

Parallèle entre la courbe de viscosité et le process de fabrication du Cristal



Daniel COILLOT
Ingénieur R&D, Baccarat
Email : daniel.coillot@baccarat.fr
Tél. : 03 83 76 60 26



Baccarat

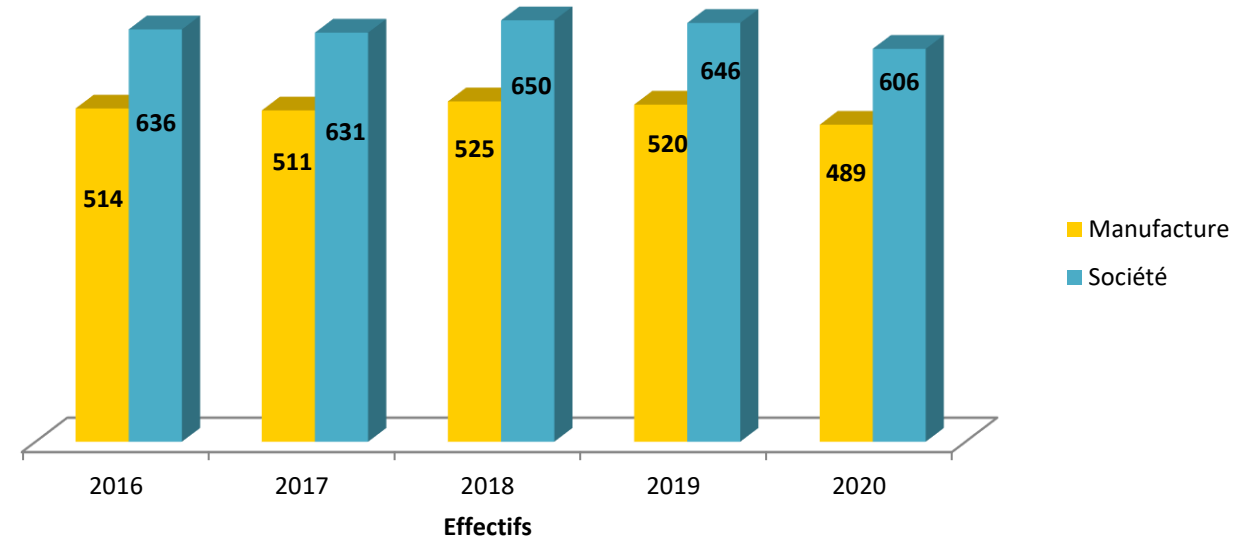
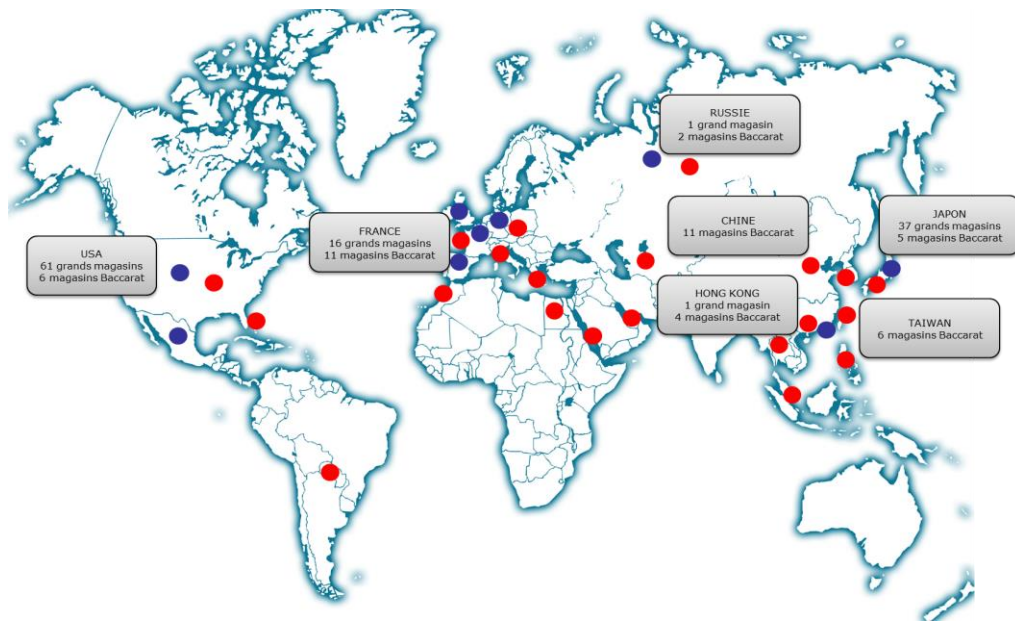


17/11/2021
Journées USTV
Rennes - 2021

Baccarat

Baccarat

	2016	2017	2018	2019	2020
Chiffre d'affaire (k€)	148 342	146 596	150 879	164 032	144 743
Résultat Net (k€)	2 230	3 378	4 755	7 037	64



La Manufacture

- Superficie totale du site : 8 hectares
- Ateliers de production, logements, château, boutique



Collections

Luminaires

Art de la table



FAUNACRYSTOPOLIS
BY JAIME HAYON

Décoration



Baccarat

*Grosse pièce &
Edition limitée*



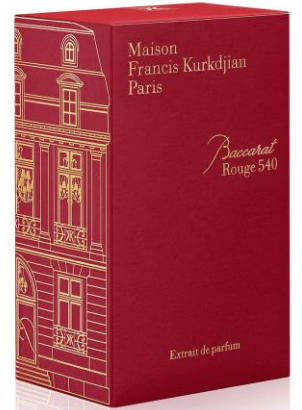
17/11/2021
Journées USTV
Rennes - 2021

Collections

Affaires Spéciales B to B



Parfums



Bijoux



Trèfle collection



Collections

BLACK
is bright



Baccarat

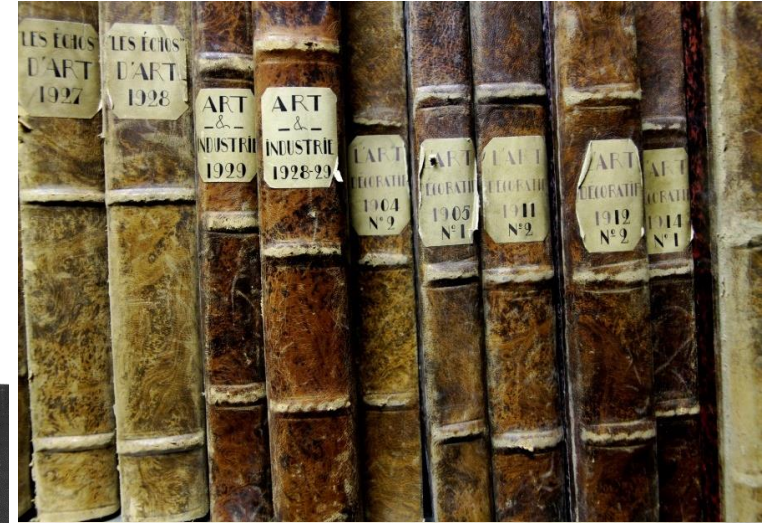
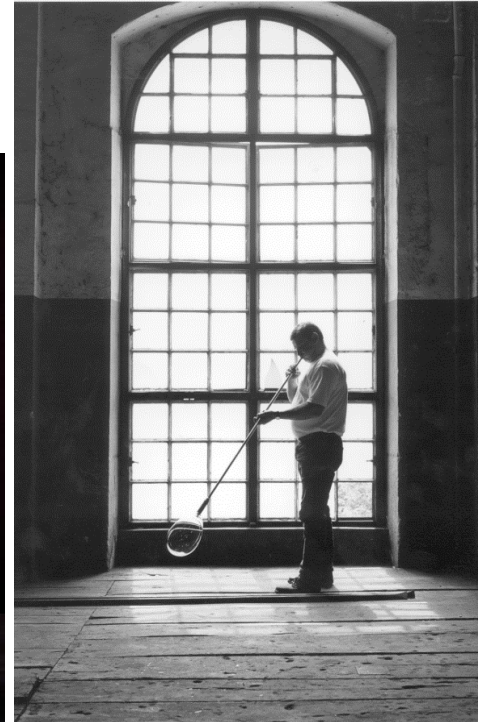
Savoir-faire

Savoir-faire artisanal

- 13 Meilleurs Ouvriers de France
- 2 Chevaliers des Arts et des Lettres
- 12 Meilleurs Apprentis de France

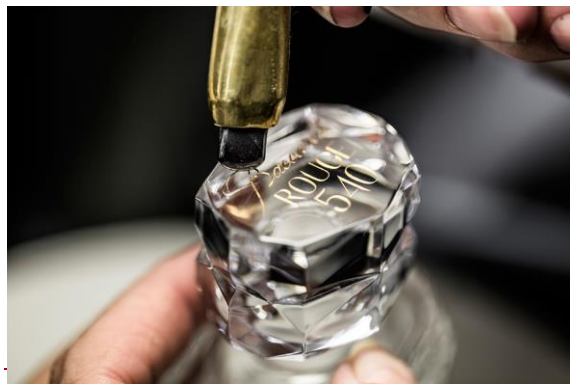
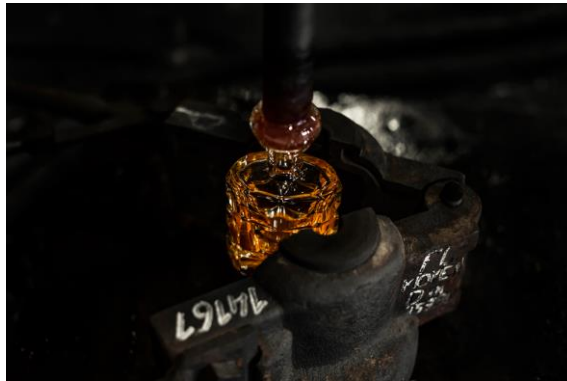
Patrimoine & Archives

- Archives (32000 moules, 200000 dessins)
- Musées



Le process de production Baccarat

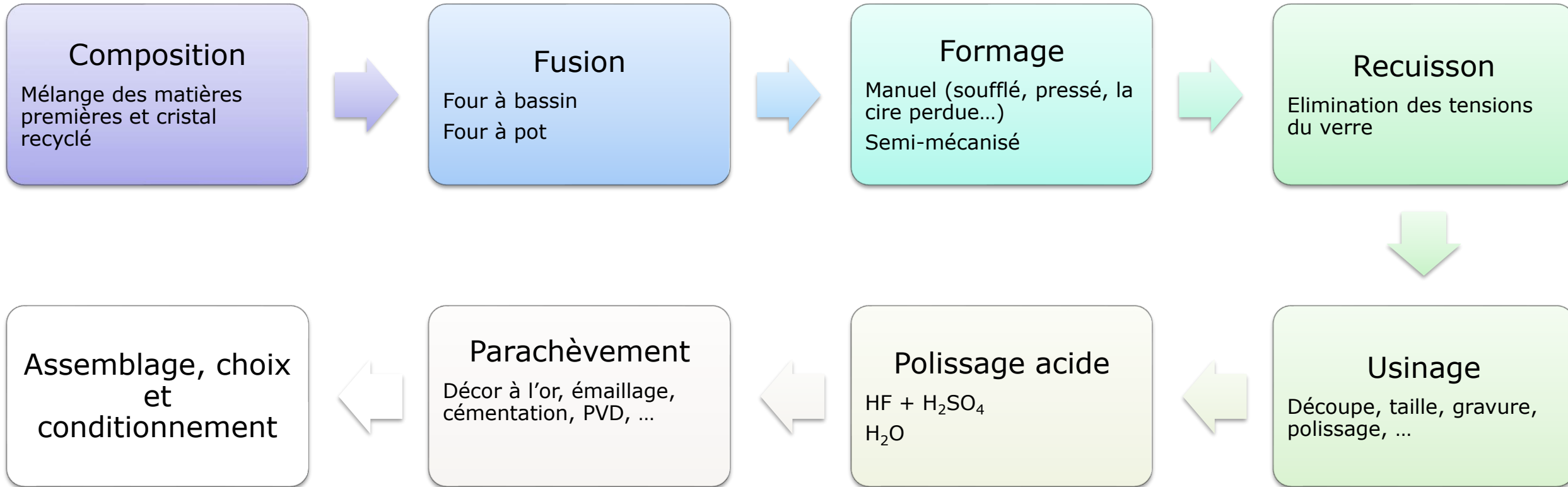
Rouge 540
Flacon et parfum



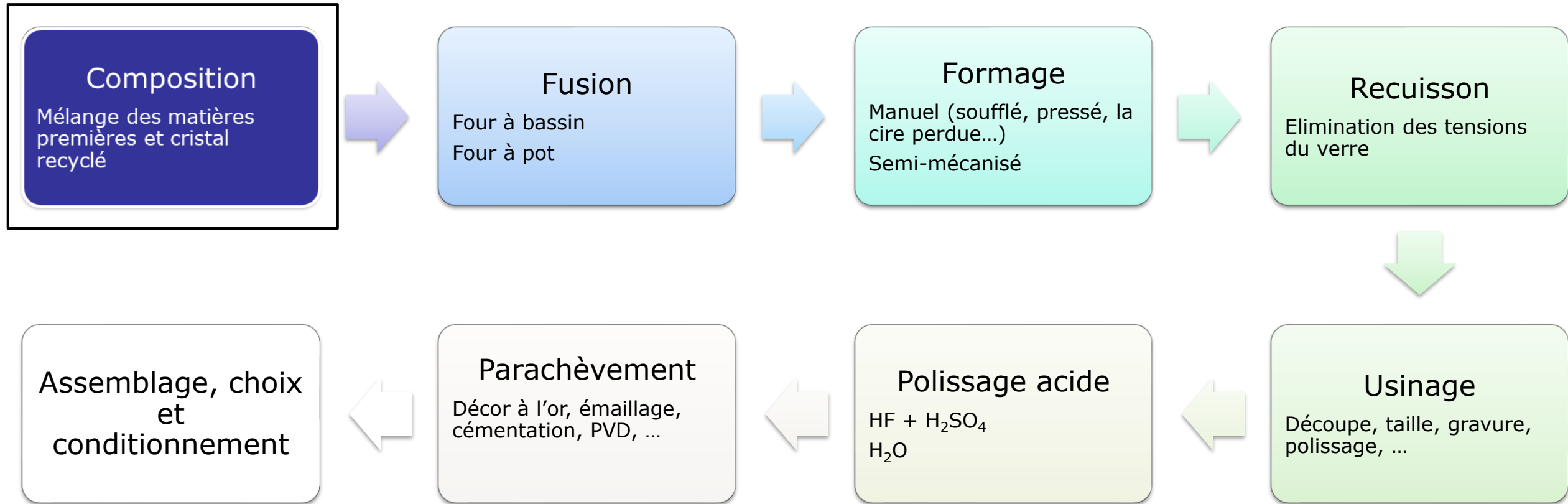
17/11/2021
Journées USTV
Rennes - 2021

Baccarat

Le process de production Baccarat



Le process de production Baccarat



Composition et propriétés

Directive européenne 69/493/CEE du 15 Décembre 1969				
Désignation	Oxydes (wt %)	Densité	Indice de réfraction	Dureté Vickers
Cristal Supérieur	PbO ≥ 30 %	≥ 3,00		
Cristal au plomb	PbO ≥ 24 %	≥ 2,90		
Cristallin	ZnO, BaO, PbO, K ₂ O, ≥ 10 %	≥ 2,45	≥ 1,520	
Verre Sonore	BaO, PbO, K ₂ O, ≥ 10 %	≥ 2,4		550 ± 20

