



Interaction Cristal / Terre de pot à l'origine de « malfinesse »

Daniel COILLOT

Baccarat



PLAN DE LA PRÉSENTATION

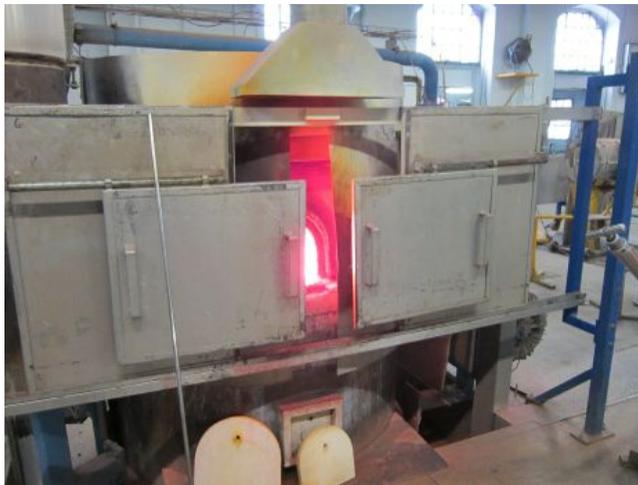
- Présentation du process de production du cristal via le four à pot
- Dégradation des pots en cours de fonctionnement
- Mécanisme de corrosion à l'origine de la malfinesse
- Evolutions techniques à l'origine de l'amplification du phénomène



FOUR MONOCELLULAIRE AVEC POT OUVERT

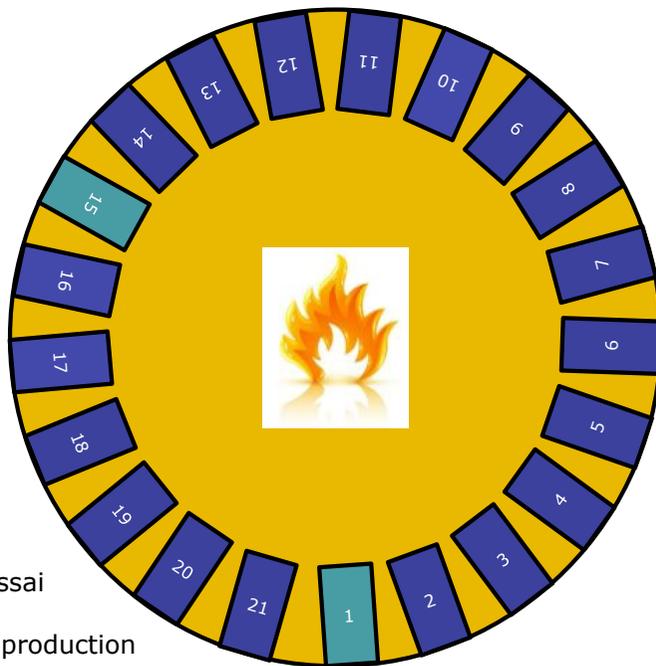
Caractéristiques:

- Meilleur contrôle de la température → fusion plus courte (24h)
- Contact direct entre la flamme et le bain de verre → atmosphère plus réductrice
- Changement de pot plus long mais moins accidentogène → cuisson du pot dans le four
- Plus énergivore



FOUR À POTS

- Four à gaz allumé en 1967 avec un système de régénérateur d'énergie
- Flamme centrale chauffant les pots
- 21 alvéoles



LES POTS FERMÉS

- Hauteur = 1175 mm
- Largeur = 680 mm
- Contenance : 600 kg de cristal
- Pots constitués de terres argileuses

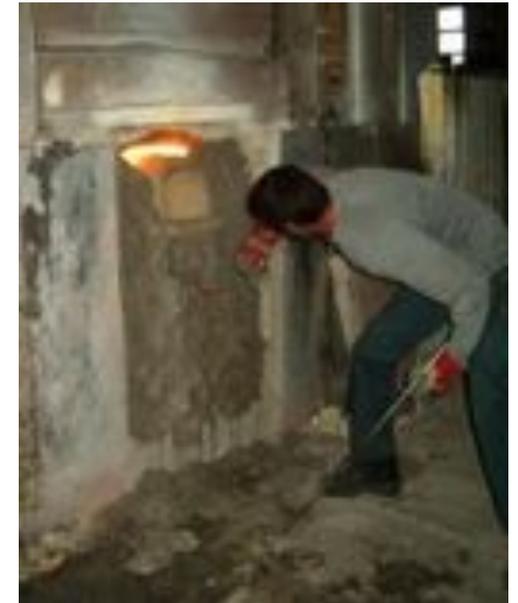
Oxydes (wt%)	Fournisseur 1	Fournisseur 2
Al ₂ O ₃	26,6	25,2
SiO ₂	62,47	70
TiO ₂	1,31	1,8
Fe ₂ O ₃	1,17	1,4
K ₂ O	1,71	0,7
Na ₂ O	0,15	
CaO	0,23	0,3
MgO	0,34	
P ₂ O ₅	0,09	
Perte au feu	4,94	4,7





PRÉPARATION ET MISE EN PLACE DES POTS

1. Séchage des pots en chambre chaude à 40°C pendant minimum 3 mois
2. Cuisson des pots
Montée en température à 8°C/h jusque 1000°C puis maintien de la température pendant minimum 24h
3. Installation du pot dans le four à pots à environ 1400°C
4. Après 24h de stabilisation → Grésage interne à 1500°C

