox entraîne une augmentation ténue de la teneur en S^{4+} à la frontière entre les verres. Sur cette figure, nous avons considéré la diffusion entre du verre XTB (x négatifs) et du verre CH4 (x positifs). Loin de l'interface, on retrouve bien les concentrations en S^{4+} exhibées au chapitre précédent. Dans le verre XTB qui contient le plus de soufre (et qui est également le plus oxydé –le procédé de fusion relie les deux grandeurs) la diffusion de l'oxygène vers le verre le plus réduit induit une diminution locale de la pression d'oxygène, donc une augmentation de la proportion en S^{4+} (non représentée ici). Mais comme le soufre diffuse également, la teneur réelle en S^{4+} diminue, d'où le minimum local à $x = -5 \mu\text{m}$. Dans le verre réduit, la diffusion de l'état d'oxydation tend à diminuer la proportion des espèces réduites mais l'augmentation de la quantité de soufre est plus importante. En effet, la différence de vitesses de diffusion entre le soufre et l'oxygène provoque au contraire une augmentation de la teneur en S^{4+} , d'où le maximum local en $x = 5 \mu\text{m}$. Ainsi, on peut conclure qu'entre les deux verres, c'est le verre réduit qui permet effectivement d'augmenter localement la sursaturation et favorise la nucléation.

Sur la Figure 4.25 sont tracées la sursaturation et le rayon critique correspondant pour trois couples de verre, ils sont représentatifs des différents comportements obtenus grâce au modèle. Comme toujours, la face étain du PLX exhibe une réactivité exacerbée à cause de sa surface très réduite et ce, quel que soit le verre à son contact. Une fois que cette fine couche réduite est oxydée, alors le contact PLX Sn/Verre retrouve le comportement moyen des autres contacts (à partir d'une température de 950 °C environ). On observe un comportement similaire quoiqu'atténué pour la face atmosphère. Les trois verres d'emballage mis en contact ont un comportement similaire au couple XTB/CH4 représenté.

Il nous faut réinsister sur le caractère très spécifique de l'extrême surface du verre

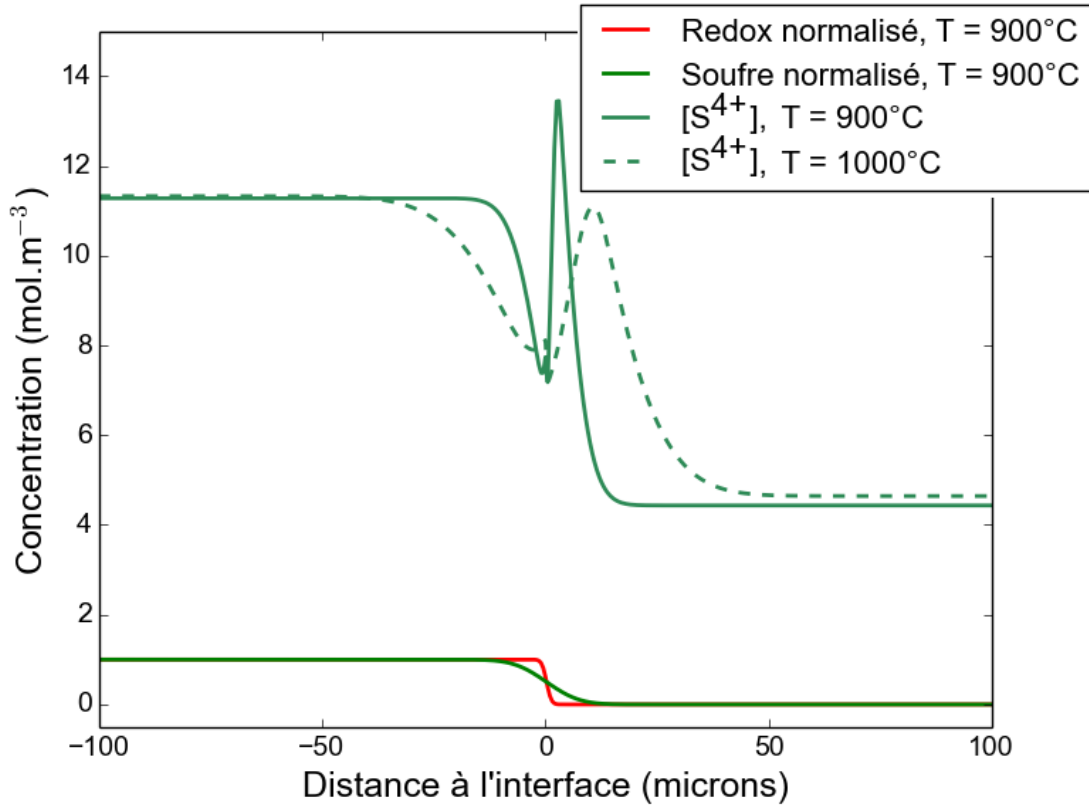


Fig. 4.24 Profils normalisés de la pression d'oxygène et de la teneur en soufre totale et profil de concentration en S^{4+} (mol.m^{-3}).

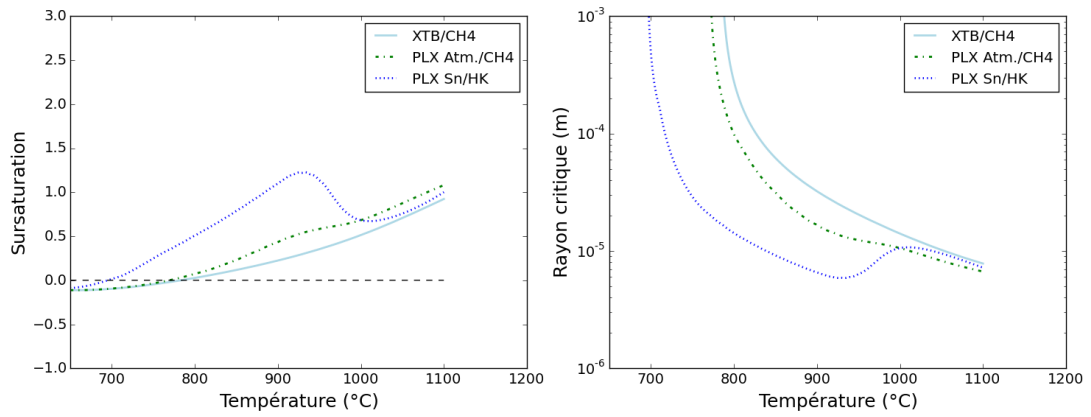


Fig. 4.25 Gauche : Sursaturations calculées pour des trois couples de verres différents en contact. Droite : Rayons critiques correspondants.

à vitre par rapport aux autres verres. Son caractère réduit mais aussi le fait que l'état oxydé et l'état réduit soient mélangés de façon intime implique que les réactions se déroulent plus facilement lorsqu'il est impliqué.

4.4.2 Comparaison avec les données expérimentales

Le modèle nous permet d'établir que les sursaturations deviennent positives à partir de 800 °C environ, ce qui permet l'existence de bulles. Ce sont les mêmes valeurs de température que ce que nous avons pu observer expérimentalement.

Considérant une distribution des tailles de germes exponentielle, telle que mesurée dans les premiers instants à l'ESRF (voir 4.3.2), nous calculons la proportion de germes stables à une température de 960 °C en intégrant cette distribution sur les rayons supérieurs au rayon critique calculé auparavant. La Figure 4.26 a) permet de visualiser la proportion de germes que nous considérons pour le calcul de la densité. Nous comparons alors le nombre de bulles résultant au nombre de bulles mesuré expérimentalement. La Figure 4.26 b) résume cette comparaison pour des densités normalisées par la densité maximale (celle du contact face Sn/face Sn dans les deux cas).

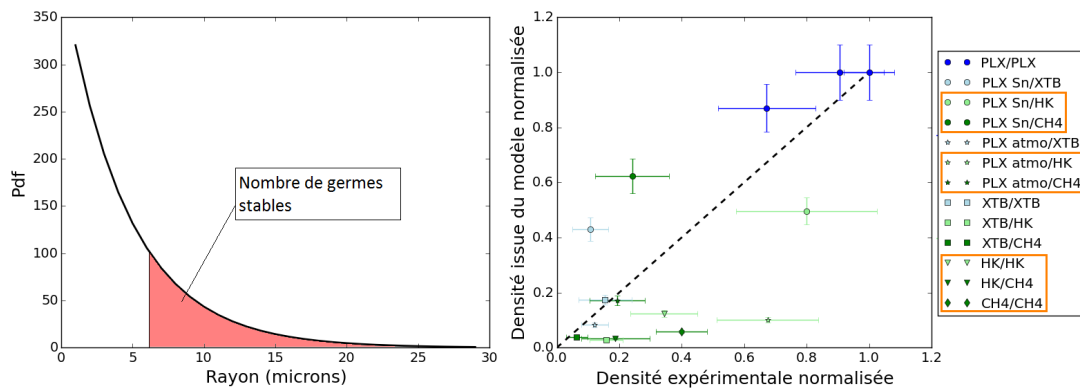


Fig. 4.26 Gauche : Distribution exponentielle des tailles de nuclei enfermés et visualisation de la proportion considérée pour le calcul des densités. Droite : Comparaison des densités normalisées issues du calcul et mesurées. Les contacts qui génèrent des clusters sont encadrés en orange.

La normalisation des densités par la densité maximale pour pouvoir comparer répond à un manque : nous n'avons pas la distribution initiale des tailles de germes pour un cas où les surfaces ne seraient pas rugueuses. Le fait de normaliser est équivalent à considérer que les distributions ont la même allure que la distribution mesurée à l'ESRF mais pas la même intensité.

L'accord entre les données expérimentales et les résultats issus de la modélisation est loin d'être parfait même si une tendance peut être repérée. D'une part, on peut remarquer que les points les plus éloignés de la première bissectrice sont des couples pour lesquels nous observons des clusters de bulles à l'interface entre les deux verres impliqués. Les couples qui sont le lieu de la nucléation de clusters sont entourés d'orange dans la légende de la Figure 4.26 b). Six des sept couples qui présentent des clusters sont à droite de la première bissectrice, ce qui signifie que la densité mesurée est supérieure à ce que le calcul pouvait laisser prévoir. L'existence même des clusters prouve qu'il se déroule des phénomènes que nous n'appréhendons pas pour l'instant.

D'autre part, l'hypothèse selon laquelle l'effondrement des deux morceaux de verre enfermerait la même population initiale de germes n'a pas été confirmée expérimentale-

ment, et il est probable qu'il existe des différences, notamment à cause de la différence de viscosité ou d'une tension de surface légèrement variable. La rugosité des morceaux de verre avant qu'ils ne fondent a également un rôle que nous n'avons pas totalement éclairci ; nous avons fait l'hypothèse que la distribution de taille des nuclei enfermés est exponentielle de la même manière que ce que nous avons observé pour des morceaux très irréguliers. Mais pour des morceaux plus lisses, cette hypothèse mériterait une description plus théorique dont nous n'avons pas trouvé d'exemples dans la littérature.

Nous avons établi que les germes qui ont perduré pendant la montée en température sont répartis de manière aléatoire. À la lumière de ce que nous avons expliqué jusqu'ici, cela signifie que parmi une population totale aléatoirement répartie, les germes les plus gros –*i.e.* les germes qui restent stables– sont également aléatoirement répartis, ce qui semble naturel.

Pour finir, notre modèle ne tient pas compte de la dynamique à laquelle les germes dont le rayon est inférieur au rayon critique vont disparaître. Puisque la situation que nous étudions est dynamique, il est possible que nous mesurons des germes qui sont en train de disparaître, ce qui a pour effet d'augmenter la densité mesurée comparativement à la densité calculée. On peut tenter de répondre à cette question par le modèle de croissance de bulles au chapitre suivant, mais la question reste encore largement ouverte.

4.4.3 Le cas particulier du verre à vitre

Dans cette partie, nous nous intéresserons au cas particulier du verre à vitre en contact avec un creuset en silice pour lequel les résultats expérimentaux sur la nucléation de bulles ont été présentés plus tôt. Les différences entre les deux faces sont encore plus marquées que pour le cas du contact verre/verre. De la même manière que précédemment, nous faisons diffuser l'état d'oxydation ainsi que le soufre. La différence notable par rapport à la modélisation du contact verre/verre concerne la condition aux limites à la surface qui est de type Neumann puisqu'on considère que le flux est nul à l'interface silice/verre. L'évolution de la pression d'oxygène d'équilibre dans la profondeur est présentée sur la Figure 4.27 pour quatre températures différentes.

Pour les deux faces, la pression d'oxygène et la température changent au cours du temps. Au début, sur la face étain le pic de $[S^{4+}]$ reste à peu près constant, puis au fur et à mesure que la pression d'oxygène augmente par diffusion, il se décale vers la surface du verre, qui reste plus réduite que la masse du verre. Lorsque la pression d'oxygène devient supérieure à 10^{-5} bar, la teneur en S^{4+} diminue pour la formation de S^{6+} comme sur les diagrammes de prédominance établis dans le chapitre précédent (*cf.* p. 66). Sur la face atmosphère les mêmes tendances sont observées, mais puisqu'elle est moins réduite, la teneur en S^{4+} diminue à une température plus basse.

On constate sur la Figure 4.29 que les sursaturations sur la face étain et la face atmosphère sont positives pour toutes les températures de travail. Au cours de la montée en température, la différence de sursaturation entre les deux faces devient plus marquée tout en restant assez faible (environ une unité à 1000 °C). Pour le rayon critique, cela se traduit par un décalage, la face étain pouvant comporter des nuclei plus petits que la face atmosphère.

Le rapport des densités que nous avons mesuré à 1020 °C est de l'ordre de 100,

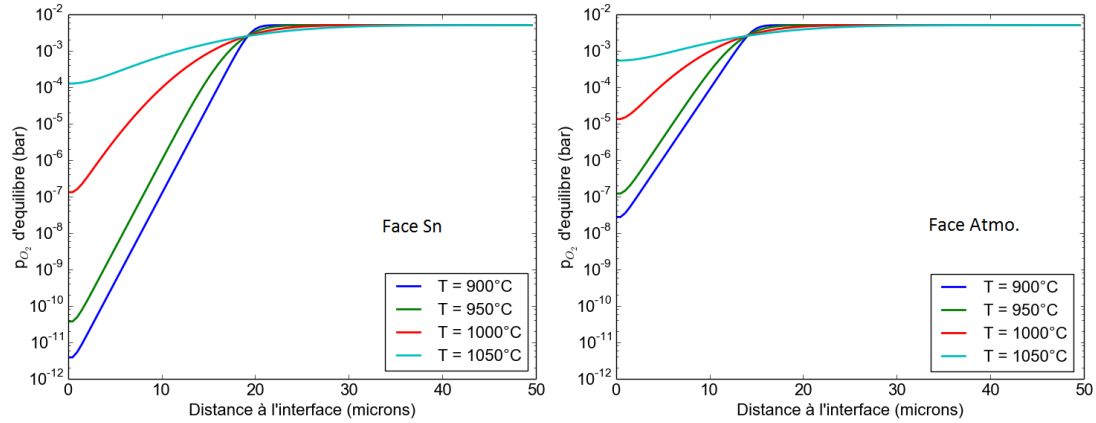


Fig. 4.27 Gauche : Évolution de la pression d'oxygène d'équilibre sur la face Sn pour quatre températures. Droite : Évolution de la pression d'oxygène d'équilibre sur la face atmosphère pour quatre températures.

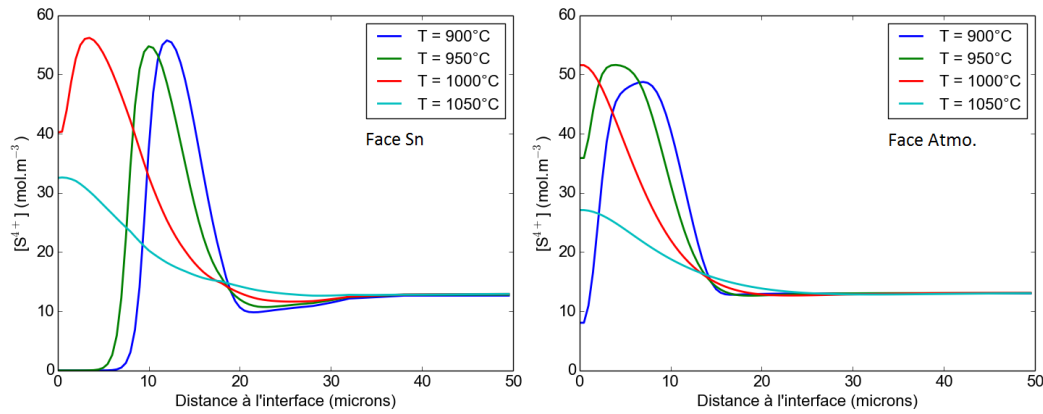


Fig. 4.28 Gauche : Évolution de la concentration en S^{4+} sur la face Sn pour quatre températures. Droite : Évolution de la teneur en S^{4+} sur la face atmosphère pour quatre températures.

et nous avons montré qu'il pouvait même atteindre 230 aux premiers instants de la nucléation, aux alentours de 810°C . Notre modélisation échoue ici à expliquer une telle différence puisque le rapport de densités que nous calculons à partir de la Figure 4.29 est de 3 seulement. Ceci nous amène à penser que la distribution de tailles des germes enfermés est différente entre les deux faces.

C'est un phénomène connu que la face étain d'un verre float chauffée aux alentours de 700°C est le lieu d'un plissement de la surface dû à la différence de dilatation thermique entre la surface et la masse du verre ; la face étain du verre diffuse alors la lumière à cause de ce plissement, c'est le «bloom effect» [Frischat, 2002] dont on peut voir l'effet sur la Figure 4.30. L'état de surface du verre est alors modifié, avec une valeur de rugosité RMS de 70 nm environ, et une longueur de corrélation d'environ 3 microns. Cette surface plissée entre alors en contact avec le creuset en silice à une

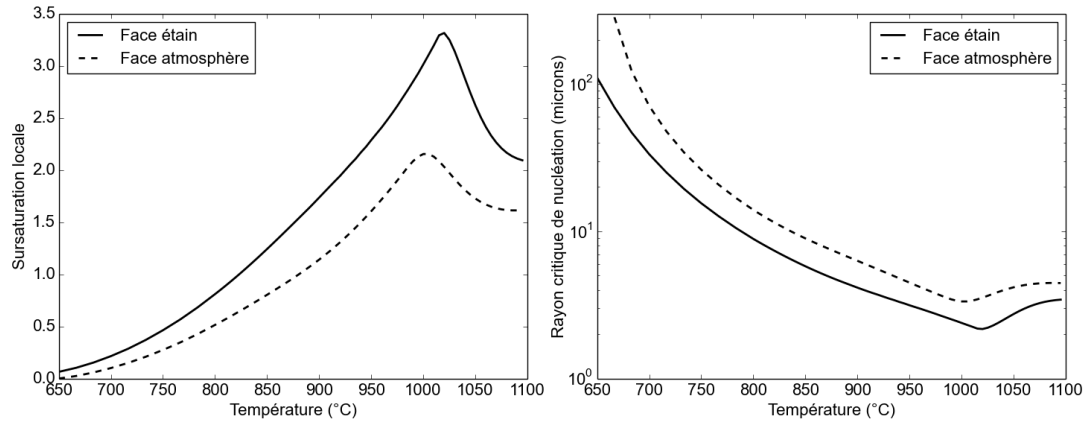


Fig. 4.29 Gauche : Évolution de la sursaturation en fonction de la température. Droite : Évolution du rayon critique de nucléation pour les deux faces en fonction de la température.

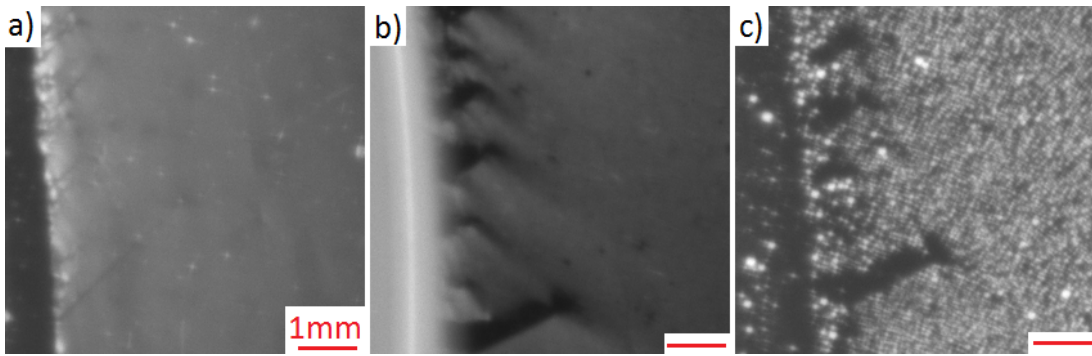


Fig. 4.30 Séquence lors d'une expérience en four à hublot. Le «bloom» apparaît dès la première image puis laisse place à une population dense de bulles. a) 700 °C, b) 800 °C, c) 1040 °C.

température proche de 800 °C.

Si la surface plissée reste libre alors que la température continue d'augmenter, le plissement disparaît puisque la viscosité diminue. Ce point permet d'expliquer l'existence des zones sans bulles, visibles sur les Figures 4.10 et 4.30. À ces endroits, le plissement a disparu avant que le verre entre en contact avec la surface solide, et on peut donc penser que le nombre de nuclei enfermés est alors comparable à celui qui existe sur la face atmosphère.

En effet, ce plissement n'apparaît pas sur la face atmosphère, ce qui explique la dissymétrie des comportements observés. Par ailleurs, nous pensons que la présence d'une surface solide implique une efficacité d'enfermement plus grande que lorsque deux morceaux de verre sont en train de fondre simultanément, d'où les différences de densités mesurées entre le cas silice/PLX et verres/PLX.

Pour conclure, la face étain enferme un nombre de germes très important quand elle est en contact avec un solide contrairement à la face atmosphère à cause de l'effet

«bloom». La chimie locale permet alors à une proportion conséquente de ces germes de prendre vie. On pourrait aussi s'interroger sur l'effet de la teneur en Sn sur la sursaturation. En effet, SnO_2 agit comme un formateur de réseau et comme l'a montré l'exemple du grain de sable, la présence de formateurs de réseau supplémentaires tend à diminuer la solubilité chimique des gaz.

4.5 Conclusions et perspectives du chapitre

Tentons de brosser un tableau récapitulatif de nos observations et de notre modélisation.

Théoriquement, nous avons montré qu'une nucléation homogène déclenchée par une hausse de température dans un verre industriel en fusion n'était pas envisageable car les sursaturations atteintes par une élévation de la température restent bien trop faibles. Nos observations montrent que la nucléation est effectivement hétérogène de type III ou IV puisque nous n'avons jamais vu de bulles apparaître dans la masse du verre. Cela implique qu'il existe des germes de gaz créés par l'effondrement du verre. Quels que soient les verres considérés, la température à laquelle les bulles sont directement mesurables pour les expériences se déroulant en four à hublot varie entre 1 020 et 1 050 °C. La température à laquelle les germes apparaissent vraiment n'a pas pu être mesurée de manière indiscutable, mais il est certain que cela advient entre 800 °C et 1 000 °C. En règle générale, le verre a fini de s'effondrer à des températures de l'ordre de 950 °C. Nous avons montré que pour un contact silice/verre, l'apparition pouvait advenir à une température aussi faible que 810 °C.

Une fois que les germes sont apparus, on peut considérer que la nucléation elle-même est terminée, et qu'il n'y aura pas d'autres événements à ces endroits sauf cas très particuliers et inexpliqués à l'heure actuelle. Puisque l'étape critique du phénomène est l'enfermement des germes, c'est l'affaissement du verre aux tous premiers instants qui est l'étape déterminante. Grâce à des expériences à l'ESRF, nous avons constaté que pour des surfaces irrégulières, cet enfermement conduit à des distributions de tailles qui suivent une loi exponentielle.

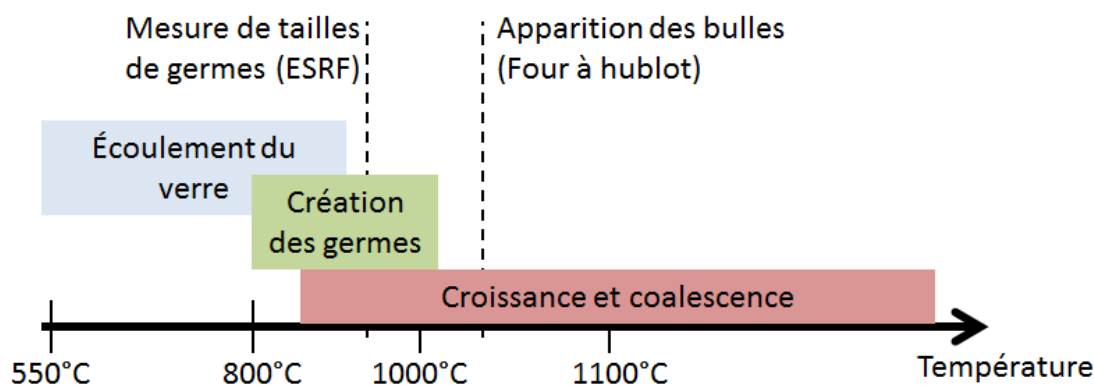


Fig. 4.31 Schéma récapitulatif du déroulement des différents phénomènes et des moyens d'observation utilisés.

La population de germes résultante est soumise à un environnement chimique plus ou moins favorable quant à leur grossissement. Nous avons donc modélisé l'état d'oxydation à la frontière entre deux verres pour en déduire la sursaturation et le rayon critique de nucléation, qui sont les deux grandeurs qui expriment la facilité pour un germe à grossir. Notre modélisation permet de calculer ces deux grandeurs pour tous les contacts verre/verre, et nous avons comparé l'ordre de réactivité calculé à l'ordre de réactivité mesuré en étudiant les densités de bulles.

Cette comparaison nous amène à constater qu'il reste des processus que nous n'expliquons pas, notamment l'existence de clusters, et qui participent aux écarts de réactivité que nous constatons entre notre modèle et la situation mesurée. Sur la prédiction de la température à laquelle se déroule la nucléation, le modèle prévoit systématiquement une température inférieure à celle que nous mesurons. Nous attribuons cette différence au délai qu'il existe entre la présence d'un germe et sa mesure, puisque le temps nécessaire à sa croissance (jusqu'à la limite de résolution) induit ici un décalage en température. Quel que soit le verre et son état d'oxydation, les sursaturations typiques rencontrées sont de l'ordre de l'unité, ce qui est relativement faible par rapport à ce qui est rencontré en volcanologie mais qui est en accord avec l'ordre de grandeur mesuré par [Vernerová *et al.*, 2015]. Quant à eux, les rayons critiques s'échelonnent entre 2 et 15 microns.

Nous avons prouvé que les nuclei qui arrivent à devenir des bulles sont répartis de façon aléatoire suivant un processus de Poisson homogène, même si ce dernier peut connaître des variations de second ordre quant à son intensité, ces variations étant possiblement provoquées par l'écoulement. Ceci montre que le phénomène de nucléation est aléatoire, ce qui est conforme à ce que la littérature pouvait nous laisser prédire.

Nous avons également exhibé l'effet de la coalescence d'une population sur sa répartition spatiale, le principal effet étant un resserrement de la taille moyenne des cellules de Voronoï autour de la moyenne. Ceci nous a permis de remonter à la densité initiale de nuclei stables qui existent à la surface de la face étain en contact avec une surface solide. La face étain du verre à vitre est différente de la face atmosphère pour plusieurs raisons. Au contact avec un solide, elle enferme un nombre de germes plus important à cause de l'effet «bloom» ; de plus, à cause de l'intensité du gradient de pression d'oxygène engendré par le procédé de formage du verre à vitre, on prévoit une augmentation de la sursaturation et une diminution du rayon critique de nucléation.

Cette partie sur la nucléation nous a permis de constater que l'effondrement du verre est l'un des paramètres fondamentaux quant à l'enfermement de nuclei et qu'il est malheureusement très difficile de réaliser des mesures *in situ* aux échelles nécessaires à l'observations de ces objets micrométriques. La modélisation reste donc un outil privilégié pour cette étude, et il serait intéressant dans des travaux ultérieurs d'étudier numériquement le contact entre deux verres alors qu'ils dépassent la température de transition vitreuse.

Chapitre 5

Croissance de bulles dans le verre

Sommaire

5.1	Croissance de bulles dans les silicates	134
5.2	Résultats expérimentaux	135
5.2.1	Bulles isolées	135
5.2.2	Croissance dans les verres oxydés	136
5.2.3	Croissance à l'interface verre réduit/verre oxydé	143
5.2.4	Coalescence de bulles	146
5.3	Mesure des gaz	149
5.3.1	Éléments préliminaires sur la sensibilité du montage	150
5.3.2	Résultats sur du PLX	151
5.4	Vers un modèle plus général	153
5.4.1	Évolution temporelle du nombre et du rayon des bulles	154
5.4.2	Distributions de tailles et répartition spatiale	155
5.5	Évènements rares et perspectives	156
5.5.1	Décroissance de bulles	156
5.5.2	Détermination d'un noyau de coalescence	157
5.6	Conclusions	157

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les bulles étaient formées par la croissance de germes enfermés lors de l'écoulement du verre. Nous avons également constaté que l'état d'oxydation local autour d'un germe a un impact fort sur sa stabilité. Nous avons mis en lumière l'importance fondamentale de la dynamique de croissance ou de dissolution du germe sur nos observations, ce qui nous pousse à étudier précisément les transferts de masse qui se déroulent entre les nuclei et le verre environnant.

Dans ce chapitre, nous présenterons les croissances de bulles observées en four à hublot grâce au montage décrit dans le Chapitre 2, puis nous comparerons ces dynamiques à celles que l'on peut simuler grâce au modèle exposé au Chapitre 3. À l'aide de ce modèle, nous exhiberons des pressions d'oxygène qui permettent de reproduire les croissances, et nous relierons ces pressions à nos observations précédentes. La validité de la modélisation sera également évaluée en comparant la composition attendue des bulles à la composition mesurée *in situ*. Pour finir, dans la dernière partie, nous exposerons une méthode qui nous semble prometteuse pour appréhender la dynamique

complète d'une population de bulles et qui pourrait potentiellement permettre de prédire les distributions de tailles de bulles.

