

Mini-projet 1

Kataevskii Mikhail, Ahrend Laurentin-Wilhelm, Garcia Harlouchet Ivan,
Galliot Noémie, Duhautois Lucas

3 décembre 2024

1 Présentation

Le verre est un matériau d'avenir, recyclable à l'infini, mais sa production reste encore très polluante, notamment à cause de l'eau utilisée pour refroidir les systèmes et l'énergie dépensée pour chauffer les fours qui servent à la fusion du verre. De plus, les minéraux présents dans la composition initiale du verre relâchent du CO_2 lors de leur fusion.

De nombreuses pistes pour pallier à ce problème sont envisagées par les fabriquants, comme augmenter la proportion de calcin (verre recyclé) dans les préparations initiales, ou encore passer de fours à gaz à des fours électriques ; mais les progrès faits sont encore loin d'être satisfaisant.

Le but de ce mini-projet est donc d'étudier une manière de réduire les émissions lors de la fabrication du verre. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur la température de fusion de ce dernier. En effet, abaisser la température de fusion du verre signifie abaisser l'énergie nécessaire à sa fabrication. Cela permettrait aux entreprises de réaliser des économies d'énergies tout en diminuant leurs émissions. Cependant, le verre ainsi obtenu doit répondre au cahier des charges des entreprises et ne pas perdre en propriétés telles que sa dureté, sa flexibilité ou encore son élasticité.

Afin de répondre à cette problématique, nous disposons d'une base de données *Interglad* regroupant les compositions et les propriétés de plusieurs centaines de milliers de verres.

Notre objectif est de développer un algorithme génétique exploitant cette base de données afin de trouver une composition de verre qui permet de minimiser la température de fusion tout en conservant les propriétés exigées. En effet, si il existe de nombreux algorithmes visant à prédire les propriétés du verre à partir de sa composition, il n'en existe pas qui permette de prédire une composition optimale à partir de propriétés spécifiques.

La composition ainsi obtenue sera utilisée pour créer notre propre verre, sur lequel nous pourrons expérimenter afin de tester ses capacités.

2 Utilisation d'un algorithme de Deep Learning

2.1 Les propriétés recherchées

Nous disposons de plusieurs modèles entraînés sur la base de données *Interglad* qui permettent de prédire les propriétés du verre à partir de sa composition. Nous cherchons à déterminer un verre dont les fractions molaires vérifient :

- $0,3 < x_{Si} < 0,75$
- $0,1 < x_{Na_2O} < 0,29$
- $x_{CaO} < 0,35$
- $x_{Al_2O_3} < 0,23$

Nous cherchons à obtenir les propriétés suivantes :

- $1200^\circ C < T_m < 1300^\circ C$
- $2300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} < \rho < 2800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- $500^\circ C < T_g < 600^\circ C$
- $70 < E < 90$

Pour fabriquer le verre nous avons accès aux composants suivants : SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , ZnO , TiO_2

2.2 Optimisation à partir de composants de base

Nous avons d'abord cherché une composition optimale en se limitant aux 3 composants de base que l'on retrouve dans la plupart de verres : SiO_2 , NaO_2 et CaO . Pour cela nous avons modifié la fonction de tirage au sort pour se limiter aux mélanges de ces 3 éléments. Nous avons ensuite trié la liste de compositions obtenues afin de trouver celle qui correspond le mieux à nos exigences.

La composition obtenue a été utilisée pour la première fusion du verre.

2.3 Élaboration d'un algorithme génétique

3 Fonte d'un premier verre

Dans la suite, on référera à ce verre comme le verre 1.

3.1 Composition

En analysant les bases de données fournies par nos encadrants et celles sur *Interglad*, nous avons déterminé une première composition de verre, à l'aide uniquement de SiO_2 , de CaO et de Na_2O . Cette composition molaire est la suivante :

Élément	SiO_2	CaO	Na_2O
Proportion	65,4 %	11,3 %	23,3 %

D'après l'algorithme génétique, les propriétés de ce verre sont les suivantes :

Température de fusion	1258°C
Température de transition vitreuse	502 °C
Module de Young	73,6 GPa
Masse volumique	2,57 g/cm ³

Cette composition est très proche de celle utilisée par les égyptiens il y a plus de 2500 ans, connue grâce aux écrits de la bibliothèque du roi Assurbanipal [1] (70 % de SiO_2 , 10 % de CaO , 20% de Na_2O). Cela s'explique par le fait que le verre est connu depuis très longtemps et sa composition a peu varié au cours des années.