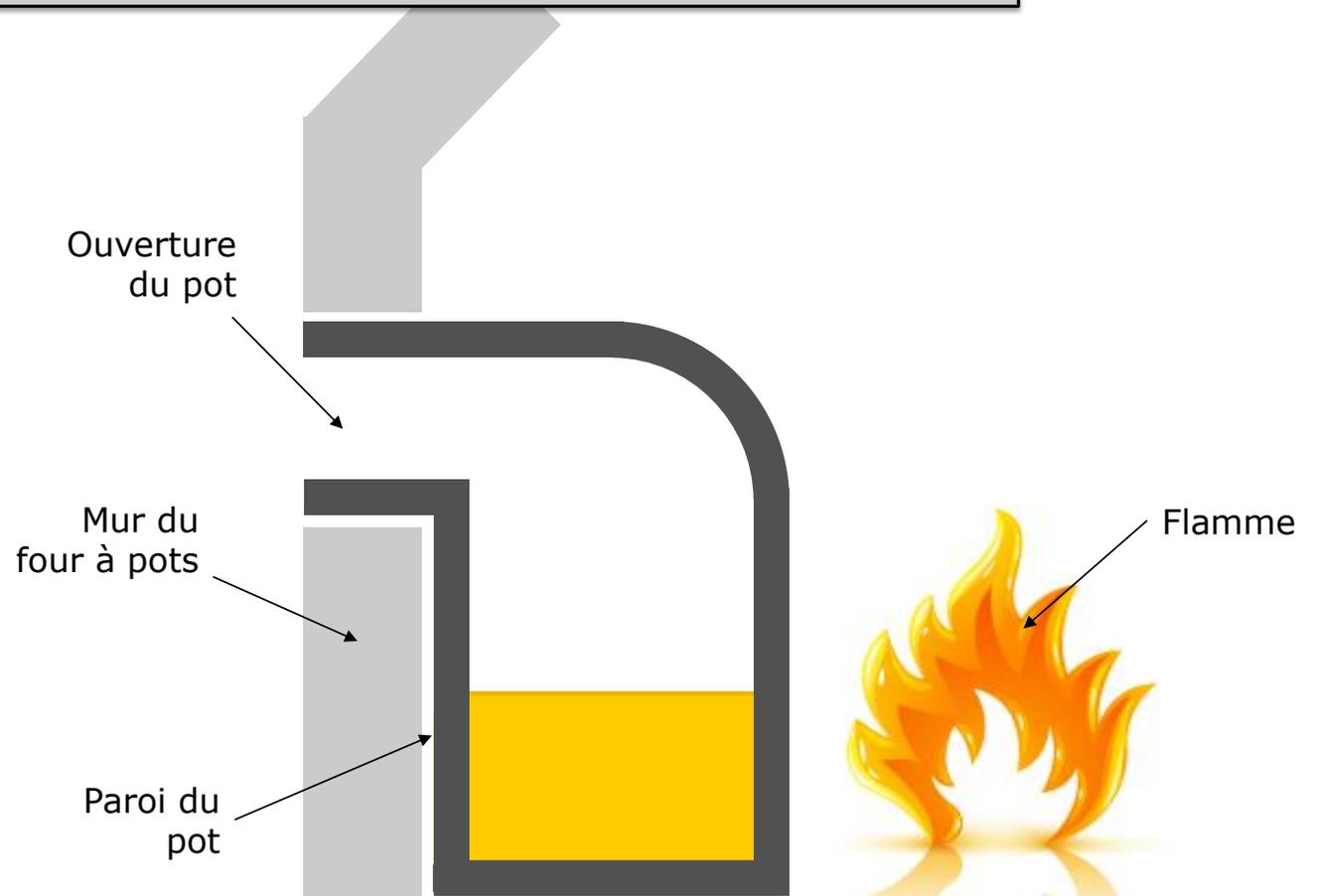




COMPOSITION, ENFOURNEMENT ET FUSION DU CRISTAL

1. Préparation de la composition

57,0% SiO_2 → Sable
28,9% PbO → Minium
12,6% K_2O → Carbonate de potassium
0,35% Sb_2O_3
1,15% Additifs
+ Groisil



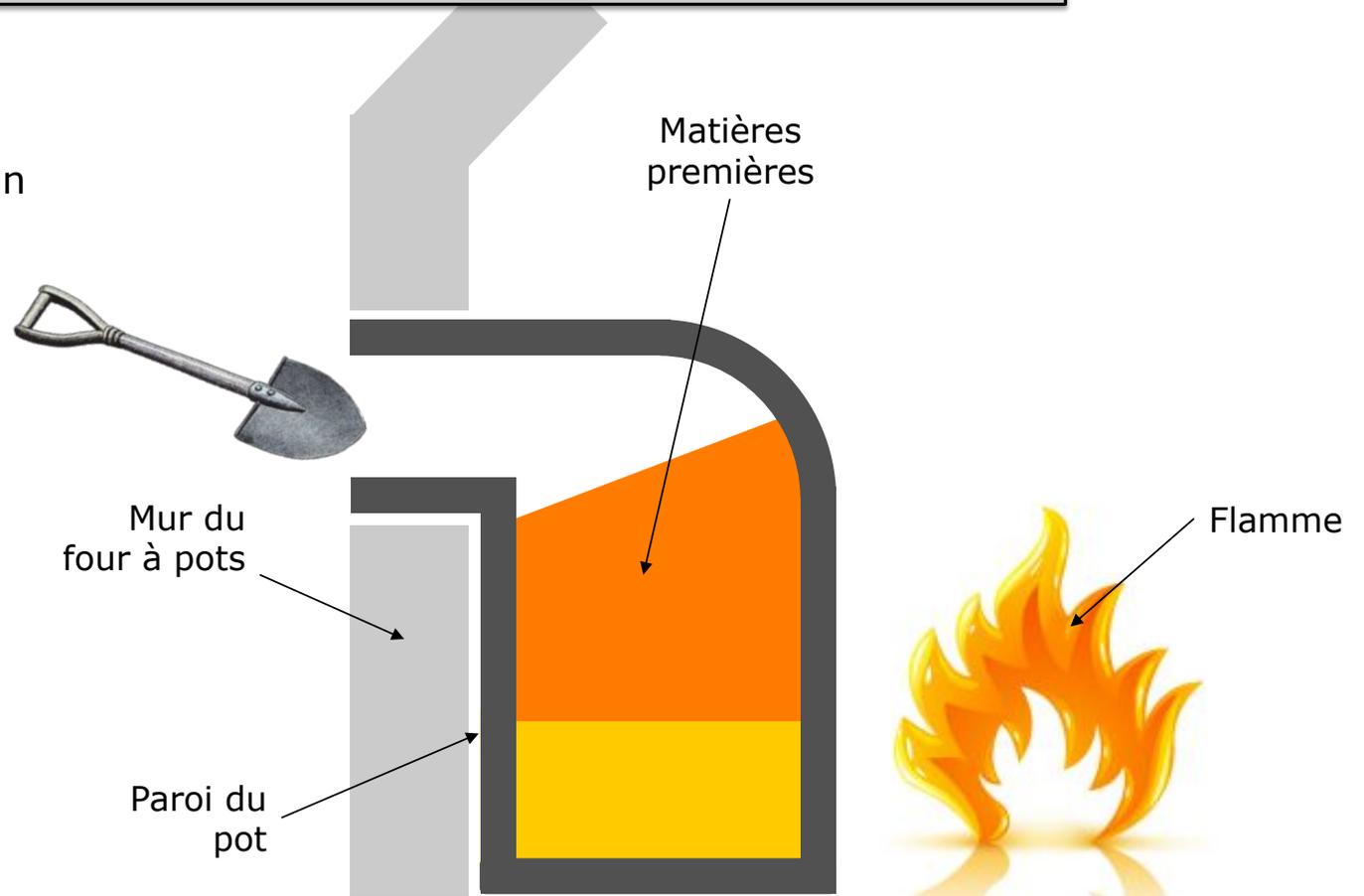


COMPOSITION, ENFOURNEMENT ET FUSION DU CRISTAL

1. Préparation de la composition

57,0% SiO_2 → Sable
28,9% PbO → Minium
12,6% K_2O → Carbonate de potassium
0,35% Sb_2O_3
1,15% Additifs
+ Groisil

2. Enfournement des matières premières





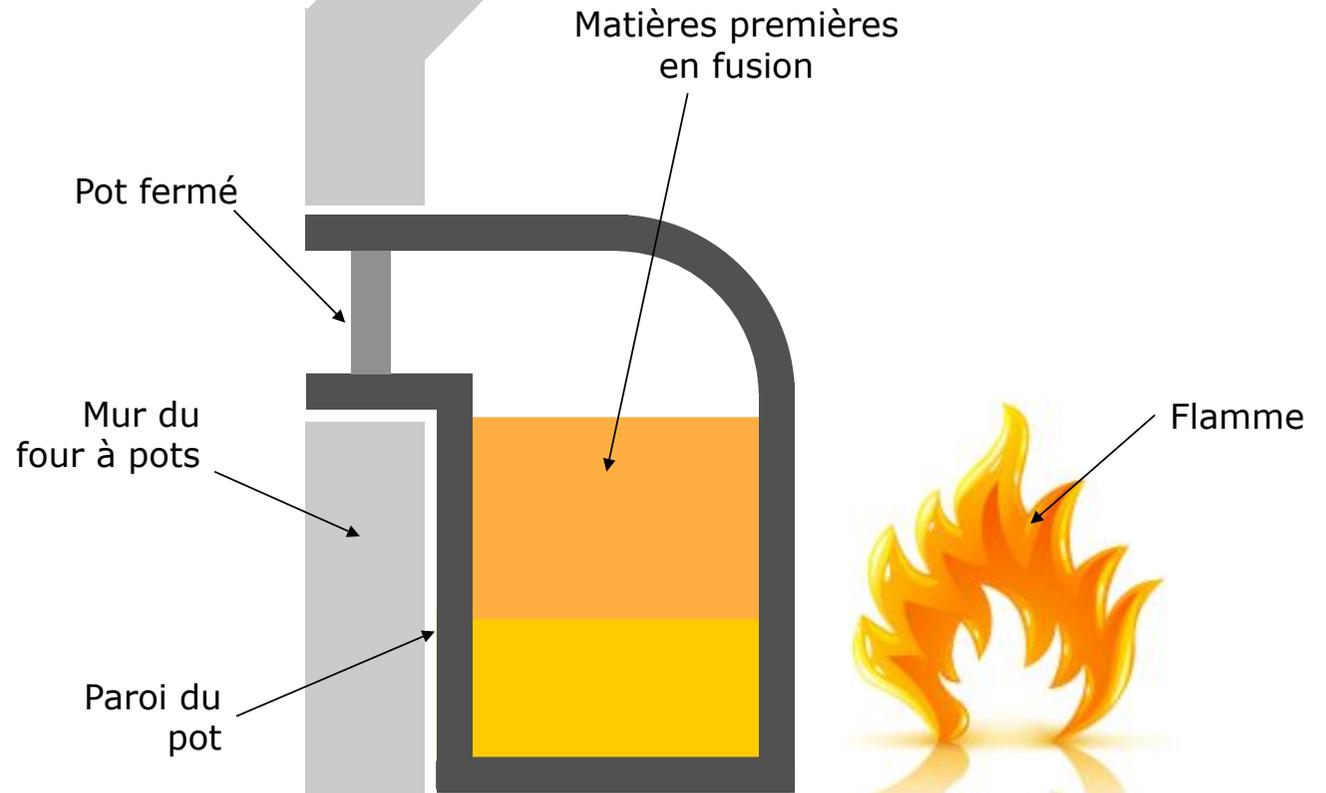
COMPOSITION, ENFOURNEMENT ET FUSION DU CRISTAL