Cristal Baccarat	mol %	wt %	Précurseurs
SiO ₂	77,1	56,7	Sable
PbO	10,6	28,9	Minium
K ₂ O	11,3	13,1	Carbonate de potassium Nitrate de potassium
Na ₂ O	0,8	0,6	Carbonate de sodium
Sb ₂ O ₃	0,2	0,7	Trioxyde d'antimoine

Mélange vitrifiable { 15 à 25 % Matières Premières + décolorant + eau
85 à 75 % Calcin interne



Composition et propriétés

Propriétés perçues

- Lourd : $d = 3,03$
- Brillance : $n > 1,559$; nombre d'Abbe = 42
- Sonorité (résonance importante) : $E = 59,0$ Gpa



Verre Harcourt
570 g, 16,4 cm

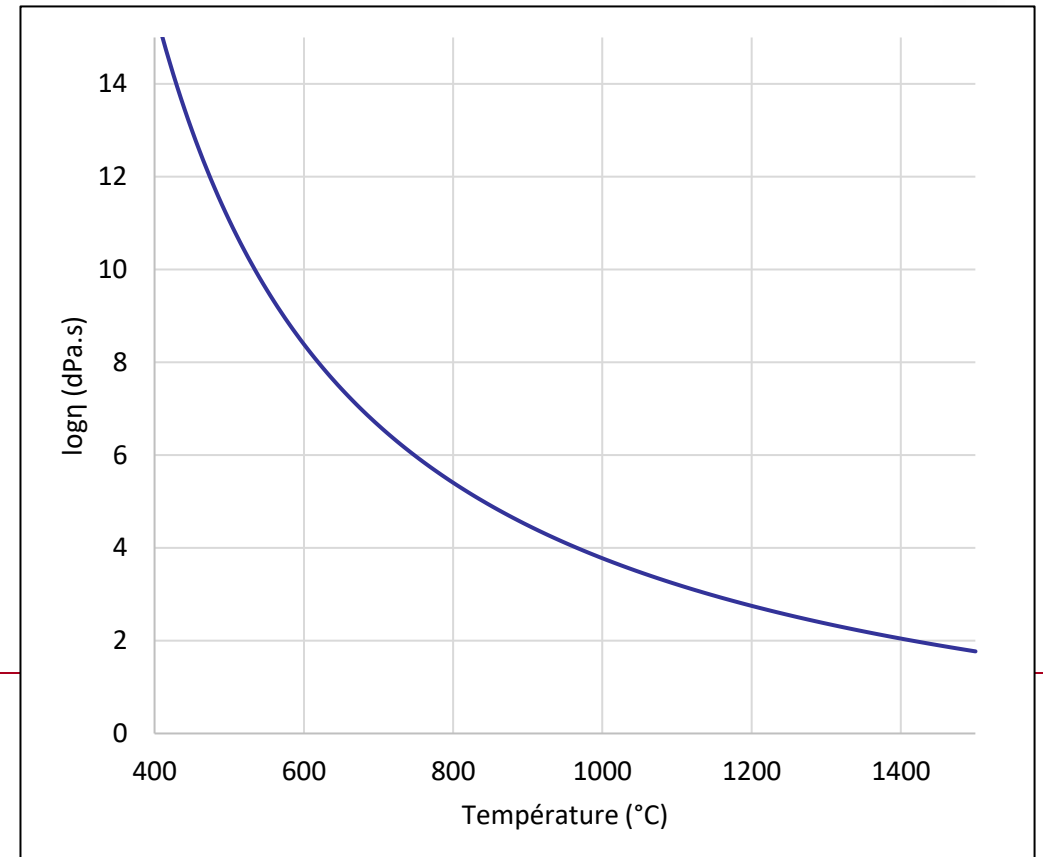
Propriétés process

- Dureté : $Hv_{0,1} = 436$ kg/mm²
- Courbe de viscosité

Equation VFT

$$\text{Log } \eta = a + \frac{b}{(T - T_0)}$$

η : viscosité
T: température
a, b, T_0 : paramètres ajustables par régression



Composition et propriétés

Propriétés perçues

- Lourd : $d = 3,03$
- Brillance : $n > 1,559$; nombre d'Abbe = 42
- Sonorité (résonance importante) : $E = 59,0$ Gpa