5.1 Croissance de bulles dans les silicates

L'étude de la croissance de bulles dans un liquide visqueux homogène et contenant plusieurs gaz dissous est une étape nécessaire avant de modéliser l'évolution d'une population de bulles dans un four verrier en utilisant un modèle décrivant les équations de transport à résoudre, soit par des techniques éléments finis ou volumes finis. Ce type d'approche permet de déterminer les temps de séjour des bulles et des infondus en tenant compte des courants de convection qui existent dans le four. Les variations de paramètres opérationnels (tirée, puissance des brûleurs...) peuvent ainsi être étudiées afin de faciliter la conduite d'un four [Auchet *et al.*, 2004, Loch et Krause, 2002].

Cable [Cable et Frade, 1987] montre que la croissance d'une bulle suit un régime asymptotique aux temps longs, dans lequel le rayon de la bulle est proportionnel à la racine carrée du temps. Dans ce régime, la composition de la bulle est alors constante. Cable insiste également sur la difficulté qu'il peut y avoir à simuler le régime transitoire. En effet, s'il existe des différences importantes de diffusivités entre les gaz, cela peut provoquer des minima ou des maxima dans les compositions de la bulle. Par exemple, si un gaz mobile est présent en excès dans la bulle, alors le comportement de cette dernière aux temps courts est imposé par la migration du gaz hors de la bulle. La prise en compte des rayons faibles est également abordée, puisqu'elle peut poser problème, notamment numériquement.

Naturellement, la volcanologie s'intéresse également à la croissance de bulles soumises à une variation de température et/ou de pression. Les comportements peuvent être assez différents de ce qui est observé dans un verre puisqu'une potentielle décompression va entraîner une variation de volume. Martel *et al.* [Martel et Bureau, 2001] ont étudié *in situ* la croissance de bulles de vapeur d'eau dans des gouttes de magma fondu à haute pression et haute température. Des comparaisons à des lois d'évolution de rayon ont été effectuées. Les lois d'évolution testées sont les suivantes : le rayon est proportionnel à la racine cubique du temps ; le rayon est proportionnel à la racine carrée du temps ; le rayon est proportionnel au logarithme du temps. Les auteurs s'interrogent alors sur le meilleur moyen d'ajuster leurs courbes.

Nous nous sommes interrogés sur la possibilité d'une croissance des bulles observées par mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène se produit entre deux bulles de tailles différentes : la pression de Laplace implique une pression plus élevée dans la plus petite bulle que dans la plus grande. Du gaz diffuse alors hors de la plus petite vers la plus grande bulle, ceci a pour effet de faire disparaître les petites bulles au profit des plus grosses, ce qui a une influence certaine sur la distribution de taille d'une population donnée [Huber *et al.*, 2014]. Nous n'avons jamais observé ce phénomène dans nos expériences, ce que nous attribuons au fait que les diffusivités sont très faibles dans le verre. Même pour des bulles densément regroupées, les distances entre bulles sont trop grandes pour espérer voir l'effet de ce mûrissement.

Par ailleurs, d'autres types de modèle sont également rencontrés dans la littérature. Le modèle de diffusion-réaction connaît ainsi des développements théoriques

importants. Dans ces modèles, les réactions se déroulent à l'interface de la bulle et non dans tout le verre environnant. Nous avons préféré l'approche exposée plus tôt car nous voulions rester cohérents avec notre modélisation de l'état d'oxydation dans un verre. Le fait qu'il existe de nombreux modèles qui permettent de répliquer des comportements particuliers mais qui ne parviennent pas à reproduire toutes les situations est représentatif du manque de connaissances que nous avons sur la diffusion et les réactions chimiques dans le verre fondu.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Bulles isolées

Le modèle que nous avons présenté au Chapitre 3 avait une hypothèse forte : la bulle étudiée doit pouvoir être considérée isolée dans un milieu infini. Il est donc naturel de ne s'intéresser qu'aux bulles qui sont éloignées des autres. Il faut s'interroger tout d'abord sur la définition de ce qu'est une bulle isolée : c'est une bulle dont la réserve de gaz dissous n'est pas perturbée par le transfert de masse d'une autre bulle.

Pour définir une bulle isolée, il faut donc comparer le rayon de la sphère «utile» où la bulle va puiser son gaz à la distance de la bulle à sa plus proche voisine. Par définition, puisqu'on considère des systèmes diffusifs uniquement, le rayon de la sphère «utile» est de l'ordre de grandeur de $\sqrt{Dt}$, c'est-à-dire de 150 μm environ après une heure à 1 100 °C en l'absence de convection. Si une bulle n'est pas considérée isolée, on peut qualitativement deviner que sa croissance sera ralentie car le gradient en espèces dissoutes sera également diminué par le flux vers les bulles voisines. Le cas limite est bien sûr celui où l'on considère une assemblée de bulles qui ont un effet prépondérant sur la chimie du verre, comme c'est le cas de l'affinage.

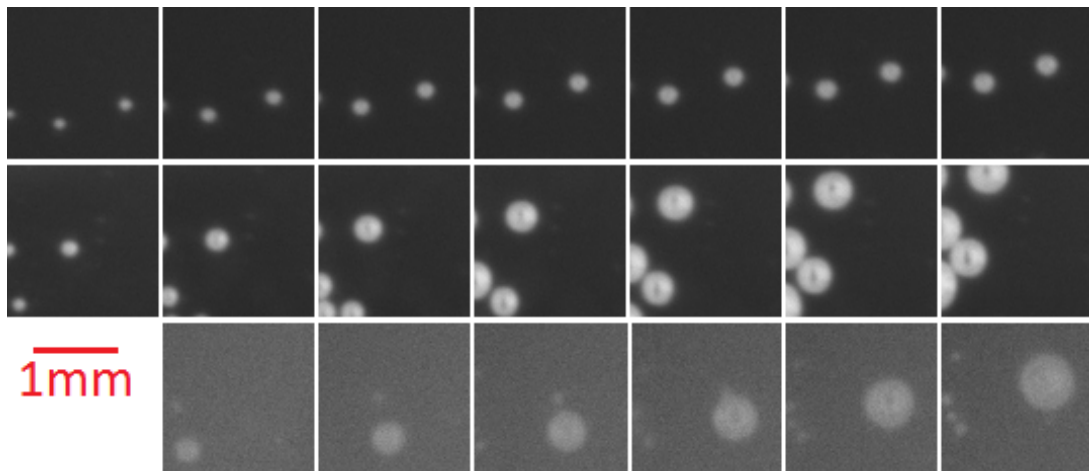


Fig. 5.1 Séquences de croissance de bulles isolées pour trois cas différents à la même température de 1 100 °C. En haut : une bulle à l'interface creuset silice/face atmosphère ; au milieu : une bulle à l'interface creuset silice/face étain ; en bas : une bulle entre un morceau de PLX (face étain abrasée) et un autre de HK. Pour chaque séquence, deux images consécutives sont séparées de 10 minutes.

Dans la pratique, nous nous sommes contentés de considérer les bulles qui sont les plus éloignées des autres, ce qui satisfait généralement la condition. Dans certaines situations, l'observation était relativement aisée, puisque les bulles sont isolées (cas de la nucléation entre le creuset en silice et la face atmosphère, cas des bulles entre deux verres), et au contraire pour le cas des bulles à l'interface creuset en silice/face étain, il a été nécessaire de chercher plus longuement des bulles qui soient isolées –et qui ne coalescent pas au cours de l'expérience.

Pour chaque essai, nous avons donc suivi une vingtaine de bulles environ au cours du temps, et nous avons mesuré l'évolution des rayons en segmentant les images autour de la bulle particulière. La Figure 5.1 illustre l'évolution de bulles isolées dans plusieurs cas. Nous avons essayé sans succès de mesurer dans le four à hublot la croissance des bulles dans un verre réduit uniquement. Ceci s'est avéré impossible à cause du contraste très dégradé lorsque ces verres verts ont fondu (aspect laiteux dû à la présence de chrome et de fer). En plus d'un contraste diminué, il semble que le nombre de bulles qui atteignent la taille suffisante pour pouvoir être mesurées sur le four à hublot (dont la résolution est de $20\text{ }\mu\text{m/pixel}$) est très faible.

5.2.2 Croissance dans les verres oxydés

Nous présentons sur la Figure 5.2 l'évolution du rayon de bulles à $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour trois cas : des bulles dans du verre XTB, des bulles à l'interface silice/face étain et des bulles à l'interface silice/face atmosphère. Nous avons tracé le rayon moyen des bulles en fonction de la racine carrée du temps ce qui nous permet de vérifier que le comportement est bien diffusif. Similairement à ce qui a été étudié par Cable [Cable et Frade, 1987], nous représentons le régime asymptotique, indiqué sur la Figure 5.2 par des lignes pointillées. On constate que les bulles de la face atmosphère ont un régime de croissance comparable aux bulles dans le verre XTB, quoique légèrement plus lent. En comparaison, le comportement des bulles sur la face étain est différent, même s'il reste diffusif. On constate par ailleurs qu'il existe deux régimes de croissance pour la face étain. Aux temps courts, la croissance est moins rapide – mais reste diffusive – et s'accélère par la suite. Ceci est la marque d'un régime transitoire, donc d'un écart entre la composition d'équilibre et la composition initiale. La croissance des bulles sur la face atmosphère aux temps courts est très similaire à celle des bulles sur la face étain, même si le nombre de bulles mesurées est plus faible car les bulles aux temps courts sont cachées par les bulles situées sur la face étain. A priori, il ne semble pas qu'il existe de différences fondamentales entre les deux faces concernant les comportements aux temps courts.

Nous utilisons le script introduit au Chapitre 3 pour calculer l'évolution du rayon et de la composition d'une bulle. Comme annoncé, nous fixons la concentration en gaz non-affinants, et nous faisons varier la teneur de SO_2 et O_2 dissous grâce au modèle de Müller-Simon. Dans la pratique, pour faire varier ces teneurs nous changeons la pression d'oxygène de référence $p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}}$ à la même température de référence de $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le Tableau 5.1 récapitule les conditions initiales utilisées pour générer les courbes représentées sur la Figure 5.3 a) et b). Nous considérons que nos bulles sont initialement constituées d'air (80 % N_2 , 20 % O_2) puisqu'elles sont issues de l'enfermement de poches de gaz. Ceci revient à négliger le transfert de masse qui s'est déroulé entre le moment de

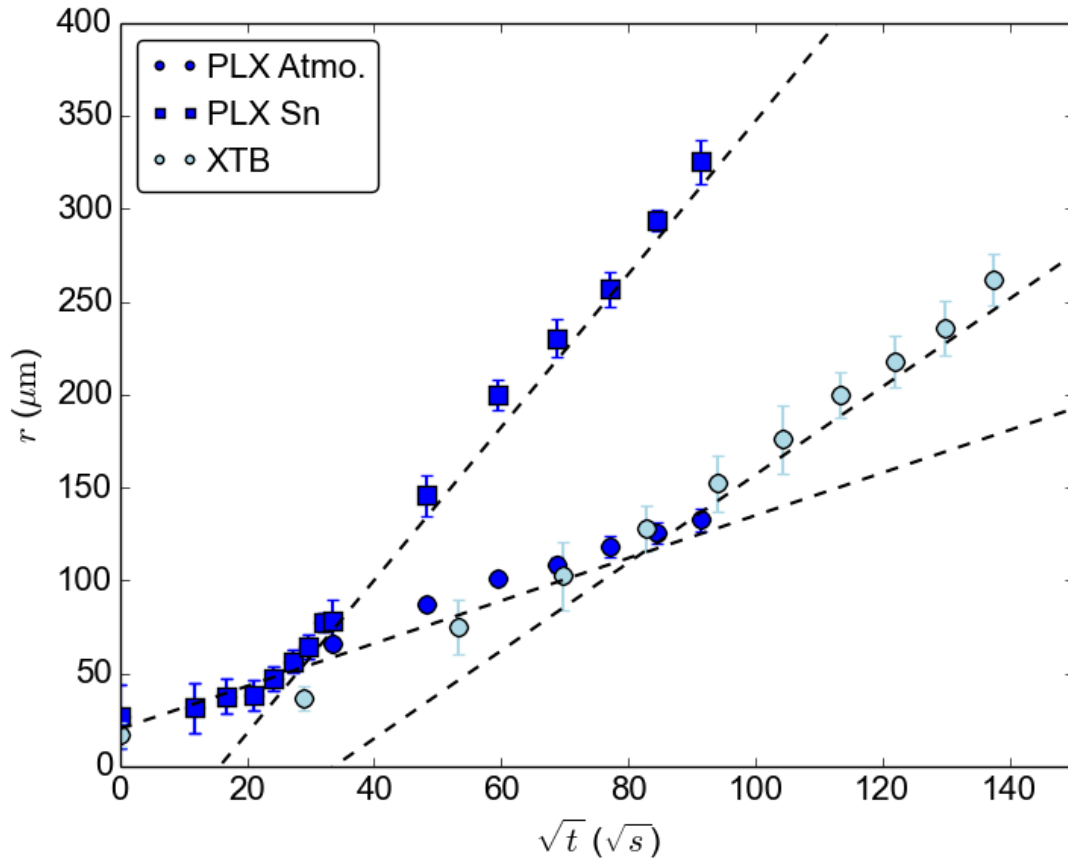


Fig. 5.2 Évolution du rayon pour trois situations impliquant des verres oxydés (PLX, XTB) en fonction de la racine carrée du temps.

l'enfermement et l'arrivée à 1100 °C. Dans un premier temps, nous nous intéressons au comportement asymptotique, sur lequel l'influence de la composition initiale est quasi-nulle. Nous aborderons plus tard (*cf.* 5.2.2) la dépendance du comportement aux temps courts à la composition initiale de la bulle.

Pour rappel, nous avons considéré dans le chapitre précédent que la pression d'oxygène d'équilibre dans la masse du PLX était de $5 \cdot 10^{-3}$ bar, avec l'existence de deux gradients à la surface, c'est-à-dire à l'endroit où grossissent les bulles que nous étudions ici. Quant au verre XTB, nous avons considéré que la pression d'oxygène d'équilibre est de $2 \cdot 10^{-3}$ bar, ces valeurs permettant de reproduire les nombres redox observés à froid.

Concernant le verre à vitre PLX, il est conforme à l'intuition que le verre «vu» par la bulle soit plus réduit que le verre de la masse. Nous reproduisons sur la Figure 5.4 a) les calculs effectués au précédent chapitre. Les courbes montrent la concentration en S^{4+} dissous à 1100 °C pour les deux faces.

Par ailleurs, le modèle de croissance nous permet de dire que les bulles sur la face atmosphère croissent en contact avec un verre dont la teneur en SO_2 dissous est de $14,7 \text{ mol.m}^{-3}$ (voir Tableau 5.1, ce qui est tout à fait cohérent avec la teneur en S^{4+} exhibée par le modèle de diffusion utilisé au précédent chapitre (courbe pointillée).

Verres	[CO ₂] (mol.m ⁻³)	[N ₂] (mol.m ⁻³)	[H ₂ O] (mol.m ⁻³)	[SO ₃] _{tot.} (mol.m ⁻³)	$p_{O_2}^{ref.}$ (bar)	[S ⁴⁺] (mol.m ⁻³)	[O ₂] _{dissous} (mol.m ⁻³)
PLX Atmo	0,85	0,02	40	64,6	$2,8 \cdot 10^{-3}$	14,7	$3,1 \cdot 10^{-4}$
PLX Sn	0,85	0,02	40	64,6	$3,1 \cdot 10^{-4}$	27,8	$3,4 \cdot 10^{-5}$
XTB 1	0,85	0,02	40	44,1	$5,5 \cdot 10^{-4}$	18,1	$6,0 \cdot 10^{-5}$
XTB 2	0,85	0,02	45	44,1	$1,9 \cdot 10^{-3}$	17,6	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Table 5.1 Conditions initiales utilisées pour modéliser l'évolution du rayon d'une bulle.

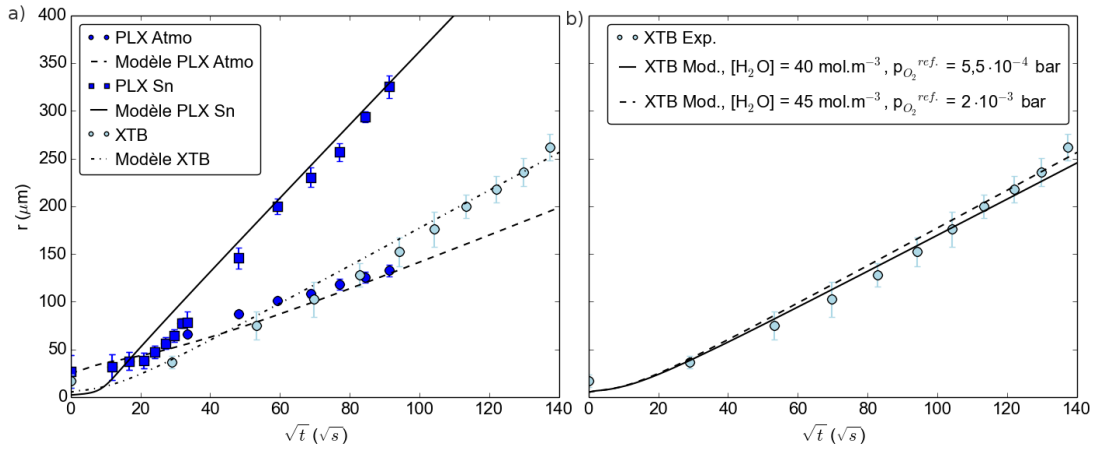


Fig. 5.3 a) Évolution du rayon pour trois situations impliquant des verres oxydés (PLX, XTB) en fonction de la racine carrée du temps et comparaison avec le modèle. b) Évolution du rayon moyen d'une bulle dans un verre XTB et comparaison avec deux courbes issues du modèle; deux teneurs en eau dissoute ont été testées.

Pour la face étain, il existe une différence entre les deux valeurs, puisque le modèle de croissance fournit une valeur de $[SO_2]_{dissous}$ égale à $27,8 \text{ mol.m}^{-3}$ pendant toute la durée de la croissance, alors que sur la Figure 5.4 a) $[S^{4+}]$, atteint seulement $22,8 \text{ mol.m}^{-3}$ avec existence d'un gradient décroissant.

De plus, le fait que la concentration en SO_2 dissous sur la face étain reste constante pendant toute la croissance semble contradictoire avec l'existence d'un gradient. Une hypothèse pour expliquer la valeur fixe de la concentration vue par la bulle est schématisée sur la Figure 5.4 b). Au fur et à mesure de sa croissance, la bulle pousse le verre réduit vers l'intérieur du verre, et continue donc à n'être entourée que de verre réduit. L'étude quantitative d'un tel mécanisme est bien au-delà de ce travail; les incertitudes inhérentes aux deux modèles ont probablement un rôle plus important.

Le cas du verre XTB est plus déroutant, puisqu'on trouve ici une pression d'oxygène de référence quatre fois inférieure à la pression déterminée plus tôt, ce qui aurait même pour résultat de rapprocher ce verre d'un verre «intermédiaire», tel que HK. Les concentrations en gaz dissous utilisées sont tirées de travaux précédents mais restent génériques, c'est-à-dire qu'elles peuvent varier autour de la valeur indiquée ici, ce qui explique probablement certaines différences que l'on observe entre le modèle et les mesures. En particulier, la teneur en eau dissoute dans le verre XTB est potentielle-

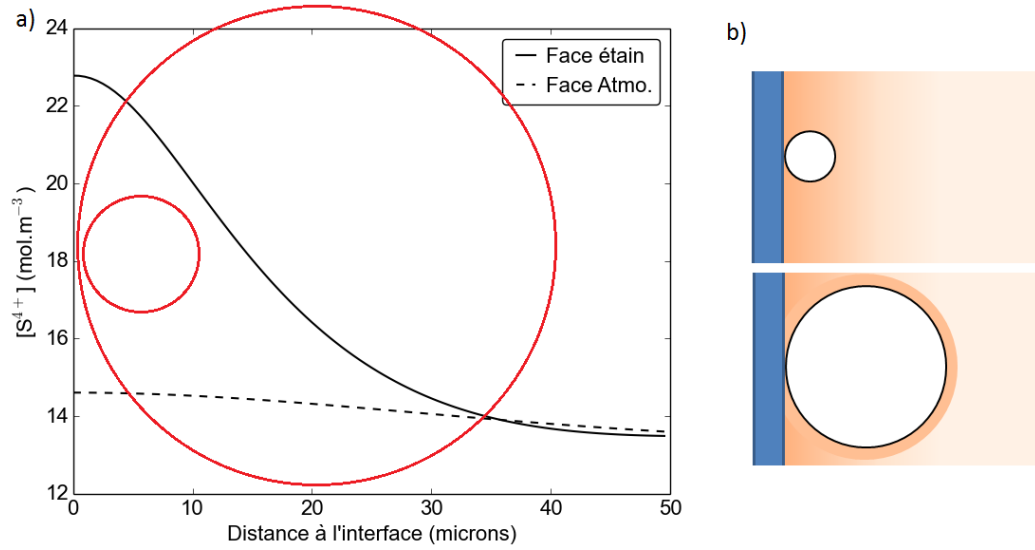


Fig. 5.4 a) Profils de la concentration en S^{4+} dissous sur la face étain et sur la face atmosphère issus du Chapitre 4. Nous avons également représenté deux bulles qui seraient situées à l'interface silice/PLX. La plus petite a un rayon de $5\ \mu\text{m}$, la plus grande de $20\ \mu\text{m}$. b) Schéma illustratif : lors de sa croissance, il est possible qu'une bulle située à l'interface silice/verre pousse le verre réduit de la surface vers l'intérieur du verre, ce qui a pour conséquence que la bulle continue à être entourée d'une couche de verre plus réduit que la masse du verre.

ment différente de celle dans le PLX car les fours sont différents [Brown et Kobayashi, 1998, Beerkens, 2004].

Ainsi, Brown montre que les verres produits dans des fours dotés de brûleurs à air ont des teneurs en eau qui varient entre 40 et $50\ \text{mol.m}^{-3}$, et que les verres produits dans des fours équipés de brûleurs à oxycombustion peuvent avoir des teneurs entre 65 et $80\ \text{mol.m}^{-3}$. Brown [Brown et Kobayashi, 1998] évoque même cette augmentation de la teneur en eau comme potentiellement responsable d'une dynamique de grossissement des bulles plus rapide, et donc d'une possible piste pour diminuer la teneur en sulfate nécessaire à l'affinage en four à oxycombustion.

Le verre XTB que nous avons utilisé dans notre étude est issu d'une usine située à Cognac. Le four dont elle est issue est équipé de brûleurs à air. Nous avons testé l'influence de la teneur en eau sur le comportement d'une bulle dans un verre XTB, avec une teneur en eau nominale de $45\ \text{mol.m}^{-3}$. La nouvelle pression d'oxygène de référence est alors $p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}} = 1.9 \cdot 10^{-3}\ \text{bar}$. L'évolution de la croissance correspondant à cet autre cas est présentée sur la Figure 5.3 b).

Nous présentons sur la Figure 5.5 l'évolution de la fraction molaire des gaz dans la bulle pour le cas du PLX Atmo et Sn et pour le cas du XTB avec les deux teneurs en eau dissoute. La diffusivité de l'eau est très grande, et l'équilibre entre la forme gaz et la forme dissoute est presque immédiat. Conformément à l'intuition, si la teneur en H_2O augmente (comparaison entre les deux graphes du XTB), la fraction molaire dans la bulle augmente également. De plus, au fur et à mesure que les quantités de

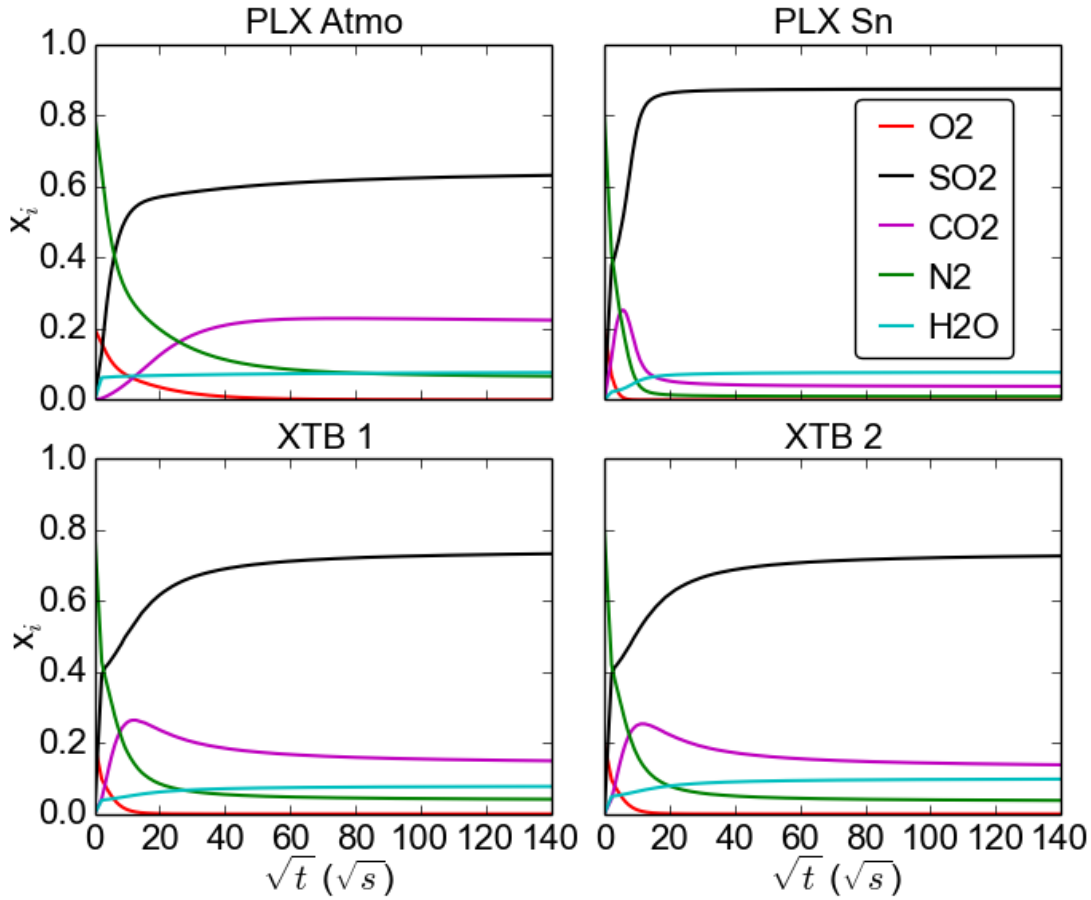


Fig. 5.5 Évolution des fractions molaires issues du modèle pour les quatre verres oxydés PLX Sn, PLX Atmo, XTB 1 et XTB 2.

N_2 et d' O_2 diminuent, ils sont progressivement remplacés par du CO_2 et du SO_2 dont la fraction à l'équilibre satisfait à la relation $[S^{4+}] = L_{SO_2} \cdot x_{SO_2} \cdot p_{bulle}$. Comme la concentration en S^{4+} est plus grande sur la face étain que sur la face atmosphère, la fraction molaire en SO_2 dans la bulle est également plus grande. Pour finir, on constate que la fraction molaire en O_2 est toujours très faible, ce qui correspond au fait que $[O_2]_{dissous}$ est également très faible.

En conclusion préliminaire, on peut donc affirmer que les pressions d'oxygène de référence utilisées au Chapitre 4 pour les verres oxydés peuvent aussi être utilisées pour prédire les lois de croissance des bulles. Les différences résiduelles ne sont pas entièrement expliquées pour l'instant mais sont potentiellement dues à des variations fines des concentrations en autres gaz dissous –notamment l'eau.

Dépendance à la composition initiale et au rayon initial

Comme nous l'avons déjà évoqué, il semble naturel de considérer que la composition initiale des bulles correspond à la composition de l'atmosphère enfermée lors de

l'écoulement du verre, c'est-à-dire de l'air. Néanmoins, les transferts de masse existent évidemment entre 950°C et 1 100°C (cette montée dure 50 minutes), ce qui implique que la composition initiale des bulles dont on mesure la taille est possiblement différente de la composition de l'air. Ce processus ne s'accompagne toutefois pas d'un gonflement fort puisque les rayons de bulles que nous mesurons lorsque la température de 1 100°C est atteinte ne dépassent pas 20 microns. Pour établir l'importance de ce

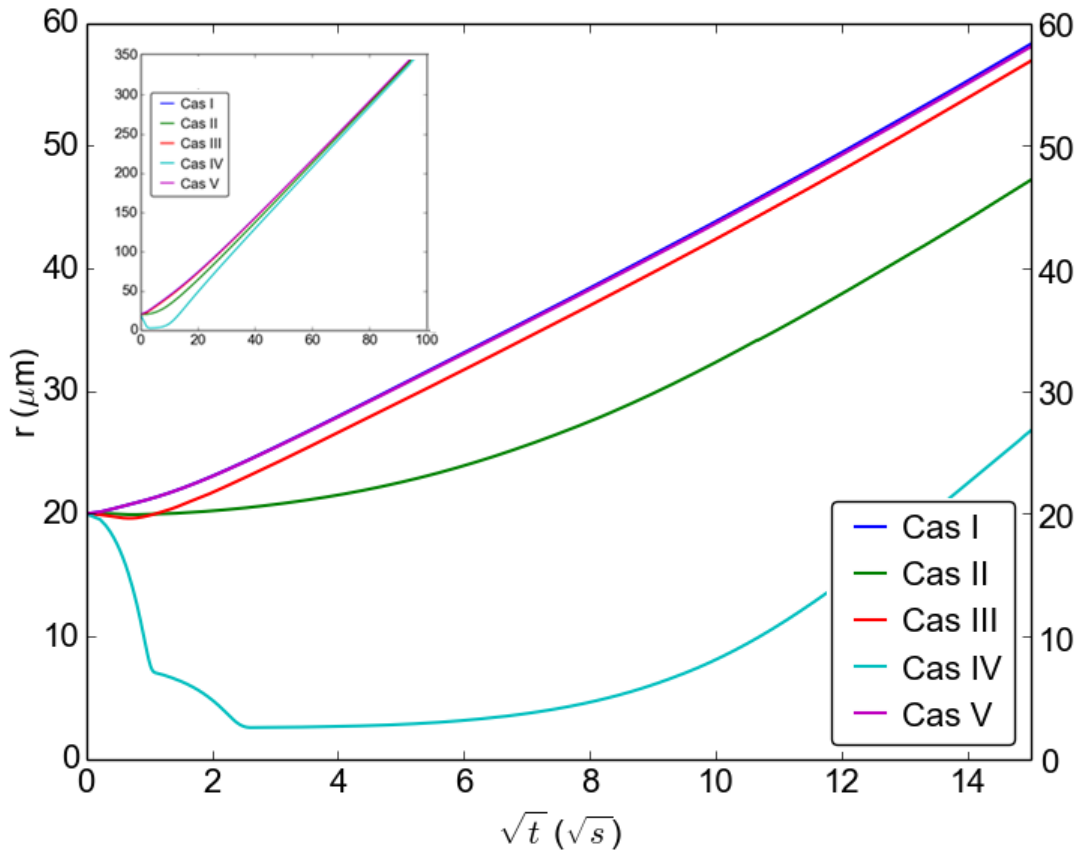


Fig. 5.6 Évolution des rayons de bulles en fonction de la racine carrée du temps pour les cinq cas répertoriés dans le tableau 5.2. L'encart permet de vérifier que les comportements asymptotiques sont identiques.

phénomène, nous illustrons sur la Figure 5.6 l'influence de la composition initiale sur les comportements d'une bulle aux premiers instants. Pour cela, nous reprenons le cas d'une bulle qui serait située à l'interface silice/PLX Sn.