1. Préparation de la composition

57,0% SiO_2 → Sable
28,9% PbO → Minium
12,6% K_2O → Carbonate de potassium
0,35% Sb_2O_3
1,15% Additifs
+ Groisil

2. Enfournement des matières premières

3. Fusion pendant 24 à 48h à 1350°C





COMPOSITION, ENFOURNEMENT ET FUSION DU CRISTAL

1. Préparation de la composition

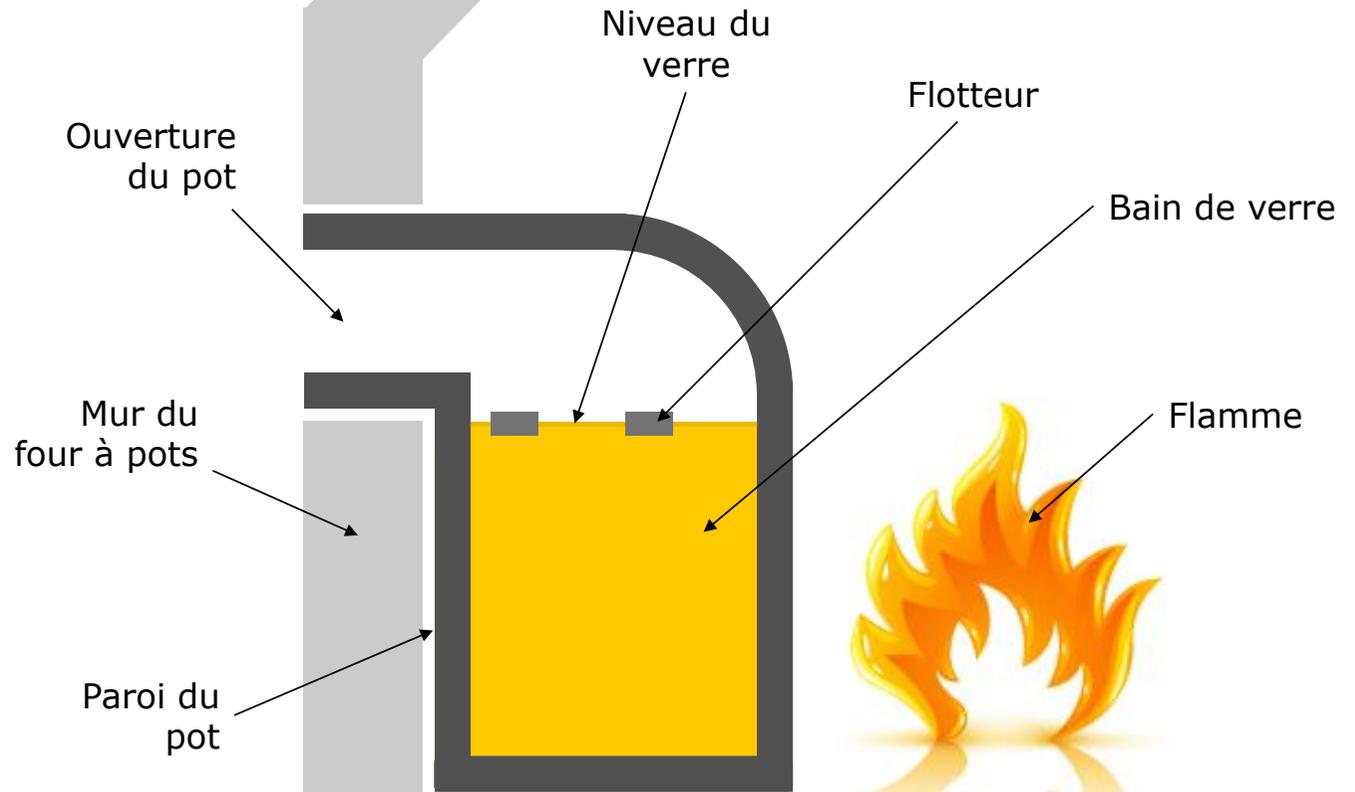
57,0% SiO_2 → Sable
28,9% PbO → Minium
12,6% K_2O → Carbonate de potassium
0,35% Sb_2O_3
1,15% Additifs
+ Groisil

2. Enfournement des matières premières

3. Fusion pendant 24 à 48h à 1350°C

4. Mise à disposition du pot

Température du bain de verre dépendant de la composition et des articles à produire (1050 - 1150°C)



DÉGRADATION DES POTS FERMÉS

Fonctionnement des pots: de 3 et 6 mois

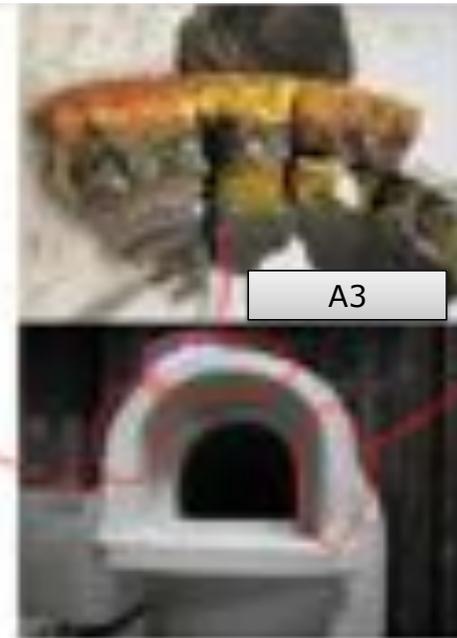
- **Altération de l'ouverture du pot**
- Déformation de la calotte du pot
- Formation d'une excroissance au niveau de la ligne de flottaison du bain de verre

Malfinesse de type cailloux

- Zone jaune/orangé
→ condensation d'oxydes de plomb
- Fissures
→ fragilisation mécanique du pot
→ passage privilégié
- Zone grisâtre
→ attaque gazeuse d'agents corrosifs