Propriétés process

- Dureté : $Hv_{0,1} = 436$ kg/mm²
- Courbe de viscosité

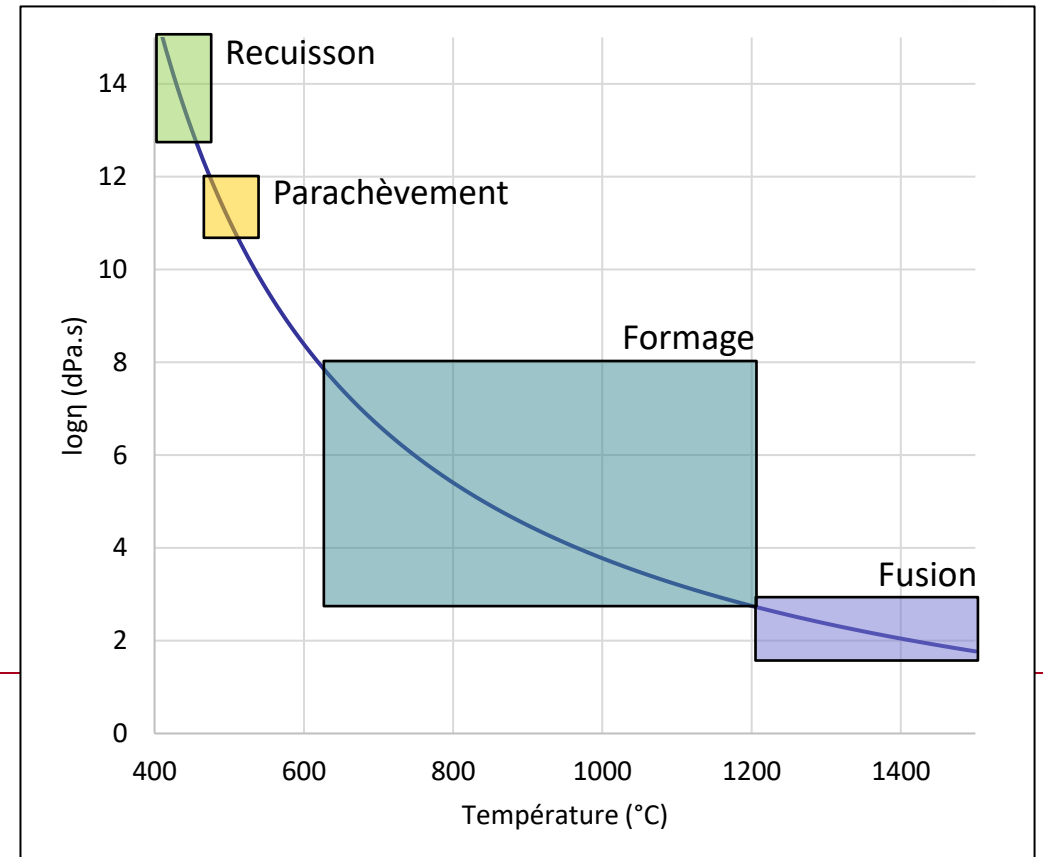
Equation VFT

$$\text{Log } \eta = a + \frac{b}{(T - T_0)}$$

η : viscosité
T: température
a, b, T_0 : paramètres ajustables par régression



Verre Harcourt
570 g, 16,4 cm



Viscosité et températures caractéristiques

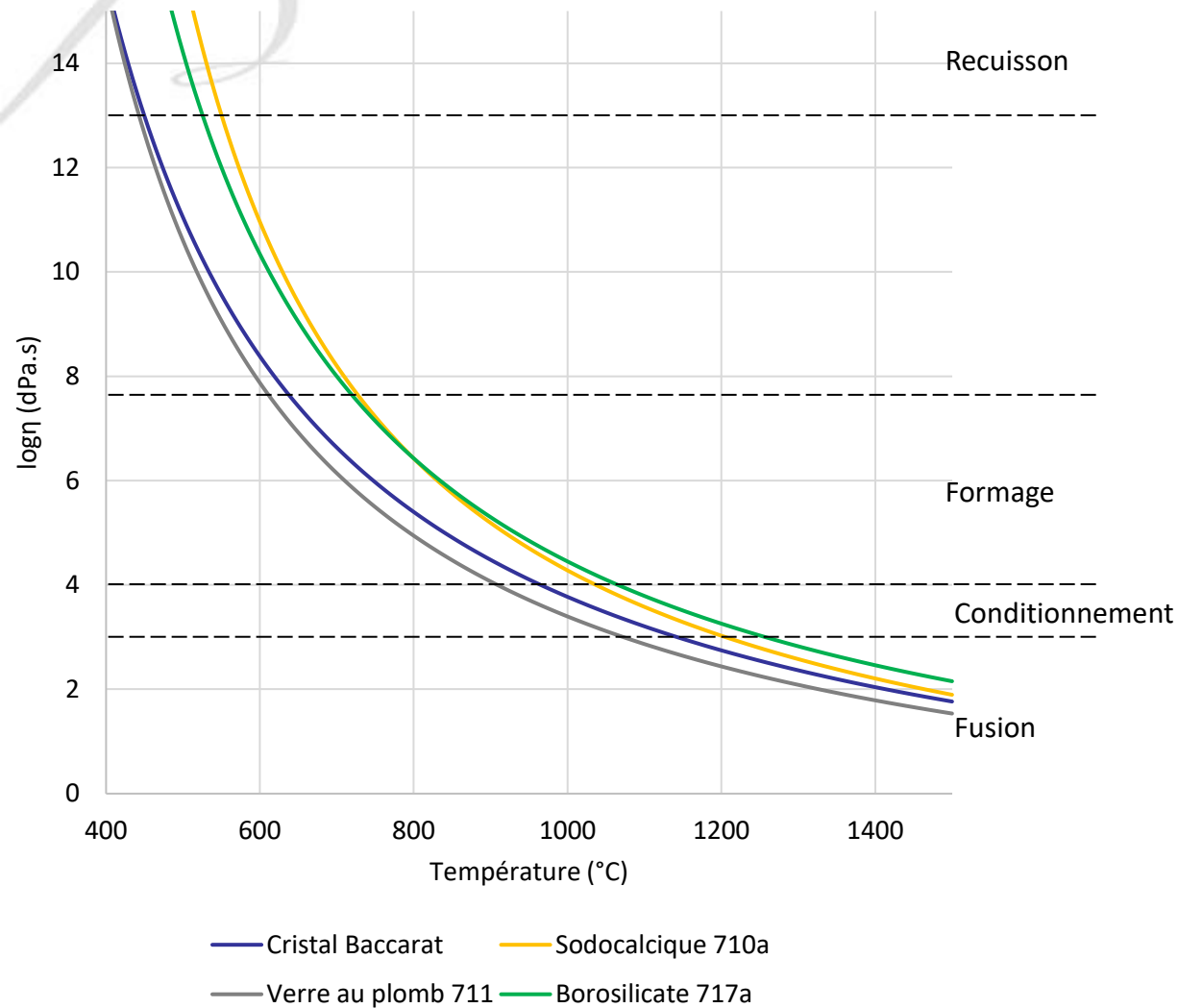


National Institute of Standards & Technology

Certificate

Standard Reference Material 710a

Soda-Lime-Silica Glass

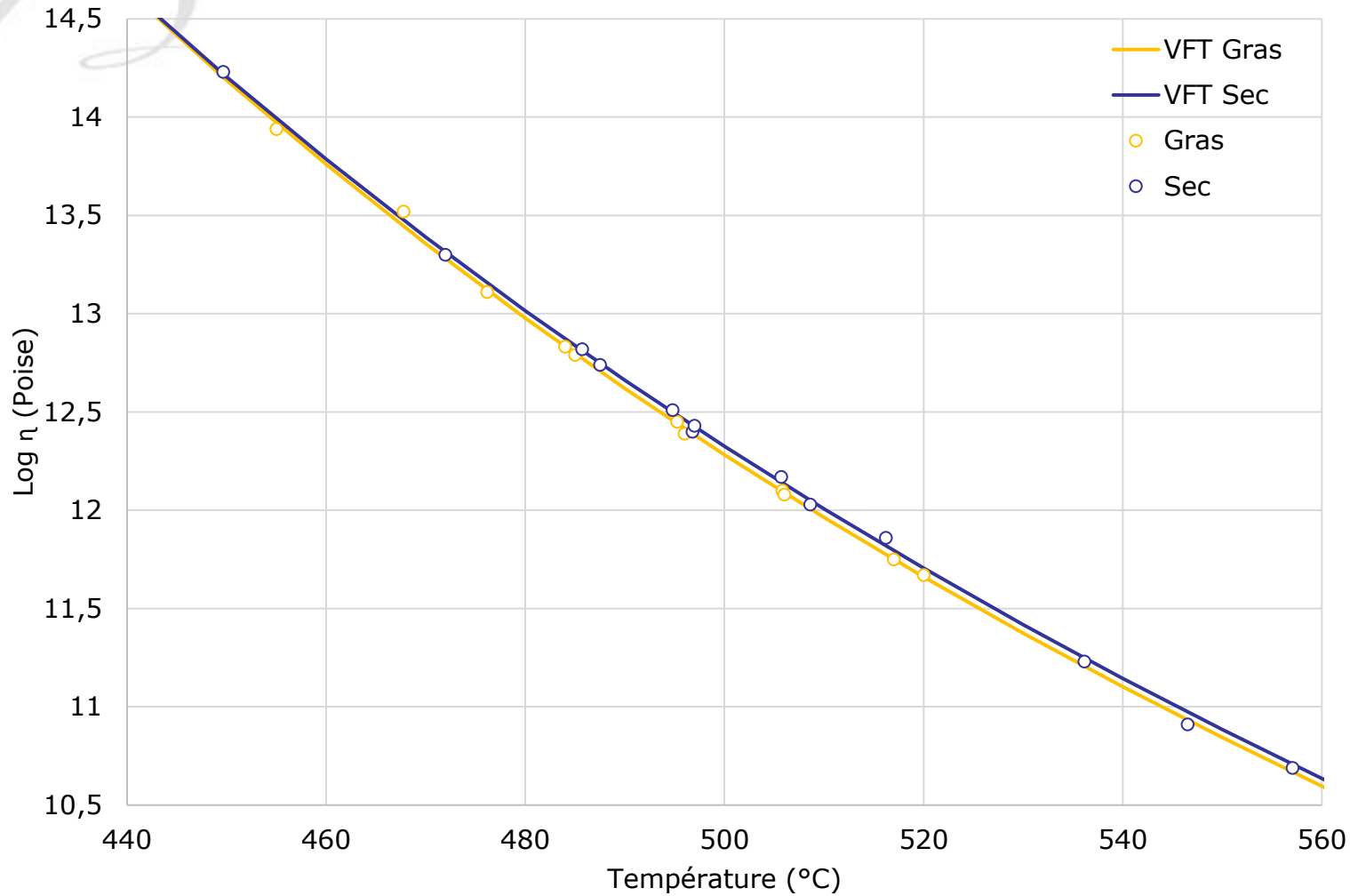


Log η (Poise)	Description	Température (°C) issues des équations VFT			
		Cristal Baccarat	Sodo 710a	Verre Pb 711	Boro 717a
2	Fusion T_f (homogénéisation et affinage)	1414	1464	1327	1555
4	Formage (pressage, soufflage, gob formation)	965	1037	909	1065
5	Ecoulement	840	918	795	932
7,65	Température de Littleton T_L	638	727	611	719
11,3	Ramollissement dilatométrique T_d (dépendant de la charge)	493	591	481	570
13,3	Température de transition vitreuse T_g	443	544	437	519
14,6	Strain Point (Stress is relieved within several hours)	418	520	414	493

Viscosité et températures caractéristiques



I. Ben Kacem
D.R. Neuville



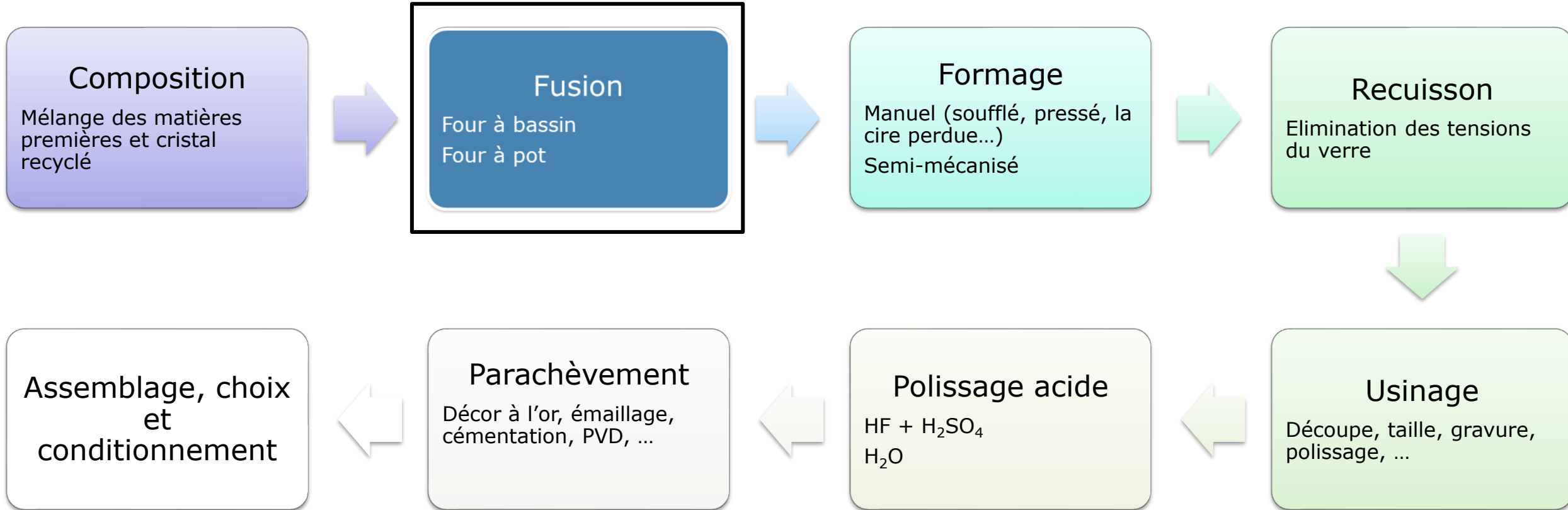
Analyse de viscosité de 2 verres montrant une légère différence en production

- Composition théorique initialement identique
- Mesure de viscosité basses températures par fluage
- Écart 0,08 unité log entre les 2 courbes
- Hypothèse : teneur en eau différentes entre les 2 verres

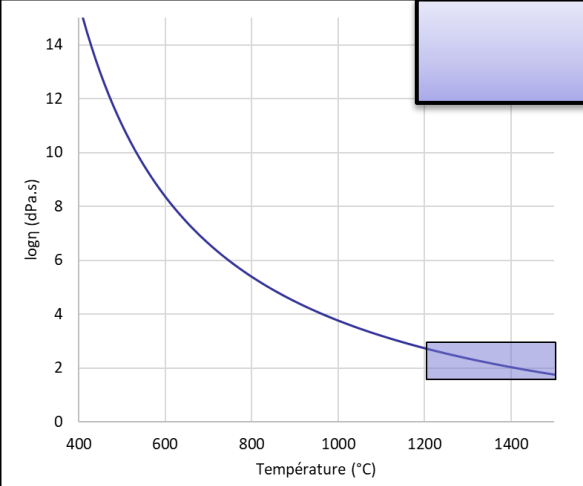


Impact sur le process de fabrication à chaud nécessitant une adaptation

Le process de production Baccarat



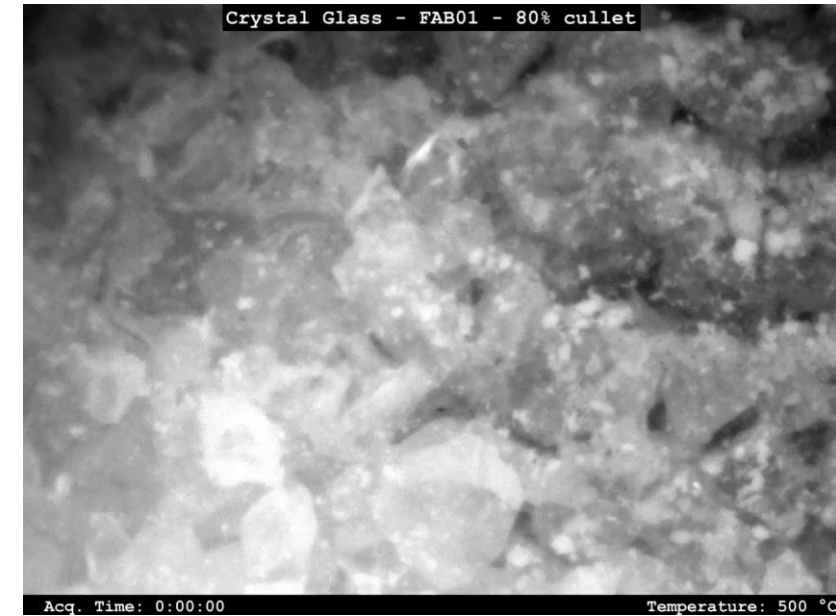
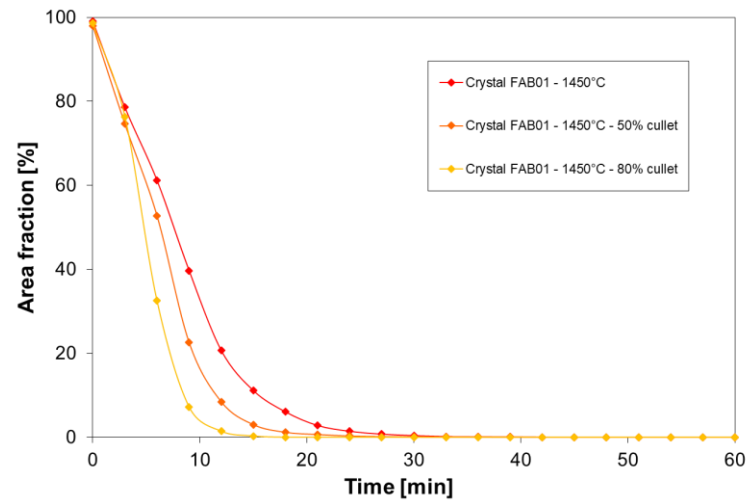
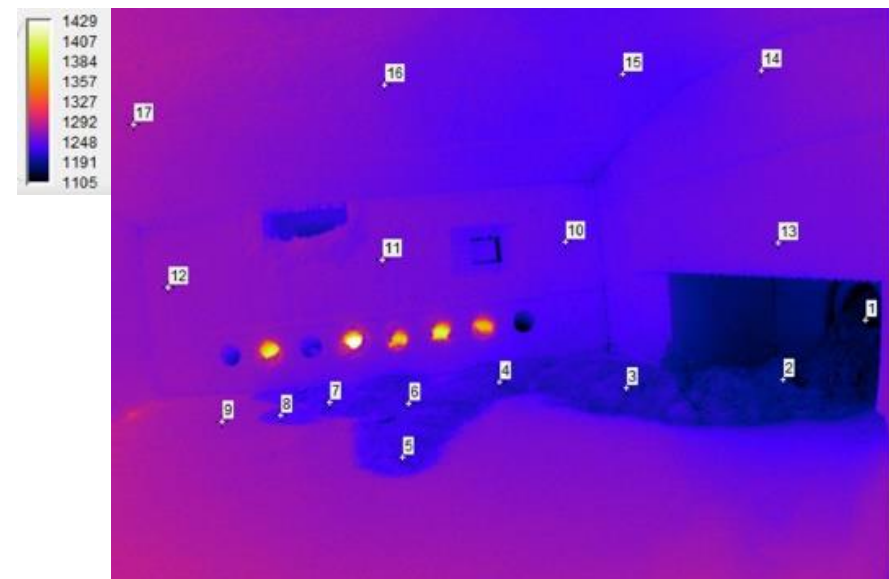
Process de Fusion



Log η (Poise)	Description	T (°C)
2	Fusion T _f	1414

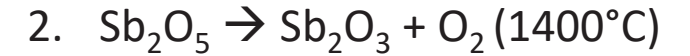
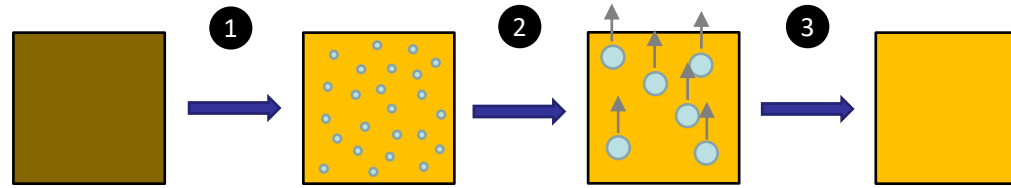
☐ Fusion du mélange vitrifiable

- Diminution la viscosité du calcin
- Déshydratation
- Réactions chimiques entre les matières premières
(décomposition et émission de CO₂, fusion eutectique et fusion de corps pur)
- Dissolution du sable
- Homogénéisation du mélange (élimination des cordes)
- Affinage