Il n'est pas besoin d'explorer l'ensemble de l'espace des compositions possibles et nous nous sommes donc concentrés sur des cas qui nous semblent représentatifs de ce qu'il est possible d'observer expérimentalement. Ainsi, nous avons choisi de représenter plusieurs cas réalistes : (i) cas de référence de l'air libre, la composition initiale est donc un mélange 80/20 de N_2/O_2 ; (ii) les transferts observés à 1 100 °C se sont déjà produits, la composition initiale est alors la composition à l'équilibre du cas précédent ; (iii) les gaz de combustion d'un four industriel sont enfermés, c'est-à-dire un mélange $CO_2/H_2O/N_2$; (iv) le germe est composé d'eau qui était adsorbée à la surface du verre ;

Fraction molaire	O ₂	SO ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O
Cas I	0,2	0	0	0,8	0
Cas II	0	0,87	0,04	0,001	0,08
Cas III	0	0	0,09	0,73	0,18
Cas IV	0	0	0	0	1
Cas V	0	0	1	0	0

Table 5.2 Compositions initiales envisagées. L'évolution modélisée des différents cas est représentée sur la Figure 5.6.

(v) initialement, le germe est constitué de CO₂ qui s'est dégagé par réaction chimique des carbonates. Ces différents cas et les fractions molaires initiales sont résumés dans le tableau 5.2.

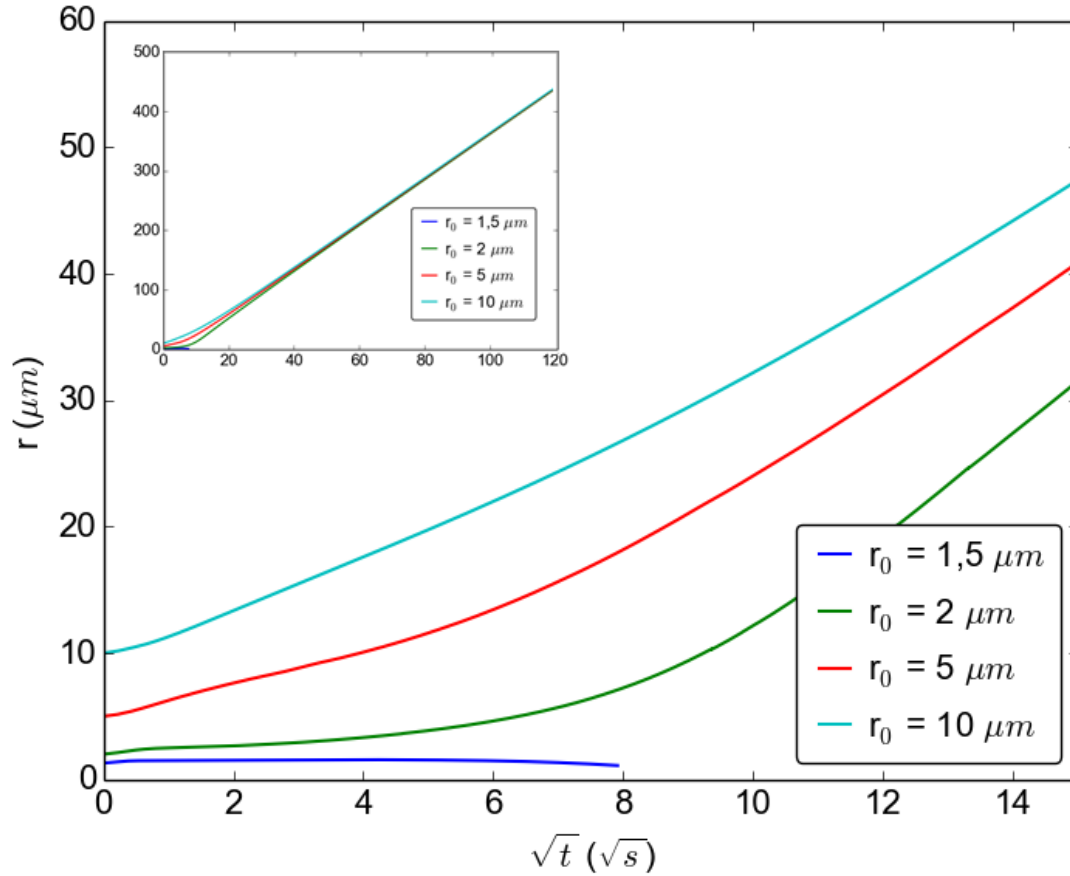


Fig. 5.7 Évolution des rayons de bulles en fonction de la racine carrée du temps pour quatre rayons initiaux. L'encart permet de vérifier que les comportements asymptotiques sont identiques.

La Figure 5.6 montre l'évolution des rayons dans les différents cas évoqués. Plusieurs remarques doivent être faites. Les cas I, III et V sont relativement similaires car c'est la présence de gaz peu perméables (N₂, CO₂) qui impose le comportement de la bulle.

Si la composition de la bulle est égale à la composition d'équilibre (cas II), alors on constate un retard de croissance aux temps courts. Cette observation indique que la présence de gaz peu perméables accélère initialement la croissance de la bulle : les gaz dissous plus mobiles entrent dans la bulle et la font grossir, puis les gaz en excès quittent la bulle plus progressivement. Pour finir, si la bulle est emplie de vapeur d'eau (cas IV) alors elle connaît un fort délai avant de grossir. Ceci s'explique par le départ rapide de la vapeur d'eau dans le verre –donc une décroissance– suivi par un gonflement plus lent dû aux autres gaz.

Nous nous sommes également intéressés à la dépendance de la croissance des bulles à la valeur du rayon initial. Si l'on considère des rayons initiaux plus petits qu'une certaine valeur, alors les bulles étudiées ne grossissent pas, et peuvent même disparaître. Ceci est cohérent avec l'existence d'un rayon critique de nucléation en-dessous duquel les bulles disparaissent. Une comparaison quantitative avec les rayons critiques donnés au chapitre précédent est théoriquement possible mais n'a pas été réalisée dans ce travail. La Figure 5.7 présente les différents cas possibles pour une bulle dans la situation PLX Sn.

Le modèle que nous avons utilisé n'est pas très performant pour les bulles de très petites tailles car certaines grandeurs ont alors tendance à diverger (notamment la pression, à cause du terme en σ/r) et l'algorithme ne donne alors plus de résultats cohérents. Cette impossibilité nous empêche d'étudier une situation qui serait celle immédiatement après l'enfermement d'un très petit germe. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pas pu étudier le comportement de bulles au cours de leur décroissance. Nous ne sommes donc pas capables de connaître numériquement la dynamique de décroissance ; par conséquent, nous ne pouvons pas savoir si des germes métastables peuvent exister, qui seraient réactivés à plus haute température.

5.2.3 Croissance à l'interface verre réduit/verre oxydé

Sur la Figure 5.8, nous présentons l'évolution du rayon moyen de bulles qui se situent à l'interface entre du PLX (face étain abrasée) et du HK, ainsi qu'entre du PLX et du CH4. Le cas «de référence» du PLX Sn est également représenté. On constate que la croissance pour le cas PLX/HK est tout à fait similaire à celle que l'on observe dans le cas de la face étain. On remarque également que le cas du contact entre du verre CH4 et du PLX abrasé montre une dynamique de croissance encore plus rapide. Nous attribuons ces observations au fait que la présence de verre réduit accélère la croissance des bulles par décalage de l'équilibre entre les espèces réduites et les espèces oxydées du soufre.

Cette observation ne peut pas être expliquée uniquement par le comportement du soufre dans le verre HK ou CH4 mais nécessite la présence d'une source de soufre supplémentaire. En effet, comme on le constate sur le Tableau 5.3, les concentrations en soufre total ($[\text{SO}_3]_{\text{tot.}}$) ne sont pas suffisantes par elles-mêmes pour expliquer ce grossissement équivalent à celui du PLX Sn (*i.e* $\approx 28 \text{ mol.m}^{-3}$ de S^{4+}). La Figure 5.9 illustre l'évolution de bulles qui seraient immergées dans un verre fondu HK ou CH4 seul (les deux courbes vertes pleines) ; on constate que les régimes de croissance sont très ralentis, même par rapport aux verres oxydés.

Il est donc nécessaire d'introduire le fait que les bulles mesurées se trouvent à l'in-

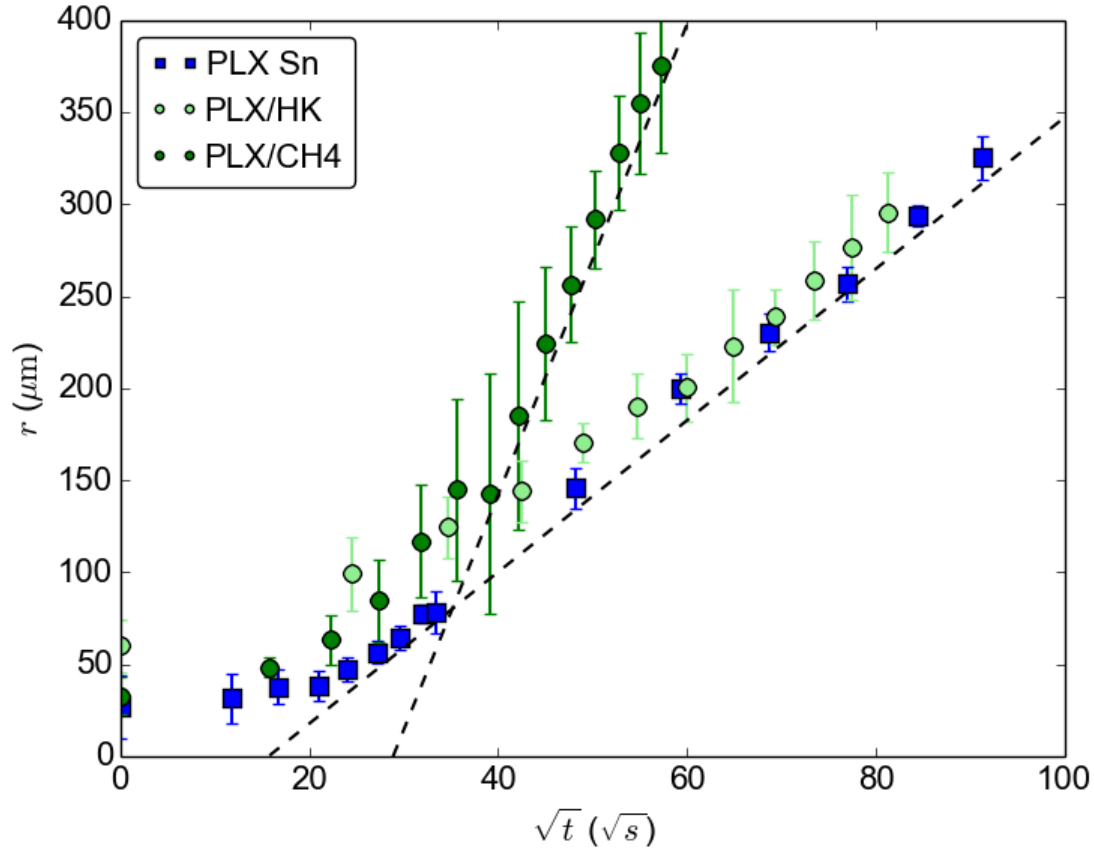


Fig. 5.8 Évolution des rayons de bulles en fonction de la racine carrée du temps pour trois expériences : PLX Sn, PLX/HK, PLX/CH4.

Verres	[CO ₂] (mol.m ⁻³)	[N ₂] (mol.m ⁻³)	[H ₂ O] (mol.m ⁻³)	[SO ₃] _{tot.} (mol.m ⁻³)	$p_{O_2}^{réf.}$ (bar)	[S ⁴⁺] (mol.m ⁻³)	[O ₂] _{dissous} (mol.m ⁻³)
PLX Sn	0,85	0,02	40	64,6	$3,1 \cdot 10^{-4}$	27,8	$3,4 \cdot 10^{-5}$
HK (seul)	0,85	0,02	40	20,5	$3 \cdot 10^{-4}$	4,8	$3,1 \cdot 10^{-4}$
CH4 (seul)	0,85	0,02	40	5,9	$1 \cdot 10^{-5}$	9,3	$6,0 \cdot 10^{-5}$
PLX/HK	0,85	0,02	40	42,6	$8,1 \cdot 10^{-5}$	26,7	$9,3 \cdot 10^{-6}$
PLX/CH4	0,85	0,02	40	41,1	$5 \cdot 10^{-6}$	35,4	$5,5 \cdot 10^{-7}$

Table 5.3 Conditions initiales utilisées pour modéliser l'évolution du rayon d'une bulle à l'interface entre verre réduit et verre oxydé.

terface entre un verre oxydé riche en soufre et un verre réduit appauvri en soufre. L'étude de la croissance d'une bulle dans des gradients de soufre et de pression d'oxygène dépasse encore une fois le cadre de cette thèse puisque cela nécessiterait des méthodes 3D que nous n'avons pas eu le loisir de mettre en œuvre. Nous nous sommes cantonnés à l'analyse du comportement d'une bulle dans un verre ayant un taux de soufre intermédiaire aux deux verres entre lesquels la bulle grossit.

Pour une bulle à la frontière PLX/HK, nous avons pris une teneur en soufre moyenne, qui correspond à 0,145 w% SO₃. La dynamique de croissance des bulles

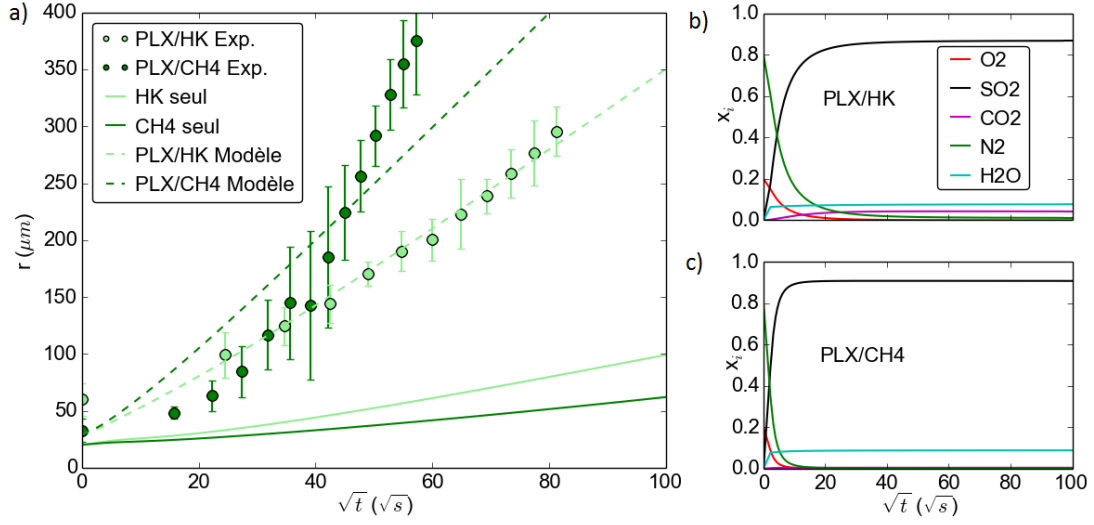


Fig. 5.9 a) Évolution des rayons de bulles en fonction de la racine carrée du temps pour trois expériences : PLX Sn, PLX/HK, PLX/CH4. Comparaison avec le modèle pour quatre situations : HK seul, CH4 seul, PLX/HK, PLX/CH4. b) et c) Fractions molaires des gaz pour le modèle PLX/HK et PLX/CH4.

est alors bien reproduite en utilisant $p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ bar. Cette pression d'oxygène de référence correspond à un verre plus réduit que celui que nous avons considéré ($p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}} = 3 \cdot 10^{-4}$ bar). Cette différence est possiblement due aux gradients de concentrations. Pour une bulle à la frontière PLX/CH4, nous n'avons pas pu reproduire la pente du régime établi avec la méthode utilisée. En effet, pour avoir une évolution parallèle au comportement asymptotique, il faudrait imposer une concentration en soufre dissous deux fois supérieure à ce qui est possible.

Ceci signifie donc que notre modèle n'est plus performant pour les expériences impliquant du verre réduit. L'hypothèse la plus forte que nous avons faite concerne l'immobilité de la bulle, qui n'est plus du tout assurée expérimentalement pour le cas du contact PLX/CH4. Ainsi, puisque les bulles grossissent plus vite que les autres expériences, elles commencent à remonter dans le creuset plus tôt. Il faudrait alors introduire le nombre de Sherwood dans nos expériences. La prise en compte de la convection pour nos autres mesures peut être intuitivement anticipée : pour le cas du PLX et du XTB, les bulles étant pratiquement immobiles, la dynamique de croissance des bulles resterait inchangée. Pour le cas des bulles à l'interface PLX/HK, qui remontent légèrement dans le creuset, la convection aurait pour effet d'augmenter le transfert de masse, ce qui équivaut à diminuer la concentration en S^{4+} vue par la bulle. C'est-à-dire que le verre dans laquelle la bulle évolue serait moins réduit, ce qui rapprocherait la pression d'oxygène $p_{\text{O}_2}^{\text{réf.}}$ des valeurs utilisées auparavant.

Pour conclure, les verres réduits et riches en fer posent encore des problèmes de modélisation. La concentration en soufre dissous y est trop faible pour expliquer les croissances observées et il faut donc étudier la croissance d'une bulle dans un gradient. Dans le cas du contact PLX/HK, la dynamique de croissance mesurée peut être reproduite en utilisant une teneur en soufre intermédiaire et une pression d'oxygène de

référence compatible avec les valeurs utilisées auparavant (bien que plus faible) ; dans le cas du contact PLX/CH₄, ce n'est pas possible. Il serait intéressant de considérer l'impact du fer sur les mécanismes de diffusion. Celui-ci jouant un effet tampon quant à la propagation de l'état d'oxydation, les interactions avec le soufre sont probablement beaucoup plus complexes que ce que nous avons considéré ici.

5.2.4 Coalescence de bulles

Encore une fois, l'étude de la population de bulles nucléées à l'interface silice/PLX Sn nous permet d'avoir une visualisation plus nette de phénomènes qui se déroulent également à l'interface entre deux verres. Nous décrivons ici le processus de coalescence qui se produit comme sur la Figure 5.10. Quand les bulles sont suffisamment proches,

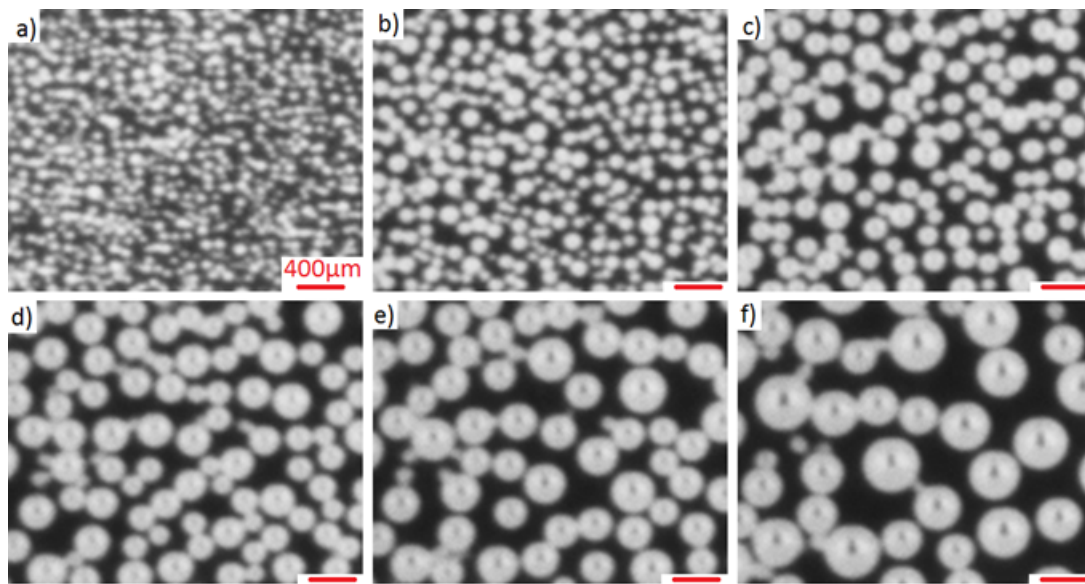


Fig. 5.10 Zoom sur une même zone au cours du processus de coalescence.

elles coalescent (voir également la Figure 5.11). Deux bulles proches peuvent coexister pendant quelques minutes avant de coalescer, ce qui correspond au temps nécessaire à ce que le film de verre liquide entre les deux bulles soit drainé [Kočárková, 2011]. Il semble que le temps de «coexistence» entre deux bulles augmente avec un incrément du rayon des bulles. Ceci est possiblement une des raisons pour laquelle la décroissance exponentielle du nombre de bulles –déjà évoquée au Chapitre 4– subit un ralentissement sur la fin du processus. Une fois que le film est rompu, l'évènement de coalescence lui-même est alors très rapide. On constate sur une séquence d'images séparées de cinq secondes (Figure 5.11) que la bulle résultante est déformée puis reprend très rapidement une forme sphérique.

Il devrait être possible de suivre tous les éléments de coalescence et de connaître pour une bulle particulière le nombre de bulles «mères» qui la composent, mais nous n'avons pas suivi cette démarche dont l'application générerait trop d'erreurs. À chaque instant, nous avons préféré mesurer le nombre total et le rayon des bulles qui composent notre population, dont les évolutions sont données sur la Figure 5.12. Si on s'intéresse

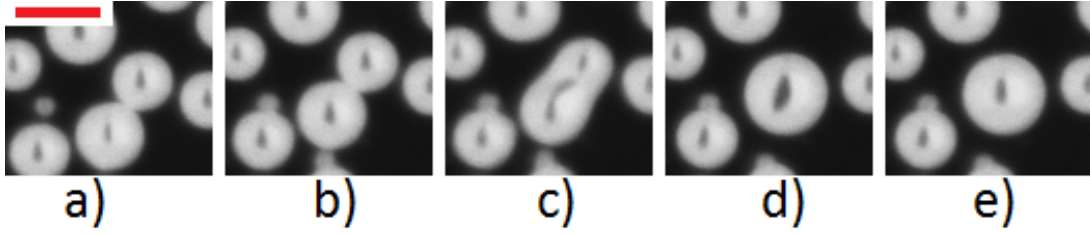


Fig. 5.11 Coalescence à 1 100 °C. a) Deux bulles entrent en contact. b) Après 3 minutes de contact, la coalescence commence. c) Cinq secondes après, la bulle résultante est déformée. d) Cinq secondes plus tard, la déformation est pratiquement résorbée. e) Encore cinq seconde après, la nouvelle bulle est à l'équilibre mécanique. La barre d'échelle correspond à 400 μm .

à la moyenne cubique du rayon, alors on peut comparer son évolution au rayon d'une bulle isolée, comme sur la Figure 5.12 b). Il est possible de déterminer une expression

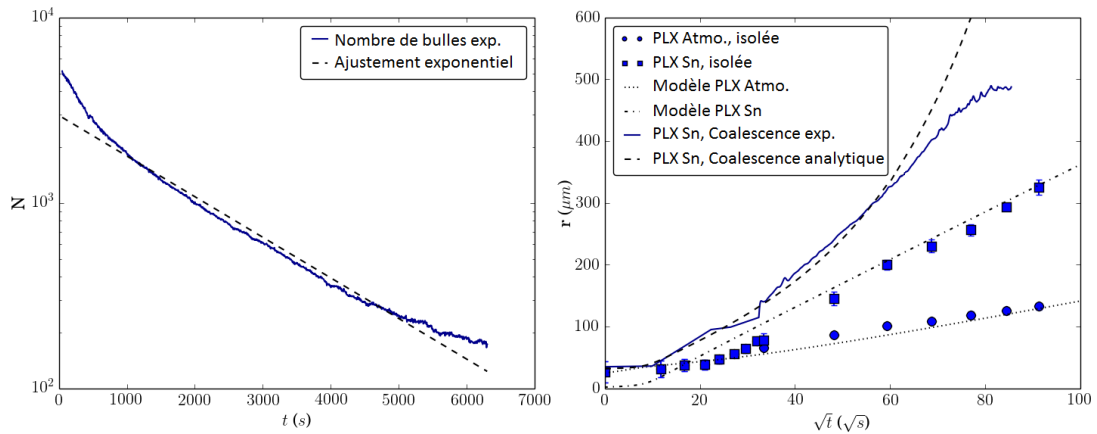


Fig. 5.12 a) Nombre de bulles à 1100 °C sur une surface de $2,3 \times 2,5 \text{ cm}^2$. b) Comparaison entre les rayons de bulles isolées situées sur PLX Atmo, PLX Sn et la moyenne cubique de la population qui coalesce. Sont également représentés les croissances issues du modèle précédent et l'expression «analytique» de la moyenne cubique des rayons.

analytique de la moyenne cubique du rayon des bulles qui coalescent en déroulant le raisonnement simple suivant. L'on connaît le nombre de bulles pour chaque temps, et sa décroissance suit une loi exponentielle du type :

$$N(t) = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5.2.1)$$

avec $\tau = 1350 \text{ s}$, le temps caractéristique de coalescence. Cette dépendance est représentée sur la Figure 5.12 a).

Supposons N_0 bulles isolées qui grossissent selon les lois exposées ci-dessus. Le volume de gaz au cours du temps suit alors l'évolution suivante :

$$V_{isol.}(t) = N_0 \cdot \frac{4\pi}{3} r_{isol.}(t)^3. \quad (5.2.2)$$

Considérons maintenant une population dont le nombre évolue au cours du temps. Le volume de cette population est alors :

$$V_{coal.}(t) = N(t) \cdot \frac{4\pi}{3} r_{coal.}(t)^3, \quad (5.2.3)$$

où $r_{coal.}(t)$ est la moyenne cubique du rayon des bulles qui coalescent. Si la coalescence n'a pas d'effet sur le transfert de masse alors les deux volumes sont égaux et en utilisant l'équation (5.2.1), il vient :

$$r_{coal.}(t) = 2^{\frac{t}{3\tau}} \cdot r_{isol.}(t). \quad (5.2.4)$$

La Figure 5.12 b) permet d'évaluer l'exactitude de cette expression analytique. On y constate que l'évolution donnée par la formule (5.2.4) surestime le rayon à partir d'un certain temps. Ce temps correspond environ au moment où la dynamique de coalescence ralentit. Pour résumer, lorsque les bulles deviennent assez éloignées les unes des autres alors la décroissance de leur nombre ne suit plus la loi exponentielle que nous avons estimée, et en conséquence l'expression analytique du rayon devient obsolète.

Ceci nous permet néanmoins d'affirmer que le mouvement des bulles –dû à la coalescence– n'engendre pas d'augmentation visible du transfert de masse et que nous pourrions donc évaluer les flux de masse aux frontières de toutes les bulles à l'aide des formules utilisées précédemment pour les bulles isolées.

5.3 Mesure des gaz

Nous avons également réalisé des mesures de composition de bulles grâce au montage exposé au Chapitre 2 pour accéder aux gaz présents dans la bulle. Ces mesures ont pour objectif de vérifier que les gaz prédits par le modèle de croissance utilisé ci-dessus sont effectivement retrouvés dans les bulles, et ce dans les bonnes proportions.

Dans la littérature, la mesure de la composition des gaz qui s'échappent du verre en cours d'élaboration est une mesure standard. Une des grandes différences avec notre travail réside dans le fait que les auteurs étudient généralement des mélanges vitrifiables qui comportent majoritairement des matières premières réactives ; ceci implique que la quantité de gaz qui s'en échappe est très importante (jusqu'à 30 w%), permettant ainsi une mesure précise et fiable. La Figure 5.13 montre la composition des gaz émis

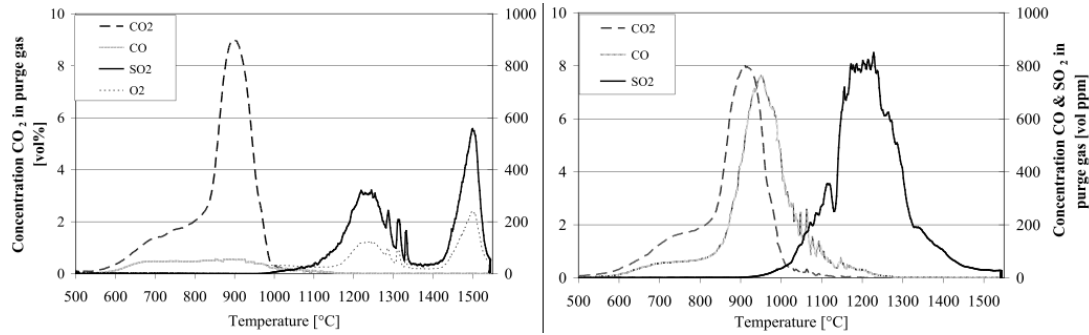


Fig. 5.13 Mesures des gaz émis par deux mélanges vitrifiables, issues de Collignon *et al.* [Collignon *et al.*, 2010]. À gauche, 0,5 w% de Na_2SO_4 , aucun élément réducteur n'a été ajouté ; à droite, 0,5 w% de Na_2SO_4 , ajout de 0,05 w% de C. L'échelle gauche correspond à la quantité de CO_2 , celle de droite correspond à celles de CO et de SO_2 .

pour deux mélanges vitrifiables, l'un est plutôt oxydé quand l'autre est plus réduit. On constate que l'émission de CO_2 est très similaire dans les deux cas ; elle correspond à la décomposition des carbonates du mélange vitrifiable qui dépend peu de l'état d'oxydation du verre final. Cependant dans le cas d'un verre réduit, une émission de CO se produit simultanément à celle de CO_2 ce qui traduit la présence d'éléments réducteurs. À partir de 1000 °C, du SO_2 est émis. Les auteurs ne rapportent pas d'émission d' O_2 à cette température, ce qu'ils expliquent par des réactions chimiques entre éléments réduits et éléments oxydés. Il est intéressant de noter que le pic d'émission de SO_2 à 1450 °C caractéristique de l'affinage pour un verre oxydé n'existe pas pour un verre réduit, car le gaz a déjà été émis à plus basse température. Ceci explique partiellement la difficulté qu'il peut y avoir à affiner des verres réduits.