A1



A3



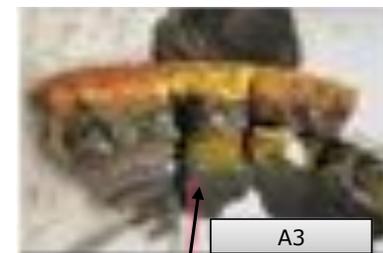
A2

DÉGRADATION DES POTS FERMÉS

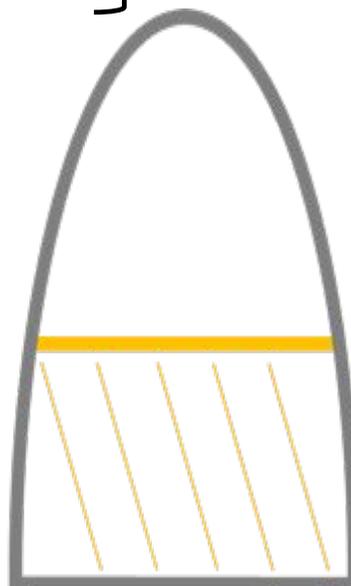
Fonctionnement des pots: de 3 et 6 mois

- Altération de l'ouverture du pot
- Déformation de la calotte du pot
- Formation d'une excroissance au niveau de la ligne de flottaison du bain de verre

Malfinesse de type cailloux



*Coupe schématique
transversale*



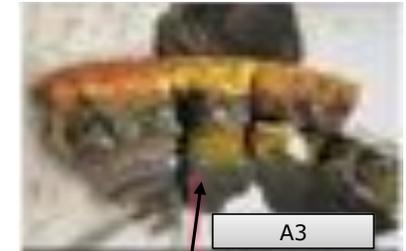
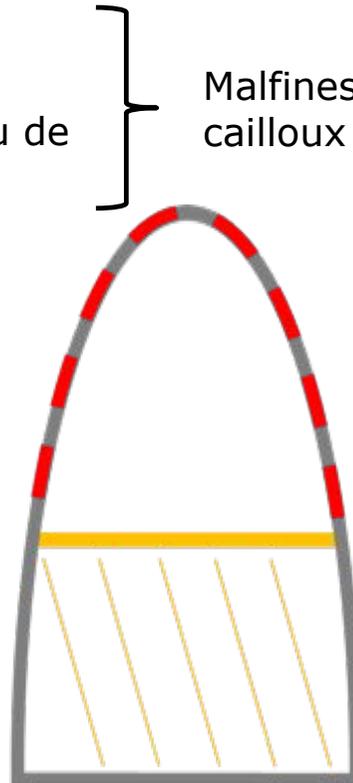
DÉGRADATION DES POTS FERMÉS

Fonctionnement des pots: de 3 et 6 mois

- Altération de l'ouverture du pot
- **Déformation de la calotte du pot**
- Formation d'une excroissance au niveau de la ligne de flottaison du bain de verre



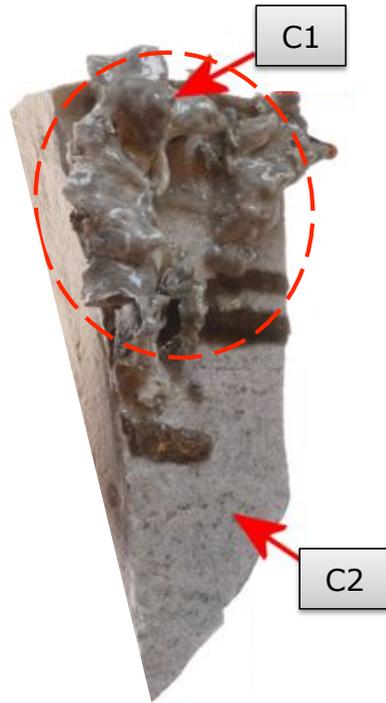
Coupe schématique
transversale



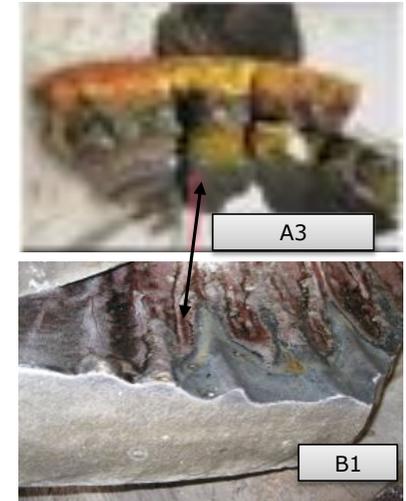
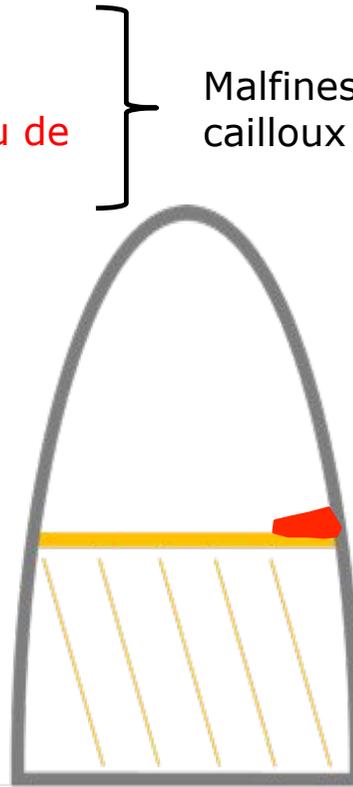
DÉGRADATION DES POTS FERMÉS

Fonctionnement des pots: de 3 et 6 mois

- Altération de l'ouverture du pot
- Déformation de la calotte du pot
- **Formation d'une excroissance au niveau de la ligne de flottaison du bain de verre**



Coupe schématique
transversale



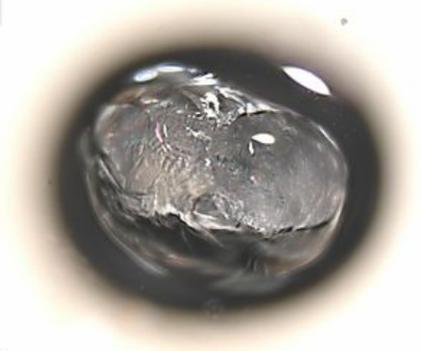
Baccarat

DÉGRADATION DES POTS FERMÉS

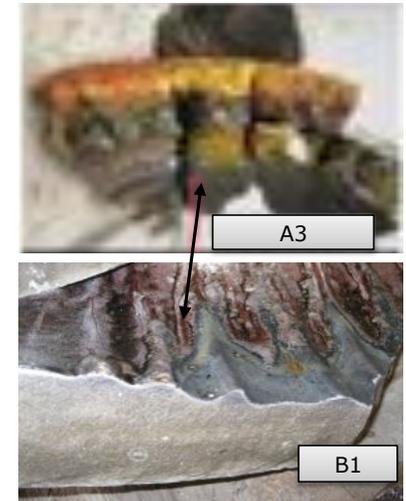
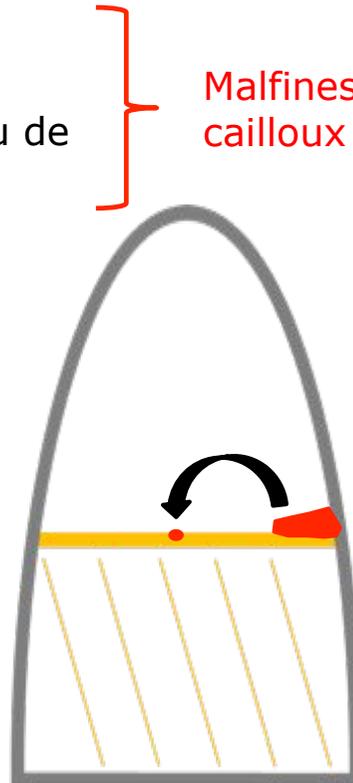
Fonctionnement des pots: de 3 et 6 mois

- Altération de l'ouverture du pot
- Déformation de la calotte du pot
- Formation d'une excroissance au niveau de la ligne de flottaison du bain de verre