En effet, un verre est composé des trois éléments principaux :

- un formateur : Le formateur de verre forme la structure du verre. Il s'agit ici de SiO_2 .
- Un fondant : Les fondants permettent la réduction de la température de fusion du verre en rompant certaines liaisons entre les molécules du formateur. Il s'agit ici de Na_2O .
- Un ou plusieurs modificateurs de réseaux : Les modificateurs de réseaux permettent d'améliorer les propriétés du verre telles que la durabilité chimique ou mécanique. Il s'agit ici de CaO .

Les trois composants utilisés pour cette première compositions sont les composants les plus classiques, du fait de leurs rôles respectifs dans la formation du verre. Il n'est donc pas étonnant de retrouver une composition similaire à celle utilisée il y a déjà plusieurs milliers d'années.

Par la suite, nous tenterons d'élaborer un verre plus complexe, notamment à l'aide d'ajouts de différents oxydes de minéraux.

3.2 Fusion du mélange

Les proportions citées ci-dessus ont ensuite été converties en proportions massiques, afin de réaliser le mélange à l'aide d'une balance de précision. Après homogénéisation, le mélange est introduit dans un creuset, lui-même inséré dans un support, avant d'être mis dans un four électrique, de modèle RHF 14/15 (voir en annexe ses capacités). Le support du creuset a été coupé de manière à avoir la même taille que ce dernier et ainsi permettre une meilleure prise pour la pince à la sortie du four.

Le protocole de fusion du verre est donné en annexe. Pour des raisons techniques de taille du creuset, la fonte est réalisée en deux parties. Une première partie du mélange est fondue puis une deuxième partie du mélange est réintroduite dans le liquide, et la fusion se poursuit.

Le liquide obtenu est ensuite coulé dans un moule en acier rectangulaire. Le verre ainsi obtenu est laissé à refroidir à l'air libre.

Toutes les manipulations en contact direct avec le four à de très hautes températures ont été réalisées par Franck Pigeonneau et Cristophe Prady, à l'aide d'équipements de protections contre ces températures.

3.3 Recuisson du verre

Le verre obtenu a été refroidi à la température ambiante. Cependant, ce refroidissement a été inhomogène, plus rapide à l'extérieur qu'à l'intérieur. Cela induit des contraintes, fragilisant le verre.

Pour pallier à ce problème, le verre est donc recuit. Il est mis dans un four dont la température est celle de sa transition vitreuse, soit environ 500°C. Le four est éteint et laissé à se refroidir pendant toute la nuit avec le verre à l'intérieur. Cette étape permet la suppression des contraintes.

Nous avons ainsi obtenu notre premier verre.



FIGURE 1 – photographie au microscope optique du verre issu de la première fusion

3.4 Analyse des propriétés du verre

3.4.1 Observation des contraintes

Le verre obtenu est ensuite analysé. Il est tout d'abord exposé à de la lumière polarisante afin de vérifier si les contraintes ont bien disparu.



FIGURE 2 – observation des contraintes dans le verre à la lumière polarisée

On n'observe pas de colorisation, ce qui indique bien l'absence de contrainte.

3.4.2 Observation au microscope optique

Le verre est ensuite observé au microscope optique, où l'on peut voir la présence de rares infondus. Ce passage au microscope optique nous a permis également d'observer les bulles présentes

dans le verre et de les compter.



FIGURE 3 – Infondus observés au microscope optique

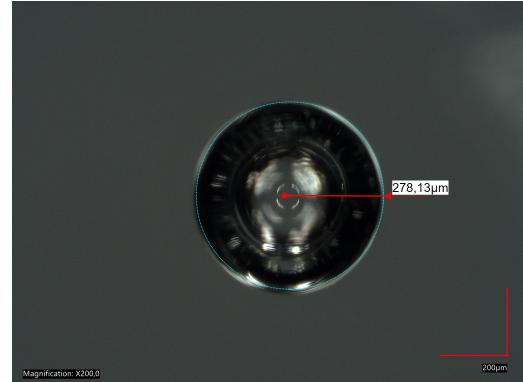


FIGURE 4 – Bulle d'air observée au microscope optique

Les bulles d'air sont dues à la viscosité importante du verre, environ 1000 fois celle de l'eau lorsque le verre est en fusion. En effet, les bulles d'air sont piégées et s'échappent lentement. Pour obtenir un verre sans bulles, il aurait fallu maintenir la fusion pendant plus longtemps. Dans les fours industriels, le verre en fusion reste en moyenne plusieurs jours dans les fours.