Collignon *et al.* [Collignon *et al.*, 2010] impliquent une série de réactions déjà évoquées au chapitre précédent, qu'on retrouve également dans les articles de Vernerová *et al.* [Vernerová *et al.*, 2015]. Dans le mélange vitrifiable, il est possible d'incriminer ces réactions entre réactifs dont l'existence est avérée (C, Na_2SO_4 ...) ; au contraire dans un verre déjà fondu et homogène, il est nécessaire de considérer un équilibre entre toutes les espèces présentes.

5.3.1 Éléments préliminaires sur la sensibilité du montage

Pour évaluer les quantités de gaz que nous avons à mesurer nous considérons un creuset typique de nos expériences, dans lequel le verre porté à 1 100 °C laisse échapper des bulles. Supposons que la masse de verre (PLX) introduite est de 200 g et que l'aire des surfaces de verre en contact est environ de 100 cm². Ceci constitue une surface importante, ce qui revient pratiquement à considérer que le contact optimal quant à la formation de bulles est établi. À partir des résultats du chapitre précédent, on peut grossièrement estimer à 100 000 le nombre initial de bulles, qui coalescent de façon rapide. On peut alors considérer qu'au bout d'une heure, on aura un nombre de bulles égal à environ 15 000 à cause de la coalescence, d'un rayon moyen de 300 μm. Ceci représente la situation avec le plus de bulles possible.

Supposons également que toutes les bulles remontent à la même vitesse terminale théorique de 2,3 μm.s⁻¹ ; les premières bulles à arriver à la surface sont celles situées en haut du verre, et les dernières celles situées en bas, initialement à 15 cm sous la surface. L'arrivée des bulles s'échelonnent donc sur une durée égale à 100 minutes, c'est-à-dire qu'on peut estimer que 150 bulles arrivent à la surface chaque minute. Ceci correspond à un débit de gaz émis égal à 1,7·10⁻² mL.min⁻¹. On peut alors calculer les quantités de gaz émises par le verre si l'on suppose que le modèle dont les résultats sont exposés ci-dessus reflète bien la réalité et les comparer au débit du gaz porteur. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.4.

Gaz	O ₂	SO ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Ar
Gaz porteur (ppm)	200	21	40	500	3140	9,96·10 ⁵
Bulles (fraction volumique)	0	0,87	0,04	0,001	0,08	0
Gaz porteur (mL.min ⁻¹)	4·10 ⁻³	4,2·10 ⁻⁴	8,4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	6,3·10 ⁻²	19,9
Bulles (mL.min ⁻¹)	0	1,5·10 ⁻²	6,8·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	0

Table 5.4 Fractions volumiques et débits volumiques du gaz porteur et du gaz émis par une population de bulles typique.

La mesure de la composition du gaz porteur à travers notre montage nous donne la ligne de base, qui comprend les fuites et les impuretés contenues dans la bouteille d'argon. Nous donnons dans le Tableau 5.4 la composition du gaz porteur à 1 000 °C et les débits correspondants (pour un débit nominal à froid de 20 mL.min⁻¹). La comparaison des débits de base et des débits à mesurer est intéressante. On constate que la sensibilité du SO₂ est grande, notamment parce que c'est un gaz pratiquement absent du gaz porteur. La quantité de CO₂ émise par le verre et contenue dans le gaz porteur sont comparables, ce qui laisse penser qu'une mesure est potentiellement possible. Pour les autres gaz, une mesure quantitative à 1 100 °C paraît compliquée puisque le signal d'intérêt est cent fois plus faible que la ligne de base.

On peut également évaluer le délai entre le moment où éclate une bulle et le moment où on en mesure sa composition. La longueur typique de tubes entre le creuset et le spectromètre de masse est de 2 m, le diamètre est de 6 mm. Le débit de 20 mL.min⁻¹ à température ambiante doit être multiplié par quatre environ puisque le gaz chaud a un volume environ 4 fois supérieur au gaz froid, le délai minimum entre l'émission du gaz et sa mesure est donc inférieur à la minute.

Pour finir, il faut s'interroger sur la possibilité d'une mesure chimique à froid a posteriori, ce qui permettrait une vérification des quantités mesurées à chaud. Pour rappel, la concentration initiale en SO_3 est de 0,22 w%, soit $64,3 \text{ mol.m}^{-3}$. Les 200 g de verre introduits contiennent donc $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de SO_3 . Les bulles ont donc évacué une quantité de SO_2 égale à $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, c'est-à-dire que la teneur massique en SO_3 après l'expérience est théoriquement égale à 0,218 w%. Ce changement de concentration n'est pas mesurable avec les techniques disponibles au laboratoire, une quantification postérieure n'est donc pas possible dans ces conditions. Malgré le grand nombre de bulles, les volumes et les quantités de matières restent très faibles et difficilement quantifiables.

5.3.2 Résultats sur du PLX

La Figure 5.14 montre l'augmentation de la teneur en SO_2 entre l'apparition des bulles vers 1050°C et le moment où une grande partie est remontée, à 1100°C 40 minutes plus tard. Entre l'apparition des bulles et le moment où la majorité sont

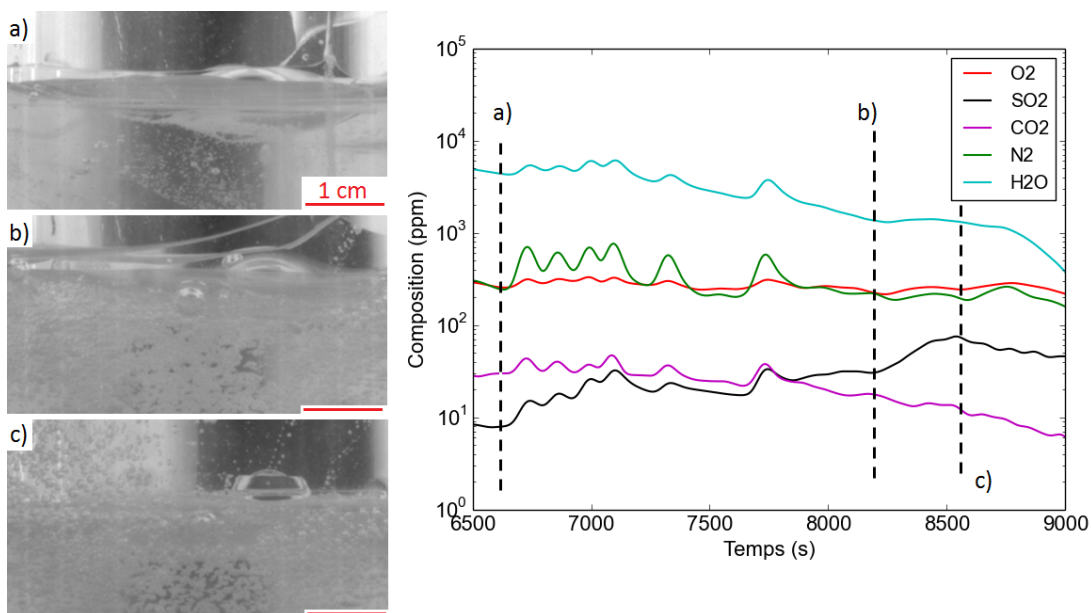


Fig. 5.14 a) Apparition des bulles à 1050°C ; b) Un nombre important de bulles atteignent la surface; c) Fin de la remontée des bulles. Sont également représentés les signaux correspondants des différents gaz mesurés au spectromètre de masse. Les lignes en tirets sur le spectrogramme correspondent aux instants où les trois images ont été prises.

remontées, on observe une augmentation de la teneur en SO_2 d'un facteur 9; celle-ci ne semble pas être corrélée à une augmentation de la teneur en O_2 contrairement à ce qu'il peut se passer à 1450°C . Ceci laisse penser que le dégagement de SO_2 n'est pas déclenché par la décomposition de Na_2SO_4 en $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Les signaux en O_2 et N_2 restent stables autour de la valeur moyenne, ce qui indique que les fuites n'ont pas varié pendant l'acquisition. Les variations des autres gaz (H_2O et CO_2) sont plus

difficiles à interpréter, notamment la décroissance assez importante de la teneur en eau. Il est possible que le dégagement en H_2O ne proviennent pas des bulles mais plutôt d'une évaporation provenant de la surface libre. Par ailleurs, les oscillations qu'on peut observer sur les signaux concernant tous les gaz et ne sont pas corrélées à l'éclatement de bulles à la surface. Il semble qu'elles proviennent d'une instabilité de l'injection de gaz porteur.

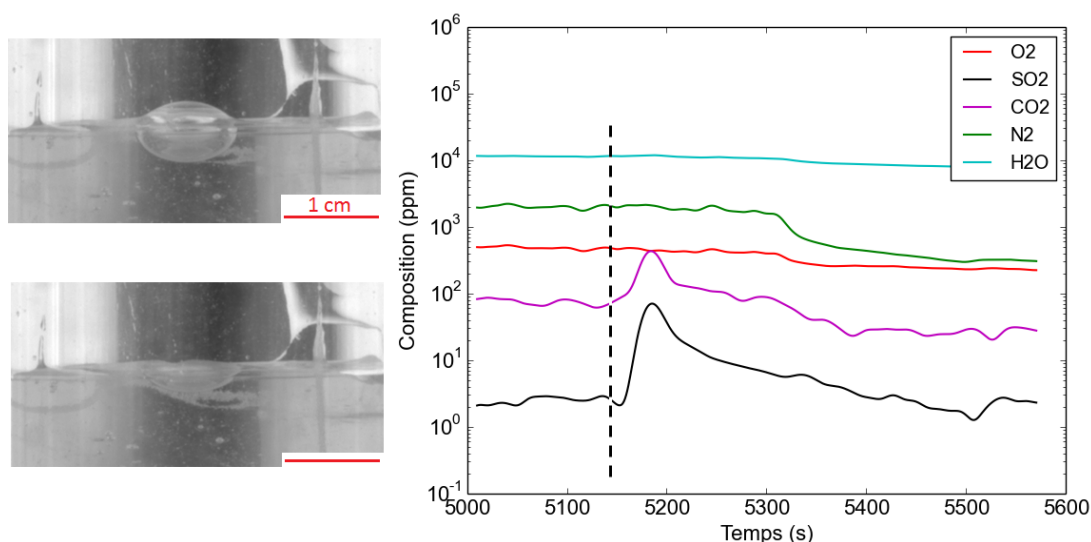


Fig. 5.15 Photographies d'une bulle qui éclate à la surface du verre fondu. Signaux correspondants des différents gaz mesurés au spectromètre de masse. La ligne en tirets sur le spectrogramme correspond à l'instant où la bulle éclate.

La Figure 5.15 représente probablement une piste intéressante à creuser pour un potentiel travail ultérieur. En effet, nous n'avons pu que constater la difficulté qu'il y a à corréler les mesures à chaud et les mesures chimiques à froid, tant les variations de concentration sont ténues.

La bulle visible ici a été enfermée entre deux morceaux de verre en cours de fusion et est remontée dans le creuset en un temps relativement court de 10 minutes. Le signal provoqué est très largement exploitable, même si la sensibilité à la teneur en H_2O reste toujours un point problématique du montage. On constate que l'éclatement de la bulle est très bien corrélé à un pic de concentration en SO_2 et CO_2 .

Par ailleurs, il est possible, quoique complexe, de tremper le verre autour de la bulle et de l'extraire du creuset afin de réaliser une mesure de composition de gaz à froid, plus précise. Les mesures à froid de composition de bulles sont généralement utilisées pour caractériser les défauts en usine. À partir de la composition de la bulle, il est parfois possible de remonter à la source des défauts. Les tests que nous avons effectués sur des bulles trempées montrent que du SO_2 est effectivement présent dans les bulles. Une limitation importante de cette technique provient de l'impossibilité à caractériser les transferts de masse qui existent au cours de la trempe.

Il serait donc très intéressant d'introduire dans le verre des bulles de taille et de composition connues et contrôlées, d'en mesurer la signature chimique *in situ* grâce au montage et de les comparer aux quantités mesurées à froid.

En conclusion, on peut affirmer qu'à 1 100 °C les bulles contiennent du SO_2 sans qu'on puisse déterminer précisément en quelle proportion. Ceci nous empêche de comparer les compositions de bulles générées entre des morceaux de verres différents mais constitue néanmoins une première étape vers la validation de notre modèle de croissance.

5.4 Vers un modèle plus général

Nous avons tenté de rassembler dans un même modèle les quelques comportements que nous avons pu dégager jusqu'ici. Nous appliquons notre étude au cas de la nucléation au contact silice/PLX car les données y sont plus propres et que la situation peut être considérée à deux dimensions ; mais il est théoriquement possible de le faire également sur des bulles qui se trouveraient à l'interface entre deux morceaux de verre. Le fait qu'une interface entre deux morceaux ne soit pas plane est une complexification non négligeable du problème que nous n'abordons pas ici. Notre démarche est la

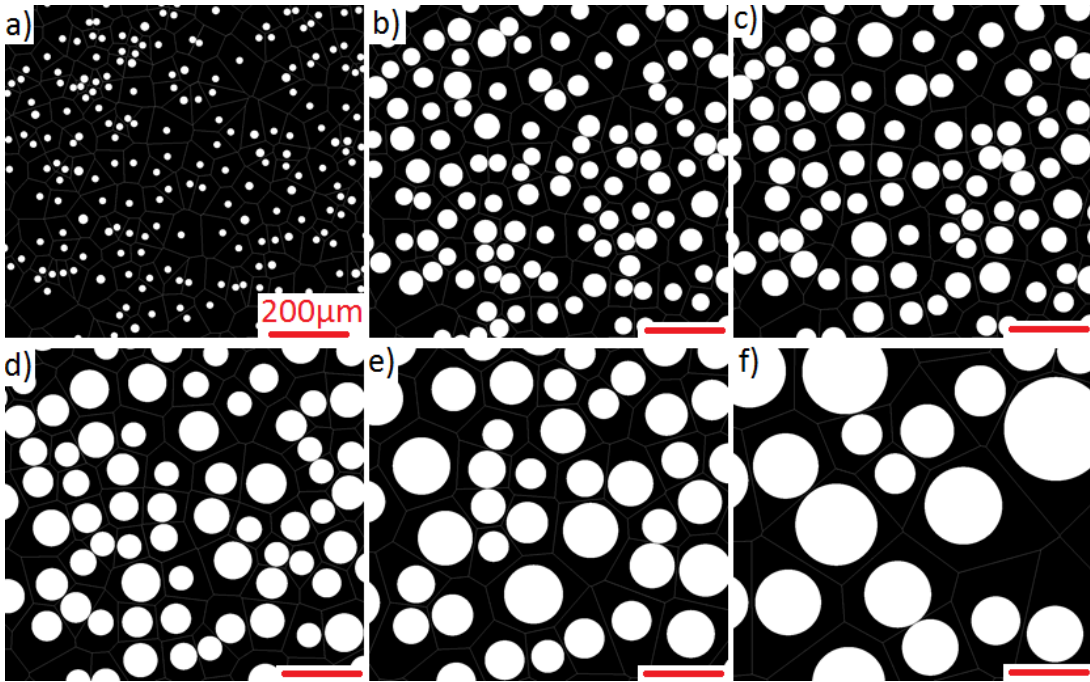


Fig. 5.16 Zoom sur une même zone au cours du processus de coalescence simulé.

suivante : nous considérons une surface plane sur laquelle des bulles nucléent. Nous plaçons ces bulles de manière aléatoire, conformément à ce qui a été mesuré auparavant. L'un des paramètres les plus importants ici est la densité de nucléation des bulles. Dans un premier temps, nous considérons que ces bulles ont une taille suffisamment faible pour qu'aucune d'entre elles ne se touchent. En pratique, après avoir placé les bulles sur la surface, nous calculons la plus petite distance entre elles et nous imposons un rayon initial égal à 40 % de cette distance pour toutes les bulles. Puis au cours du temps nous faisons augmenter le rayon de toutes les bulles comme si elles étaient toutes iso-

lées et qu'elles suivaient le régime asymptotique. Cette simplification est possible car nous avons prouvé que la coalescence avait une influence négligeable sur le transfert de masse. À chaque fois que deux bulles se touchent du fait de l'augmentation de rayon, nous confondons les deux bulles et les remplaçons par une bulle de volume égal à la somme des deux volumes précédents placée au barycentre des deux centres des bulles mères. Puis nous recommençons la croissance. La Figure 5.16 représente l'allure des populations résultantes.

Pour comparer ce modèle aux mesures précédemment exposées, nous suivons l'évolution temporelle du nombre de bulles, de la moyenne cubique des rayons et des distributions de taille de bulles.

5.4.1 Évolution temporelle du nombre et du rayon des bulles

Nous présentons sur la Figure 5.17 l'évolution de la moyenne cubique des rayons (gauche) et du nombre de bulles en fonction du temps (droite). Conformément à ce que

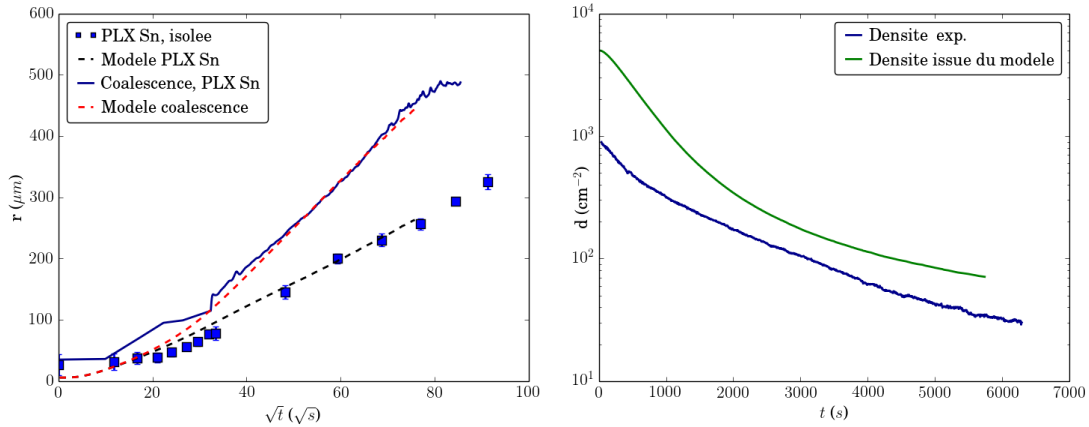


Fig. 5.17 Évolution du rayon moyen et du nombre de bulles en fonction du temps et comparaison avec les valeurs expérimentales.

nous avons imposé, le rayon d'une bulle isolée correspond au rayon expérimental. De plus, il semble que le modèle prédit également très bien l'augmentation de la moyenne cubique des rayons. Quant à la densité, le nombre initial de bulles répartie numériquement ne correspond pas au nombre expérimental. On constate que la décroissance du nombre de bulles modélisées est similaire à la décroissance expérimentale même s'il semble que la dynamique aux temps courts (inférieurs à 1000 s) soit plus grande selon le modèle que selon l'expérience. Nous avons montré que la population expérimentale de bulles était déjà une population modifiée (à peu près de moitié) par rapport à l'instant de la nucléation, ce qui explique probablement la différence aux temps courts que nous observons.

Ces premières observations permettent de confirmer ce que nous avons entrevu avec l'expression analytique (5.2.4) du rayon moyen des assemblées de bulles que nous considérons. La dynamique de coalescence est en grande partie fixée par deux paramètres : la densité initiale de bulles et le taux de croissance.

Une des principales sources d'amélioration de ce modèle simple consisterait à

connaître les taux de croissance des bulles à plus basse température. Ainsi, il serait possible de trouver la densité de germes à 950 °C qui permet de retrouver les rayons et les densités mesurées à 1 100 °C. Ce modèle deviendrait alors complémentaire de la mesure de la répartition spatiale et pourrait permettre de confirmer si la densité initiale de 9 300 nuclei.cm⁻² au contact face étain/silice est confirmée ou infirmée.

5.4.2 Distributions de tailles et répartition spatiale

Comme nous l'avons annoncé au début de ce chapitre, nous avons mesuré les rayons et le nombre de toutes les bulles de nos expériences, ce qui nous permet de tracer l'évolution des distributions de taille au cours du temps. Nous comparons les distributions de taille expérimentales et modélisées sur la Figure 5.18. Les deux sortes de distribu-

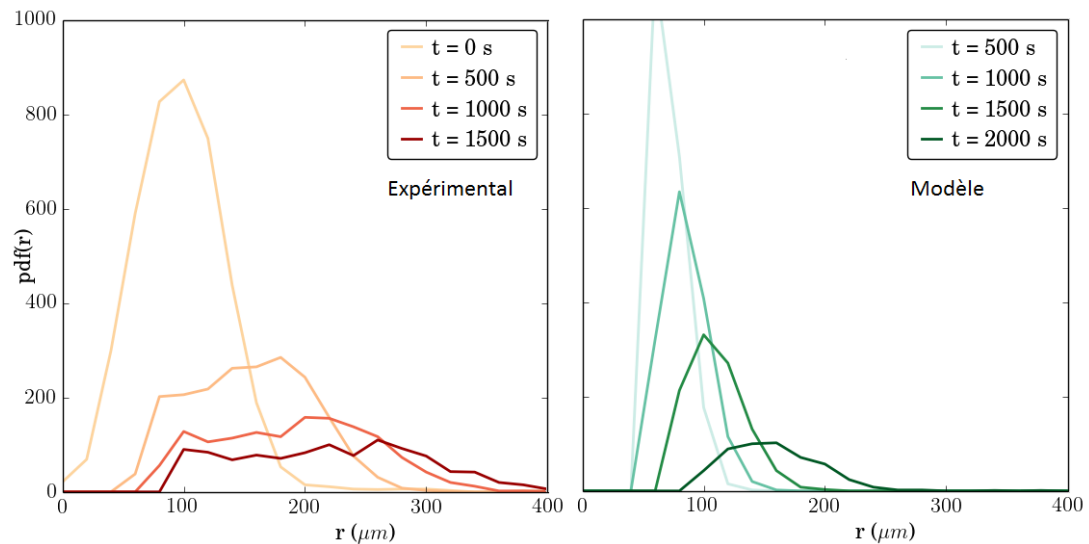


Fig. 5.18 Gauche : distributions de taille de bulles à différents instants. Droite : distributions issues du modèle.

tions suivent la même tendance au cours du temps : le nombre de bulles diminue et la distribution se décale vers les plus grands rayons. Les distributions expérimentales sont plus étalées que les distributions modélisées et les rayons sont plus grands. Encore une fois, ceci est la conséquence de la différence de densité initiale. C'est pourquoi l'accord entre les distributions est meilleur lorsque l'on décale les temps de 500 s, comme ce qui a été réalisé sur la Figure 5.18.

La littérature n'est pas tranchée sur la nature de la distribution théorique qui sous-tend les distributions de tailles de bulle. En particulier, la distinction entre loi log-normale et loi de puissance n'est pas aisée à faire, puisque c'est principalement l'existence d'un rayon de coupure qui permet de distinguer les deux [Limpert *et al.*, 2001, Mitzenmacher, 2001]. En effet, la loi de puissance n'impose pas l'existence d'un rayon minimum alors que la loi log-normale en possède un. Dans notre situation, l'existence d'un rayon critique de nucléation laisse à penser qu'il doit exister un nombre minimal et que les distributions de tailles suivent plus probablement une loi log-normale.

Par ailleurs, la loi log-normale est régulièrement utilisée pour décrire les distributions de taille dans des domaines de la physique (gouttes et mousses par exemple).

Par ailleurs, il reste ici encore de nombreux points à améliorer et à comprendre. Ainsi, il nous paraît étrange de constater que la distribution de taille de germes ne suit pas une loi log-normale mais plutôt une loi exponentielle. Les mécanismes ne sont évidemment pas les mêmes, et cette observation trouve probablement son explication dans ce constat.

5.5 Évènements rares et perspectives

5.5.1 Décroissance de bulles

De la même manière que dans le chapitre précédent, il nous a semblé important de montrer que certains cas spéciaux peuvent exister. Ainsi la Figure 5.19 montre qu'une bulle peut également décroître en taille. Sur la séquence, on voit clairement qu'il existe un objet (désigné par une flèche verte) qui «capte» la bulle lorsqu'elle passe à son voisinage et que cela a un effet immédiat sur la taille de la bulle. De façon assez similaire au chapitre précédent, cette observation a été réalisée quelques fois, sans que nous ne soyons parvenus à la reproduire de manière contrôlée et sans que nous ne sachions quelle est la nature de l'objet qui provoque cette décroissance rapide. L'objet disparaît quelques minutes après l'observation représentée. Nous ne

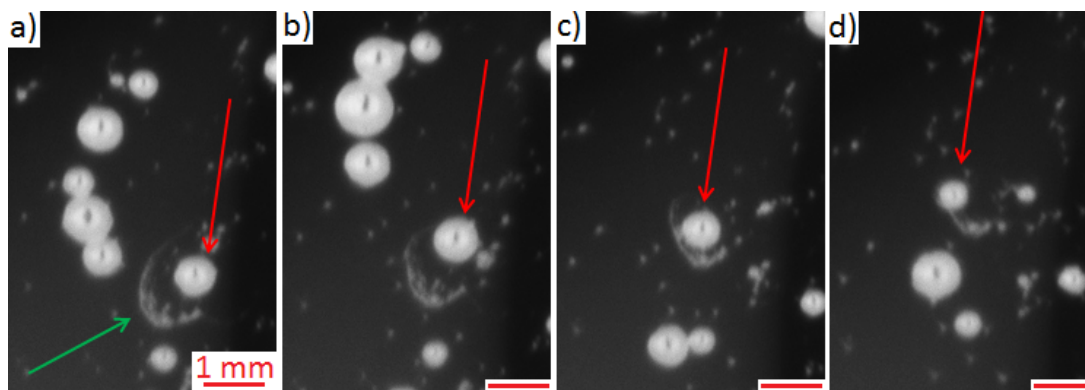


Fig. 5.19 Séquence d'images sur lesquelles une bulle (flèches rouges) est piégée par un élément inconnu (flèche verte) qui provoque une diminution rapide et importante de son rayon. Sur les images, $T = 1\,100\,^{\circ}\text{C}$, l'intervalle de temps est de 3 minutes entre chaque image.

pouvons donc que faire des suppositions sur la chimie de cet élément extérieur. Il est intéressant de constater que ce n'est pas un objet qui nucléée des bulles, il est donc peu probable que ce soit un élément réducteur. Par ailleurs si cet objet était un infondu, alors il sa dissolution engendrerait une augmentation locale de la teneur en formateurs de réseau (similairement à un grain de sable) et non pas une diminution mais plutôt une augmentation du rayon de la bulle à son contact.

5.5.2 Détermination d'un noyau de coalescence

La différence que nous avons mise en lumière entre l'observation d'une population de bulles qui coalescent et notre modèle géométrique de coalescence nous permet d'affirmer que le phénomène de coalescence n'est pas entièrement guidé par la distance entre deux bulles. Pour espérer aborder ce point de façon plus quantitative, il faudrait introduire la notion de noyau de coalescence [Ramkrishna, 2010, Burgisser *et al.*, 2013, Mancini *et al.*, 2016]. Cette notion permet d'exprimer une probabilité de coalescence en fonction de paramètres des bulles. Certains noyaux expriment la probabilité en fonction de la vitesse relative entre deux bulles. Expérimentalement, le plan sur lequel ont nucléé les bulles est effectivement vertical, ce qui implique que la différence de tailles entre les bulles a une influence certaine sur leur répartition. Dans le cas d'un plan horizontal, on peut intuitivement dire que cette approche ne sera pas aussi pertinente.

D'autres noyaux expriment cette probabilité en fonction de la taille des bulles. Cette approche résonne avec la vitesse du drainage du film liquide qui sépare deux bulles. Il a été prouvé que la vitesse de drainage dépend de la taille des bulles considérées [Kočárková, 2011], ce que nous avons aussi constaté puisque deux «petites» bulles restent en contact moins longtemps que deux grosses.

5.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance de bulles à l'interface entre deux verres ainsi que la croissance des bulles à l'interface silice/verre à vitre. Nous avons utilisé ces données de croissance pour ajuster la pression d'oxygène d'équilibre qui existe à l'interface entre les verres et à la surface du verre à vitre. Ces pressions d'oxygène d'équilibre sont cohérentes avec les pressions issues de la littérature et utilisées dans le chapitre précédent, quand bien même la définition d'une pression partielle locale d'oxygène est difficile à faire puisque la bulle est positionnée dans un gradient. Notre approche est performante pour les verres oxydés pauvres en fer (PLX, XTB), et l'est moins lorsque des verres réduits et riches en fer sont utilisés.

Un montage expérimental destiné à mesurer la composition des bulles qui parviennent à la surface a été mis en place. La mesure s'avère plus difficile pour la fusion de verre recyclé que pour la fusion de matières premières ; malgré le nombre important de bulles, le volume total de gaz qui s'échappe du verre reste faible. Nous avons donc diminué le volume dans lequel les gaz pouvaient se diluer. Lorsque les bulles étudiées éclatent à la surface, nous avons mesuré une augmentation sensible de la teneur en SO_2 qui n'est pas corrélée avec une augmentation de la teneur en autres gaz. Ceci nous amène à penser que les bulles sont effectivement composées majoritairement de SO_2 . La précision du montage reste néanmoins trop faible pour pouvoir réaliser des expériences comparatives entre verres oxydés et verres réduits.