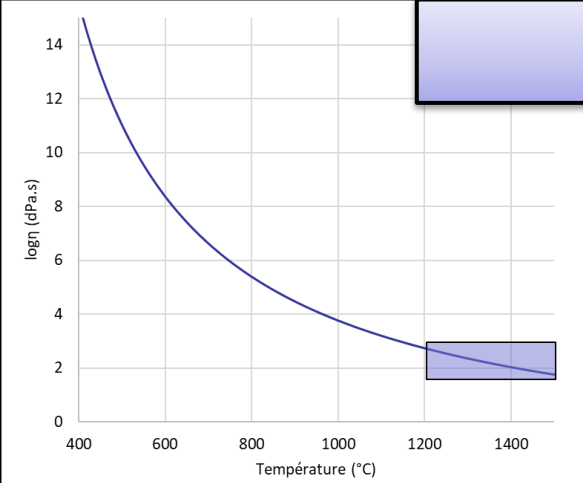


Process de Fusion

☐ Affinage chimique par réduction de Sb_2O_5



3. Coalescence et élimination des bulles



Log η (Poise)	Description	T (°C)
2	Fusion T _f	1414

Loi de Stokes

$$v = \frac{2r^2 \rho g}{9\eta}$$

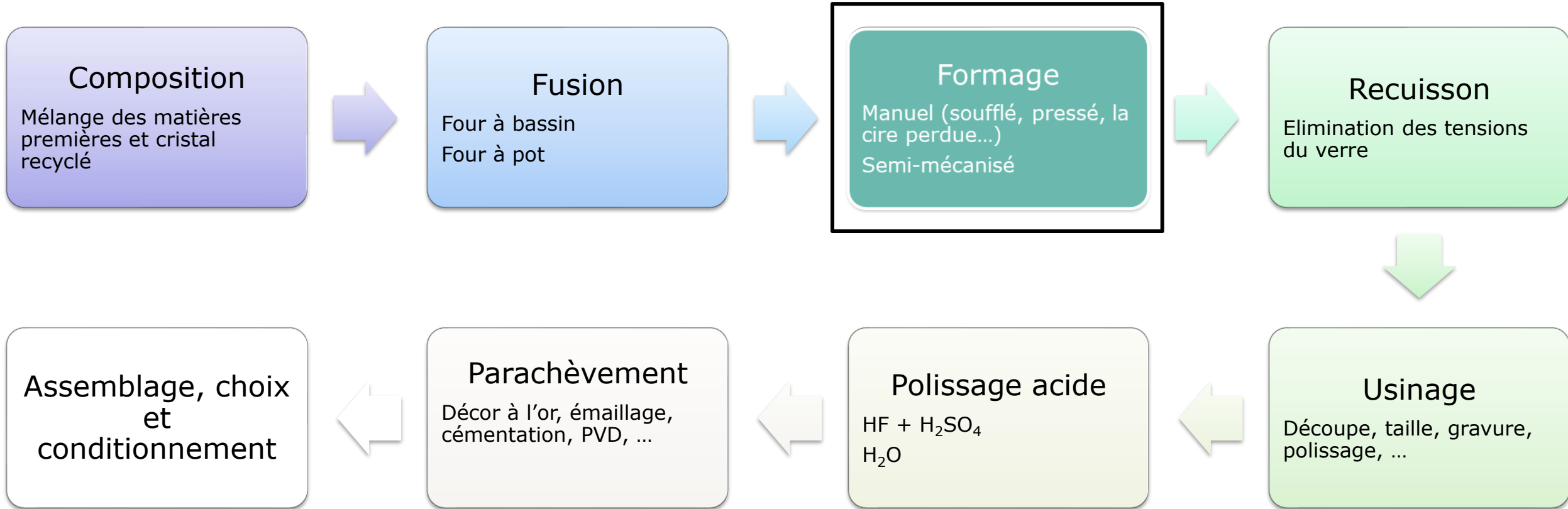
ρ : densité du verre (kg/m³)
 η : viscosité (Pa.s)
 r : rayon de la bulle (m)
 g : gravité (9.81 m/s²)

➤ Compromis entre la qualité du verre, l'efficacité énergétique et la corrosion des réfractaires

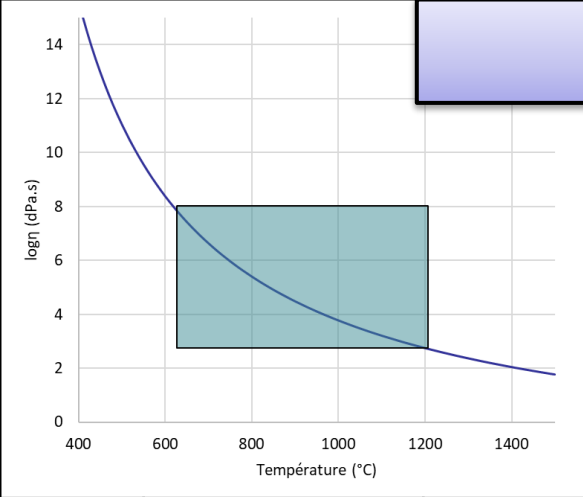
Temps d'ascension pour s'élever d'1 m dans le cristal (h)

T (°C)	Log η (Poise)	Bulle 0,1 mm	Bulle 0,5 mm
1350	2,20	66,5	2,7
1400	2,04	46,3	1,8
1450	1,90	33,3	1,3
1500	1,77	24,6	1,0

Le process de production Baccarat



Process de formage



	Cristal Baccarat	Sodocalcique 710a	Verre au plomb 711	Borosilicate 717a
Palier de travail (°C) $T_{Log4} - T_L$	328	310	298	346

Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement / Fluage	840
7,65	Littleton T_L	638

Production manuel d'une carafe



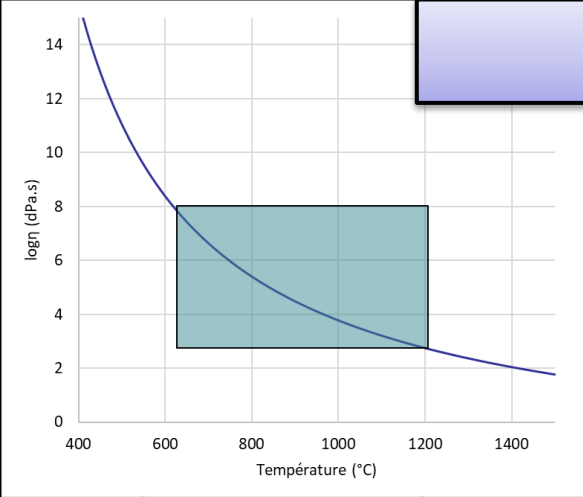
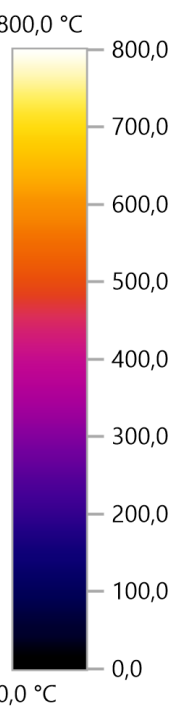
Process de formage

Production manuel

- Soufflage de la paraison
- Injection du pied

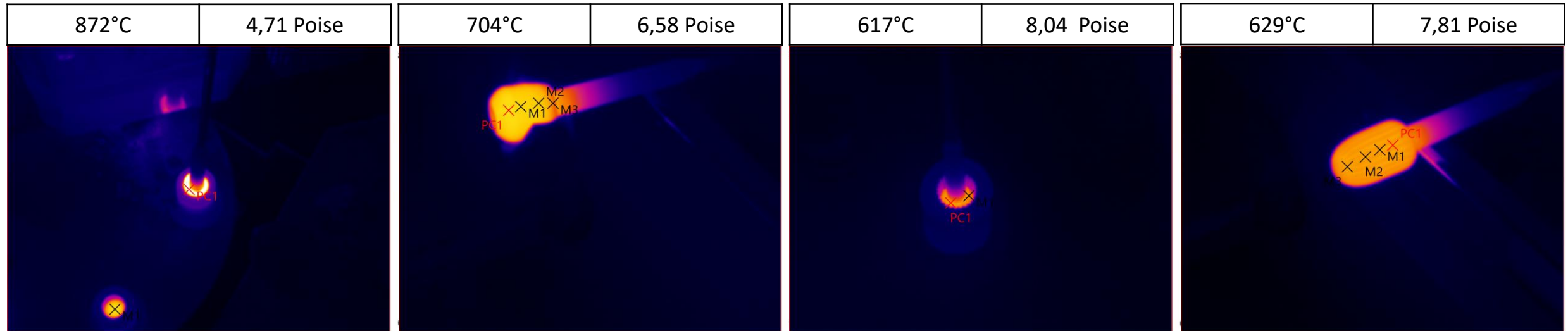


Verre Mille Nuits
 hauteur = 25 cm
 Contenance = 34 cl
 Poids = 350 g



Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T _L	638

Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$



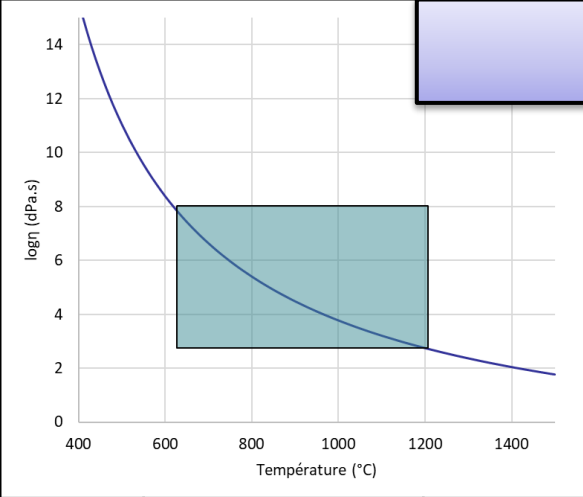
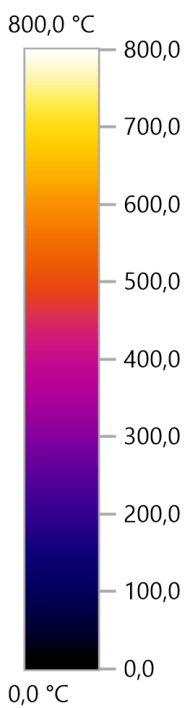
Process de formage

Production manuel

- Soufflage de la paraison
- Injection du pied

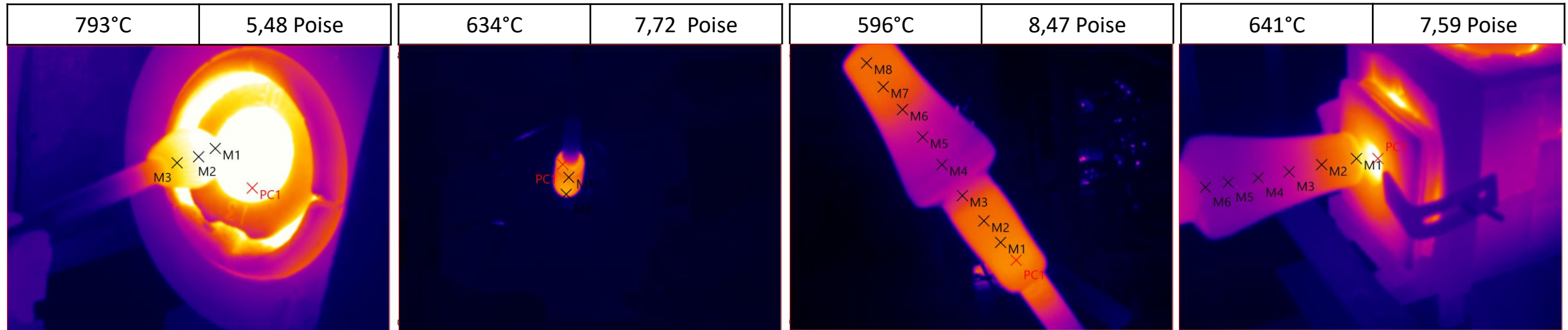


Verre Milles Nuits
 hauteur = 25 cm
 Contenance = 34 cl
 Poids = 350 g



Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T _L	638

Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$



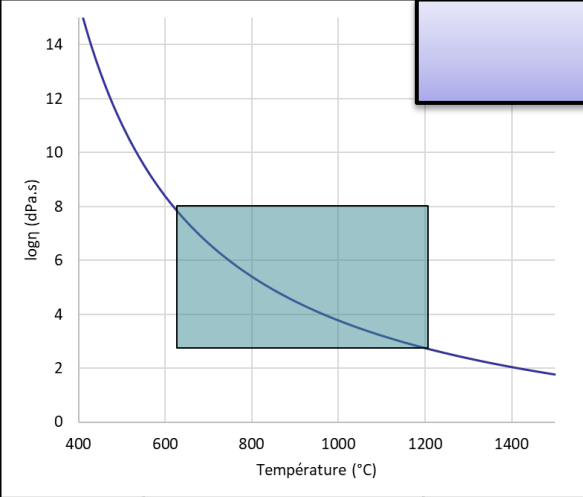
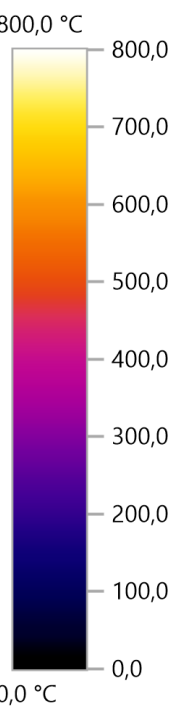
Process de formage