3.4.3 Mesure de dureté et de densité

Le verre a ensuite été découpé afin de pouvoir mesurer sa dureté de Vickers et sa densité.

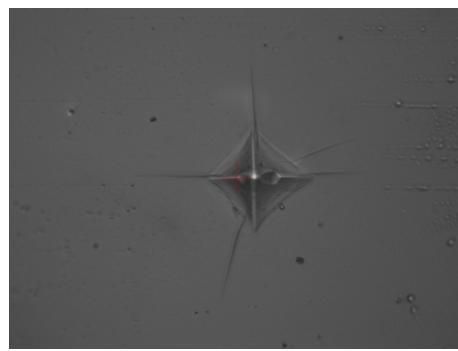


FIGURE 5 – Mesure de la dureté de Vickers

Cette mesure est effectuée en enfonçant un poinçon en diamant dans le verre et en mesurant la taille de la marque. Ici pour 200g de charge on obtient une dureté de Vickers de 536 HV. C'est une valeur cohérente pour du verre mais pas particulièrement impressionnante.

La densité du verre a été mesurée à l'aide d'un densimètre, en utilisant une balance de précision pour mesurer la masse et des particules fines pour mesurer le volume de l'échantillon.

3.4.4 Mesure de température de transition vitreuse

La base de données nous prédisait une température de transition vitreuse de 503°C. Nous avons mesuré à l'aide d'une DSV cette température de fusion. Cet appareil chauffe une masse précise de verre et mesure la perte de masse ainsi que le flux thermique. Une brusque modification de ce flux thermique indique la transition vitreuse. Le graphe obtenu est le suivant :

D'après ce graphique, la température de transition vitreuse du verre 1 est de 526°C. Compte-tenu des incertitudes à la fois de la machine et du réseau de neurones, cette valeur peu être considérée comme cohérente avec celle prédictive.

4 Fusion d'un verre plus complexe

Dans la suite, on référera à ce verre comme le verre 2.

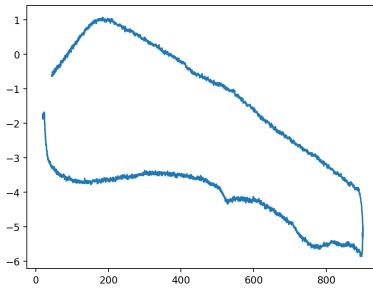


FIGURE 6 – Différence du flux thermique par rapport au blanc en fonction de la température

4.1 Composition

Nous avons réalisé un algorithme génétique utilisant le réseau de neurones fourni par notre encadrant afin de trouver une nouvelle composition. Parmi les compositions proposées par l'algorithme, nous avons choisis celle qui nous paraissait la plus réalisable tout en ayant les meilleures propriétés.

élément	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	MgO	ZnO	TiO_2	K_2O
proportion	53,4 %	3,51 %	18,7 %	2,13 %	2,65 %	9,44 %	9,59 %	0,48 %

D'après l'algorithme génétique, les propriétés de ce verre sont les suivantes :

Température de fusion	1154°C
Température de transition vitreuse	563 °C
Module de Young	81,2 GPa
Masse volumique	2,81 g/cm ³

4.2 Fusion du verre

La fusion est à nouveau réalisée en deux parties, pour les mêmes raisons techniques que précédemment. La première partie du mélange est mise dans le four qui est déjà à la température de 1200°C. Au bout de 2 heures, la seconde partie du mélange est ajoutée. A nouveau 2 heures plus tard, le mélange est sorti du four pour être coulé dans le moule en métal.

Le verre obtenu a une couleur légèrement jaunâtre, vraisemblablement due à la présence de titane dans sa composition. De plus, il s'est fissuré lors du refroidissement brutal, sous l'effet des contraintes.