D1

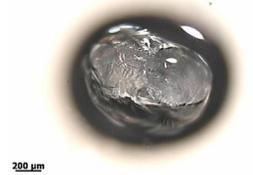
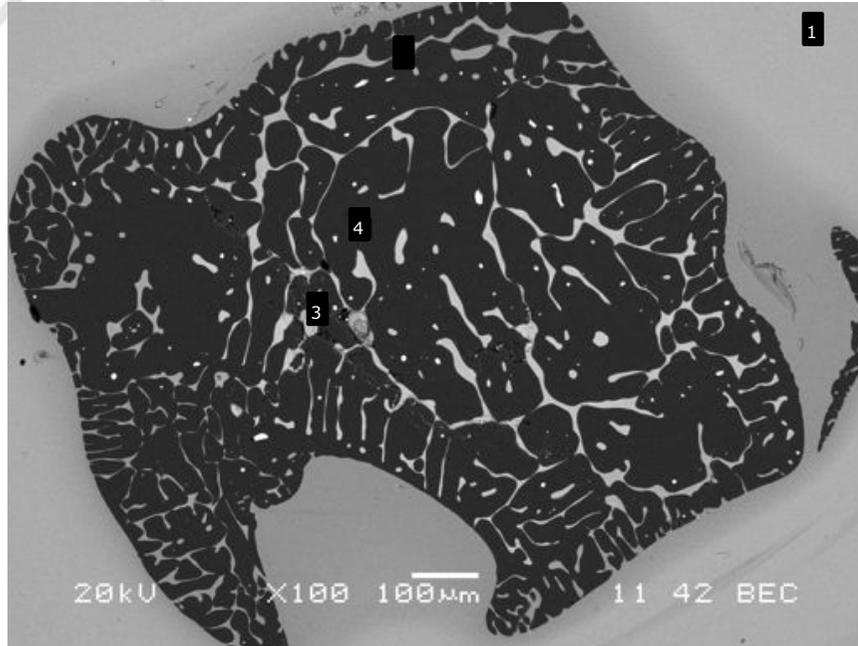


Coupe schématique
transversale



MICROSTRUCTURE DES « CAILLOUX »

D1

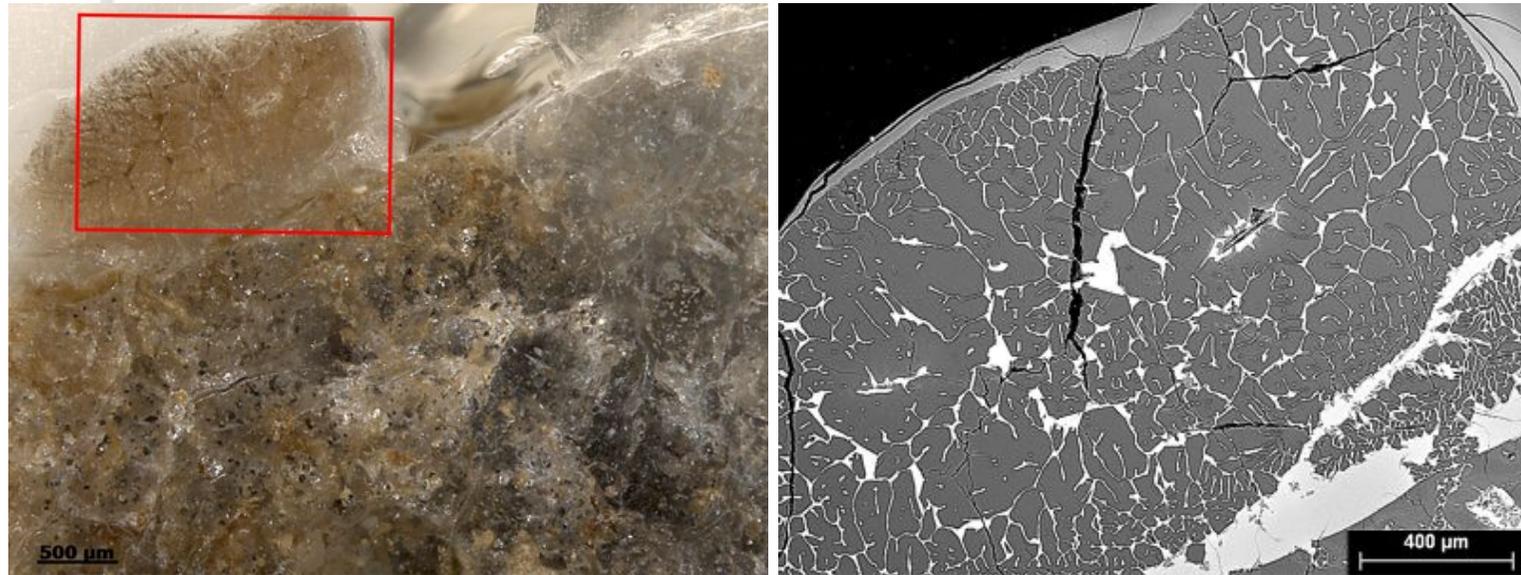


200 µm

	1	2	3	4	
Analyse EDS (wt%)	Na ₂ O	0,53			
	MgO	0,82	0,86	1	
	Al ₂ O ₃	2,79	4,5	2,15	21,83
	SiO ₂	56,83	42,17	29,44	54,64
	K ₂ O	13,88	16,43	14,05	23,13
	TiO ₂	0,58	6,86	11,04	0,4
	Fe ₂ O ₃		1,06	1,68	
	PbO	24,58	28,11	40,64	

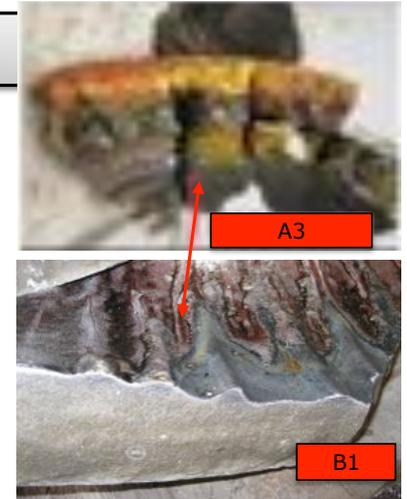
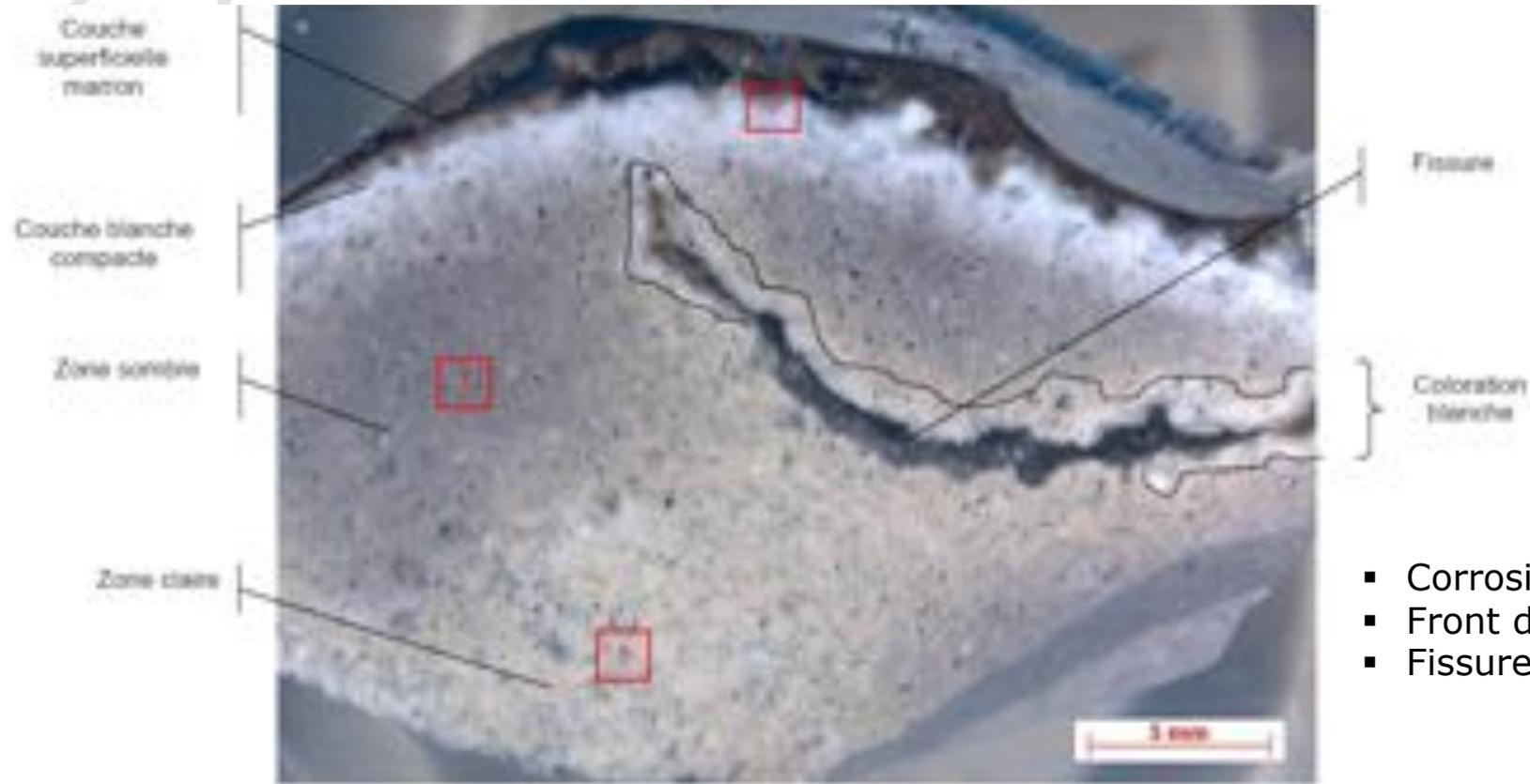
- Défaut cristallisé de type Leucite KAlSi_2O_6 ($T_f=1693^\circ\text{C}$; $d=2,47$)
- En cours de dissolution par le verre
- Mécanisme lent incompatible avec un cycle de fusion