Production manuel

- Soufflage de la paraison
- Injection du pied

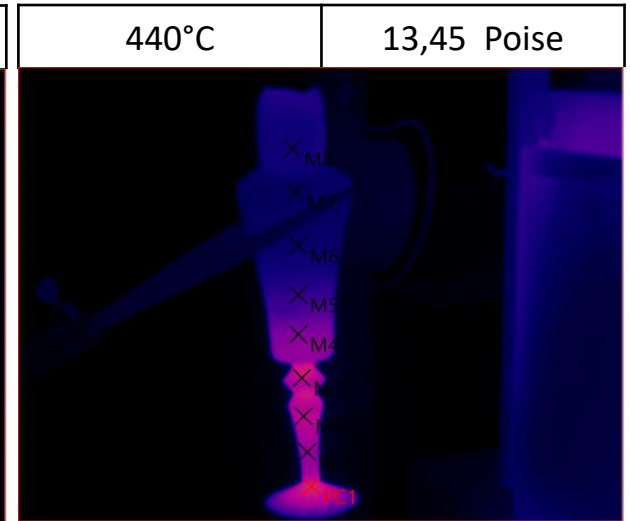
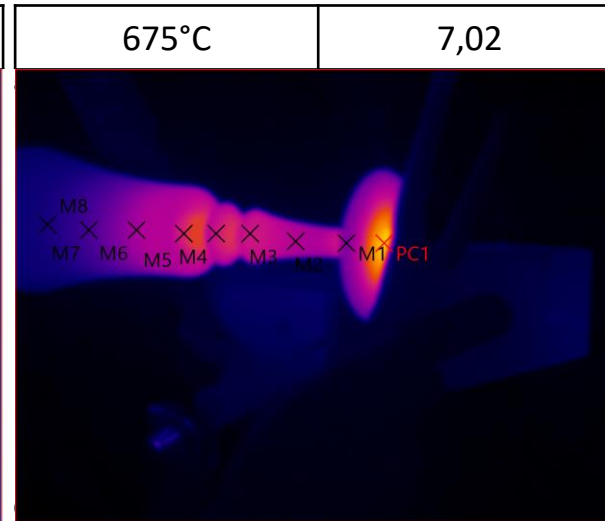
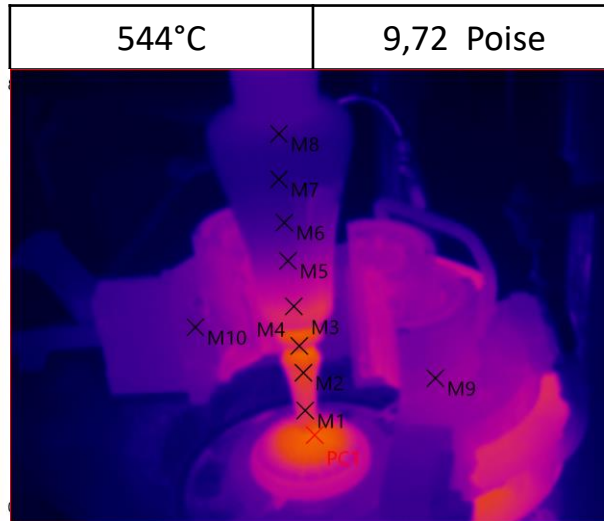
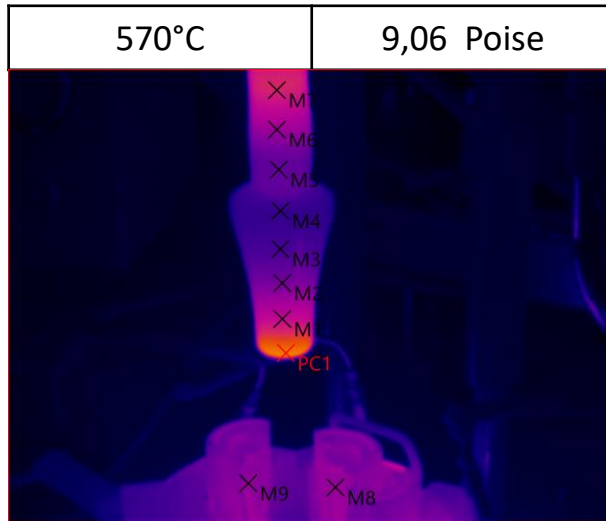


Verre Mille Nuits
 hauteur = 25 cm
 Contenance = 34 cl
 Poids = 350 g



Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T _L	638

Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$

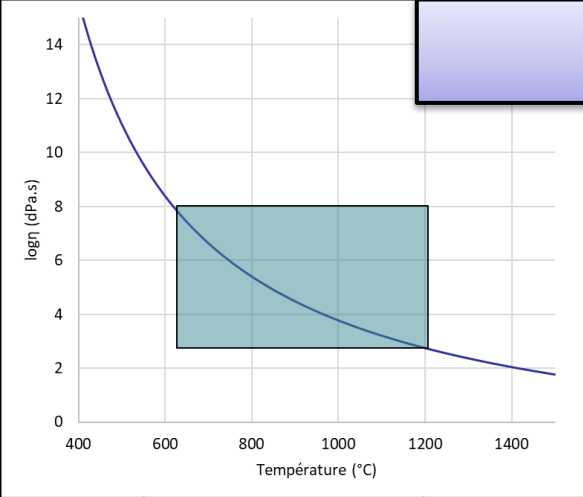
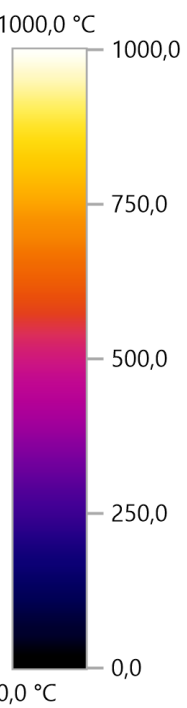