Pour finir, nous avons également étudié la coalescence d'une assemblée de bulles dans un cas simple (contact silice/Face Sn sur une géométrie verticale), mesuré les distributions de taille et le temps caractéristique de coalescence. Nous avons montré que la croissance des bulles qui coalescent peut être modélisée par la même loi de croissance que les bulles isolées, c'est-à-dire que la coalescence n'a pas pour effet d'accélérer le transfert de masse. Grâce à un modèle simple, nous avons constaté que la dynamique

de coalescence dans nos expériences est principalement imposée par deux grandeurs : la densité surfacique de bulles et la vitesse de croissance des bulles isolées. Ceci est vrai tant que le mouvement vertical des bulles peut être négligé. Lorsque les bulles commencent à bouger, cela ralentit le mécanisme de coalescence. Similairement à ce qu'on rencontre dans les définitions des noyaux de coalescence, la probabilité pour que deux bulles coalescent n'est plus directement liée à la distance entre les deux bulles (approche «plus proches voisins») mais dépend aussi de la vitesse relative entre les bulles (approche «vitesses de remontée différentes»). Puisque la coalescence est alors ralentie, un nombre plus important de bulles atteint la surface, ce qui peut y permettre une accumulation. C'est-à-dire à la possible formation de mousse.

Pour continuer à améliorer ce modèle, il faudrait notamment accéder aux dynamiques de croissance pour des températures plus faibles que 1 100 °C. Ainsi, il deviendrait possible de modéliser la population de bulles avant qu'elle ne soit observable sur le four à hublot. Par ailleurs, la détermination des dynamiques de croissance à des températures supérieures donnerait également des indications pour les procédés industriels. L'augmentation des transferts de masse et la diminution de la viscosité à plus haute température impliquent que les bulles vont grossir puis remonter beaucoup plus rapidement que dans nos expériences, ce qui peut poser des problèmes expérimentaux. Pour la modélisation, ceci obligera à tenir compte du mouvement des bulles.

Chapitre 6

Impact d'une bulle sur le mélange de verres fondus

Sommaire

6.1	Contexte du travail et objectifs	159
6.2	Population de bulles générées par l'effondrement	161
6.2.1	Taille des bulles enfermées	161
6.2.2	Vers une description plus complète	164
6.3	Simplification du système : mesure d'une bulle	166
6.3.1	Vitesse de remontée de la bulle	166
6.3.2	Mesure de champs de vitesse dans le verre	168
6.3.3	Calcul des champs de vitesse dans un tube soumis à l'écoulement d'une sphère	168
6.4	Conclusions et perspectives	171

6.1 Contexte du travail et objectifs

Il est évident que l'homogénéité du verre avant son formage est une caractéristique importante à contrôler, notamment pour les verres de qualité optique. Industriellement, l'homogénéisation du verre peut être réalisée par l'ajout de bulleurs à différents endroits du four. Les bulles de taille centimétrique ainsi créées cisailent le verre et aident à établir des courants de convection dans le four, ce qui augmente le mélange et permet d'atteindre la qualité souhaitée. Par ailleurs, beaucoup d'industriels verriers considèrent que les bulles initialement formées participent au mélange du verre nouvellement formé et permettent de le rendre homogène à des échelles micrométriques. Cette idée repose sur le fait que dans un four industriel, des centaines de millions de bulles remontent dans le verre et le cisailent. L'étude de ce phénomène est peu documentée et quand elle l'est, l'approche est généralement numérique. Dans ce chapitre, nous présentons une technique d'étude *in situ* du mouvement induit par la remontée d'une bulle dans du verre fondu dans le but de quantifier ce phénomène expérimentalement. Les figures suivantes montrent qu'il existe des phénomènes d'interaction entre les bulles (une sorte d'effet collectif) qui pourraient expliquer un mélange accéléré par

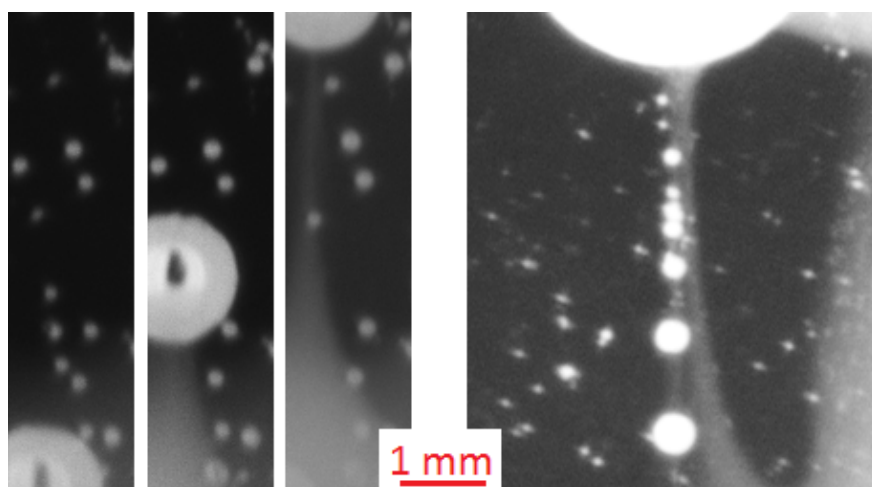


Fig. 6.1 Images illustrant le sillage d'une bulle simple millimétrique qui traverse une interface entre du verre vert et du verre clair. La traversée de cette interface entraîne le verre du bas dans le verre du haut. On peut noter que des petites bulles sont également entraînées par la remontée de la plus grosse.

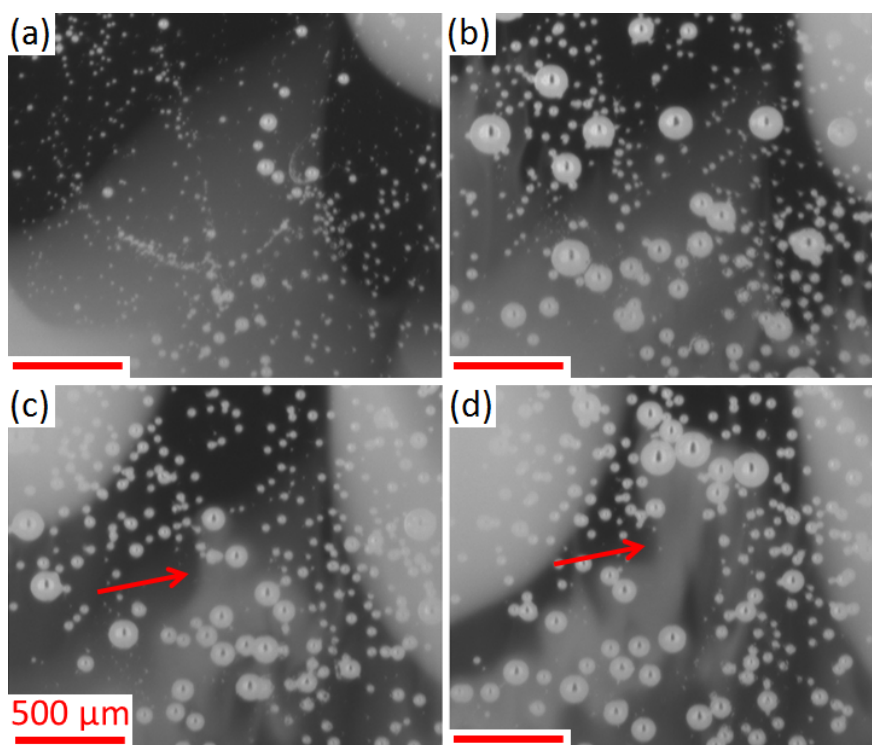


Fig. 6.2 Séquence exhibant l'effet que peut avoir une population de bulles sur le mélange de deux verres différents. Pour rappel, le verre clair apparaît en noir et le verre vert apparaît en blanc.

l'action des bulles. À titre de comparaison, nous produisons également sur la Figure 6.1 la photographie du sillage d'une bulle qui a traversé une interface entre un verre coloré et un verre transparent. On constate que le sillage est très fin et régulier. Une simple superposition de ces sillages ne pourrait expliquer à elle seule un tel effet collectif.

Ainsi, Eames *et al.* [Eames *et al.*, 2003] ont montré que dans un milieu infini, le volume mis en mouvement par une bulle diverge lorsque la distance parcourue par la bulle tend vers l'infini. Ce n'est pas le cas dans un milieu fini car la vitesse provoquée par la bulle décroît plus rapidement. Qualitativement, il est clair qu'une dizaine de bulles qui remontent de façon regroupée dans du verre fondu peuvent tirer vers le haut une quantité non négligeable de verre. Cette constatation entraîne une série de questions pour lesquelles les réponses expérimentales sont rares.

Ces questions fondamentales sont les suivantes : quelle est la quantité de verre tirée du bas vers le haut en fonction du nombre de bulles qui interagissent ? Y-a-t'il une disposition particulière des bulles qui puisse maximiser le phénomène de mélange ? Quels sont les rayons critiques et les distances caractéristique entre bulles qui permettent de développer cet effet collectif ? Encore une fois, la modélisation numérique possède l'avantage certain de pouvoir être mise en place de manière relativement simple. Cette modélisation numérique nécessite néanmoins des expériences pour vérifier que les comportements simulés correspondent bien à une situation réelle, au moins dans des cas simples.

Les modélisations numériques envisagées pour traiter ce problème dépassent largement le cadre de ce travail. Elles se basent toutes sur le calcul de la vitesse induite par une population de bulle pour faire bouger des scalaires et caractériser ainsi l'efficacité du mélange.

L'objectif de ce chapitre est donc triple : développer un montage de mesure des champs de vitesse induits par la remontée d'une bulle dans un verre fondu ; fournir des données expérimentales auxquelles des simulations pourront être comparées afin de les évaluer et finalement quantifier la capacité au mélange d'une assemblée de bulles.

6.2 Population de bulles générées par l'effondrement d'un milieu granulaire

6.2.1 Taille des bulles enfermées

Notre approche initiale a été directe au début, et nous avons introduit des grains de calcin de différentes tailles dans des creusets en alumine avant de les faire fondre. Le processus se rapproche d'un processus de frittage sans compression. Grâce au montage décrit au Chapitre 2, nous avons accès à une distribution de tailles des bulles qui sont enfermées lors de l'effondrement du milieu granulaire. En fait, les distributions de tailles que nous mesurons par ce montage correspondent aux queues des distributions, la résolution de 80 microns est largement insuffisante pour pouvoir distinguer les bulles que nous avons étudié dans les deux chapitres précédents et qui composent pourtant la majeure partie des bulles créées. Dans ce chapitre, nous négligerons les bulles d'un rayon inférieur à 50 microns.

Le comportement du milieu granulaire en cours de fusion est très différent selon

que les grains sont gros ou petits, ce qui s'explique probablement par la diffusion de la chaleur dans le milieu. En effet, plus le nombre de contacts est grand entre les grains, plus le transfert de chaleur est rapide depuis l'extérieur du creuset vers son centre.

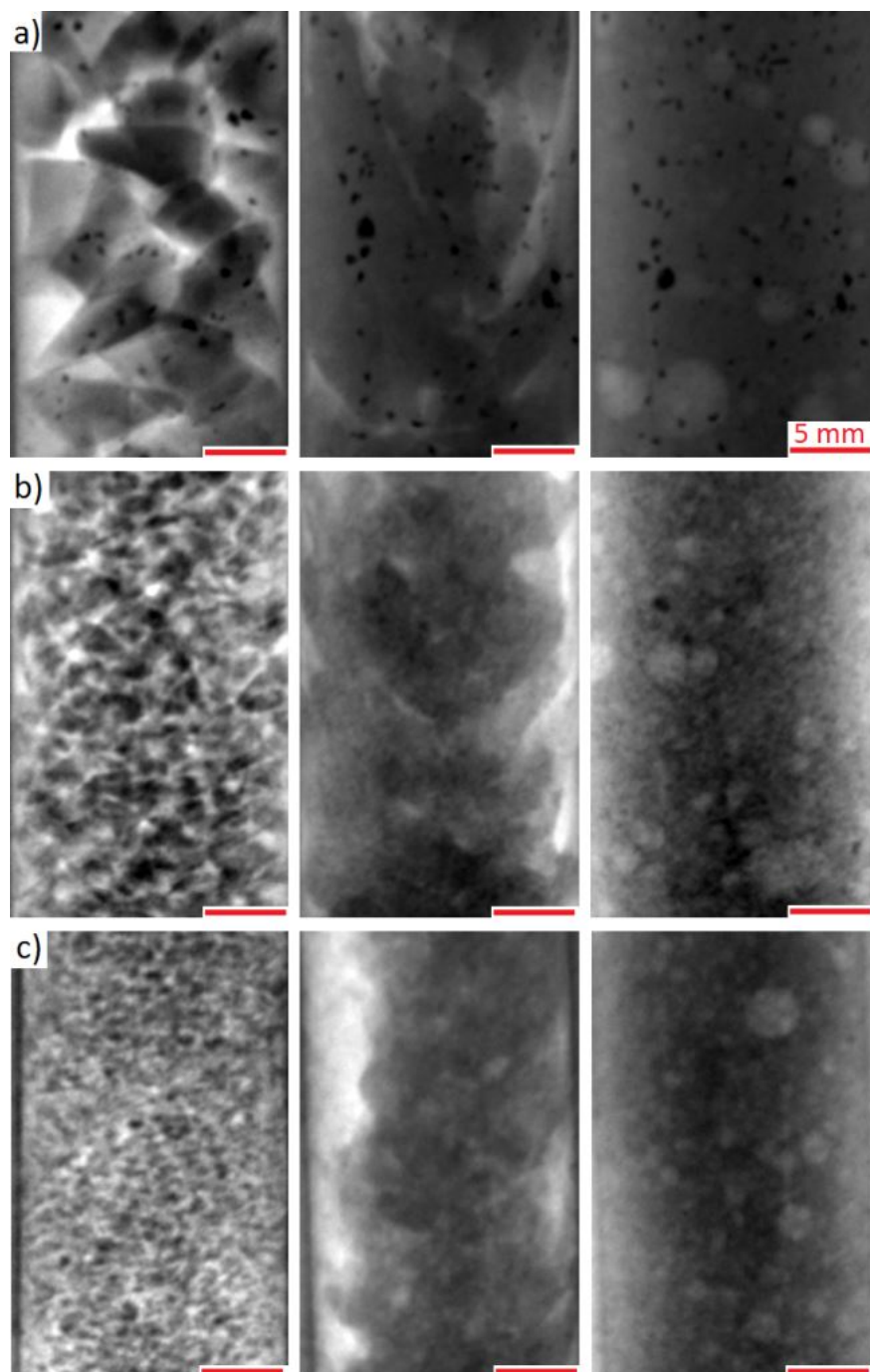


Fig. 6.3 Différents comportements des grains de verre en cours de fusion. a) Gros grains ; b) Grains moyens ; c) Grains fins.

Nous représentons sur la Figure 6.3 les différentes morphologies que l'on peut rencontrer. On y voit que la fusion des gros grains se traduit par un écroulement vertical et l'enfermement de grosses bulles et d'assez peu de petites. Intuitivement, on peut considérer que les poches de gaz en cours d'enfermement ont initialement des tailles importantes. Lorsque les grains sont plus petits, l'effondrement du milieu granulaire lui-même est différent : le frittage se produit, le milieu granulaire se transforme en colonne de fluide très visqueux qui glisse alors contre la paroi du creuset. On constate aussi que moins de grosses bulles sont enfermées mais qu'un nombre conséquent de bulles moyennes sont apparues. Qualitativement, l'espace entre les grains était initialement plus petit, et les poches de gaz enfermées de même.

Un premier inconvénient du montage apparaît ici. Il est difficile de se passer de l'effet des parois sur le comportement que nous observons, ne serait-ce qu'à cause de l'effondrement qui vient plaquer du verre contre la paroi, en enfermant potentiellement du gaz. Cet inconvénient ne peut être contourné facilement par l'élargissement du creuset, puisque sa taille maximale est imposée par la transmission des rayons X. Nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier des empilements granulaires fondus à froid, pour vérifier que les distributions mesurées à chaud correspondent. Ces mesures à froid permettraient peut-être aussi d'aller voir les populations de bulles à la frontière entre deux grains –donc comparables à celles des chapitres précédents. Pour la mesure

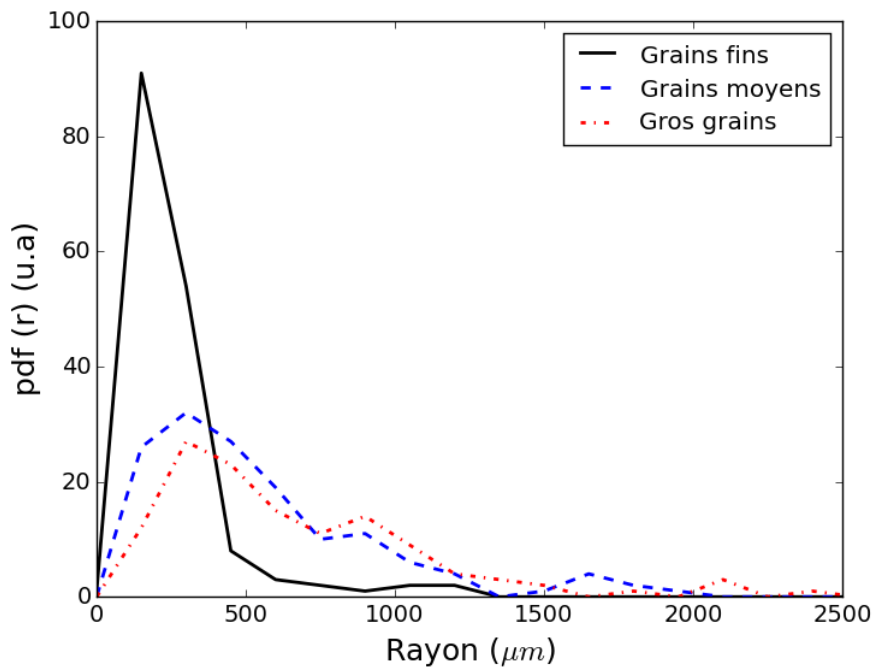


Fig. 6.4 Distributions de tailles de bulles initialement enfermées pour trois granulométries. Fin : 300-800 μm ; Moyen : 2-3 mm ; Gros : 6-8 mm.

des tailles de bulles créées par l'effondrement du milieu granulaire, nous avons essayé autant que faire se peut, de ne prendre en compte que les bulles qui sont au centre du creuset, et dont on peut supposer que la création a peu été influencée par les parois. En pratique, cela correspond à ne considérer que les bulles qui ont un mouvement dès

les premiers instants. La Figure 6.4 montre la distribution des tailles de bulles pour trois granulométries de grains employés. Le volume d'un creuset est de 25 cm^3 et on mesure à chaque fois entre 50 et 200 bulles dans ce volume, selon la granulométrie.

Conformément à ce que nous avons intuité, les mélanges de grains fins produisent plus de petites bulles que les mélanges de gros grains. Dans le chapitre consacré à l'état de l'art, nous avons évoqué la difficulté qu'il peut y avoir à utiliser du calcin fin. Il est difficile de savoir si les difficultés industrielles observées sont directement reliées au nombre initial de bulles enfermées ou plutôt à la présence de polluants. La Figure 6.5 montre à froid l'aspect qui peut être pris par un verre résultant de la

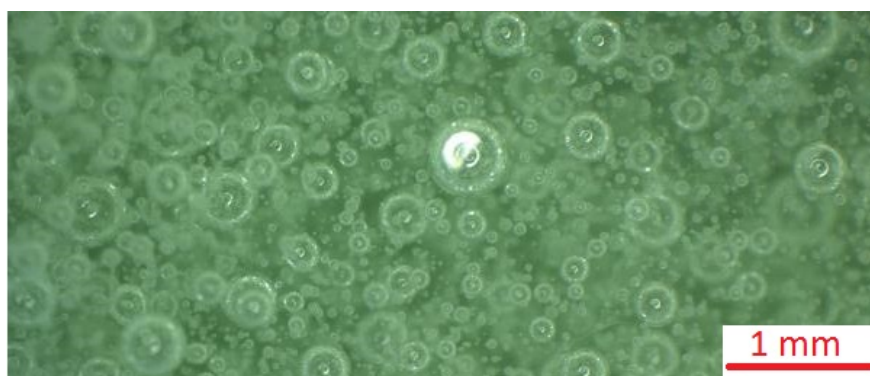


Fig. 6.5 Photographie à la loupe binoculaire de la surface libre d'un verre préparé par la fusion d'une poudre de PLX/HK. L'échantillon entier est rempli de bulles.

fusion d'une poudre de verre. On constate que les tailles de bulles s'échelonne entre le millimètre et la dizaine de microns. Cette illustration confirme que nous ratons le début des distributions de taille, et nous indique que l'étude de poudres de verre n'est pas possible par ce montage. De plus, il faudrait probablement définir une viscosité et une densité effectives pour des fractions volumiques aussi importantes de gaz ce qui sort du spectre de ce travail.

6.2.2 Vers une description plus complète

En termes de grains, le calcin est un système très complexe. Il existe une distribution de taille importante, et les formes des grains peuvent elles-mêmes être différentes. Un tel milieu s'éloigne donc des modèles abordés dans la littérature sur les milieux granulaires, qui considèrent généralement des milieux bidisperses. Dans un article récent, Zhao *et al.* [Zhao *et al.*, 2017] considèrent numériquement des empilements aléatoires de milieux granulaires qui ont des rapports de forme variables. Ils montrent que la compaction du milieu et le nombre moyen de contacts entre grains dépend fortement du rapport d'aspect. Pour rappel, dans le cas de sphères, la compaction est de 0,64 et le nombre moyen de contacts est de 6 ; pour des grains de formes plus complexes, la compaction moyenne est de 0,7 et le nombre moyen de contacts peut varier entre 8 et 9.

Considérons un mètre cube de grains de calcin qui serait soumis à une montée en température. La fraction de verre dans ce mètre cube est de 0,7. On peut estimer à 8 le nombre de contact par grains, l'aire des surface en contact va dépendre de la taille

des grains mais aussi de l'histoire thermique. On peut estimer qu'au total, la moitié de la surface du grain sera en contact avec un autre verre et sera dans la situation étudiée au Chapitre 4. Ceci équivaut à considérer que pour chaque contact grain/grain, l'aire de contact est égale à un seizième de la surface totale du grain.

De plus, si on considère maintenant des mélanges de calcin, il est important de connaître le nombre de contacts entre grains de verres différents. En première approximation, il est raisonnable de considérer que la nature des contacts suit la même proportion que la nature du mélange. Par exemple, pour un mélange 25/75 de XTB/HK, on peut considérer que chaque grain de notre empilement sera en contact avec 2 grains de XTB et avec 6 grains de HK. Grâce aux mesures effectuées au Chapitre 4, il est possible

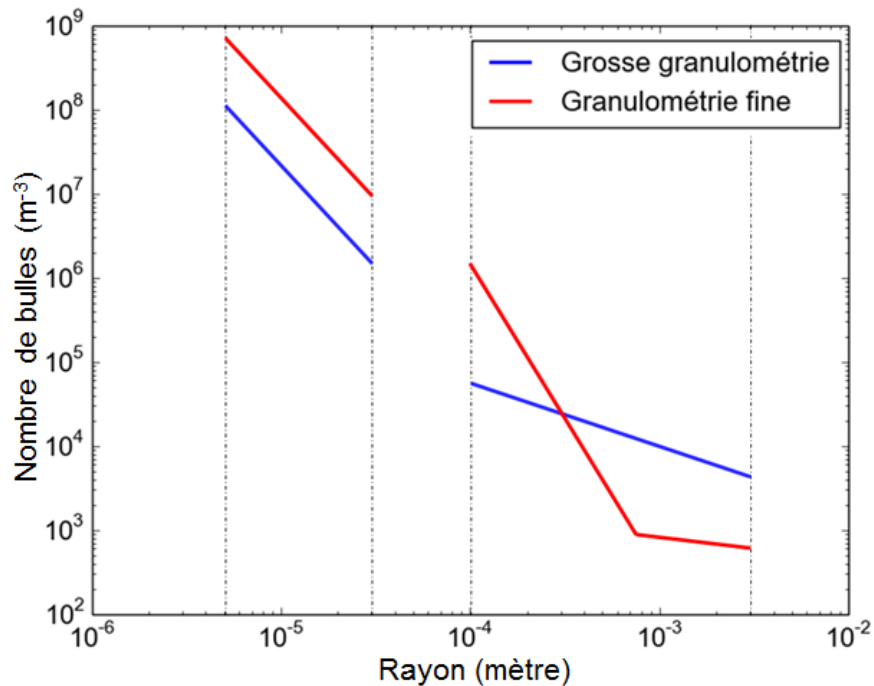


Fig. 6.6 Distributions de taille schématisées pour un cas réel avec deux granulométries. Les lignes pointillées délimitent les endroits où nos mesures ont été possibles.

d'estimer le nombre de bulles situées à la frontière verre/verre. Par les mesures effectuées ci-dessus, il est possible d'estimer le nombre de bulles issues de l'enfermement des pores entre grains. La description qualitative de la population de bulles initialement enfermées dans un tas de calcin en cours de fusion peut donc être envisagée.

Premier cas : grosse granulométrie (taille caractéristique ≈ 8 mm, soit un volume d'environ $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ et une surface d'environ $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ par grain) pour du verre XTB uniquement. En prenant une géométrie intermédiaire entre le cube et la sphère, cela correspond à 1 500 000 grains. Pour chaque grain, il se développe 8 contacts d'une aire de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ chacun. En faisant attention à ne compter les bulles qu'une fois, on obtient un nombre total de $2,5 \cdot 10^8$ bulles au contact verre/verre dont la taille s'échelonne entre 5 et 30 microns. Concernant les bulles enfermées dans les pores, on peut estimer leur nombre à $2 \cdot 10^6$ bulles, dont la taille varie entre 100 microns et 3 mm

de façon étalée.

Second cas : granulométrie fine (taille caractéristique $\approx 0,8$ mm, soit un volume d'environ $4 \cdot 10^{-10}$ m³ et une surface d'environ $4 \cdot 10^{-6}$ m² par grain) pour du verre XTB uniquement. En prenant une géométrie intermédiaire entre le cube et la sphère, cela correspond à un milliard de grains. Pour chaque grain, il se développe 8 contacts d'une aire de $2,5 \cdot 10^{-7}$ m² chacun. En faisant attention à ne compter les bulles qu'une fois, on obtient un nombre total de $1,7 \cdot 10^9$ bulles au contact verre/verre dont la taille s'échelonne entre 5 et 30 microns. Concernant les bulles enfermées dans les pores, on peut estimer leur nombre à $8 \cdot 10^6$ bulles, dont la taille varie entre 100 microns et 1 mm, de façon piquée autour de 250 microns (voir Figure 6.4).

Le résultat est récapitulé sur la Figure 6.6. Les domaines de taille de bulles pour lesquels une mesure des tailles initiales a été effectuée sont délimités par des traits pointillés. L'aire sous les courbes rouge et bleue correspond aux nombres de bulles annoncés ci-dessus. Ce calcul d'ordre de grandeur, très simplificateur, permet de distinguer des tendances. Ainsi, la diminution de la taille du calcin utilisé augmente le nombre de bulles pour deux raisons : le nombre de pores entre les grains augmente, et le nombre de bulles issues de l'enfermement de ces pores augmente en conséquence. De plus, puisque le nombre de grains croît, les contacts entre ces grains sont également plus nombreux, ce qui contribue fortement à l'augmentation du nombre de bulles nucléées au contact verre/verre.

De fait, ce sont les petites bulles dont le nombre augmente le plus. Ceci participe à expliquer les comportements problématiques qui peuvent être observés industriellement. Comme ces nombreuses petites bulles sont créées au début du processus de fusion, cela implique que la diffusion des gaz va venir les faire gonfler immédiatement et risque de produire une mousse. Plus la granulométrie du calcin est grossière, plus il y aura de «grosses» bulles (millimétriques) qui ne posent pas de problèmes particuliers. Les bulles microscopiques sont moins nombreuses et ne gonfleront donc pas dès le début du processus, mais un peu après, lorsque la température est maximale. La probabilité qu'une mousse se forme est alors diminuée.

6.3 Simplification du système : mesure d'une bulle

La mesure des champs de vitesse dans un verre qui contient une assemblée de bulles complexe telle que générée par l'effondrement d'un milieu granulaire s'est révélée bien trop difficile pour une première étape. Nous avons donc décidé d'introduire des palets de verre qui emplissent au maximum l'espace du creuset pour essayer de mesurer la réponse de notre système d'acquisition à un cas assez simple et contrôlé qui est celui d'une bulle unique qui remonte dans un tube.