MICROSTRUCTURE DE L'EXCROISSANCE



- Phase de type Leucite présente également au niveau de l'excroissance avec une morphologie similaire aux défauts cristallisés
- Présence d'une phase vitreuse riche en plomb

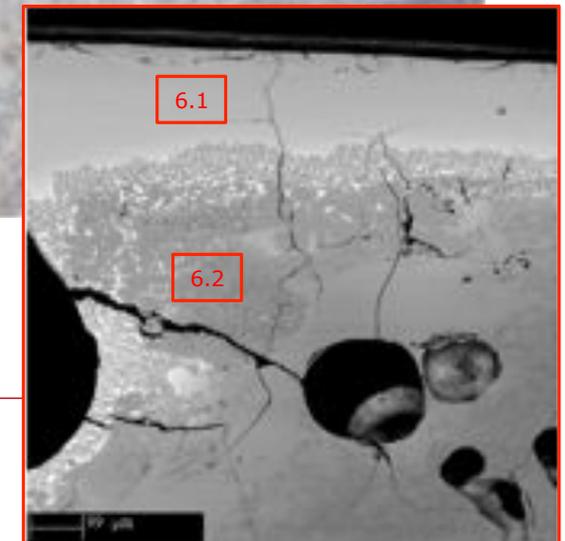
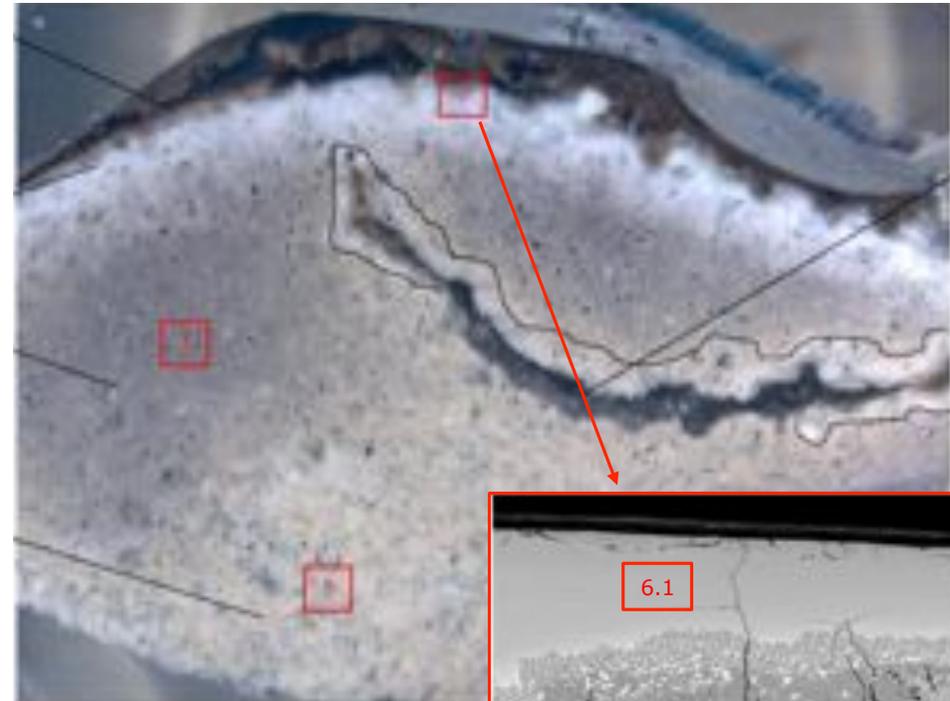
MICROSTRUCTURE DE LA CALOTTE DU POT