4.3 Recuisson du verre

La présence de contraintes dans ce verre est très marquée puisque le verre s'est fissuré et s'est même cassé en deux lors du refroidissement. L'étape de recuisson est donc nécessaire pour éliminer ces contraintes et ainsi solidifier notre verre.

Le verre est recuit pendant deux heure à 550°C, puis redescendu à température ambiante dans le four pendant 8 heures. Cette étape permet de supprimer les contraintes.

4.4 Analyse des propriétés du verre

4.4.1 Observation des contraintes

Le verre est passé à la lumière polarisante, avant et après recuisson.

On observe avant la recuisson, la présence de couleurs, qui indique les contraintes formées lors du refroidissement. Après la recuisson, les couleurs ont disparues révélant ainsi que les contraintes ont bien été éliminées. Le verre est donc plus solide.



FIGURE 7 – Premier morceau du verre 2 avant recuisson



FIGURE 8 – Premier morceau du verre 2 après recuisson

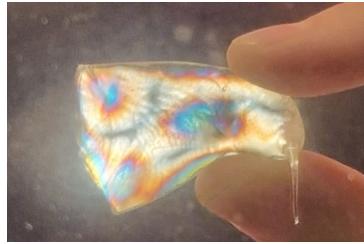


FIGURE 9 – Second morceau du verre 2 avant recuisson

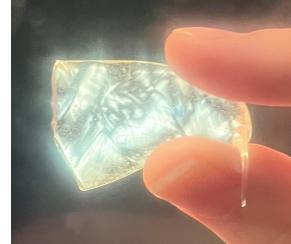


FIGURE 10 – Second morceau du verre 2 après recuisson

5 Fusion d'un verre à très basse température de fusion

Dans la suite, on référera à ce verre comme le verre 3.

5.1 Composition

Nous avons réalisé un algorithme génétique utilisant le réseau de neurones fourni par notre encadrant afin de trouver une nouvelle composition. Parmi les compositions proposées par l'algorithme, nous avons choisis celle qui nous paraissait la plus réalisable tout en ayant les meilleures propriétés.

élément	SiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	MgO
proportion	55 %	4 %	17 %	20 %	4 %

D'après l'algorithme génétique, les propriétés de ce verre sont les suivantes :

5.2 Fusion du verre

La fusion est toujours réalisée en deux parties. Le four était déjà à la température de 1100°C lorsque la première partie du mélange à été introduite. Deux heures plus tard, la seconde partie du mélange à été versée dans le creuset, puis encore deux heures plus tard, le verre a été coulé dans le moule.

6 Annexe mini-projet 1

6.1 Protocole de fusion du verre

Lors de la fusion du verre 1, nous avons suivis le protocole suivant :

1. Préparation de la composition
2. Enfournement d'une première partie du mélange vitrifiable
3. Montée en température du four à 900°C
4. Palier de 30 minutes
5. Montée en température du four à Tm en 60 minutes

Température de fusion	1031°C
Température de transition vitreuse	398 °C
Module de Young	57 GPa
Masse volumique	2,563 g/cm ³

6. Maintien de la température pendant 1h
7. Enfournement du reste de la composition
8. Remise en température à Tm pour 1h
9. Coulée du verre dans un moule

6.2 Fusion du verre



FIGURE 11 – Versement de la deuxième partie du mélange dans le creuset



FIGURE 12 – Entrée dans le four du creuset rempli

6.3 Capacités du four électrique utilisé pour la fusion

Les informations ci-dessous ont été fournies par le fabricant (Carbolite) sur son site internet, le four étant de modèle RHF14/15.

Température maximale (°C)	1400
Volume (L)	15
Temps de chauffe (min)	35
dimension interne HxLxP (mm)	220x220x310
Dimension externe HxLxP (mm)	810x690x780
Puissance max (W)	10 000
Puissance de maintien à température (W)	2900
Poids (kg)	125