6.3.1 Vitesse de remontée de la bulle

L'observable la plus simple à mesurer et sur laquelle la mesure est la plus précise est la vitesse de remontée de la bulle. En utilisant une méthode d'éléments frontières développée auparavant [Pigeonneau et Sellier, 2011, Guémas, 2014] et non explicitée ici, nous simulons la remontée d'une bulle dans un creuset en tenant compte de l'interface avec le creuset et de la surface libre du verre. La bulle est ici considérée comme une

sphère fluide –donc déformable– dont l'interface est mobile. Sa vitesse terminale serait donc la vitesse d'Hadamard-Rybczynski. En faisant varier le rapport λ du rayon de la bulle et du rayon du creuset, on constate numériquement l'influence du creuset sur la bulle. Il est évident que plus la bulle est grosse, plus l'influence du creuset sur elle est importante. De plus, on constate qu'à l'approche de la surface libre, la bulle ralentit ; ce ralentissement correspond au temps nécessaire au drainage du film de verre fondu, il commence à se faire sentir quand le centre de la bulle est situé à deux rayons de la surface libre. Les bulles qui sont desaxées dans le creuset ont évidemment une vitesse plus complexes que celles qui sont centrées ; la méthode d'éléments frontières étant axisymétrique, il n'est pas possible de simuler le comportement d'une bulle décentrée. La mesure expérimentale réalisée avec la «grosse» bulle ($\lambda_{\text{exp.}} = 0,4$) l'illustre : la bulle était accrochée au creuset à la fin de l'effondrement, elle s'en décroche et est donc fortement décentrée, sa vitesse est donc bien plus faible que ce qui est prévu. Au fur et à mesure de la remontée, la bulle se recentre et sa vitesse augmente alors. Pour finir, comme les autres bulles, elle ralentit lorsque la surface libre du verre se fait sentir. Nous comparons la vitesse «géométrique», issue du processus de segmentation

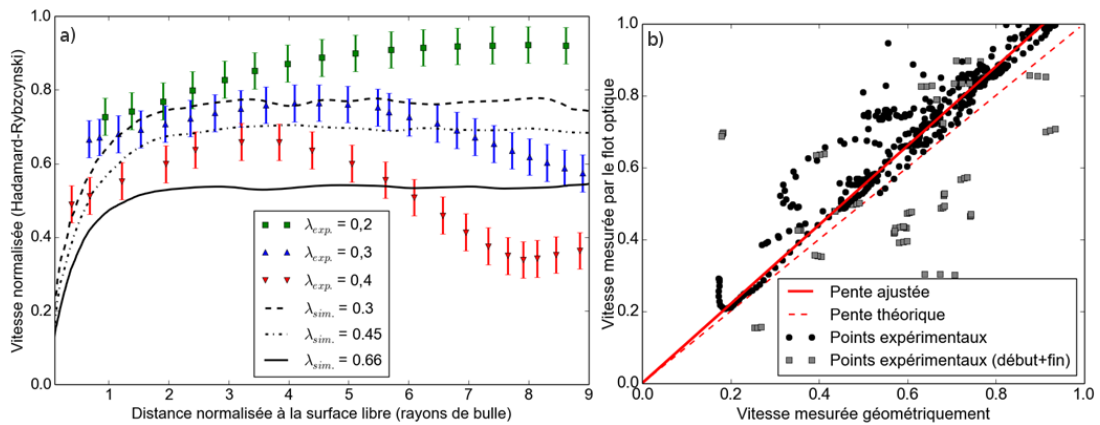


Fig. 6.7 a) Vitesse de remontée de bulles. Comparaison entre le flot optique et la simulation (éléments frontières). b) Vérification de l'accord entre mesure géométrique et mesure par le flot optique. Les vitesses sont exprimées en fraction de la vitesse d'Hadamard-Rybczynski.

puis d'un simple calcul de dérivée et la vitesse issue du flot optique (moyenne de la vitesse du flot optique sur toute la bulle). L'accord entre les deux vitesses est bon et est présenté sur la Figure 6.7 b). Il existe un écart de 10% environ entre les deux vitesses, la vitesse mesurée par flot optique étant plus grande que la vitesse géométrique. Nous avons ainsi représenté la droite $v_{\text{flot optique}} = 1,1 \cdot v_{\text{géom.}}$. Par ailleurs, les points les plus éloignés de la première bissectrice correspondent en général à des instants où les vitesses ne sont pas bien établies : au début ou à la fin de la remontée dans le creuset.

Une des difficultés de l'expérience réside dans la génération de bulles de taille et de position contrôlée. De plus, il n'existe pas de solutions pour recentrer en cours d'expérience une bulle qui ne le serait pas et sur nombre de séquences, on observe donc la remontée de bulles desaxées. Dans la suite, nous nous sommes concentrés sur des bulles qu'on peut considérer centrées.

6.3.2 Mesure de champs de vitesse dans le verre

Nous avons vérifié au paragraphe précédent que l'algorithme de flot optique fournissait des valeurs justes pour la vitesse des bulles. Nous réalisons donc des mesures de champs de vitesse dans le verre ensemencé autour d'une bulle qui remonte puis nous les comparerons à des solutions approchées.

Les deux exemples que nous traitons ci-dessous correspondent à deux bulles dont les positions sont plutôt au centre du creuset, une des bulles est plutôt petite, avec $\lambda = 0,2$ quand l'autre est plus grande avec $\lambda = 0,4$. Il est à noter que générer des bulles de plus grande taille n'est pas non plus chose aisée.

6.3.3 Calcul des champs de vitesse dans un tube soumis à l'écoulement d'une sphère

Rappel du champ de vitesse dans un milieu infini

Pour commencer, considérons une bulle de rayon R dans un milieu infini. Le fluide loin de la bulle est au repos, et la bulle a une vitesse $\mathbf{U}$. En prenant les coordonnées sphériques, nous considérons un repère dont l'origine est confondue avec le centre de la bulle, et $\mathbf{U}$ est orientée suivant la direction Ox . Il y a invariance par rotation autour de l'axe Ox et la vitesse suivant la direction θ (v_θ) est donc nulle. Il est alors classique d'exprimer la vitesse suivant les expressions suivantes [Guyon *et al.*, 2001] :

$$v_r(r, \phi) = U \cos \phi \cdot \left(\frac{3R}{2r} - \frac{R^3}{2r^3} \right), \quad (6.3.1)$$

et

$$v_\phi(r, \phi) = -U \sin \phi \cdot \left(\frac{3R}{4r} + \frac{R^3}{4r^3} \right). \quad (6.3.2)$$

La vitesse décroît en $1/r$ loin de la bulle, ce qui implique que son influence peut se faire sentir à longue distance. Pour tracer les lignes de courant, il est plus pratique d'exprimer la vitesse en coordonnées cartésiennes puisque cela correspond au pixel de l'image générée. Pour cela, il suffit d'exprimer r et ϕ en fonction de x et y de manière classique.

Expression du champ de vitesse dans un milieu confiné

La décroissance du champ de vitesse en $1/r$ implique également que la bulle est sensible à la présence d'un obstacle même à une distance importante. Les obstacles augmentent la friction du liquide sur la sphère et diminuent alors la vitesse de la sphère comme nous l'avons constaté sur la Figure 6.7. Ainsi, il nous faut tenir compte de l'influence des parois du creuset sur la bulle. Ceci permet également de comprendre pourquoi des mouvements de recirculation existent dans nos expériences et dans des expériences précédentes [Guyon *et al.*, 2001].

Le problème d'une bulle qui remonte sous l'action de la gravité dans un tube n'est pas nouveau. Il est d'ailleurs très proche du problème inverse d'une bille qui tombe dans un tube. Notamment, Haberman *et al.* ont étudié mathématiquement et expérimentalement cette situation [Haberman et Sayre, 1958, Happel et Ast, 1959]

pour des sphères solides et fluides. L'écriture des champs de vitesse dans un milieu confiné est plus compliquée. Le caractère axisymétrique du problème permet toutefois d'y trouver une solution. Nous ne détaillerons pas l'aspect calculatoire des solutions car elles s'expriment en fonction de sommes de séries. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à [Haberman et Sayre, 1958].

Pour une sphère fluide en mouvement dans un tube rempli de fluide, caractérisée par sa viscosité et sa taille, on peut écrire la fonction de courant en coordonnées sphériques selon l'expression suivante (seuls les premiers termes des séries ont été conservés) :

$$\Psi(r, \theta) = \sin^2 \phi \cdot \left(A_2 r^2 + \frac{B_2}{r} + C_2 r^4 + D_2 r \right), \quad (6.3.3)$$

où A_2 , B_2 , C_2 , et D_2 sont des constantes qui s'expriment en fonction du rapport des viscosités dynamique externe et interne et du rapport du diamètre de la bulle au diamètre du tube. Leur expression peut être trouvée dans [Haberman et Sayre, 1958]. Par ailleurs dans notre cas le rapport des viscosités tend vers l'infini, puisque $\mu_{\text{verre}} \approx 400 \text{ Pa.s}$ et $\mu_{\text{gaz}} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$.

Nous avons représenté sur la Figure 6.8 les lignes de courant de l'écoulement dans un tube autour d'une sphère pour un rapport $\lambda = 0,5$, issues de l'article d'Haberman. Sont également représentées les lignes de courant pour une bulle située dans un milieu infini. Concernant le mouvement relatif, l'allure est relativement similaire à celle d'une sphère dans un milieu infini ; pour le mouvement absolu, on constate que c'est tout à fait différent : les parois engendrent une recirculation autour de la bulle.

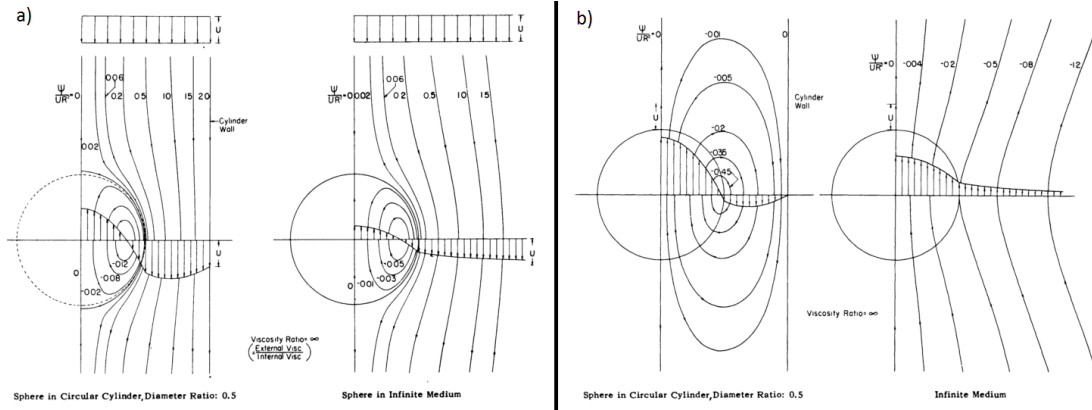


Fig. 6.8 Figure tirée de [Haberman et Sayre, 1958]. a) Mouvement relatif. Lignes de courant théoriques pour une sphère confinée dans un tube (gauche) avec $\lambda = 0,5$ et pour une sphère dans un milieu infini (droite). b) Mouvement absolu. Lignes de courant théoriques pour une sphère confinée dans un tube (gauche) avec $\lambda = 0,5$ et pour une sphère dans un milieu infini (droite).

Mesures

Nous avons sélectionné deux expériences pour lesquelles la vitesse de remontée des bulles reste bien stable. Pour ces deux bulles, nous avons mesuré le champ de

vitesse environnant pour plusieurs positions puis nous les avons moyenné en recalant la bulle au centre de l'image. Cela correspond à un mouvement absolu moyenné et non à un mouvement relatif. Nous représentons sur les Figures 6.9 et 6.10 les champs horizontaux et verticaux résultants ainsi que les lignes de courant correspondantes dans le référentiel du laboratoire.

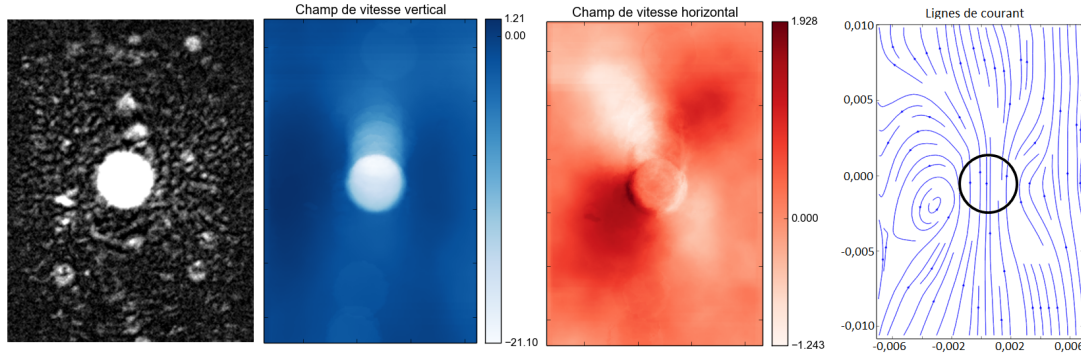


Fig. 6.9 Image, champs de vitesse et lignes de courant expérimentales pour une bulle dans un creuset. $\lambda_{exp.} = 0,25$. Mouvement absolu.

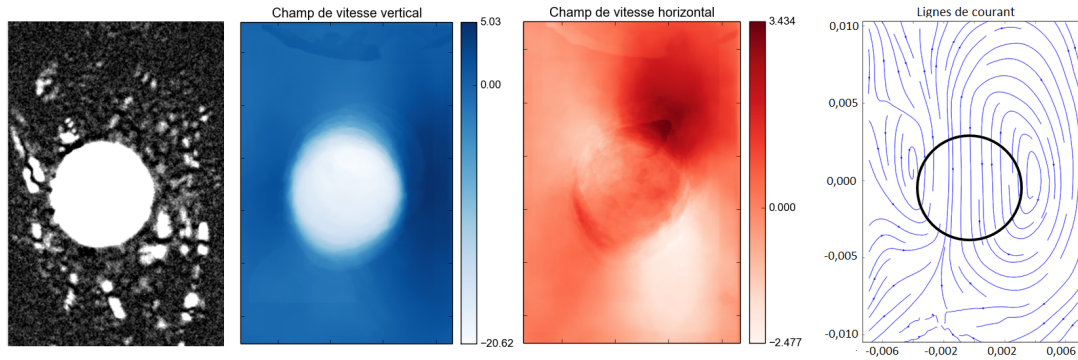


Fig. 6.10 Image, champs de vitesse et lignes de courant expérimentales pour une bulle dans un creuset. $\lambda_{exp.} = 0,38$. Mouvement absolu.

Au centre des champs de vitesse verticaux, la bulle remonte dans le creuset et entraîne le verre situé au-dessus et en-dessous d'elle. Sur les côtés de la bulle, la vitesse verticale du verre est négative, ce qui montre qu'il existe une recirculation. Pour les champs de vitesse horizontaux, il faut distinguer ce qu'il se passe en amont et en aval de la bulle. En amont de la bulle, le verre est poussé sur les côtés vers les parois du creuset et s'écarte ainsi de la trajectoire de la bulle. Au contraire en aval, le verre est tiré depuis l'extérieur vers le centre. La composition des mouvements verticaux et horizontaux permet de représenter les lignes de courant.

Pour les deux bulles, une boucle de recirculation est mesurée. Elle est évidemment plus grande pour la bulle la plus grosse et qualitativement similaire à la boucle représentée sur la Figure 6.8. On constate une dissymétrie entre la boucle gauche et la boucle droite, très bien développée. On peut potentiellement attribuer cette diffé-

rence au décalage visible de la bulle vers la gauche. Par ailleurs, malgré la position centrale de la petite bulle sur l'axe du creuset (voir Figure 6.9), les lignes de courant représentées ne sont pas symétriques par rapport à la bulle, et une des boucles de recirculation est manquante. La petite bulle remonte moins vite que la grosse bulle et le verre alentour est visiblement moins mis en mouvement que pour la grosse bulle, on atteint probablement les limites de sensibilité de notre montage.

De plus, comme nous l'avons déjà évoqué, il existe une incertitude sur la nature de la vitesse que mesure le flot optique. En effet, tous les traceurs sont visibles aux rayons X, il n'est pas possible de ne voir que ceux qui seraient situés dans un plan. Il est donc possible que la vitesse que nous mesurons soit une fonction complexe du champ de vitesse réel. Une vérification plus précise de ce point est nécessaire et n'a pas pu être réalisée par manque de temps. Elle nécessite des simulations 3D qui auraient pour objectif de simuler le mouvement de traceurs dans un creuset similaire aux nôtres, puis d'appliquer l'algorithme de flot optique sur ces images générées numériquement afin d'apporter une conclusion définitive à ce point. Cela fera sans doute l'objet d'un travail ultérieur.

6.4 Conclusions et perspectives

Ce chapitre avait pour objectif de quantifier l'aptitude d'une population de bulles à mélanger le verre initialement formé. Pour cela, nous avons développé un montage expérimental destiné à mesurer les champs de vitesse engendrés par la remontée de bulles dans le verre en fusion. En utilisant des rayons X et des particules d'oxydes en guise de traceurs, nous avons montré qu'il est possible de mesurer des vitesses dans le verre.

L'utilisation des rayons X permet également d'accéder aux premiers instants de l'effondrement d'un milieu granulaire soumis à haute température. Nous avons donc pu mesurer les tailles de bulles enfermées lors de cet écroulement et accéder aux distributions de tailles initiales. La résolution du système reste encore trop faible pour pouvoir accéder à toute la population de bulles –dont la taille varie entre la dizaine de microns et le centimètre– mais la mesure *in situ* apporte des renseignements intéressants sur la dynamique. En combinant les distributions à petite échelle du Chapitre 4 et les distributions mesurées dans cette partie, nous avons pu commencer à dégager une vue d'ensemble de la population de bulles formées dans du calcin en fusion.

Malheureusement, la population de bulles générées est trop complexe pour que nous puissions y mesurer précisément les champs de vitesse, et il a donc fallu simplifier le problème en ne générant qu'une bulle unique. En comparant les vitesses de remontée de ces bulles mesurées par flot optique avec les vitesses mesurées géométriquement et avec des simulations, nous avons pu vérifier que l'algorithme de flot optique était performant au premier ordre. Dès cette première mesure, nous avons constaté que l'influence des parois sur les bulles était liée aux positions dans le creuset : pour des bulles centrées la situation est relativement modèle, elle se complique beaucoup dès que la bulle est desaxée. Les champs de vitesse mesurés autour d'une bulle unique sont en accord qualitatif avec la théorie et une vérification plus précise est nécessaire.

La suite logique de ce travail consiste donc à continuer d'évaluer la précision du

montage par l'étude de la remontée d'une bulle décentrée. Cette situation est plus complexe puisqu'elle nécessite de travailler en trois dimensions et un contrôle précis de la situation est nécessaire. Une fois ce point vérifié, il sera alors possible d'envisager l'étude de l'interaction entre deux bulles avant d'en augmenter le nombre.

Conclusion générale

Notre étude a montré que les mécanismes à l'origine de l'apparition des bulles lors de la fusion de verre recyclé doivent être appréhendés sous plusieurs angles. En effet, une bulle est un objet qui couple fortement des phénomènes physiques et des réactions chimiques. De par la différence intrinsèque de densité entre la bulle et le liquide environnant, elle agit comme une source de quantité de mouvement ; elle réalise donc le lien entre le mouvement et la chimie du milieu. Ce caractère central des bulles implique une complexité à leur étude puisque ni les méthodes d'observation ni les méthodes de caractérisation chimique ne sont suffisantes par elles-mêmes pour une description complète.

De plus les échelles spatiales auxquelles se déroulent les phénomènes sont très différentes, ce qui entraîne une difficulté supplémentaire puisque les méthodes expérimentales utilisées doivent être diverses afin de capter des comportements tenus et des dynamiques plus larges, le tout à une température suffisamment élevée pour poser des problèmes expérimentaux. Il en résulte que ce travail a dû s'appuyer fortement sur la modélisation pour tenter de comprendre les observations.

Dans un souci de représentativité, nous avons choisi d'utiliser majoritairement des verres industriels dans ce travail. Nous avons réduit le périmètre de cette thèse à l'étude des bulles qui sont formées entre deux morceaux de verres, en l'absence de pollutions et de matières premières. L'utilisation de verres industriels a pour contrepartie une connaissance réduite des conditions précises d'élaboration des échantillons.

Les premiers instants de la formation d'une bulle dans ces verres industriels ont été étudiés à la lumière des processus déjà décrits dans les solutions aqueuses et dans les magmas fondus. Nous avons montré théoriquement et expérimentalement que la nucléation homogène ne peut pas se dérouler lors de la fusion de verre recyclé car les sursaturations n'atteignent jamais les valeurs suffisantes pour son développement. En conséquence, l'apparition d'une bulle nécessite l'existence préalable d'un germe, créé par l'effondrement du verre et l'enfermement consécutif d'une poche de gaz. La diversité de taille des poches de gaz enfermées est grande, puisqu'elles peuvent être centimétriques mais aussi micrométriques. La connaissance des conditions de l'affaissement du verre est donc fondamentale pour décrire la population de nuclei résultante.

En nous appuyant sur l'observation *in situ* par tomographie X de la frontière entre deux morceaux de verre, nous avons montré que le nombre de germes enfermés pouvait être très important, avec plusieurs milliers de nuclei par cm^2 . Nous avons déterminé que la distribution de tailles des nuclei suivait une distribution exponentielle, de rayon caractéristique estimé à 4,5 microns. L'étude systématique de la population de germes enfermés entre deux morceaux de verre de rugosités contrôlées permettrait de décrire

précisément les mécanismes à l'oeuvre derrière cette première étape de la nucléation.

L'influence de l'environnement chimique sur la stabilité des germes a ensuite été étudiée. En reprenant les raisonnements issus de la théorie classique de la nucléation, nous avons montré que la notion de rayon critique de nucléation peut être utilisée pour prédire la taille minimale des germes qui prendront vie pour former des bulles. En effet, un germe dont la taille est inférieure au rayon critique de nucléation n'est pas stable et aura donc tendance à disparaître si la dynamique de changement des conditions chimiques est suffisamment faible par rapport à la dynamique de disparition du germe.

Nous avons utilisé une méthode de calcul de l'état d'oxydation d'un verre isolé pour quantifier la proportion des différentes espèces réduites et oxydées. Dans une approche assez simple, nous avons étudié la diffusion de l'état d'oxydation entre deux verres et l'augmentation potentielle de la concentration en certains éléments réduits, dont S^{4+} – considéré ici comme la forme dissoute du gaz SO_2 . La comparaison entre les concentrations calculées et la solubilité des gaz nous a alors permis d'accéder à la sursaturation et au rayon critique correspondant.

En comparant la distribution de tailles de bulles et le rayon critique pour tous les verres en contact, nous avons déterminé la proportion de germes stables qui deviendraient potentiellement des bulles. La comparaison entre cette proportion prédite et les densités de bulles mesurées montre que la méthode utilisée ne permet pas de déterminer quantitativement le nombre de bulles par unité de surface, mais que les ordres de réactivité sont globalement respectés. L'existence de clusters de dizaines de bulles nous permet d'affirmer qu'il existe des phénomènes que nous n'avons pas pu identifier et qui ne peuvent pas être négligés, au vu des différences qui existent entre les densités prédites et observées.

Le paramètre le plus important pour le calcul de l'état d'oxydation est bien entendu la pression d'oxygène d'équilibre. Sa première détermination a été effectuée en se basant sur la littérature. L'observation de la croissance des bulles vient apporter une confirmation des valeurs utilisées, en montrant indépendamment que ces dernières sont cohérentes avec les régimes de croissance mesurés. À notre avis, la réalisation d'une mesure électrochimique et d'une observation *in situ* simultanées est une piste très prometteuse pour étudier plus quantitativement encore l'interaction entre une bulle et le verre fondu.

La croissance des bulles est évidemment influencée par l'état chimique local, comme l'était la nucléation aux premiers instants. À la frontière entre deux verres d'état redox différents, nous avons observé une accélération des processus de croissance. Nous avons attribué cette augmentation à l'interaction qui se développe entre verre réduit et verre oxydé. En effet, le verre réduit joue le rôle de puits pour l'oxygène stocké dans le verre oxydé, ce qui a pour principal effet de décaler l'équilibre du soufre dans le verre oxydé vers la formation de SO_2 dissous, et donc une augmentation de la force motrice de la croissance.

Pour finir, nous avons présenté un montage expérimental dont l'utilisation ultérieure permettra l'étude quantitative de l'effet d'une population de bulles sur le mouvement du verre et sur le mélange induit. Ce montage d'observation par les rayons X nous a permis d'étudier la taille des bulles macroscopiques enfermées par l'effondrement d'un milieu granulaire. En couplant la population de bulles microscopiques mesurée au Chapitre 4 et la population de bulles macroscopique, il est possible de déterminer qua-

litativement la population totale de bulles formées. Concernant le nombre de bulles nucléées, il apparaît que l'augmentation de l'aire de contact entre les grains (donc l'augmentation du nombre de bulles microscopiques) a un effet supérieur à l'augmentation du nombre de pores (donc du nombre de bulles macroscopiques). Par ailleurs, en ensemençant le verre avec des traceurs, une mesure des champs de vitesse générés par une population de bulles est possible. Nous avons étudié le cas simple de la remontée d'une bulle dans un creuset, ce qui constitue une première étape vers la modélisation physique des écoulements existants dans un four verrier.

Ce travail débouche sur de nombreuses questions dont nous n'avons fait qu'effleurer les thématiques. Dans le cas des solutions aqueuses, il existe des critères qui permettent de déterminer si un germe va être bloqué dans une cavité en fonction de la taille et de la forme de cette cavité, ainsi qu'en fonction de la vitesse du liquide et de l'angle de contact entre le liquide et le substrat. La situation que nous avons étudié ici est légèrement différente. D'une part, le verre qui s'affaisse connaît une évolution sensible de sa viscosité, ce qui complexifie singulièrement le problème. De plus, le verre ne s'écoule pas sur un substrat solide mais sur un autre verre dont la viscosité et l'état de surface changent également. Il existe certains travaux sur l'état de rugosité d'un liquide hautement visqueux à des températures proches de la transition vitreuse, mais nous n'avons pas trouvé de publications qui aborderaient les interactions entre les rugosités de deux morceaux différents. Il serait probablement très intéressant de préciser cette question, peut-être grâce à la tomographie X. Une étude systématique de l'effondrement d'un verre sur un autre et une mesure quantitative de la population de germes résultante aiderait à préciser les hypothèses que nous avons effectuées.

Concernant la croissance des bulles, nous avons abordé le problème d'une bulle dans un liquide homogène et isotrope, ce qui est une simplification importante de la situation réelle. Une simulation volumique qui tiendrait compte de l'existence de gradients de concentration mais aussi du mouvement d'une bulle permettrait probablement de reproduire plus finement les évolutions que nous avons observé. La précision des constantes utilisées pour modéliser la croissance (diffusivités, solubilités, concentrations dissoutes...) est toujours un point très sensible des expériences dans le verre fondu. Une modélisation plus précise et des situations mieux contrôlées pourraient permettre de réaliser une mesure de ces constantes thermodynamiques. Pour atteindre un meilleur contrôle, il nous semble que la bulle doit être générée par les expérimentateurs, par exemple pour choisir le gaz à introduire. Évidemment, la mise en regard de la mesure à chaud de la composition des gaz et une mesure à froid serait également une piste prometteuse, notamment pour permettre aux usines de mieux comprendre d'où viennent les bulles qu'ils observent dans leurs produits finaux.

Nous nous sommes focalisés sur la nucléation des bulles à relativement basse température pour étudier le comportement du verre recyclé à ses premiers instants dans le four. Une mesure des mêmes phénomènes à d'autres températures apporterait des précisions bienvenues pour guider les industriels. Ainsi, on peut s'interroger sur la nucléation de bulles à haute température ; les sursaturations que nous avons calculé sont très proches de l'unité, et quelle que soit la température considérée, elles n'atteignent jamais les valeurs observées en volcanologie, ce qui pousse à s'interroger sur l'origine des bulles créées aux alentours de 1500 °C : des germes sont-ils restés présents entre le début de la fusion et les hautes températures ? D'autres objets sont-ils responsables

de l'apparition de ces bulles ? La nucléation homogène serait-elle néanmoins possible ?

D'un point de vue industriel, la présence de polluants et de matières premières réactives dans le mélange vitrifiable oblige à considérer que les phénomènes observés dans ce travail sont loin de déterminer complètement les comportements dans un four verrier. Néanmoins, nous sommes convaincus que ce travail permet de mieux décrire la population de bulles initialement présente dans un four verrier. Il apporte également des renseignements qualitatifs sur les chemins réactionnels possibles qui influencent la vie d'une bulle.

Pour finir, nous espérons qu'il fournit une méthode d'étude innovante des bulles et des réactions chimiques dans le verre à travers l'analyse d'images et la modélisation, possible base de départ pour des travaux ultérieurs.