- Corrosion gazeuse
- Front d'attaque progressif
- Fissure

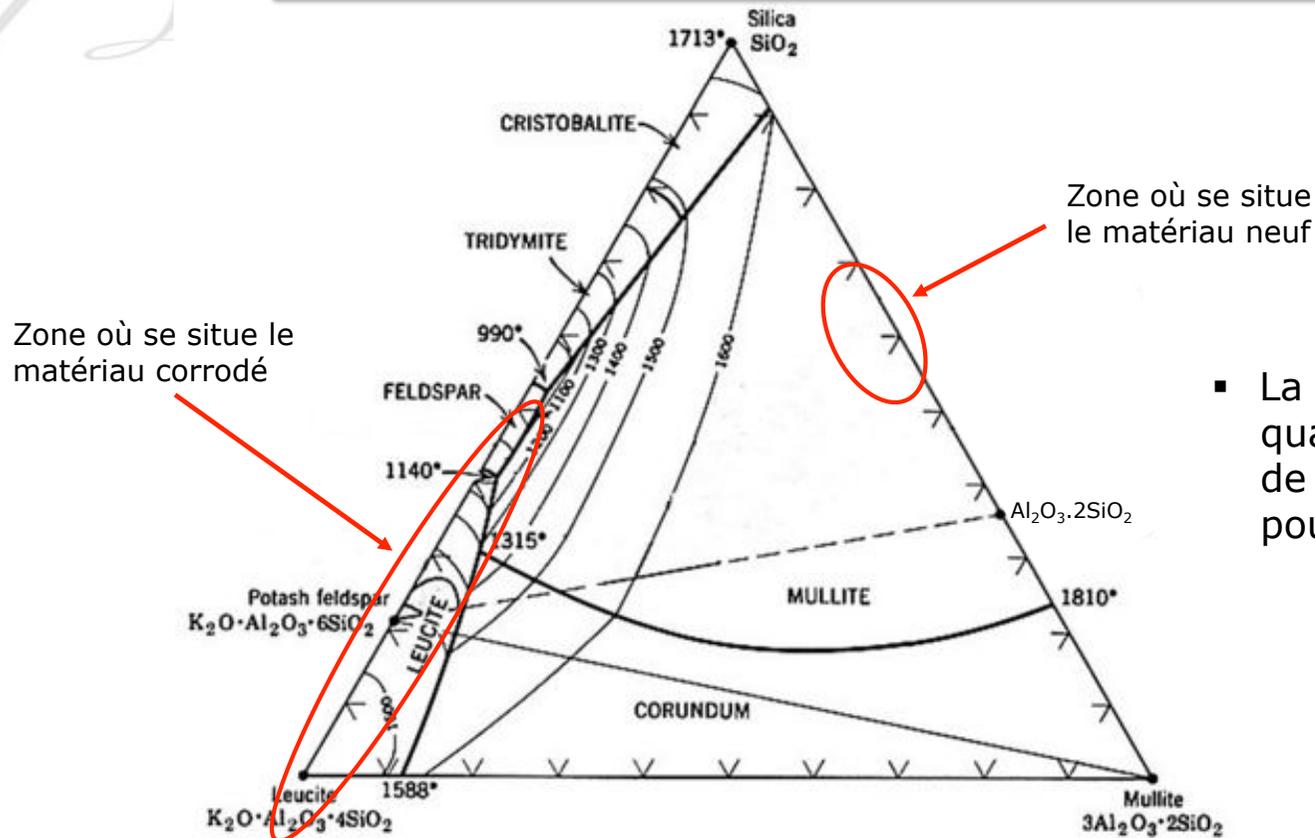
MICROSTRUCTURE DE LA CALOTTE DU POT

	6-1	6-2	7	8	
Analyse chimique	Na ₂ O	0,3	0,1		0,1
	Al ₂ O ₃	25	22,7	26,5	30,3
	SiO ₂	53	55,6	66,4	63,6
	K ₂ O	4,9	20	2,6	1,27
	TiO ₂ + Fe ₂ O ₃	2,2	1,3	4,5	2,8
	PbO	15	0,3		
	Divers				1,0
Analyse	Mullite		+	++	++++
	Quartz, Cristobalite, Tridymite (SiO ₂)		+	++	++++
	Kaliophilite (KAlSiO ₄)	+	+++	++	
	Leucite (KAlSi ₂ O ₅)	+	++	++	
	Orthoclase (KAlSi ₃ O ₈)	+	+		
	Phase amorphe	++++			



- Couche superficielle vitreuse riche en plomb non poreuse
- Forte présence de K₂O dans les sous couches
→ composés feldspathoïdes (Kaliophilite, Leucite, Orthoclase)

INTERACTIONS ENTRE LE POTASSIUM GAZEUX ET LES COMPOSANTS DU POT

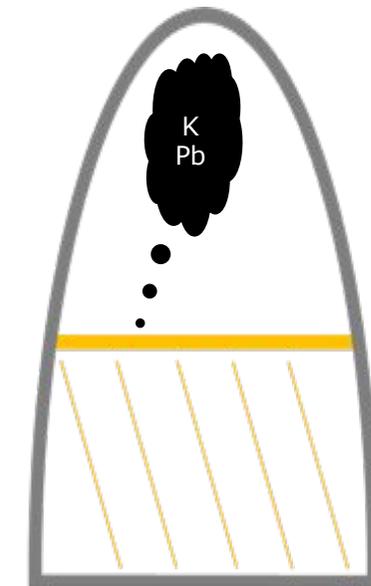


- La présence de silice libre en quantité importante dans la terre de pot est un inconvénient majeur pour sa tenue face au potassium



MÉCANISME DE DÉGRADATION DES POTS

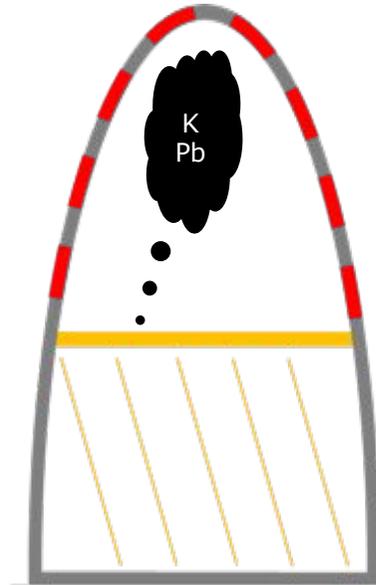
1. Volatilisation du potassium et du plomb lors de l'étape de fusion





MÉCANISME DE DÉGRADATION DES POTS

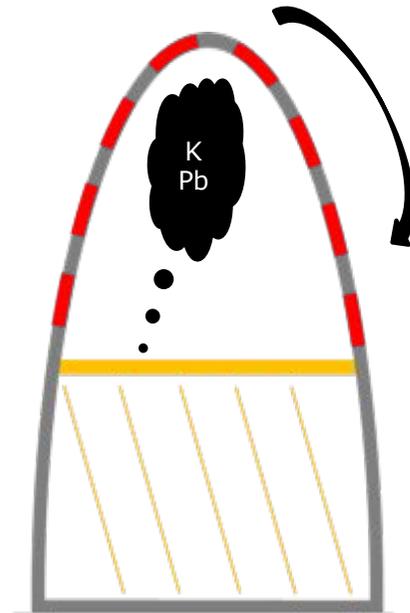
1. Volatilisation du potassium et du plomb lors de l'étape de fusion
2. Attaque gazeuse alcaline pour former des feldspathoïdes
→ déstabilisation mécanique par accroissement volumique provoquant des fissures





MÉCANISME DE DÉGRADATION DES POTS

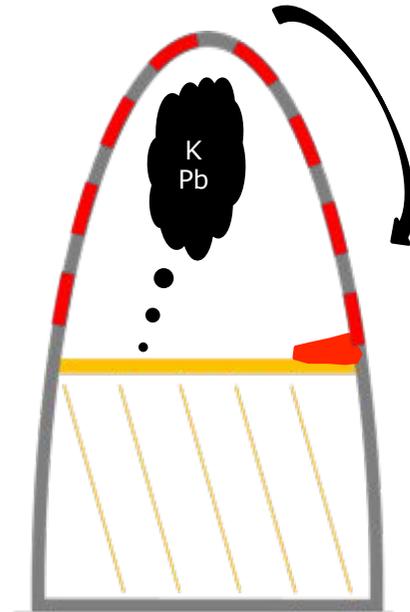
1. Volatilisation du potassium et du plomb lors de l'étape de fusion
2. Attaque gazeuse alcaline pour former des feldspathoïdes
→ déstabilisation mécanique par accroissement volumique provoquant des fissures
3. Interaction avec la silice libre du pot et plomb
→ formation de phases à bas point de fusion





MÉCANISME DE DÉGRADATION DES POTS

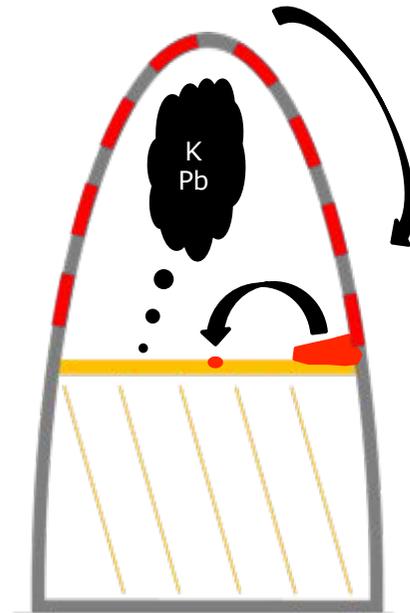
1. Volatilisation du potassium et du plomb lors de l'étape de fusion
2. Attaque gazeuse alcaline pour former des feldspathoïdes
→ déstabilisation mécanique par accroissement volumique provoquant des fissures
3. Interaction avec la silice libre du pot et plomb
→ formation de phases à bas point de fusion
4. Accumulation de leucite au dessus du bain de verre dû à la densité