Process de formage

Production semi-automatique
 ■ pressage

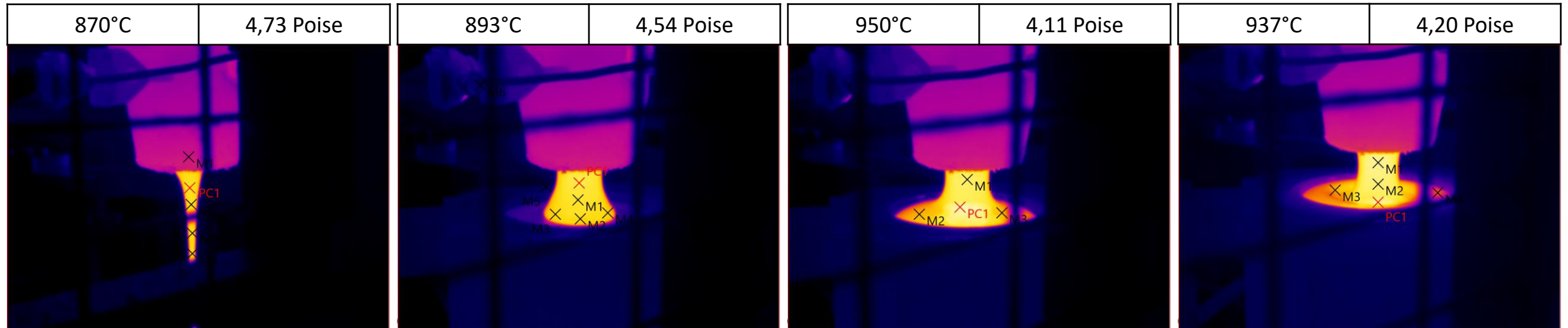


Vase Louxor
 hauteur = 20 cm
 Largeur = 9,8 cm
 Longueur = 15 cm
 Poids = 3,8 kg

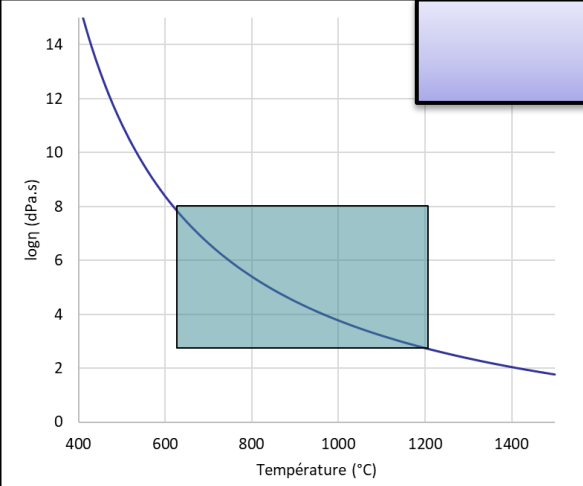


Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T _L	638

Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$



Process de formage

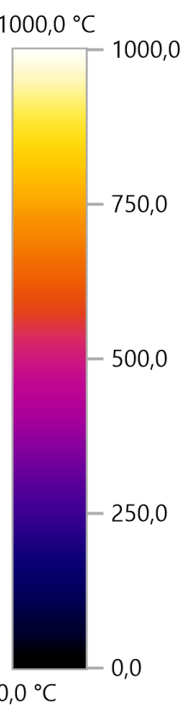


Production semi-automatique

- pressage

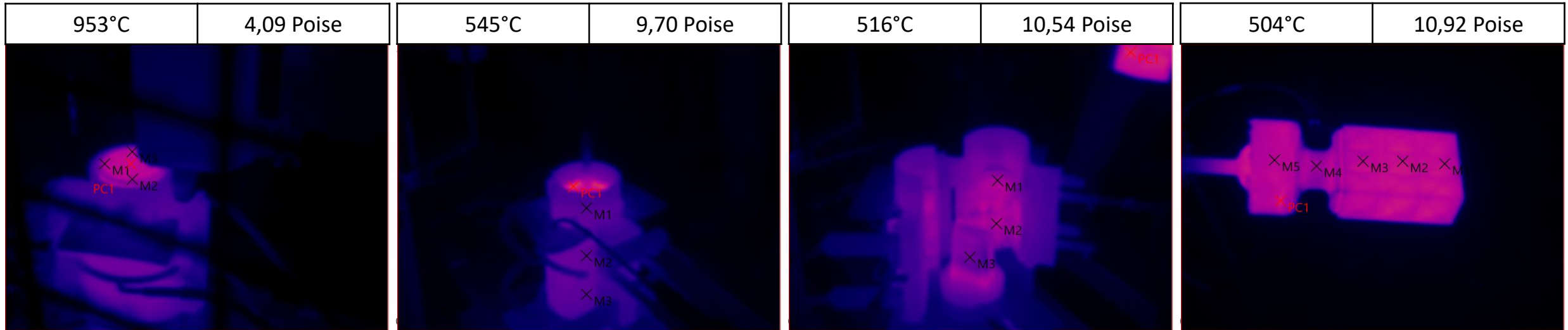


Vase Louxor
 hauteur = 20 cm
 Largeur = 9,8 cm
 Longueur = 15 cm
 Poids = 3,8 kg

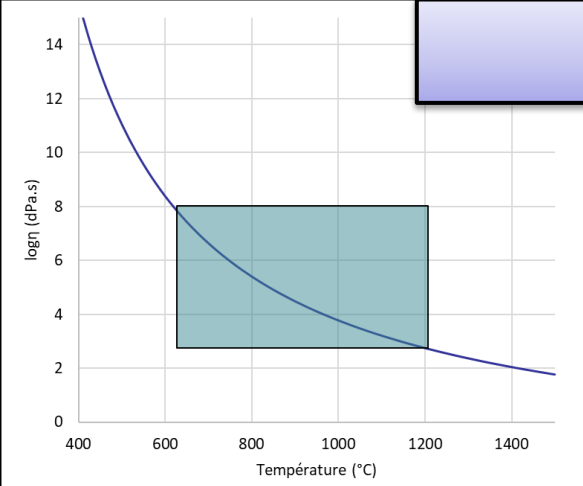


Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T _L	638

Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$



Process de formage

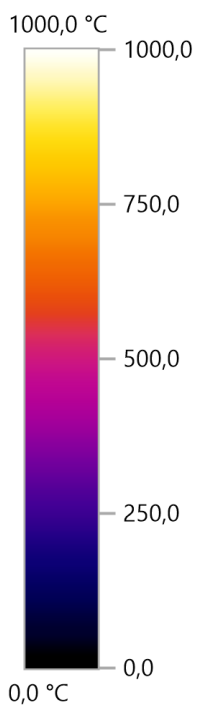


Production semi-automatique

- pressage

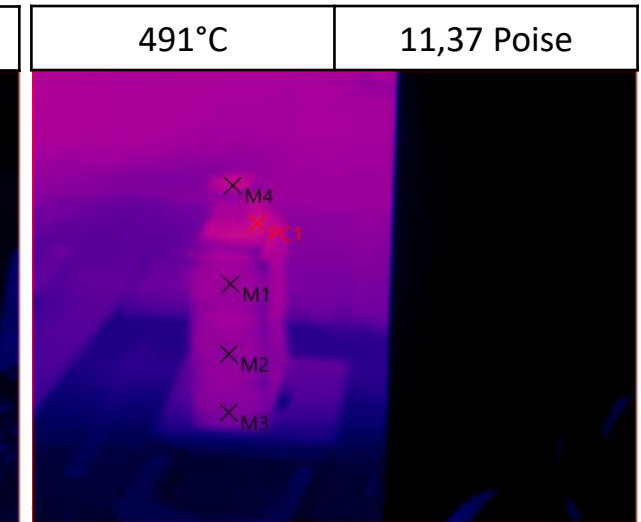
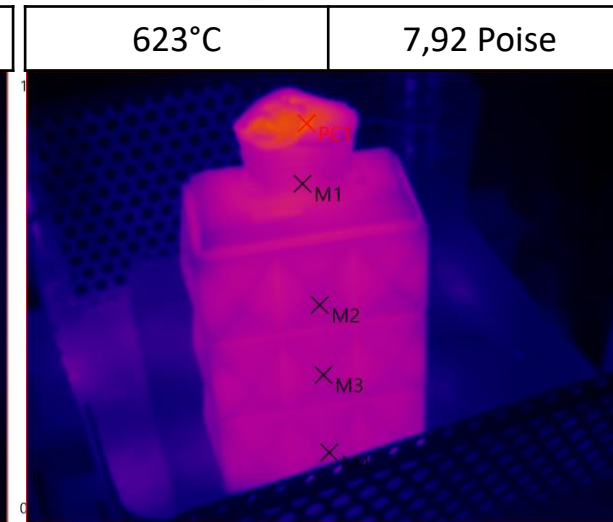
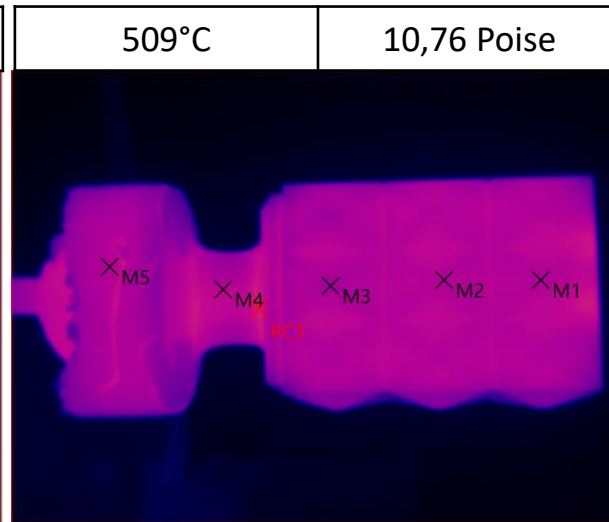
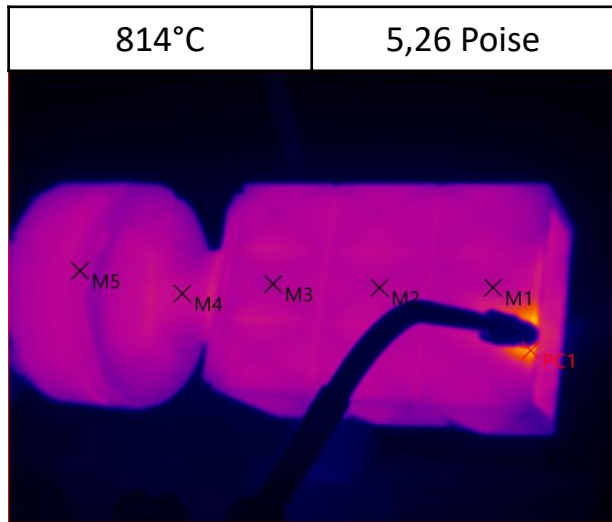


Vase Louxor
 hauteur = 20 cm
 Largeur = 9,8 cm
 Longueur = 15 cm
 Poids = 3,8 kg

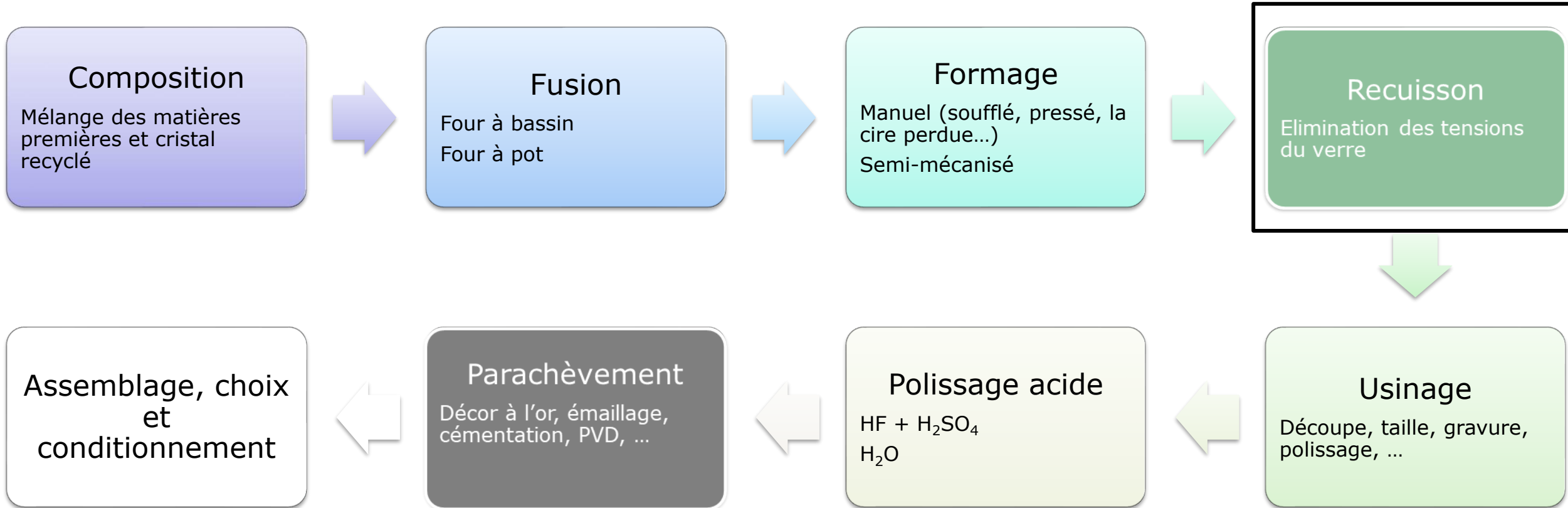


Palier de travail
 $T_4 - T_L = 328^\circ\text{C}$

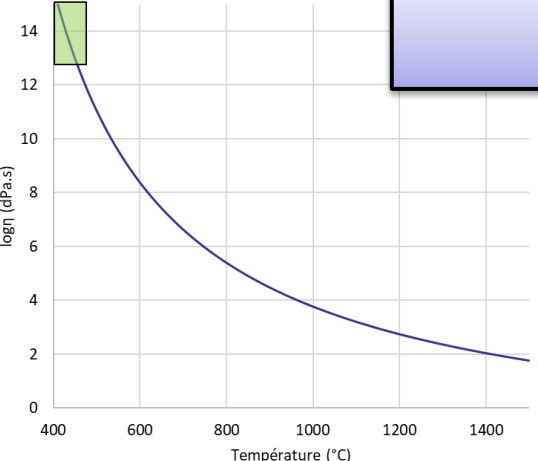
Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
4	Formage	965
5	Ecoulement	840
7,65	Littleton T_L	638



Le process de production Baccarat

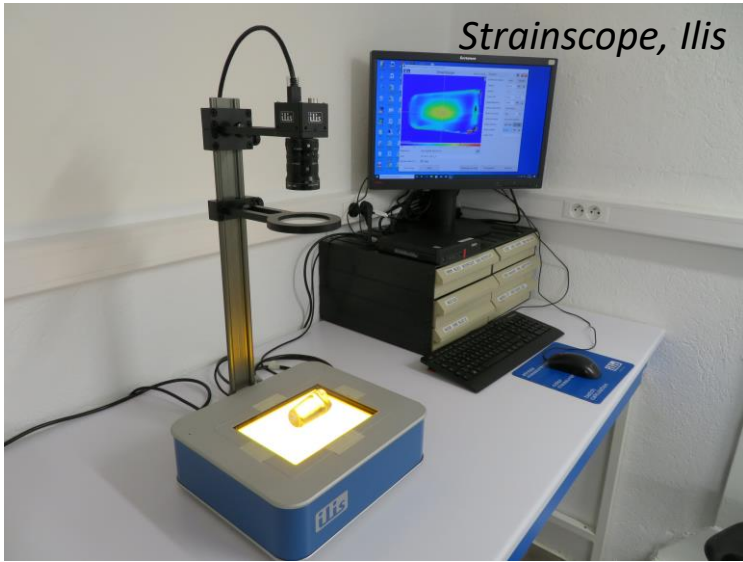


Recuisson

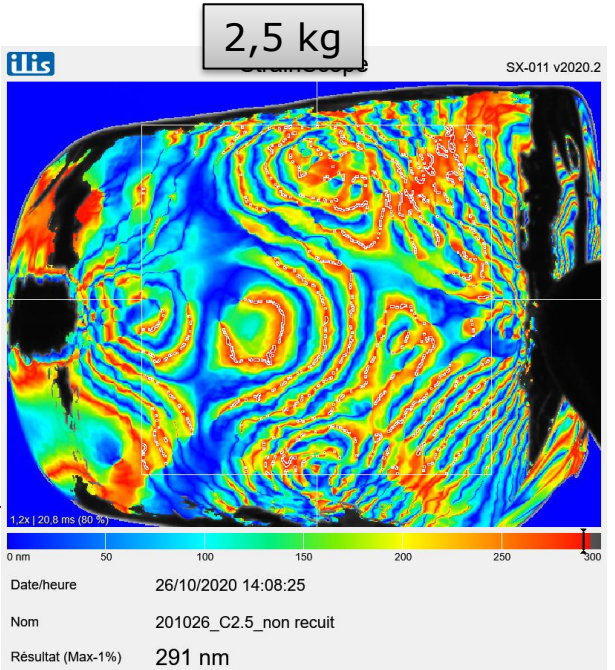
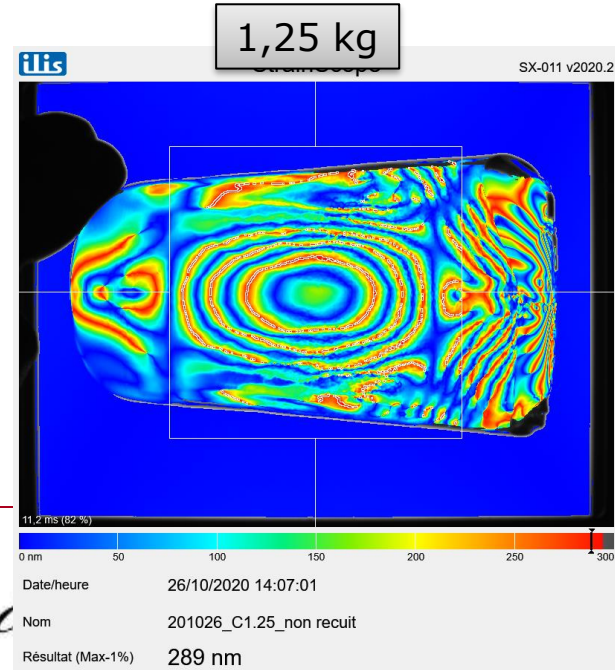
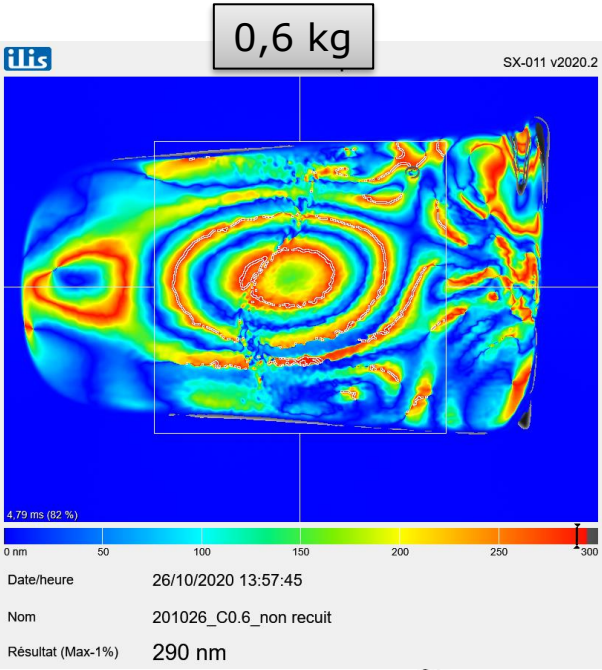


Etude de la recuisson du cristal

- 4 types cabots différents (0,2 kg, 0,6 kg, 1,25 kg, 2,5 kg)
- Non recuit

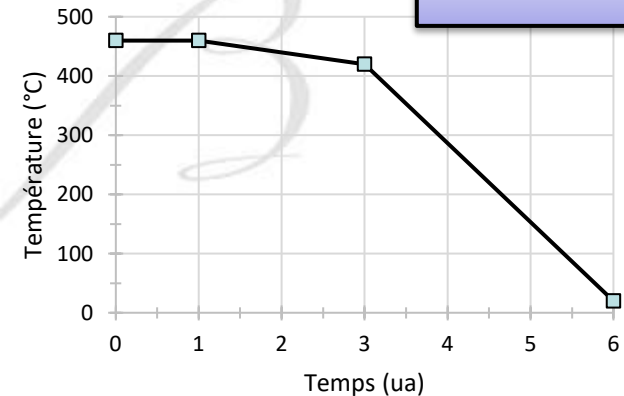


Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
13,3	Transition vitreuse T _g	460
14,6	Strain Point	418



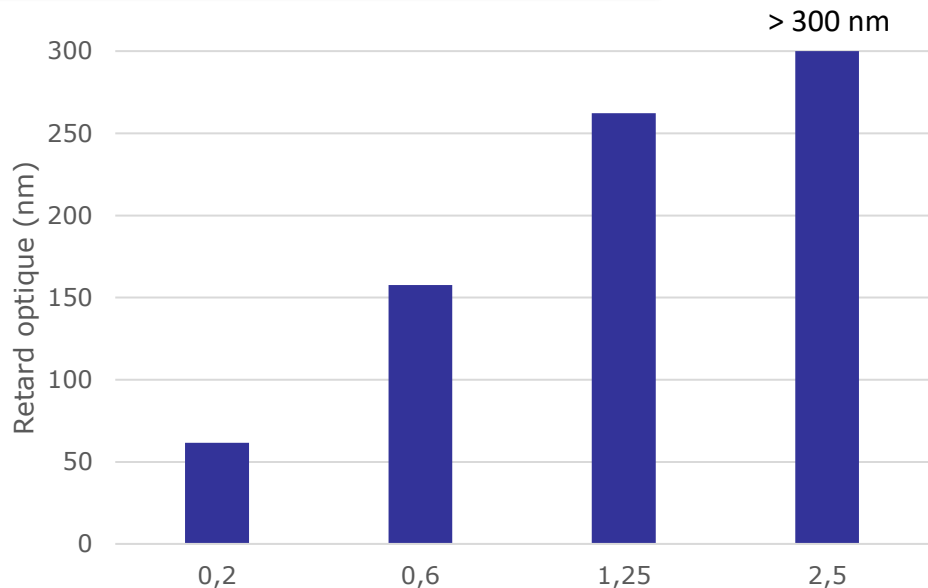
17/11/2021
 Journées USTV
 Rennes - 2021