Bibliographie

- [Akiyama *et al.*, 2015] AKIYAMA, R., KANNO, N., SUZUKI, Y. et YAMAMOTO, K. (2015). Determination of ferrous and total iron at the surface of float glass by spectrophotometry combined with a stepwise etching technique. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 56(2):37–42. 82
- [Albert *et al.*, 2016] ALBERT, S., BAUER, T., MICHL, M., BIROLI, G., BOUCHAUD, J.-P., LOIDL, A., LUNKENHEIMER, P., TOURBOT, R., WIERTEL-GASQUET, C. et LADIEU, F. (2016). Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers. *Science*, 352(6291):1308–1311. 4
- [Auchet *et al.*, 2004] AUCHET, O., IUNG, C., MALLASSÉ, O. et RIEDINGER, P. (2004). Glass furnace, simplified modelling for control and real time simulation. In *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, volume 1, pages 657–661. IEEE. 134
- [Backnaes *et al.*, 2008] BACKNAES, L., STELLING, J., BEHRENS, H., GOETTLICHER, J., MANGOLD, S., VERHEIJEN, O., BEERKENS, R. G. et DEUBENER, J. (2008). Dissolution mechanisms of tetravalent sulphur in silicate melts : Evidences from sulphur K edge XANES studies on glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91:721–727. 11, 64, 100
- [Bamford, 1977] BAMFORD, C. R. (1977). Colour generation and control in glass. In *Part of a collection of research on crystalline glazes donated (c. 1990) to CSAD by CI Brown. See Shelf 8, Boxes 5, 6, 7*. Elsevier Scientific.
- [Barton et Guillemet, 2005] BARTON, J. et GUILLEMET, C. (2005). *Le verre, science et technologie*. Chimie. matériaux. EDP sciences. 4, 5, 15, 21
- [Barton et Caurant, 1993] BARTON, J. L. et CAURANT, D. (1993). The oxidation of ferrous iron in glass at high temperature II. In *Fundamentals of Glass Science and Technology – ESG 1993*, pages 193–198. 79
- [Barton *et al.*, 1992] BARTON, J. L., D., B., CAURANT, D. et PINCEMIN, F. (1992). The oxidation of ferrous iron in glass at high temperature. In *16th International Congress on Glass*, pages 215–220. 79
- [Beauvais *et al.*, 2010] BEAUVAIS, M., PIEZEL, B., HAMIDI, F., VILLALOBOS, M., SILVA, C. D., MARTIN, E., DALMAS, D. et BARTHEL, E. (2010). Film formation mechanism in glass lubrication by polymer latex dispersions. *Thin Solid Films*, 518(6):1689 – 1697. 21
- [Becker et Döring, 1935] BECKER, R. et DÖRING, W. (1935). Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Ann. Phys.*, 416(8):719–752. 89

- [Beerkens et Laimböck, 2000] BEERKENS, R. et LAIMBÖCK, P. (2000). *Foaming of Glass Melts*, pages 41–58. John Wiley & Sons, Inc. 18
- [Beerkens *et al.*, 2009] BEERKENS, R., LAIMBOCK, P. et NITE, H. (2009). Foaming of glass melts. In *60th Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 21, page 41. John Wiley & Sons.
- [Beerkens, 2003a] BEERKENS, R. G. (2003a). Amber chromophore formation in sulphur- and iron-containing soda-lime-silica glasses. *Glass Sci. and Tech.*, 76(4): 166–175. 15
- [Beerkens, 2003b] BEERKENS, R. G. (2003b). Sulfate decomposition and sodium oxide activity in soda–lime–silica glass melts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(11):1893–1899. 18
- [Beerkens, 2004] BEERKENS, R. G. (2004). Analysis of advanced and fast fining processes for glass melts. In *Advances in Fusion and Processing of Glass III*, volume 141, pages 1–34. 11, 12, 62, 77, 78, 139, 199
- [Beerkens, 2007] BEERKENS, R. G. (2007). Sulphur chemistry and sulphate fining and foaming of glass melts. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 48(1):41–52. 191, 192
- [Beerkens *et al.*, 2002] BEERKENS, R. G., KUHN, W. S., LENTES, F. et BACKX, T. (2002). Melting and fining. In *Mathematical Simulation in Glass Technology*, pages 17–164. Springer. 17
- [Beerkens et Van Limpt, 2001] BEERKENS, R. G. et VAN LIMPT, J. (2001). Energy efficiency benchmarking of glass furnaces. In *62nd Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 93–105. John Wiley & Sons, Inc. 21
- [Beerkens et van Santen, 2008] BEERKENS, R. G. et van SANTEN, E. (2008). *Recycling in Container Glass Production : Present Problems in European Glass Industry*, pages 181–202. John Wiley & Sons, Inc. 16, 22, 27
- [Beerkens et DeWaal, 1990] BEERKENS, R. G. C. et DEWAAL, H. (1990). Mechanism of oxygen diffusion in glassmelts containing variable-valence ions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(iii):1857–1861. 79, 80
- [Beerkens *et al.*, 1994] BEERKENS, R. G. C., MUIJSENBERG, H. et Van der HEIJDEN, T. (1994). Modelling of sand grain dissolution in industrial glass melting tanks. *Glastech. Ber.*, 67(7):179–188. 120
- [Behrens et Gaillard, 2006] BEHRENS, H. et GAILLARD, F. (2006). Geochemical aspects of melts : volatiles and redox behavior. *Elements*, 2(5):275–280. 65
- [Behrens et Stelling, 2011] BEHRENS, H. et STELLING, J. (2011). Diffusion and Redox Reactions of Sulfur in Silicate Melts. *Rev. Mineral. Geochem.*, 73:79–111. 11
- [Bensberg et Breitbach, 2006] BENSBERG, A. et BREITBACH, C. (2006). *Selective Batching for Improved Commercial Glass Melting*, pages 99–106. John Wiley & Sons, Inc. 17
- [Bingham, 2001] BINGHAM, P. A. (2001). *The environment of iron in silicate glasses*. Thèse de doctorat, University of Sheffield. 8

- [Boloré et Pigeonneau, 2017] BOLORÉ, D. et PIGEONNEAU, F. (2017). Spatial distribution of nucleated bubbles in molten glasses submitted to coalescence and growth. *J. Am. Ceram. Soc.* Submitted in July 2017. 114
- [Borovicka, 2003] BOROVICKA, J. (2003). Circle detection using hough transforms documentation. *COMS30121-Image Processing and Computer Vision*. 48
- [Bouttes, 2014] BOUTTES, D. (2014). *Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. 38, 40
- [Brown et Kobayashi, 1998] BROWN, J. T. et KOBAYASHI, H. (1998). Is Your Glass Full of Water ? – Part II. In *A Collection of Papers Presented at the 58th Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 19, pages 1–13. 139
- [Budd, 1963] BUDD, S. (1963). Formation of gas bubbles in glass at high temperature. *Glass and Ceramics*, 20(5):291–292. 12
- [Buhler et Weißmann, 1994] BUHLER, P. et WEISSMANN, R. (1994). Thermodynamics of interactions between polyvalent oxides in glass melts and oxygen. *Glass Phys. Chem.*, 20(2):157–163. 191
- [Burgisser et al., 2013] BURGISSER, A., FORESTIER-COSTE, L., JAMES, F. et MANCINI, S. (2013). An expansion-coalescence model for bubble growth in viscous fluids. [En ligne, accessible le 01-Août-2017]. 157
- [Cable, 1961] CABLE, M. (1961). Part 2 : Mechanisms of refining. *Glass Technol.*, 2(2):60–70. 62, 74, 75, 90, 93, 196
- [Cable et Frade, 1987] CABLE, M. et FRADE, J. (1987). Diffusion-controlled growth of multi-component gas bubbles. *J. Mater. Sci.*, 22:919–924. 75, 76, 134, 136
- [Chopinnet, 2010] CHOPINET, M. (2010). La couleur du verre : en suivant Georges Bontemps. <http://www.ustverre.fr/site/ustv/Nancy2010/Presentations/Chopinnet.pdf>. [En ligne, accessible le 06-Juillet-2017]. 60
- [Chopinnet et al., 2002] CHOPINET, M., LIZARAZU, D. et ROCANIÈRE, C. (2002). L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre. *C. R. Chim.*, 5(12):939–949. 7, 9, 12, 60, 61, 62
- [Chopinnet et al., 2010] CHOPINET, M. H., GOUILLART, E., PAPIN, S. et TOPLIS, M. J. (2010). Influence of limestone grain size on glass homogeneity. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 51(3):116–122. 14
- [Clift et al., 1978] CLIFT, R., GRACE, J. R. et WEVER, M. E. (1978). *Bubbles, Drops and Particles*. Academic Press. 76
- [Cochain, 2013] COCHAIN, B. (2013). *Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus. Etudes expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. 79
- [Collignon et al., 2010] COLLIGNON, J., RONGEN, M. et BEERKENS, R. (2010). Gas release during melting and fining of sulphur containing glasses. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 51(3):123–129. 43, 66, 149, 198

- [Cook et Cooper, 1999] COOK, G. B. et COOPER, R. F. (1999). Redox dynamics in the high-temperature float processing of glasses. I. Reaction between undoped and iron-doped borosilicate glassmelts and a gold-tin alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 249:210–227. 81
- [Cook et Cooper, 2000] COOK, G. B. et COOPER, R. F. (2000). Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in an alkaline earth aluminosilicate glass. *Am. Mineral.*, 85(iii):397–406. 79
- [Cook et Cooper, 2001] COOK, G. B. et COOPER, R. F. (2001). Redox dynamics in the high-temperature float-processing of glasses. II. Reaction between undoped and iron-doped aluminoborosilicate glassmelts and a gold-germanium alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 283:34–46.
- [Cook et al., 1990] COOK, G. B., COOPER, R. F. et WU, T. (1990). Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 120(1):207–222. 63, 79
- [Cook, 1978] COOK, R. F. (1978). The collection and recycling of waste glass (cullet) in glass container manufacture. *Conservation & Recycling*, 2(1):59–69. 22
- [Cooper et al., 1996] COOPER, R., FANSELOW, J. et POKER, D. (1996). The mechanism of oxidation of a basaltic glass : chemical diffusion of network-modifying cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(17):3253–3265. 79
- [Dalton, 1933] DALTON, R. H. (1933). Gases in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 16(1-12):425–432. 43
- [Di Martino et al., 2004] DI MARTINO, J., RAPIN, C., BERTHOD, P., PODOR, R. et STEINMETZ, P. (2004). Corrosion of metals and alloys in molten glasses. part 1 : glass electrochemical properties and pure metal (fe, co, ni, cr) behaviours. *Corros. Sci.*, 46(8):1849–1864. 33
- [DiCenzo et Wertheim, 1989] DICENZO, S. B. et WERTHEIM, G. K. (1989). Monte carlo calculation of the size distribution of supported clusters. *Phys. Rev. B*, 39:6792–6796. 48
- [DiGiampaolo et Tiwary, 2015] DIGIAMPAOLO, G. et TIWARY, R. (2015). Flat glass production using the float process. 19
- [Douglas et al., 1965] DOUGLAS, R. W., NATH, P. et PAUL, A. (1965). Oxygen Ion Activity and its Influence on Redox Equilibrium in Glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 6(6):216. 61
- [Drouffe et Itzykson, 1984] DROUFFE, J. et ITZYKSON, C. (1984). Random geometry and the statistics of two-dimensional cells. *Nuc. Phys. B*, 235(1):45 – 53. 48
- [Duffy, 1996] DUFFY, J. A. (1996). Redox equilibria in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 196(95):45–50. 60
- [Eames et al., 2003] EAMES, I., GOBBY, D. et DALZIEL, S. B. (2003). Fluid displacement by stokes flow past a spherical droplet. *J. Fluid Mech.*, 485:67–85. 161
- [European IPPC Bureau, 2012] EUROPEAN IPPC BUREAU (2012). *Best Available Techniques Reference Document*. The European IPPC Bureau. 15, 21, 22
- [Farkas, 1927] FARKAS, L. (1927). Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten dämpfen. *Z. Phys. Chem*, 125:236–242. 89

- [Favelukis et Yablonsky, 2004] FAVELUKIS, M. et YABLONSKY, G. S. (2004). Catalytic bubble model : bubble growth with an interfacial chemical reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(16):4476–4482.
- [Ferenc et Néda, 2007] FERENC, J. et NÉDA, Z. (2007). On the size-distribution of Poisson Voronoi cells. *Phys. A*, April 2007:1–12. 48, 112
- [Fincham et Richardson, 1954] FINCHAM, C. J. et RICHARDSON, F. D. (1954). The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *In Proc. R. Soc. A*, volume 223, pages 40–62. 11
- [Flank *et al.*, 2011] FLANK, A. M., LAGARDE, P., JUPILLE, J. et MONTIGAUD, H. (2011). Redox profile of the glass surface. *J. Non-Cryst. Solids*, 357:3200–3206. 81, 83, 84
- [Fluegel, 2007] FLUEGEL, A. (2007). Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 48(1):13–30. 34
- [Frischat, 2002] FRISCHAT, G. H. (2002). Tin ions in float glass cause anomalies. *C. R. Chim.*, 5:759–763. 81, 82, 128
- [Frischat *et al.*, 2001] FRISCHAT, G. H., MÜLLER-FILDEBRANDT, C., MOSELER, D. et HEIDE, G. (2001). On the origin of the tin hump in several float glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 283:246–249. 81
- [Fulcher, 1925] FULCHER, G. S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Cer. Soc.*, 8(6):339–355. 34
- [Gardner, 2007] GARDNER, J. E. (2007). Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure. *Chem. Geol.*, 236:1–12. 98, 99
- [Gardner et Denis, 2004] GARDNER, J. E. et DENIS, M. (2004). Heterogeneous bubble nucleation on Fe-Ti oxide crystals in high-silica rhyolitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(17):3587–3597. 97
- [Goldman, 1985] GOLDMAN, D. S. (1985). Redox and sulfur solubility in glass melts. *Gas bubbles in glass*, 14:74–91. 11
- [Gonnermann et Gardner, 2013] GONNERMANN, H. M. et GARDNER, J. E. (2013). Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic melt : Experiments and nonclassical theory. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 14(11):4758–4773. 88, 98
- [Greaves, 1985] GREAVES, G. (1985). EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 71(1):203 – 217. 7
- [Grynberg, 2012] GRYNBERG, J. (2012). *Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3$* . Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. 28, 121
- [Guémas, 2014] GUÉMAS, M. (2014). *Low-Reynolds-Number gravity-driven migration and deformation of bubble (s) and/or solid particle (s) near a deformable free surface*. Thèse de doctorat, École Doctorale Polytechnique. 166
- [Guyon *et al.*, 2001] GUYON, E., HULIN, J. P. et PETIT, L. (2001). *Hydrodynamique Physique*. CNRS Éditions, nouvelle édition, revue et augmentée édition. 168

- [Haberman et Sayre, 1958] HABERMAN, W. L. et SAYRE, R. M. (1958). Wall effects for rigid and fluid spheres in slow motion with a moving liquid. Rapport technique 1143, US Navy Department, David Taylor model basin. 168, 169
- [Hadamard, 1911] HADAMARD, J. (1911). Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *C.R. Ac. Sc.*, 152:1735–1738. 17
- [Happel et Ast, 1959] HAPPEL, J. et AST, P. A. (1959). The motion of a rigid sphere in a frictionless cylinder. *Chem. Eng. Sci.*, 11(4):286–292. 168
- [Harvey et al., 1947] HARVEY, E. N., MCELROY, W. D. et WHITELEY, A. (1947). On cavity formation in water. *J. Appl. Phys.*, 18(2):162–172. 94
- [Hayashi et al., 2001] HAYASHI, Y., MATSUMOTO, K. et KUDO, M. (2001). The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process. *J. Non-Cryst. Solids*, 282:188–196. 82
- [Hirth et al., 1970] HIRTH, J. P., POUND, G. M. et ST. PIERRE, G. R. (1970). Bubble nucleation. *Metall. Mater. Trans. B*, 1(4):939–945. 91
- [Holmquist, 1966] HOLMQUIST, S. (1966). Oxygen ion activity and the solubility of sulfur trioxide in sodium silicate melts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(3):467–473. 60, 120
- [Horn et Schunk, 1981] HORN, B. K. et SCHUNK, B. G. (1981). Determining optical flow. *Artificial intelligence*, 17(1-3):185–203. 55, 57
- [Hornyak et Weinberg, 1984] HORNYAK, E. J. et WEINBERG, M. C. (1984). Velocity of a Freely Rising Gas Bubble in a Soda-Lime Silicate Glass Melt. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(11). 76
- [Hrma, 1988] HRMA, P. (1988). Complexities of batch melting. *Proc. of the 1st Int. Conf. on Advances in Fusion and Processing of Glass*, pages 1–18. 16
- [Hrma, 2008] HRMA, P. (2008). Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor. *J. Non-Cryst. Solids*, 354(18):1962 – 1968. 34
- [Hrma et al., 1986] HRMA, P., BARTON, J. et TOLT, T. L. (1986). Interaction between solid, liquid and gas during glass batch melting. *J. Non-Cryst. Solids*, 84(1-3):370–380. 120
- [Hrma et al., 2011] HRMA, P., MARCIAL, J., SWEARINGEN, K. J., HENAGER, S. H., SCHWEIGER, M. J. et TEGROTENHUIS, N. E. (2011). Conversion of batch to molten glass, ii : Dissolution of quartz particles. *J. Non-Cryst. Solids*, 357(3):820–828. 17
- [Hrma et al., 2010] HRMA, P., SCHWEIGER, M. J., HUMRICKHOUSE, C. J., MOODY, J. A., TATE, R. M., RAINSDON, T. T., TEGROTENHUIS, N. E., ARRIGONI, B. M., MARCIAL, J., RODRIGUEZ, C. P. et al. (2010). Effect of glass-batch makeup on the melting process. *Ceram.-Silik.*, 54(3):193–211. 14
- [Huang et al., 2012] HUANG, P. Y., KURASCH, S., SRIVASTAVA, A., SKAKALOVA, V., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., HOVDEN, R., MAO, Q., MEYER, J. C., SMET, J., MULLER, D. A. et KAISER, U. (2012). Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano Lett.*, 12(2):1081–1086. 5, 6
- [Huber et al., 2014] HUBER, C., SU, Y., NGUYEN, C. T., PARMIGIANI, A., M., G. H. et DUFEK, J. (2014). A new bubble dynamics model to study bubble growth, deformation and coalescence. *J. Geophys. Res.*, 119(1):216–239. 134

- [Hurwitz et Navon, 1994] HURWITZ, S. et NAVON, O. (1994). Bubble nucleation in rhyolitic melts : Experiments at high pressure, temperature, and water content. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 122(3-4):267–280. 91, 96, 97
- [Johnson et al., 1996] JOHNSON, C., WILLIAMS, K. F. et JOHNSON, J. A. (1996). The Structure of Industrial Glasses Probed by Mossbauer Spectroscopy. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, pages 153–166. Springer. 5
- [Johnston, 1965] JOHNSTON, W. D. (1965). Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(4):184–190. 61
- [Jones et al., 1999] JONES, S., EVANS, G. et GALVIN, K. P. (1999). Bubble nucleation from gas cavities : A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 94, 95, 101
- [Kappel et al., 1987] KAPPEL, J., CONRADT, R. et SCHOLZE, H. (1987). Foaming behaviour on glass melts. *Glastech. Ber.*, 60:189–201. 13
- [Kasper, 2008] KASPER, A. (2008). Recycling of cullet into flat glass melting furnaces. In *A Collection of Papers Presented at the 66th Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 168–179. John Wiley & Sons, Inc. 15, 25
- [Kawaguchi et al., 2008] KAWAGUCHI, M., KATO, T., IMAMURA, Y., YOSHIDA, N. et AOKI, S. (2008). Challenge to improve glass melting and fining process. *Ceram. Silik.*, 52(4):217–24. 43
- [Kloužek et al., 2006] KLOUŽEK, J., ARKOSIOVÁ, M. et NĚMEC, L. (2006). Redox equilibria of sulphur in glass melts. *Ceram. Silik.*, 50(3):134–139. 192
- [Kloužek et al., 2007] KLOUŽEK, J., ARKOSIOVÁ, M., NĚMEC, L. et CINCIBUSOVÁ, P. (2007). The role of sulphur compounds in glass melting. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 48(4):176–182. 43, 100
- [Kloužek et al., 2000] KLOUŽEK, J., ULLRICH, J., JIŘIČKA, M., ROHANOVÁ, D. et TONTHAT, T. (2000). The redox distribution at the interface of glass melts with different oxidation state. *Ceramics- Silikáty*, 44(2):61–65. 191, 192
- [Kočárková, 2011] KOČÁRKOVÁ, H. (2011). *Stability of glass foams : experiments at the bubble scale and on vertical film*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est. 146, 157
- [Kočárková et al., 2013] KOČÁRKOVÁ, H., ROUYER, F. et PIGEONNEAU, F. (2013). Film drainage of viscous liquid on top of bare bubble : Influence of the bond number. *Phys. Fluids*, 25(2):022105. 13
- [Kohl et al., 1987] KOHL, R. et A., S. H. (1987). Oxidation states of glass melts. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 53, pages 325–334. 67
- [Krämer, 1996] KRÄMER, F. W. (1996). Solubility of gases in glass melts. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(9):1512–1514. 10
- [Kuhn, 2002] KUHN, S. (2002). Melting and fining. In H., L. et KRAUSE, D., éditeurs : *Mathematical Simulation in Glass Technology*, chapitre 2, pages 49–53. Springer, Berlin. 120
- [Laimböck, 1998] LAIMBÖCK, P. (1998). *Foaming of glass melts*. Thèse de doctorat, Technische Universiteit Eindhoven. 6

- [Langtangen, 2013] LANGTANGEN, H. P. (2013). *Computational Partial Differential Equations : Numerical Methods and diffpack programming*, volume 2. Springer Science & Business Media. 81
- [Lau *et al.*, 2016] LAU, Y. M., MULLER, K., AZIZI, S. et SCHUBERT, M. (2016). Voronoi analysis of bubbly flows via ultrafast X-ray tomographic imaging. *Exp. Fluids*, 57(3):1–12. 113
- [Lee *et al.*, 1997] LEE, S., WOLBERG, G. et SHIN, S. Y. (1997). Scattered data interpolation with multilevel b-splines. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 3(3):228–244. 52
- [Lenhart et Schaeffer, 1985] LENHART, A. et SCHAEFFER, H. A. (1985). Elektrochemische messung der sauerstoffaktivität in glasschmelzen. *Glastech. Ber.*, 58(6):139–147. 67
- [Lhuissier *et al.*, 2014] LHUISSIER, H., LOHSE, D. et ZHANG, X. (2014). Spatial organization of surface nanobubbles and its implications in their formation process. *Soft Matter*, 10:942. 48, 88, 112, 113
- [Liger-Belair, 2005] LIGER-BELAIR, G. (2005). The Physics and Chemistry behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines : A State-of-the-Art Review. *J. Agric. Food. Chem.*, 53(8):2788–2802. 88
- [Limpert *et al.*, 2001] LIMPERT, E., STAHEL, W. A. et ABBT, M. (2001). Log-normal Distributions across the Sciences : Keys and Clues. *BioScience*, 51(5):341–352. 155
- [Loch et Krause, 2002] LOCH, H. et KRAUSE, D. (2002). *Mathematical simulation in glass technology*. Springer. 134
- [Lubetkin et Blackwell, 1988] LUBETKIN, S. et BLACKWELL, M. (1988). The nucleation of bubbles in supersaturated solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 126(2):610 – 615. 88
- [Lubetkin, 2003] LUBETKIN, S. D. (2003). Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts? *Langmuir*, 19(7):2575–2587. 88
- [Lyakhovsky *et al.*, 1996] LYAKHOVSKY, V., HURWITZ, S. et NAVON, O. (1996). Bubble growth in rhyolitic melts : experimental and numerical investigation. *Bull. Volcanol.*, 58:19–32. 11
- [Madivate *et al.*, 1996] MADIVATE, C., MÜLLER, F. et WILSMANN, W. (1996). Thermochemistry of the glass melting process : Energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet-containing batches. *Glass Sci. Technol.*, 69(6):167–178. 21, 22, 23
- [Magnien, 2005] MAGNIEN, V. (2005). *Étude cinétique des réactions d’oxydoréduction dans les silicates*. Thèse de doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris. 79
- [Magnien *et al.*, 2008] MAGNIEN, V., NEUVILLE, D., CORMIER, L., ROUX, J., HAZEMANN, J., DE LIGNY, D., PASCARELLI, S. I., V., PINET, O. et RICHET, P. (2008). Kinetics and Mechanisms of iron redox reactions in silicate melts : The effects of temperature and alkali cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(8):2157–2168. 79
- [Mancini *et al.*, 2016] MANCINI, S., FORESTIER-COSTE, L., BURGISSER, A., JAMES, F. et CASTRO, J. (2016). An expansion-coalescence model to track gas bubble populations in magmas. *J. Volcanol. and Geotherm. Res.*, 313:44–58. 157

- [Martel et Bureau, 2001] MARTEL, C. et BUREAU, H. (2001). In situ high pressure and high temperature bubble growth in silicic melts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 191(1):115–127. [134](#)
- [Matyas et Němec, 2003] MATYAS, J. et NĚMEC, L. (2003). Behaviour of bubble files in glass melting space. *Glass Sci. Technol.*, 76(2):71–80. [12](#), [75](#), [76](#), [191](#), [192](#)
- [Mauro *et al.*, 2009] MAURO, J. C., YUE, Y., ELLISON, A. J., GUPTA, P. K. et ALLAN, D. C. (2009). Viscosity of glass-forming liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 106(47):19780–19784. [34](#)
- [Merceron, 2016] MERCERON, A. (2016). *Milieux granulaires réactifs : dynamique et structure autour de grains en transformation*. Thèse de doctorat, Paris 6. [28](#)
- [Meyer *et al.*, 2004] MEYER, A., HORBACH, J., KOB, W., KARGL, F. et SCHÖBER, H. (2004). Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 93:027801. [7](#)
- [Mitzenmacher, 2001] MITZENMACHER, M. (2001). A brief history of generative models for power law and lognormal distributions. *Internet Mathematics*, 1(2):226 – 251. [155](#)
- [Monchaux et Cartellier, 2010] MONCHAUX, R. et CARTELLIER, A. (2010). Preferential concentration of heavy particles : A Voronoï analysis. *Phys. Fluids*, 22:103304. [48](#), [113](#)
- [Moreau *et al.*, 2008] MOREAU, P., LOCHEGNIES, D., GRÉGOIRE, S. et de SÀ, J. C. (2008). Analysis of lubrication in glass blowing : heat transfer measurements and impact on forming. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 49(1):8–16. [21](#)
- [Mourtada-Bonnefoi et Laporte, 2002] MOURTADA-BONNEFOI, C. C. et LAPORTE, D. (2002). Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas : An experimental study of the effect of H₂O and CO₂. *J. Geophys. Res.*, 107:2066. [91](#), [96](#), [97](#), [98](#), [99](#)
- [Müller *et al.*, 2000] MÜLLER, R., ZANOTTO, E. D. et FOKIN, V. M. (2000). Surface crystallization of silicate glasses : nucleation sites and kinetics. *J. Non-Cryst. Solids*, 274(1):208–231. [104](#)
- [Müller-Simon, 1994] MÜLLER-SIMON, H. (1994). On the interaction between oxygen, iron and sulfur in industrial glass melts. *Glass Sci. Technol.*, 67(11):297–303. [9](#), [61](#), [67](#)
- [Müller-Simon, 1996] MÜLLER-SIMON, H. (1996). Electron exchange reactions between polyvalent elements in soda-lime-silica and sodium borate glasses. *Glass Sci. Technol.*, 69(12):387–395. [61](#), [62](#), [64](#), [67](#)
- [Müller-Simon, 1997] MÜLLER-SIMON, H. (1997). Temperature dependence of the redox state of iron and sulfur in amber glass melts. *Glass Sci. Technol.*, 70(12):389–391. [15](#), [62](#), [67](#)
- [Müller-Simon, 1998] MÜLLER-SIMON, H. (1998). Oxygen balance in sulfur-containing glass melts. *Glass Sci. Technol.*, 71(6):157–165. [61](#), [65](#), [66](#), [67](#), [71](#), [191](#), [192](#), [193](#), [199](#)
- [Müller-Simon, 2011] MÜLLER-SIMON, H. (2011). Fining of Glass Melts. *Rev. Mineral. Geochem.*, 73:337–361. [18](#), [67](#), [88](#)

- [Murase et McBirney, 1973] MURASE, T. et MCBIRNEY, A. R. (1973). Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84(11):3563–3592. 98
- [Mysen et Richet, 2005] MYSEN, B. O. et RICHET, P. (2005). *Silicate glasses and melts : properties and structure*, volume 10. Elsevier. 96
- [Němec, 1980] NĚMEC, L. (1980). The behavior of bubbles in glass melts. part i and ii. *Glass Technol.*, 21(3):134–138. 11, 12
- [Němec, 1995] NĚMEC, L. (1995). Energy consumption in the glass melting process. i : Theoretical relations. *Glass Sci. Technol.*, 68(1):1–10. 12
- [Němec et Kloužek, 1995] NĚMEC, L. et KLOUŽEK, J. (1995). Determination of diffusion coefficients of gases in glass melts using the method of absorbed volume. *Ceram. Silik.*, 39(11):1–7. 62
- [Okabe *et al.*, 2000] OKABE, A., BOOTS, B., SUGIHARA, K. et CHIU, S. (2000). *Spatial tessellations : Concept and Applications of Voronoï Diagrams*. Wiley, second édition. 48, 112
- [Ollier *et al.*, 2006] OLLIER, N., RIZZA, G., BOIZOT, B. et PETITE, G. (2006). Effects of temperature and flux on oxygen bubble formation in li borosilicate glass under electron beam irradiation. *J. Appl. Phys.*, 99(7):073511. 37
- [Onorato *et al.*, 1981] ONORATO, P. I., WEINBERG, M. C. et UHLMANN, D. R. (1981). Behavior of bubbles in glassmelts iii : Dissolution and growth of a rising bubble containing a single gas. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(11):676–682.
- [Ottonello *et al.*, 2001] OTTONELLO, G., MORETTI, R., MARINI, L. et ZUCCOLINI, M. V. (2001). Oxidation state of iron in silicate glasses and melts : a thermochemical model. *Chem. Geol.*, 174(1):157–179. 60, 191
- [Paganin *et al.*, 2002] PAGANIN, D., MAYO, S., GUREYEV, T. E., MILLER, P. R. et WILKINS, S. W. (2002). Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object. *J. Microsc.*, 206(1):33–40. 39
- [Paulson, 1998] PAULSON, T. E. (1998). *Thermodynamic and kinetic investigation of high-temperature interactions between float glass and tin*. Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University. 83, 84, 85
- [Pelton *et al.*, 2009] PELTON, A., ERIKSSON, G. et BALE, C. (2009). Thermodynamic modeling of dilute components in multicomponent solutions. *Calphad*, 33:679–683. 60
- [Pelton et Wu, 1999] PELTON, A. et WU, P. (1999). Thermodynamic modeling in glass-forming melts. *J. Non-Cryst. Solids*, 253(1):178–191. 60
- [Perrodin, 2011] PERRODIN, M. (2011). *Modélisation et simulation numérique du couplage entre hydrodynamique et réactions chimiques dans du verre fondu peuplé en microbulles*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [Pigeonneau, 2007] PIGEONNEAU, F. (2007). Coupled modelling of redox reactions and glass melt fining processes. *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 48(2):66–72. 61, 62