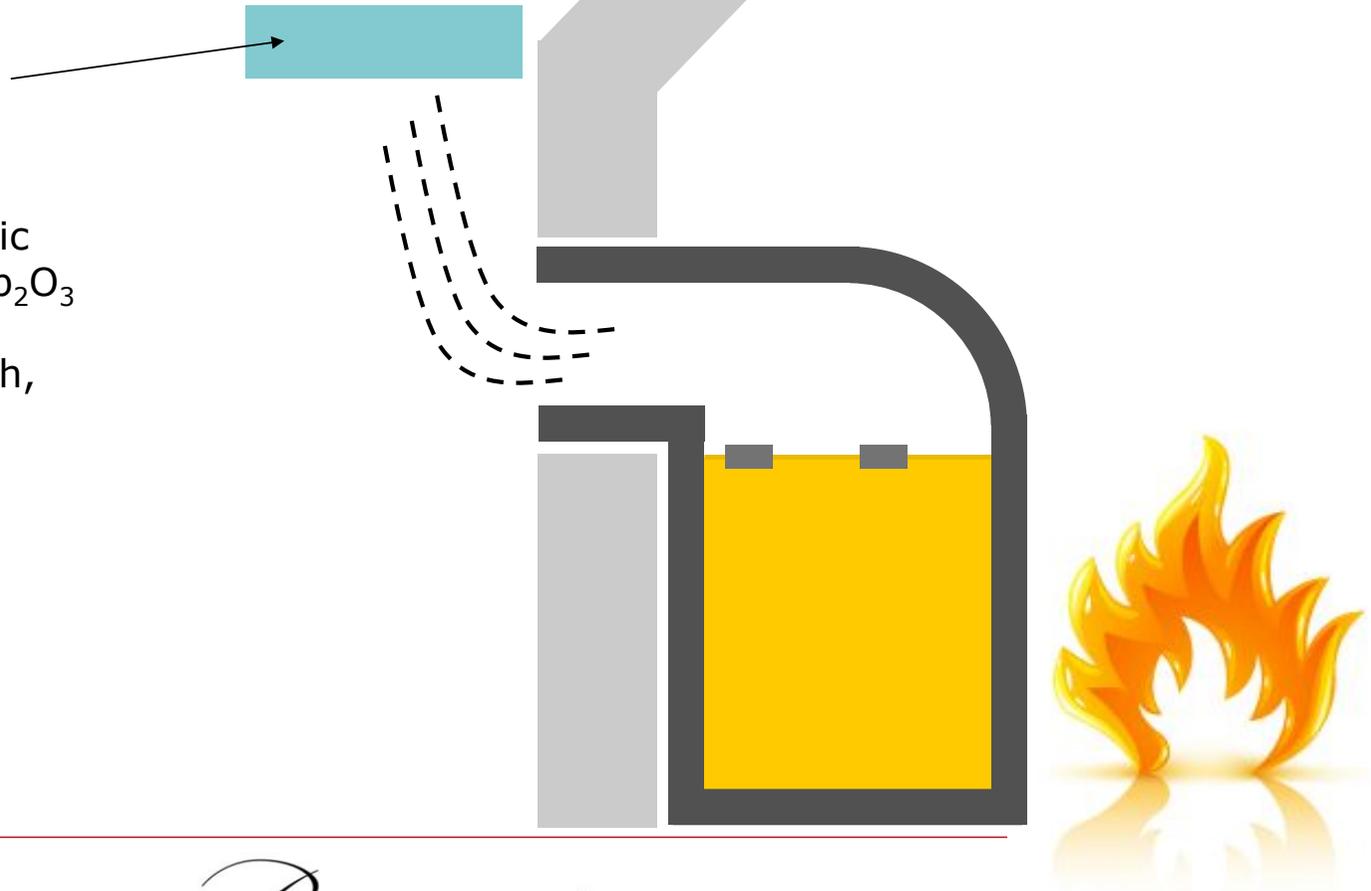
MÉCANISME DE DÉGRADATION DES POTS

1. Volatilisation du potassium et du plomb lors de l'étape de fusion
2. Attaque gazeuse alcaline pour former des feldspathoïdes
→ déstabilisation mécanique par accroissement volumique provoquant des fissures
3. Interaction avec la silice libre du pot et plomb
→ formation de phases à bas point de fusion
4. Accumulation de leucite au dessus du bain de verre dû à la densité
5. Décrochage de l'excroissance polluant le bain de verre



ÉVOLUTIONS TECHNIQUES À L'ORIGINE DE L'AMPLIFICATION DU PHÉNOMÈNE

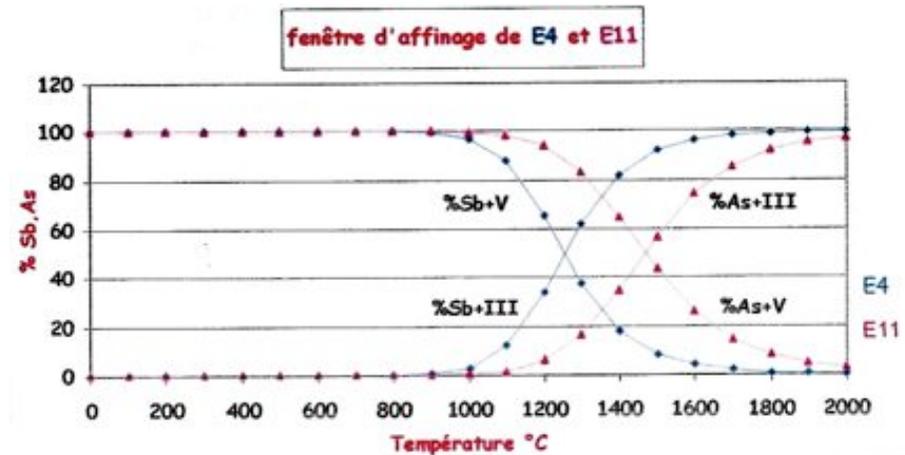
- Ajout d'aspiration individuel créant une légère dépression dans le pot
- Arrêt de l'utilisation de l'Arsenic → Substitution de As_2O_3 par Sb_2O_3
- Fusion plus longue de 24 à 48h, enfournement en ½ charge
- Pot fabriqué en extérieur et cuisson incomplète





EVOLUTIONS TECHNIQUES À L'ORIGINE DE L'AMPLIFICATION DU PHÉNOMÈNE

- Ajout d'aspiration individuel créant une légère dépression dans le pot
- Arrêt de l'utilisation de l'Arsenic → Substitution de As_2O_3 par Sb_2O_3
- Fusion plus longue de 24 à 48h, enfournement en 1/2 charge
- Pot fabriqué en extérieur et cuisson incomplète

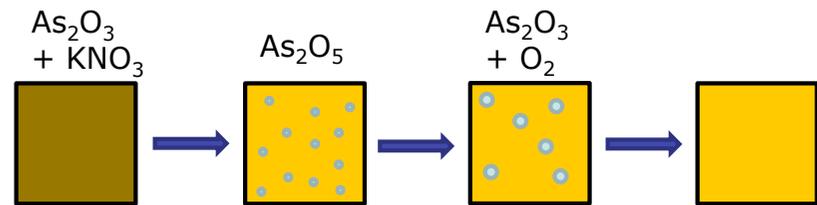


Loi de Stokes

$$v = \frac{r^2 \rho g}{3\eta}$$

à 1450°C, $\eta = \log 2$
pour une bulle de 0,1 mm

↳ 140h pour s'élever d'1 m



B



CRITT MATERIAUX ALSACE

19 rue de Saint Julien • C.S. 80023 • 67305 SCHILTIGHEIM • FRANCE • info@critt.fr
Tél. : +33 (0)3 88 19 15 10 • Fax: +33 (0)3 88 19 15 14



Merci de votre attention

Baccarat