6.4 Prédiction des propriétés des verres

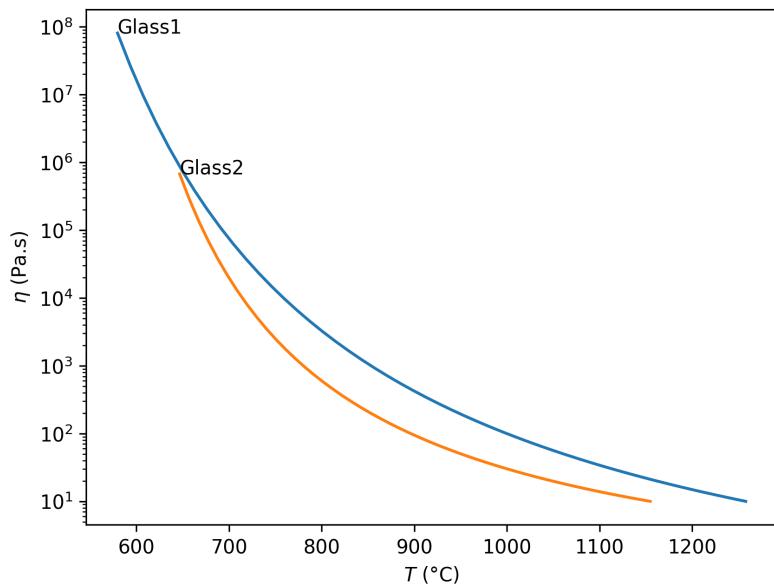


FIGURE 13 – viscosité prévue par IA en fonction de la température

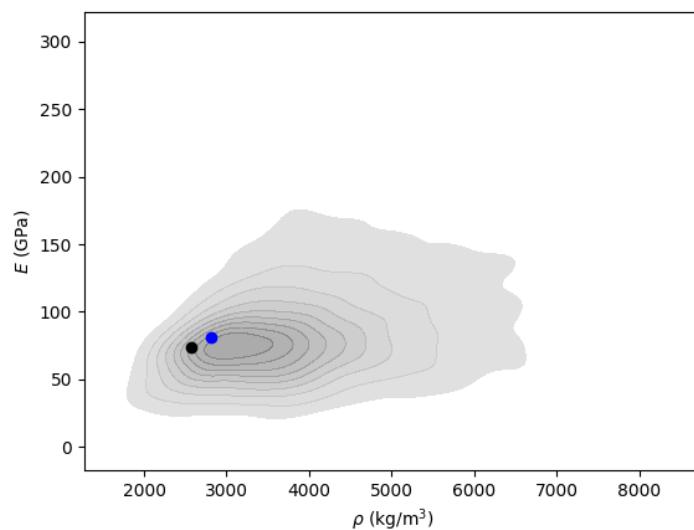


FIGURE 14 – Position prévue par IA des verres dans le plan (E, ρ),
Le verre 1 est représenté en noir, le verre 2 en bleu

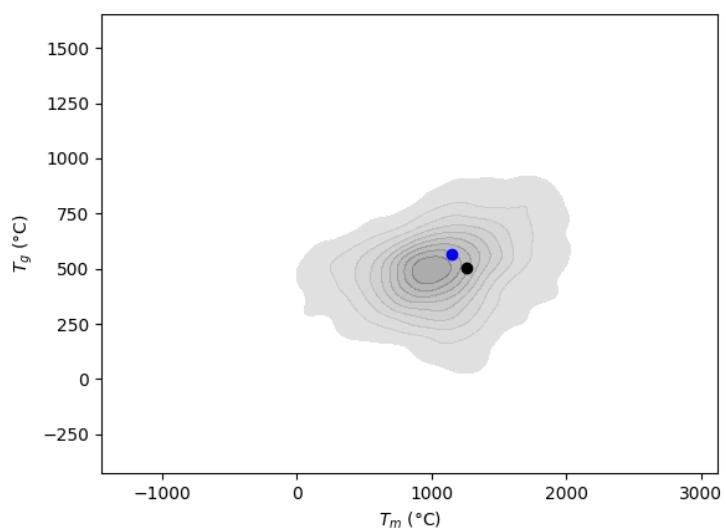


FIGURE 15 – Position prévue par IA des verres dans le plan (T_g, T_m) ,
Le verre 1 est représenté en noir, le verre 2 en bleu

Références

- [1] Horst SCHOLZE et Institut du VERRE. *Le Verre : nature, structure et propriétés.* fr. 2e édition revue et corrigée. Paris : Institut du verre, 1980. ISBN : 2-85714-013-4.