- [Pigeonneau, 2011] PIGEONNEAU, F. (2011). Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 54(1):1448–1455. 75, 76, 77
- [Pigeonneau et Muller, 2013] PIGEONNEAU, F. et MULLER, S. (2013). The impact of iron content in oxidation front in soda-lime silicate glasses : An experimental and comparative study. *J. Non-Cryst. Solids*, 380:86–94. 80
- [Pigeonneau et al., 2014] PIGEONNEAU, F., PERRODIN, M. et CLIMENT, E. (2014). Mass-transfer enhancement by a reversible chemical reaction across the interface of a bubble rising under stokes flow. *AIChE J.*, 60(9):3376–3388. 76
- [Pigeonneau et Sellier, 2011] PIGEONNEAU, F. et SELLIER, A. (2011). Low-reynolds-number gravity-driven migration and deformation of bubbles near a free surface. *Phys. Fluids*, 23(9):092102. 166
- [Pilon, 2012] PILON, L. (2012). *Foams in Glass Manufacturing*, pages 355–409. John Wiley & Sons, Ltd. 13
- [Pommier et al., 2010] POMMIER, A., GAILLARD, F. et PICHAVANT, M. (2010). Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74:1653–1671. 62, 63, 196
- [Pye et al., 2005] PYE, D., JOSEPH, I. et MONTENERO, A. (2005). *Properties of glass-forming melts*. CRC Press. 11, 12, 62
- [Raffel et al., 2013] RAFFEL, M., WILLET, C. E., WERELEY, S. et KOMPENHANS, J. (2013). *Particle image velocimetry : a practical guide*. Springer. 55
- [Raková et Němec, 1997] RAKOVÁ, M. et NĚMEC, L. (1997). The significance of the redox state of glass on the bubble behaviour in the isothermal glass melts. *Ceram. Silik.*, 41(3):81–87. 75, 76
- [Ramkrishna, 2010] RAMKRISHNA, D. (2010). Population balances : theory and applications to particulate systems in engineering. *Academic, New York*. 157
- [Ramos, 1986] RAMOS, J. I. (1986). Behavior of Multicomponent Gas Bubbles in Glass Melts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(2):149–154. 12, 75, 76
- [Rivier, 1985] RIVIER, N. (1985). Statistical crystallography structure of random cellular networks. *Philos. Mag. B*, 52(3):795–819. 112
- [Roskosz et al., 2008] ROSKOSZ, M., TOPLIS, M. J., NEUVILLE, D. et MYSEN, B. O. (2008). Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion. *Am. Mineral.*, 93(11–12):1749–1759. 79
- [Rueckert et al., 1999] RUECKERT, D., SONODA, L. I., HAYES, C., HILL, D. L. G., LEACH, M. O. et HAWKES, D. J. (1999). Nonrigid registration using free-form deformations : application to breast mr images. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 18(8):712–721. 52
- [Rüssel, 1989] RÜSSEL, C. (1989). Redox reactions during cooling of glass melts-a theoretical consideration. *Glastech. Ber.*, 62:199–203. 191, 193
- [Rüssel, 1990] RÜSSEL, C. (1990). The electrochemical behavior of some polyvalent elements in a soda-lime-silica glass melt. *J. Non-Cryst. Solids*, 119(3):303–309. 192, 193

- [Rüssel *et al.*, 1988] RÜSSEL, C., KOHL, R. et A., S. H. (1988). Interaction between oxygen activity of Fe_2O_3 doped soda-lime-silica glass melts and physically dissolved oxygen. *Glastech. Ber.*, 61(8):209–213. 62
- [Rybczynski, 1911] RYBCZYNSKI, W. (1911). Sur le mouvement de translation d’une goutte isolée dans un milieu visqueux (en allemand). *Bull. Int. Acad. Pol. Sci.*, Série A:40–46. 17
- [Sarlat *et al.*, 2006] SARLAT, T., LELARGE, A., SØNDERGÅRD, E. et VANDEMBROUCQ, D. (2006). Frozen capillary waves on glass surfaces : an afm study. *Eur. Phys. J. B*, 54(1):121–126. 35
- [Schmelzer, 2006] SCHMELZER, J. (2006). *Nucleation Theory and Applications*. Wiley-VCH Verlag. 88
- [Schmitz *et al.*, 2011] SCHMITZ, A., KAMIŃSKI, J., SCALET, B. M. et SORIA, A. (2011). Energy consumption and CO_2 emissions of the european glass industry. *Energy Policy*, 39(1):142–155. 21
- [Schreiber et Balazs, 1985] SCHREIBER, H. D. et BALAZS, G. B. (1985). An electromotive force series for redox couples in a borosilicate melt : The basis for electron exchange interactions of the redox couples. *J. Non-Cryst. Solids*, 71:59–67. 68
- [Schreiber *et al.*, 1994] SCHREIBER, H. D., KOCHANOWSKI, B. K., W., S. C., MORGAN, A. B., COOLBAUGH, M. R. et DUNLAP, T. G. (1994). Compositional dependance of redox equilibria in sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 177:340–346. 61
- [Schreiber *et al.*, 1986] SCHREIBER, H. D., KOZAK, S. J., FRITCHMAN, A. L., GOLDMAN, D. S. et SCHAEFFER, H. F. (1986). Redox kinetics and oxygen diffusion in a borosilicate melt. *Phys. Chem. Glasses*, 27(4):152–177. 79
- [Schweiger *et al.*, 2010] SCHWEIGER, M. J., HRMA, P., HUMRICKOUSE, C. J., MARCIAL, J., RILEY, B. et TEGROTEHUIS, N. E. (2010). Cluster formation of silica particles in glass batches during melting. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(25):1359–1367. 121
- [Sieger, 1975] SIEGER, J. S. (1975). Chemical characteristics of float glass surfaces. *J. Non-Cryst. Solids*, 19(C):213–220. 82, 83
- [Sun *et al.*, 2010] SUN, D., ROTH, S. et BLACK, M. J. (2010). Secrets of optical flow estimation and their principles. In *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, pages 2432–2439. IEEE. 55, 57
- [Swarts, 1986] SWARTS, E. L. (1986). Gases in Glass. In *46th Conference on Glass Problems*, volume 7, pages 390–403. 62, 90
- [Tammann et Hesse, 1926] TAMMANN, G. et HESSE, W. (1926). Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156(1):245–257. 34
- [Tannou, 2015] TANNOU, I. (2015). *Mécanismes de transfert de charge liés au redox dans les verres silico-sodo-calciques*. Thèse de doctorat, Université Sorbonne-Paris Cité. 28, 79
- [Tool, 1986] TOOL, A. Q. (1986). Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, 29:240–253. 4

- [Tooley, 1984] TOOLEY, F. (1984). *Handbook of Glass Manufacture, A Book Reference for the Plant Executives, Technologist and Engineer, Vol. 2*. Ogden Publishing Company Publishers of the Glass Industry and The Glass Packer, New York. 22, 23
- [Toop et Samis, 1962] TOOP, G. W. et SAMIS, C. S. (1962). Activities of ions in silicate melts. *Trans. Metall. AIME*, 224(5):878. 60
- [Toramaru, 1995] TORAMARU, A. (1995). Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas. *J. Geophys. Res.*, 100(B2):1913–1931. 98
- [Valant, 2005] VALANT, K. (2005). *Hétéronucléation des bulles dans des liquides saturés en CO₂*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée. 35, 95
- [van der Walt et al., 2014] van der WALT, S., SCHÖNBERGER, J. L., NÚÑEZ-IGLESIAS, J., BOULOGNE, F., WARNER, J. D., YAGER, N., GOUILLART, E., YU, T. et the scikit-image CONTRIBUTORS (2014). Scikit-image : image processing in Python. *PeerJ*, 2:e453. 40, 45
- [Vernerová et al., 2015] VERNEROVÁ, M., CINCIBUSOVÁ, P., KLOUŽEK, J., MAEHARA, T. et NĚMEC, L. (2015). Method of examination of bubble nucleation in glass melts. *J. Non-Cryst. Solids*, 411:59–67. 99, 100, 104, 131, 149
- [Vogel, 1921] VOGEL, H. (1921). Flüssigkeiten das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von. *Phys. Zeitschr.*, 22:645–646. 34
- [Voisin, 2005] VOISIN, C. (2005). *Quelques aspects de la nucléation des bulles de Champagne dans une flûte et de leur ascension à petits nombres de Reynolds*. Thèse de doctorat, Université de Reims. 95
- [Volmer, 1939] VOLMER, M. (1939). *Kinetik Der Phasenbildung*. Steinkopf, Dresden and Leipzig. 89
- [Wang et al., 2000] WANG, T. J., ZHANG, H., ZHANG, G. et YUAN, T. (2000). Computer modeling of satellite peak in tin profile of float glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 271:126–136. 82
- [Weinberg, 1982] WEINBERG, M. C. (1982). Dissolution of a stationary bubble in a glassmelt with a reversible chemical reaction : Rapid forward reaction rate constant. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(10):479–485.
- [Weinberg et al., 1980a] WEINBERG, M. C., ONORATO, P. I. et UHLMANN, D. R. (1980a). Behavior of bubbles in glassmelts i : Dissolution of a stationary bubble containing a single gas. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(3-4):175–180.
- [Weinberg et al., 1980b] WEINBERG, M. C., ONORATO, P. I. et UHLMANN, D. R. (1980b). Behavior of bubbles in glassmelts ii : Dissolution of a stationary bubble containing a diffusing and a nondiffusing gas. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(7-8):435–438.
- [Weinberg et Subramanian, 1980] WEINBERG, M. C. et SUBRAMANIAN, R. S. (1980). Dissolution of multicomponent bubbles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(9-10):527–531.
- [Wertheim et DiCenzo, 1988] WERTHEIM, G. K. et DICENZO, S. B. (1988). Cluster growth and core-electron binding energies in supported metal clusters. *Phys. Rev. B*, 37(2):844. 112
- [Wintour et al., 2015] WINTOUR, N. et al. (2015). The glass industry : recent trends and changes in working conditions and employment relations. Rapport technique, International Labour Organization. 14

- [Woelffel, 2015] WOELFFEL, W. (2015). *Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires silico-sodocalciques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. 17, 28, 38
- [Wondergem-de Best, 1994] Wondergem-de BEST, A. (1994). *Redox behaviour and fining of molten glass*. Thèse de doctorat, University of Eindhoven. 60, 61, 66, 70, 192, 193
- [Yamada *et al.*, 2008] YAMADA, K., EMORI, H. et NAKAZAWA, K. (2008). Time-evolution of bubble formation in a viscous liquid. *Earth, Planets and Space*, 60:661–679.
- [Zachariasen, 1932] ZACHARIASEN, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54(10):3841–3851. 5
- [Zanotto, 1991] ZANOTTO, E. D. (1991). Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 129(1):183–190. 103
- [Zeldovich, 1943] ZELDOVICH, J. (1943). On the theory of new phase formation : cavitation. *Acta physicochim. URSS*, 18(1):1–22. 89
- [Zhang *et al.*, 2011] ZHANG, Q., CHEN, Z. et LI, Z. (2011). Simulation of tin penetration process in the surface layer of soda-lime-silica float glass. *Sci. China Tech. Sci.*, 54(6-7):691–697. 83
- [Zhang, 2008] ZHANG, Y. (2008). *Geochemical Kinetics*. Princeton University Press. 88
- [Zhao *et al.*, 2017] ZHAO, S., ZHANG, N., ZHOU, X. et ZHANG, L. (2017). Particle shape effects on fabric of granular random packing. *Powder Technol.*, 310:175–186. 164
- [Ziemath *et al.*, 2005] ZIEMATH, E. C., SAGGIORO, B. Z. et FOSSA, J. S. (2005). Physical properties of silicate glasses doped with SnO₂. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(52-54):3870–3878. 5
- [Zink *et al.*, 1992] ZINK, M., RÜSSEL, C., MÜLLER-SIMON, H. et MERGLER, K. W. (1992). Voltammetric sensor for glass tanks. *Glasstech. Ber.*, 65(2):25–31. 9
- [Zluticky *et al.*, 1972] ZLUTICKY, J., STVERAK, J. et NĚMEC, L. (1972). Bestimmung der im glas gelösten gase über die hochtemperatur-vakuum-extraktion und die gaschromatografische analyse. *Glastech. Ber.*, 45:406–409. 62

Annexe A : Revue bibliographique des constantes de réaction

Nous présentons ici une revue de certaines des constantes de réactions utilisées dans la littérature.

Constantes de réaction du fer

Pour pouvoir comparer les constantes trouvées, nous les avons exprimées pour la réaction $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-}$, c'est-à-dire que la constante s'écrit :

$$K_{\text{Fe}}''(T) = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{Fe}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{Fe}}}{\mathcal{R}T}\right). \quad (.0.1)$$

Les valeurs sont regroupées dans le Tableau .1.

Auteurs	ΔH_{Fe} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{Fe} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A'' _{Fe}	B'' _{Fe}
[Rüssel, 1989]	105	38,6	4,64	12640
[Ottonello <i>et al.</i> , 2001]	49	25,9	3,12	5937
[Müller-Simon, 1998]	103	42,0	5,05	12389
[Beerkens, 2007]	101	65,9	7,93	12148
[Kloužek <i>et al.</i> , 2000]	88	38,2	4,60	10617
[Matyas et Němec, 2003]	39	16,1	1,94	4985
[Buhler et Weißmann, 1994]	50	21,8	2,62	6015
Fact-Sage	127	52,7	6,34	15311

Table .1 Constantes de réactions du fer issues de la littérature.

Constantes de réaction du soufre

Nous répertorions dans le Tableau .2 les valeurs issues de la littérature pour la réaction :

$$K_{\text{S}_{\text{ox}}}''(T) = \frac{[\text{S}^{4+}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{S}^{6+}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{S}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{\text{S}_{\text{ox}}}}{\mathcal{R}T}\right), \quad (.0.2)$$

Auteurs	$\Delta H_{S_{ox}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S_{S_{ox}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$A''_{S_{ox}}$	$B''_{S_{ox}}$
[Kloužek <i>et al.</i> , 2006, Matyas et Némec, 2003]	339	173	20,8	40803
[Müller-Simon, 1998]	235	125	15,0	28266
[Beerkens, 2007]	271	253	30,5	32616
[Kloužek <i>et al.</i> , 2000]	125	26	3,14	14973
JANAF	296	111	13,4	35603

Table .2 Constantes de réactions de la transition S^{6+}/S^{4+} issues de la littérature.

Nous répertorions dans le Tableau .3 les valeurs issues de la littérature pour la réaction :

$$K''_{S_{red}}(T) = \frac{[S^{2-}] \cdot p_{O_2}^{3/2}}{[S^{4+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{S_{red}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{S_{red}}}{\mathcal{R}T} \right). \quad (.0.3)$$

Auteurs	$\Delta H_{S_{red}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S_{S_{red}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$A''_{S_{red}}$	$B''_{S_{red}}$
[Kloužek <i>et al.</i> , 2006, Kloužek <i>et al.</i> , 2000]	929	441	53,0	117046
[Müller-Simon, 1998]	520	150	18,0	62545
JANAF	151	34,1	4,1	18192

Table .3 Constantes de réactions de la transition S^{6+}/S^{4+} issues de la littérature.

Constantes de réaction du chrome

Nous répertorions dans le Tableau .4 les valeurs issues de la littérature pour la réaction :

$$K''_{Cr_{ox}}(T) = \frac{[Cr^{3+}] \cdot p_{O_2}^{3/4}}{[Cr^{6+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{Cr_{ox}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{Cr_{ox}}}{\mathcal{R}T} \right) \quad (.0.4)$$

Auteurs	$\Delta H_{Cr_{ox}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S_{Cr_{ox}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$A''_{Cr_{ox}}$	$B''_{Cr_{ox}}$
[Rüssel, 1990]	227	162	19,5	27303
[Müller-Simon, 1998]	80	50	6,0	9622
[Wonderegem-de Best, 1994]	225	181	21,7	27062
[Kloužek <i>et al.</i> , 2000]	109	73	8,8	13168

Table .4 Constantes de réactions de la transition Cr^{6+}/Cr^{3+} issues de la littérature.

Nous répertorions dans le Tableau .5 les valeurs issues de la littérature pour la réaction :

$$K''_{Cr_{red}}(T) = \frac{[Cr^{2+}] \cdot p_{O_2}^{1/4}}{[Cr^{3+}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{Cr_{red}}}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_{Cr_{red}}}{\mathcal{R}T} \right) \quad (.0.5)$$

Auteurs	$\Delta H_{\text{Cr}_{\text{red}}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S_{\text{Cr}_{\text{red}}} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$A''_{\text{Cr}_{\text{red}}}$	$B''_{\text{Cr}_{\text{red}}}$
[Rüssel, 1989]	186	74,0	8,90	22351
[Müller-Simon, 1998]	190	75,0	9,02	22853
[Rüssel, 1990]	192	75,0	9,02	23093
[Wondergem-de Best, 1994]	123	37	4,45	14794

Table .5 Constantes de réactions de la transition $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ issues de la littérature.

Table des figures

1.1	Variation du volume molaire en fonction de la température.	4
1.2	Comparaison structure cristalline et structure vitreuse.	6
1.3	Changement de structure engendré par l'introduction de modificateurs de réseau.	6
1.4	Nombre redox en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.	8
1.5	Solubilités physiques ($\text{mol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$) en fonction de la température. . .	10
1.6	Solubilités des gaz considérés dans ce travail.	11
1.7	Comparaison des solubilités du SO_2	12
1.8	Concentration massique d'équilibre du soufre, parfois appelée «courbe de Budd».	13
1.9	Schéma simplifié d'un four à brûleurs transverses.	16
1.10	Vue schématique du tapis de composition.	17
1.11	Vue de dessus schématique de l'étalement du ruban de verre sur le bain d'étain.	19
1.12	Description schématique du procédé «soufflé - soufflé».	20
1.13	Effet de l'ajout de calcin sur l'énergie et la durée nécessaire à l'élaboration. .	23
1.14	Taux de recyclage des emballages en Europe, 2012	26
2.1	Viscosités expérimentales et ajustées des différents verres étudiés.	35
2.2	Schéma de la mise en contact de verres et photographie des morceaux introduits.	38
2.3	Présentation du montage expérimental de l'ESRF.	39
2.4	Présentation des échantillons utilisés à l'ESRF.	40
2.5	Coupes tomographiques d'une expérience à l'ESRF.	41
2.6	Présentation du four à hublot et des creusets utilisés.	42
2.7	Images typiques mesurées sur le four à hublot Glass Service.	42
2.8	Présentation du montage expérimental de mesure de composition des gaz. .	44
2.9	Présentation du traitement d'images utilisé.	46
2.10	Vérification de la précision du traitement d'images sur des images tests. .	47
2.11	Construction du diagramme de Voronoï.	49
2.12	Présentation du montage expérimental de mesure des champs de vitesse d'un verre fondu.	50
2.13	Images RX acquises à deux angles perpendiculaires.	53
2.14	Recalage de deux images acquises à deux vues différentes.	54

2.15	Traitement d'images utilisé pour extraire les champs de vitesse du verre fondu.	56
3.1	Coefficients de diffusion de l'état d'oxydation et d'autodiffusion tirés de [Pommier <i>et al.</i> , 2010].	63
3.2	Enthalpies de réaction pour les différents éléments et rapport des concentrations redox à 1 200 °C.	65
3.3	Proportion des états redox du fer et du soufre à 1 200 °C en fonction de la pression d'oxygène.	66
3.4	Proportion de Fe^{2+} en fonction de la température pour trois atmosphères d'équilibre différentes.	67
3.5	Proportion de S^{4+} en fonction de la température pour trois atmosphères d'équilibre différentes.	68
3.6	Proportions de S^{4+} et Fe^{2+} en fonction de la température obtenues par la méthode de Müller-Simon.	70
3.7	Teneur en S^{4+} en fonction de la température dans les quatre verres d'étude.	72
3.8	Proportion en S^{4+} (en %) en fonction de la température dans les quatre verres d'étude.	73
3.9	Zone de stabilité de l'équation donnée par Cable [Cable, 1961] en fonction de la quantité de SO_3 dans le verre.	75
3.10	Croissance d'une bulle à 1 200 °C et composition correspondante.	78
3.11	Évolution du coefficient de diffusion de l'état redox en fonction de la température.	82
3.12	Diffusivité en fonction du temps et exemple d'un profil de diffusion calculé.	83
3.13	Concentrations de différents éléments à la surface du verre à vitre.	83
3.14	Gradients en soufre et en pression d'oxygène utilisés pour modéliser la surface du verre à vitre.	84
4.1	Évolution théorique du rayon critique de nucléation homogène pour différents paramètres.	90
4.2	Évolution théorique du travail de nucléation homogène pour différents paramètres.	92
4.3	Définition de l'angle de contact et présentation des différents types de nucléation.	95
4.4	Description schématique des différentes nucléations possibles dans les magmas.	97
4.5	Types de taux de nucléation observés dans les magmas.	98
4.6	Exemples de nucléation homogène et hétérogène dans les magmas.	99
4.7	Nucléation de bulles dans un verre industriel sur un fil de platine.	100
4.8	Populations de bulles observées à 950 et 1 000 °C.	103
4.9	Détermination de la température d'apparition des bulles lors d'une expérience en four à hublot.	105
4.10	Séquence d'images lors d'une fusion en four à hublot qui montre l'existence d'une zone dépeuplée en bulles.	106
4.11	Différentes morphologies de bulles nucléées après 30 minutes à 1 100 °C.	107

4.12 Exemples de clusters de bulles à la frontière entre deux verres dont la nature est rappelée en haut de chaque micrographie.	109
4.13 Fusion typique d'un morceau de PLX dont les deux faces sont en contact avec le creuset.	110
4.14 Mise en évidence de la nucléation exacerbée engendrée par les 50 premiers microns de la face étain d'un verre à vitre.	111
4.15 Densité de bulles mesurée lors de la fusion de verre à vitre au contact d'un creuset en silice.	112
4.16 Trois cas typiques de distributions de taille normalisée des cellules de Voronoï.	113
4.17 Distributions de taille normalisée des cellules de Voronoï pour les interfaces silice/face atmosphère et silice/face étain lors de la fusion de PLX en four à hublot.	116
4.18 Distribution de taille normalisée des cellules de Voronoï d'une population de bulles soumises à un processus de coalescence.	117
4.19 Illustration de l'existence de sites de nucléation hétérogène.	118
4.20 Coupes tomographiques illustrant la population de germes enfermés par l'écoulement du verre.	119
4.21 Coupes tomographiques de la nucléation de bulles autour d'un grain de sable.	121
4.22 Images de la nucléation de bulles autour d'un grain de sable, issues d'expériences sur four à hublot.	122
4.23 Sursaturations et rayons critiques correspondants dans le cas de verres identiques en contact.	123
4.24 Profils normalisés de la pression d'oxygène et de la teneur en soufre totale et profil de concentration en S^{4+} (mol.m^{-3}).	125
4.25 Sursaturations et rayons critiques correspondants pour des verres différents en contact.	125
4.26 Distribution de taille des nuclei enfermés, comparaison entre les densités mesurées et prédites par le modèle.	126
4.27 Évolution de la pression d'oxygène d'équilibre sur les deux faces du verre à vitre pour quatre températures.	128
4.28 Évolution de la concentration en S^{4+} sur les deux faces du verre à vitre pour quatre températures.	128
4.29 Sursaturations et rayons critiques correspondants à la surface du verre à vitre.	129
4.30 Illustration de l'existence du phénomène de bloom, responsable d'un enfermement différent entre les deux faces.	129
4.31 Schéma récapitulant le déroulement des différents phénomènes et les moyens d'observation utilisés.	130
5.1 Séquences de croissance de bulles isolées pour trois cas différents à 1 100 °C.	135
5.2 Évolution du rayon pour trois situations impliquant des verres oxydés (PLX, XTB) en fonction de la racine carrée du temps.	137
5.3 Comparaison modèle/expérience des rayons de bulles pour trois situations impliquant des verres oxydés (PLX, XTB).	138

5.4	Profils de S^{4+} sur la face étain et atmosphère à 1 100 °C et comparaison avec la taille des bulles.	139
5.5	Évolution des fractions molaires issues du modèle pour les quatres verres oxydés PLX Sn, PLX Atmo, XTB 1 et XTB 2.	140
5.6	Influence de la composition initiale sur l'évolution du rayon des bulles.	141
5.7	Influence du rayon initial sur l'évolution du rayon des bulles.	142
5.8	Évolution des rayons de bulles en fonction de la racine carrée du temps pour trois expériences : PLX Sn, PLX/HK, PLX/CH4.	144
5.9	Évolution des rayons de bulles et comparaison au modèle pour trois cas : PLX Sn, PLX/HK, PLX/CH4. Compositions de gaz correspondantes.	145
5.10	Zoom sur une même zone au cours du processus de coalescence.	146
5.11	Séquence de coalescence de deux bulles.	147
5.12	Nombre et rayons de bulles à 1100 °C soumises à un processus de coalescence.	147
5.13	Mesures des gaz émis par deux mélanges vitrifiables, issues de Collignon <i>et al.</i> [Collignon <i>et al.</i> , 2010].	149
5.14	Mesures des gaz émis lors d'une fusion typique de PLX.	151
5.15	Mesures des gaz émis par une bulle unique lors de la fusion de PLX.	152
5.16	Zoom sur une même zone au cours du processus de coalescence simulé.	153
5.17	Évolution du rayon moyen et du nombre de bulles en fonction du temps et comparaison avec les valeurs expérimentales.	154
5.18	Gauche : distributions de taille de bulles à différents instants. Droite : distributions issues du modèle.	155
5.19	Séquence d'images qui illustre la possibilité de décroissance d'une bulle.	156
6.1	Sillages de bulles après la traversée d'une interface entre verres.	160
6.2	Effet collectif de bulles sur l'entraînement d'un verre dans l'autre.	160
6.3	Différents comportements des grains de verre en cours de fusion. a) Gros grains ; b) Grains moyens ; c) Grains fins.	162
6.4	Distributions de tailles de bulles initialement enfermées pour trois granulométries.	163
6.5	Mousse de verre issue de la fusion de poudre	164
6.6	Distributions de taille schématisées pour un cas réel avec deux granulométries.	165
6.7	Vitesse de remontée de différentes bulles	167
6.8	Lignes de courant théoriques pour une sphère dans un milieu infini et confinée dans un tube	169
6.9	Champs de vitesse et lignes de courant expérimentales pour une bulle dans un creuset	170
6.10	Champs de vitesse et lignes de courant expérimentales pour une bulle dans un creuset	170

Liste des tableaux

1.1	Composition chimique des verres courants.	15
2.1	Composition chimique des verres utilisés en pourcentage massique. . . .	33
2.2	Matières premières utilisées : provenance et pureté.	33
2.3	Coefficients d'ajustement de la viscosité dynamique des verres.	34
2.4	Rugosités RMS et longueurs de corrélation selon la taille des grains du tapis de polissage.	36
3.1	Constantes de réaction issues de la littérature [Müller-Simon, 1998]. . .	65
3.2	Concentrations en éléments multivalents dans nos verres.	71
3.3	Nombres redox et pressions d'oxygène utilisés pour le calcul.	72
3.4	Constantes pour le calcul de la solubilité des gaz issues de [Beerkens, 2004].	77
3.5	Constantes pour le calcul de la diffusivité des gaz issues de [Beerkens, 2004].	78
4.1	Densités mesurées à froid entre deux pièces de verre trempées après 30 minutes à 1 100 °C (en cm ⁻²). Les cellules colorées illustrent la présence de clusters.	108
4.2	Moyenne et écart-type des rayons de bulles mesurés entre deux morceaux de verre trempés après 30 minutes à 1 100 °C.	108
5.1	Conditions initiales utilisées pour modéliser l'évolution du rayon d'une bulle.	138
5.2	Compositions initiales envisagées. L'évolution modélisée des différents cas est représentée sur la Figure 5.6.	142
5.3	Conditions initiales utilisées pour modéliser l'évolution du rayon d'une bulle à l'interface entre verre réduit et verre oxydé.	144
5.4	Fractions volumiques et débits volumiques du gaz porteur et du gaz émis par une population de bulles typique.	150
.1	Constantes de réactions du fer issues de la littérature.	191
.2	Constantes de réactions de la transition S ⁶⁺ /S ⁴⁺ issues de la littérature. . . .	192
.3	Constantes de réactions de la transition S ⁶⁺ /S ⁴⁺ issues de la littérature. . . .	192
.4	Constantes de réactions de la transition Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺ issues de la littérature. . . .	192
.5	Constantes de réactions de la transition Cr ²⁺ /Cr ³⁺ issues de la littérature. . . .	193

Résumé

Création et nucléation de bulles lors de la montée en température de verres recyclés mis en contact

L'objectif de cette thèse est l'étude de la population de bulles générée entre deux morceaux de verre mis en contact et portés à 1100 °C sans matières premières. Comprendre la transition gaz dissous/gaz est un sujet scientifique majeur, par ailleurs les bulles sont le principal défaut dans les verres industriels et la quantité de verre recyclé introduite dans les fours est destinée à augmenter. Nous étudions la vie d'une bulle de sa nucléation à sa remontée dans le verre fondu en passant par sa croissance. Nous montrons que la nucléation homogène n'existe pas dans un verre car les réactions chimiques ne génèrent pas les sursaturations suffisantes. L'écoulement du verre après la transition vitreuse enferme des poches de gaz qui sont les précurseurs naturels des bulles. Nous modélisons la sursaturation à l'interface entre deux verres et montrons son influence sur le nombre de nuclei stables qui forment des bulles. Nous modélisons la dynamique de croissance des bulles en utilisant la même caractérisation de l'état d'oxydation que pour la nucléation. Nous constatons que la croissance des bulles à l'interface entre un verre réduit et un verre oxydé est plus rapide que celle des bulles situées dans un verre oxydé seul. Nous attribuons cette accélération à l'interaction entre les verres qui décale l'équilibre du soufre vers la formation de SO₂ gazeux. Pour finir, nous présentons un montage expérimental qui permet de mesurer des champs de vitesse dans du verre grâce à l'utilisation de rayons X et à un algorithme de flot optique. Cette mesure permet d'évaluer la capacité d'une population de bulles à favoriser le mélange du verre au début de la fusion.

Mots-clés : Élaboration du verre ; Bulles ; Calcin ; Observation *in situ* ; État d'oxydation, Réactions chimiques.

Creation and nucleation of bubbles during glass cullet melting

This thesis focuses on the bubbles population that appears between two glass pieces when heated at 1100 °C without any reactive raw materials. Understanding the mechanisms involved in the transition from dissolved gas to gas is still a fundamental issue of materials science. Industrially, bubbles are the major sources of defects in the final glass product and the amount of recycled glass introduced in glass furnaces will likely increase. We have studied the life of a bubble at different times, from its creation to its growth behavior, and to its rise in the molten glass. We show that homogeneous nucleation cannot exist in molten glass because chemical reactions are not able to generate the needed supersaturations by themselves. Thus, right after glass transition, glass flow is responsible for the entrapment of gas pockets, which then become natural precursors of bubbles. We model the supersaturation at the interface between

two glasses, and we show its influence over the number of stable nuclei that can form bubbles. We also model the growth dynamic by using the same characterization of glasses' oxidation states than for nucleation. We experimentally show that bubbles located at the interface between a reduced glass and an oxidized glass grow faster than bubbles located in an oxidized glass only. The main effect of the interaction between the two glasses is to move the sulfur equilibrium towards the formation of gaseous SO_2 . Finally, using X-rays and an optical flow algorithm, we present a new experimental setup which measure velocity fields in an opaque medium to assess bubbles ability to promote glass mixing.

Keywords : Glass melting ; Bubbles ; Glass cullet ; *In situ* observation ; Oxydation state, Chemical reactions