Recuisson

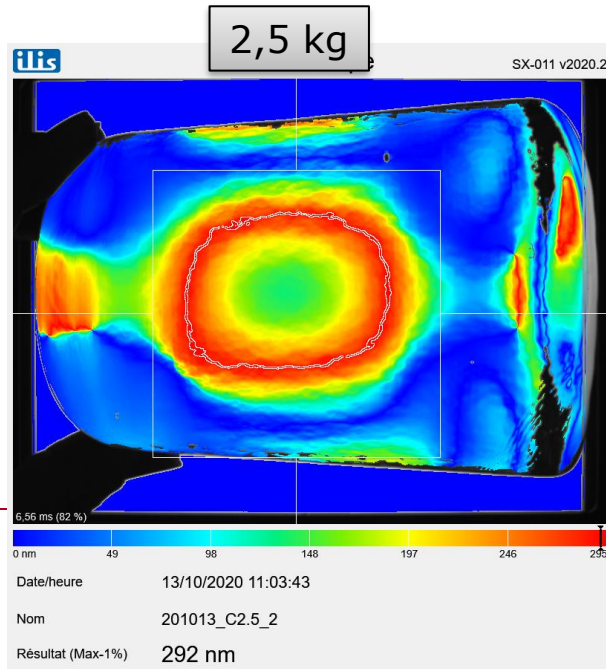
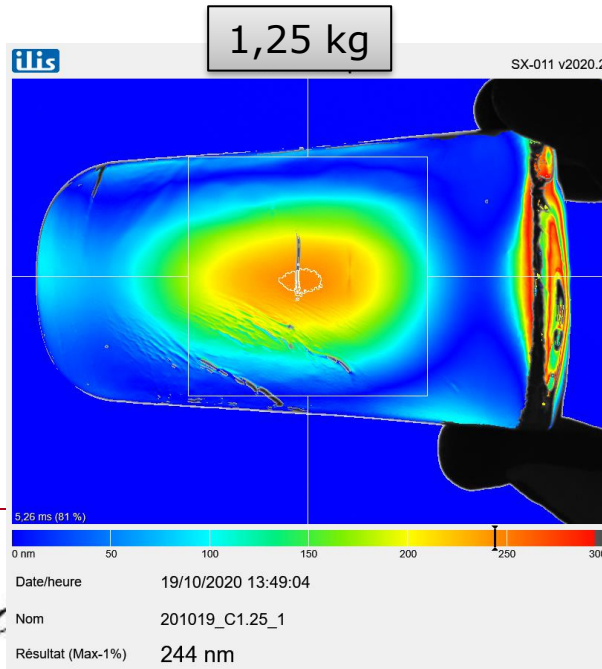
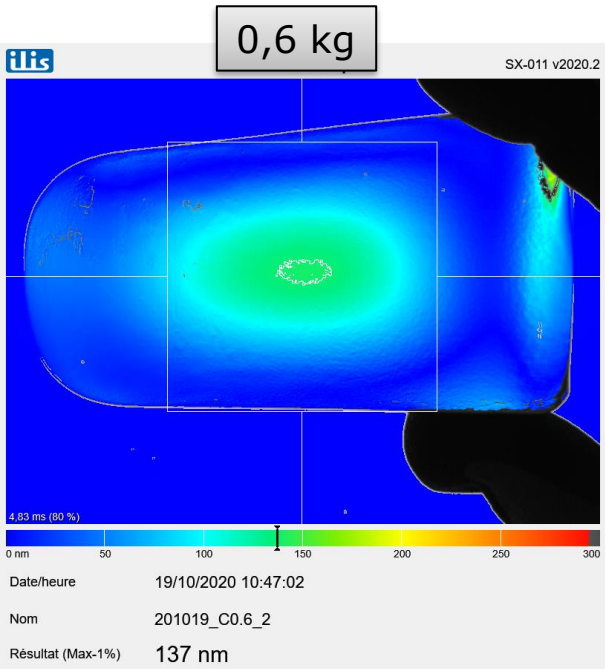
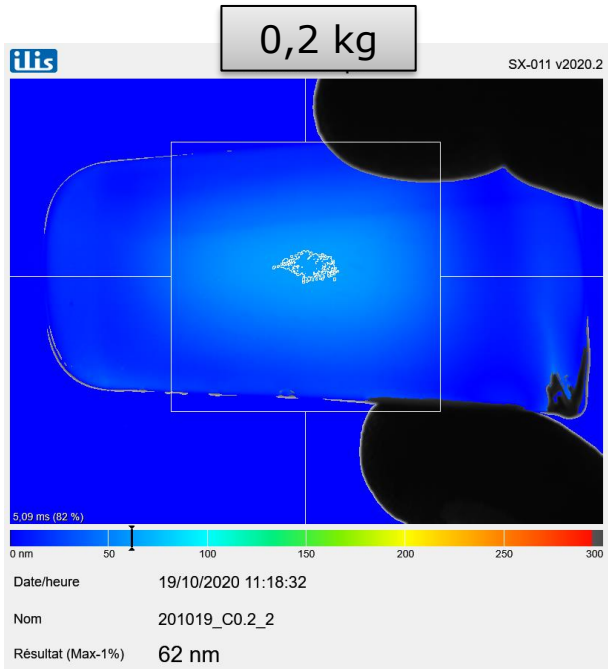


Etude de la recuisson du cristal

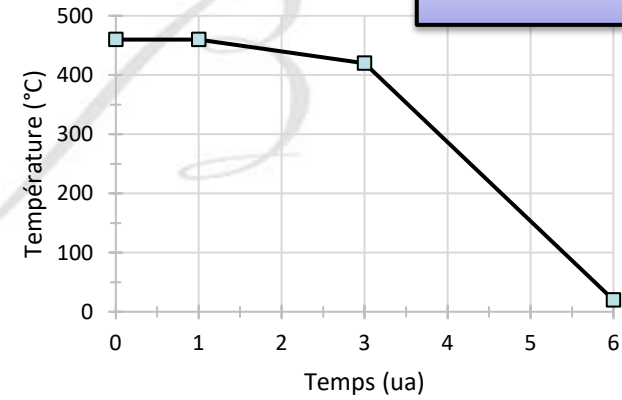
- 4 types cabots différents (0,2 kg, 0,6 kg, 1,25 kg, 2,5 kg)
- Recuisson en arche de production (vitesse de tapis 2m/h)



Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
13,3	Transition vitreuse T_g	460
14,6	Strain Point	418



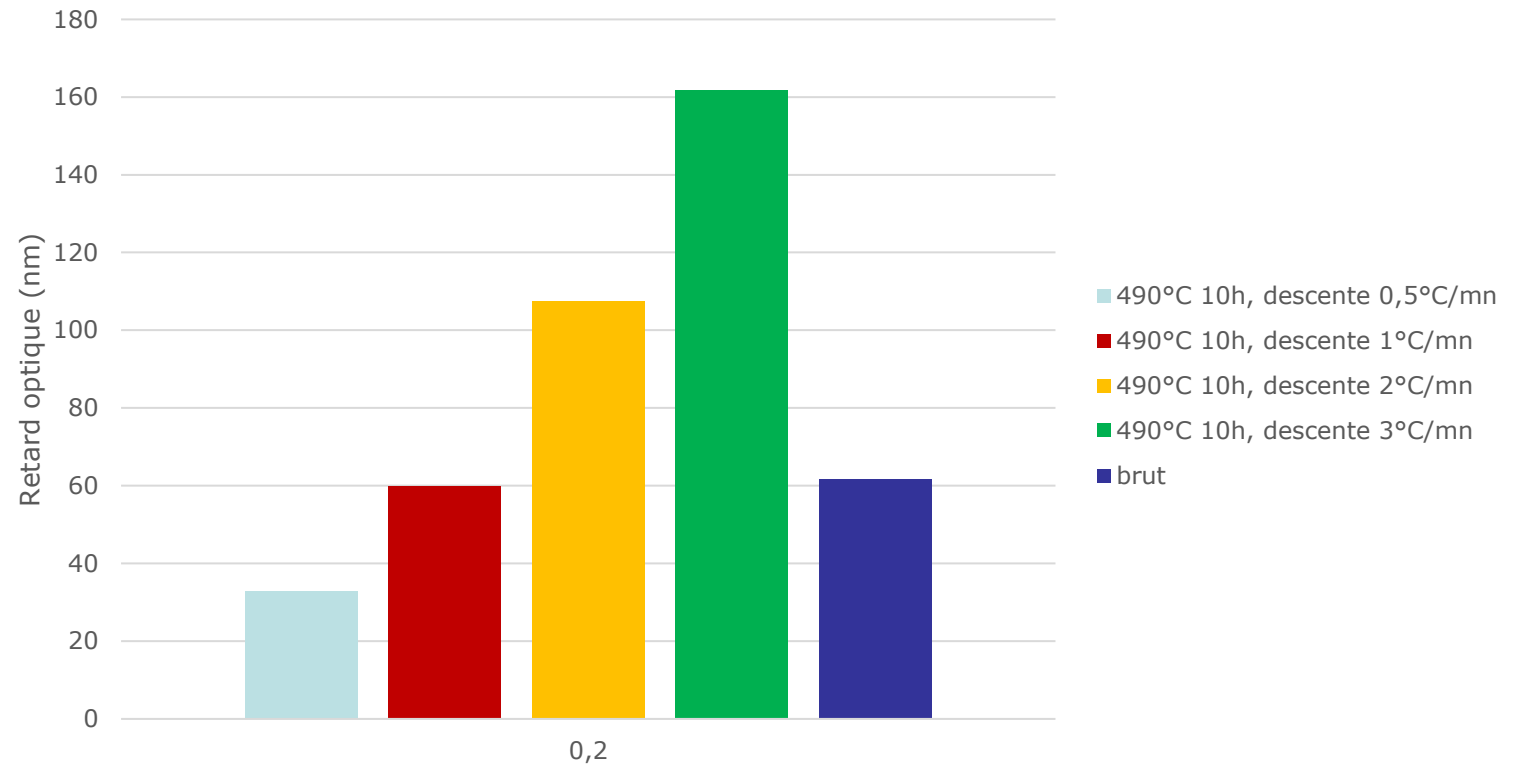
Recuisson



Etude de la recuisson du cristal

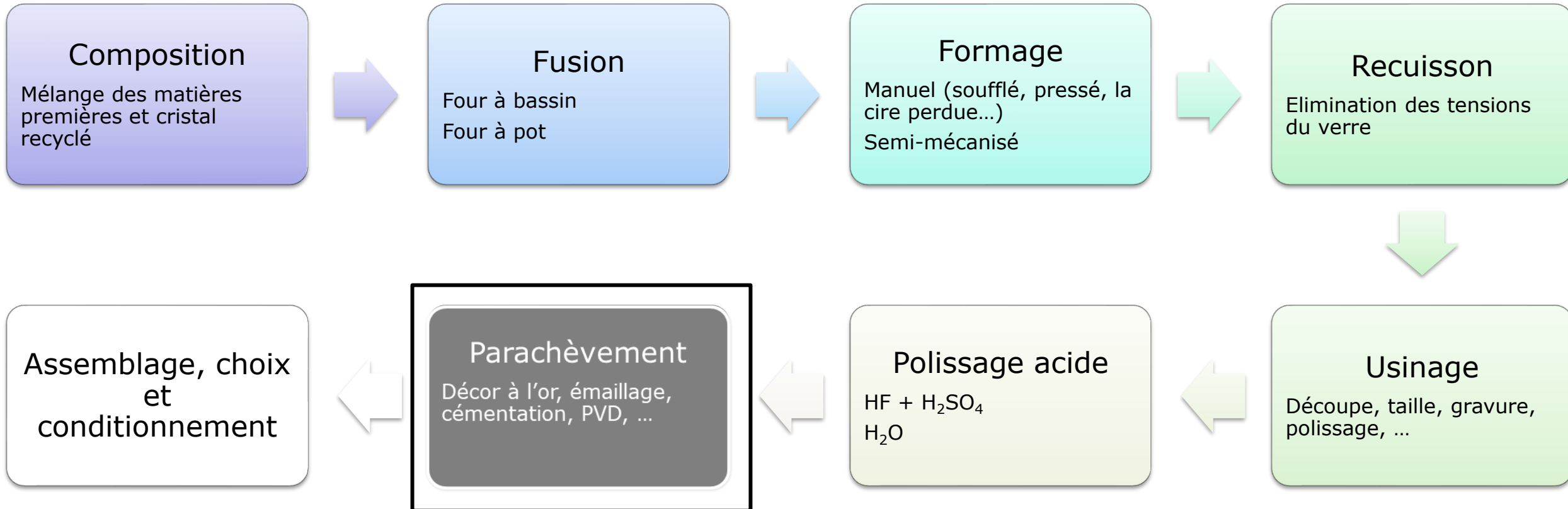
- 4 types cabots différents (0,2 kg, 0,6 kg, 1,25 kg, 2,5 kg)
- Recuisson en arche de production (vitesse de tapis 2m/h)
- Traitement thermique en moufle avec stabilisation pendant 10h à 490°C
- Recuisson avec contrôle de la vitesse de refroidissement (-0,5, -1, -2, -3°C/mn)

Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
13,3	Transition vitreuse T_g	460
14,6	Strain Point	418

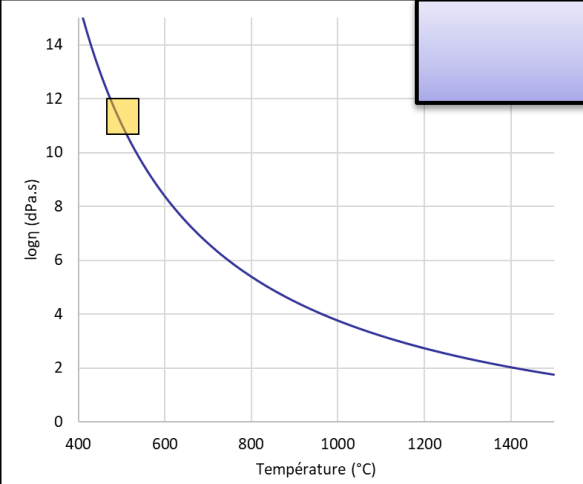


➔ Optimisation des cycles de recuisson en fonction des articles et de leur histoire thermique

Le process de production Baccarat



Parachèvement



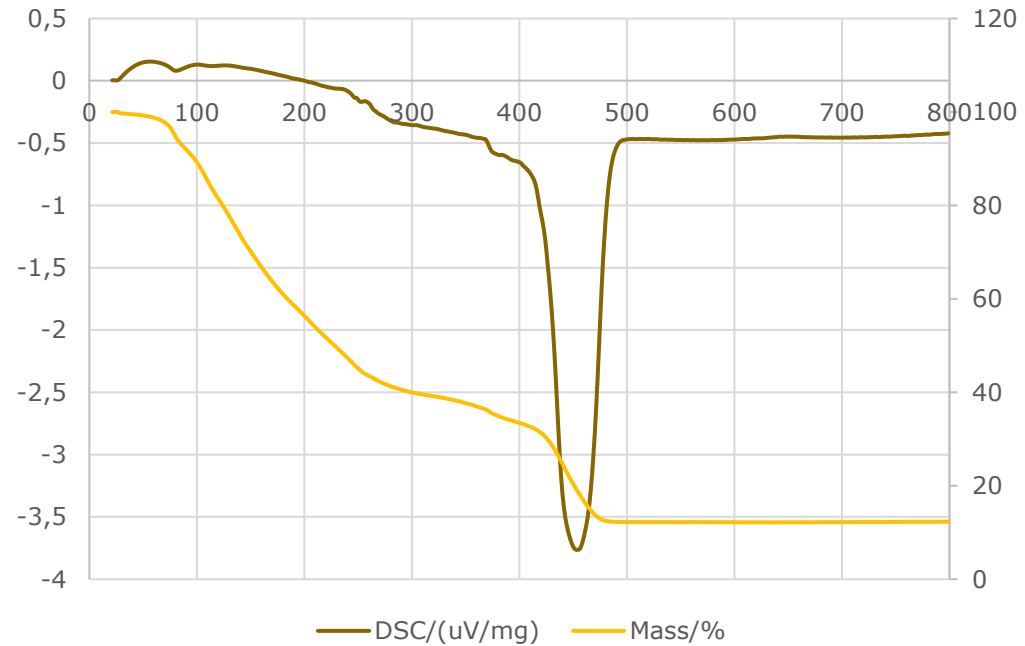
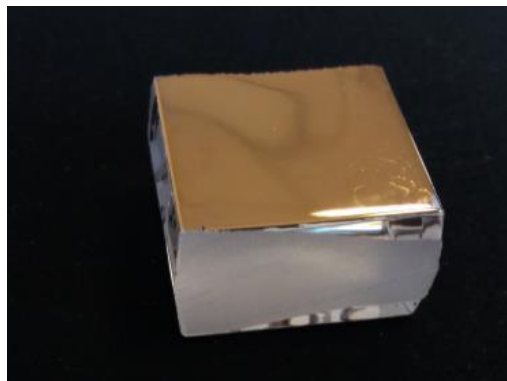
Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
11,3	Ramollissement T _d	522
13,3	Transition vitreuse T _g	460

Exemple de décoration avec des métaux précieux

Dépôt au pinceau d'un produit contenant des solvants et organométalliques

Cuisson du décor, 3 étapes distinctes

- Désolvatation
- Pyrolyse des organiques, transformation du revêtement



Parachèvement

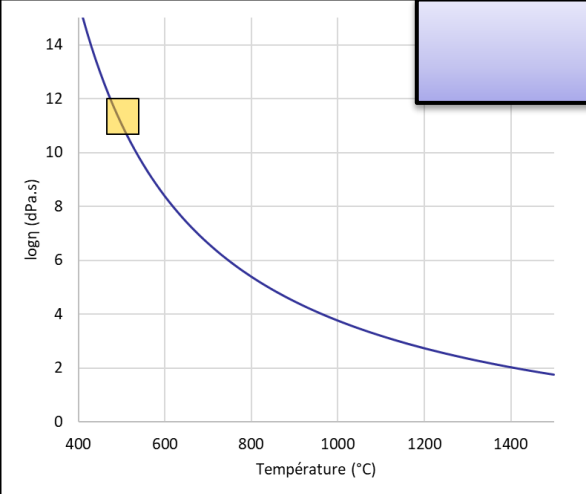


Exemple de décoration avec des métaux précieux

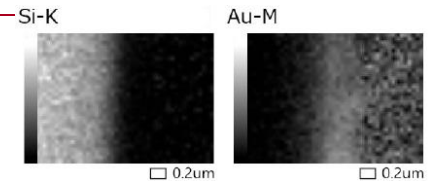
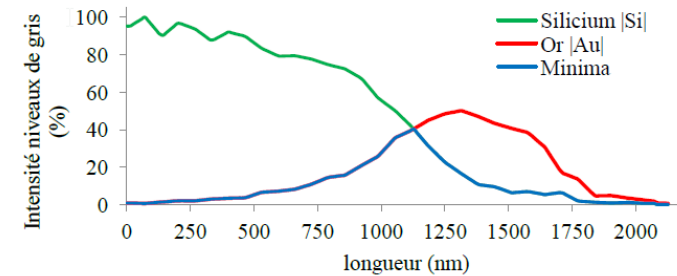
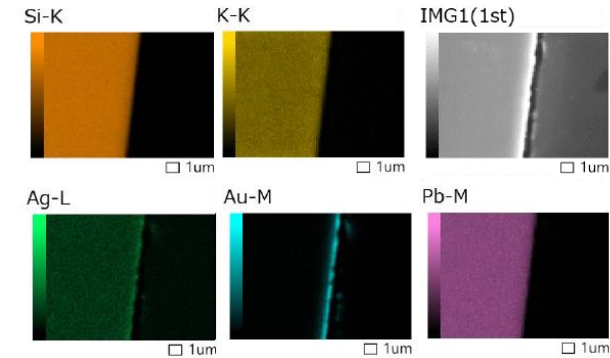
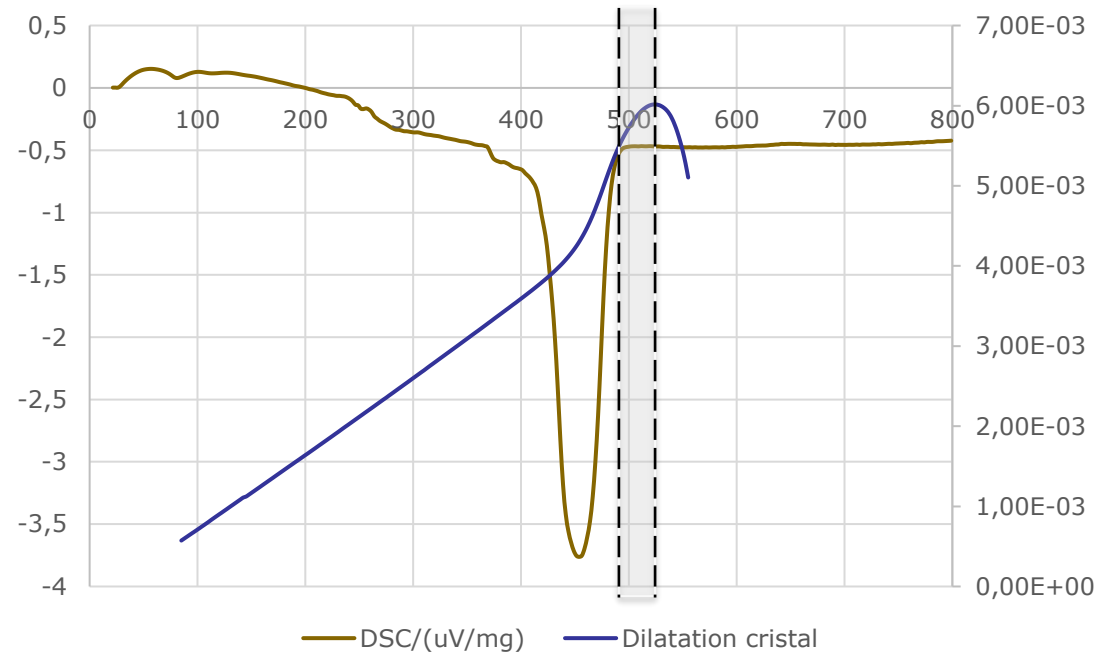
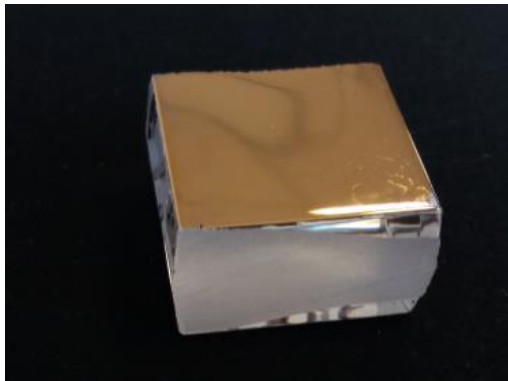
Dépôt au pinceau d'un produit contenant des solvants et organométalliques

Cuisson du décor, 3 étapes distinctes

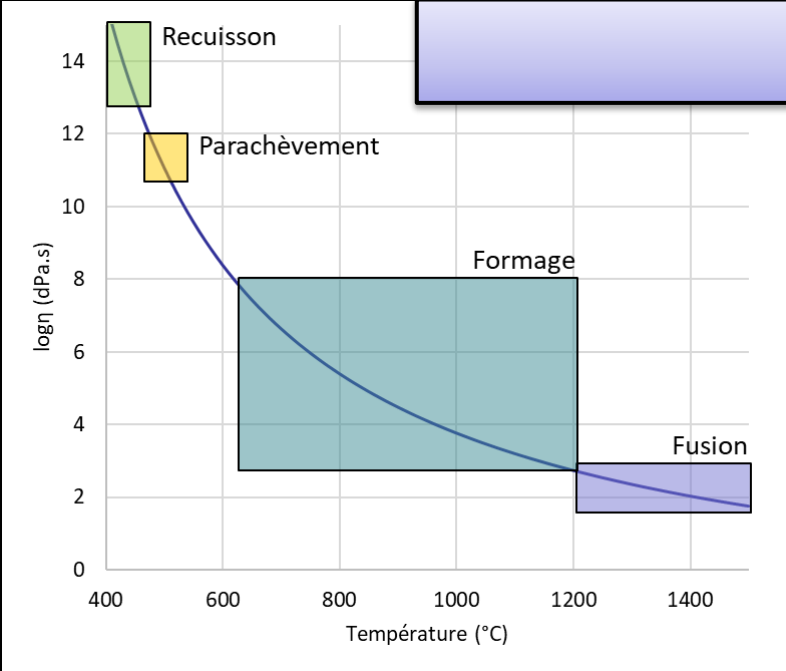
- Désolvatation
- Pyrolyse des organiques, transformation du revêtement
- Adhésion du décor par échange ionique avec le cristal



Log η (Poise)	Description	Cristal Baccarat
11,3	Ramollissement T_d	522
13,3	Transition vitreuse T_g	460



Conclusion



- Process de production complexe et découpé en plusieurs étapes qui s'appuie sur des températures caractéristiques données par la courbe de viscosité du verre.
- Une faible variation de la composition, de l'humidité, de la température, du redox, ..., peut avoir des conséquences au niveau du process entrainant des problèmes de qualité.
- La spécificité du process Baccarat basé sur un savoir-faire artisanal permet à l'homme de s'adapter à d'éventuelles fluctuation. Un process plus mécanisé est par nature moins flexible et demande plus de constance via un suivi d'indicateur pertinent.

- Fusion: étape cruciale pour la qualité du verre nécessitant des hautes températures et une viscosité faible ($\log \eta = 2$ dPa.s) pour garantir l'homogénéité et l'absence de défaut.
- Formage: le palier de travail (entre 10^3 et $10^{7,6}$ dPa.s) est la plage de viscosité permettant la mise en forme des articles. Le procédé est dynamique via le refroidissement du verre et nécessite un contrôle précis des températures en fonction du procédé de formage (pressé, soufflé, étiré, ...).
- Recuison: permet d'éliminer les tensions générées à l'étape de formage par le gradient de température entre la paroi et le cœur de la pièce. Le temps de relaxation des articles autour de la T_g dépend majoritairement de l'épaisseur du verre
- Parachèvement: selon le décor appliqué, l'étape peut nécessiter des traitements thermiques à delà de la T_g tout en évitant le ramollissement du verre.

Merci de votre attention



Daniel COILLOT
Ingénieur R&D, Baccarat
Email : daniel.coillot@baccarat.fr
Tél. : 03 83 76 60 26

