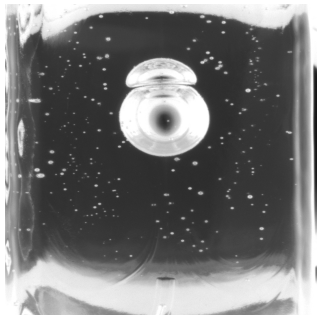


Redox et affinage
**Influence du fer sur les
processus d'oxydation**



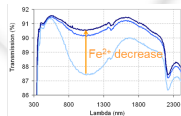
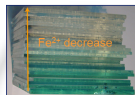
F. Pigeonneau
Surface du Verre et Interfaces
Le RédOX : du liquide aux verres et
jusqu'aux cristaux
Nancy, 21 et 22 mars 2013



Contexte industriel

■ L'élément multivalent le plus répandu dans les verres industriels est le fer :

- Utile pour colorer :
 - ▶ ajout de fer dans les verres pour l'automobile.
- Indésirable pour maximiser de transmission :
 - ▶ verre pour les applications photovoltaïques.



La quantité et le rédox du fer impactent grandement le procédé.

Plan

1. Expériences d'oxydation
 - 1.1 Front d'oxydation
 - 1.2 Résorption de bulle d'oxygène
2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène
3. Front d'oxydation
4. Résorption des bulles d'O₂
5. Conclusion et perspectives

1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

- Oxydation de verres sous air dans un four de laboratoire pendant 1 à 6 jours à 1400°C.

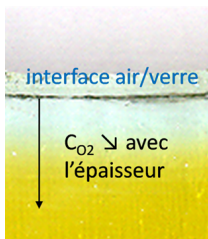


Figure 1: Observation de l'oxydation d'un verre depuis l'interface air/verre à $T = 1400^{\circ}\text{C}$.

- Deux verres, basés sur une composition de verre à vitre, avec deux taux de fer sont testés :
 - Verre 1 : 0,08 % en masse de fer ;
 - Verre 2 : 0,64 % en masse de fer.

1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

- Verres élaborés sans sulfate ajouté mais avec un réducteur (coke).

$$\mathcal{R} = C_{\text{Fe}^{2+}} / (C_{\text{Fe}^{2+}} + C_{\text{Fe}^{3+}})$$

Verre 1	0,5
Verre 2	0,36

Table 1: États redox des deux verres.

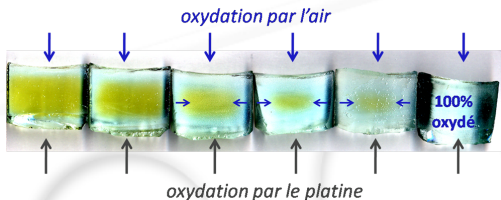


Figure 2: Oxydation du verre à l'interface atmosphère/verre mais également à l'interface platine/verre.

1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

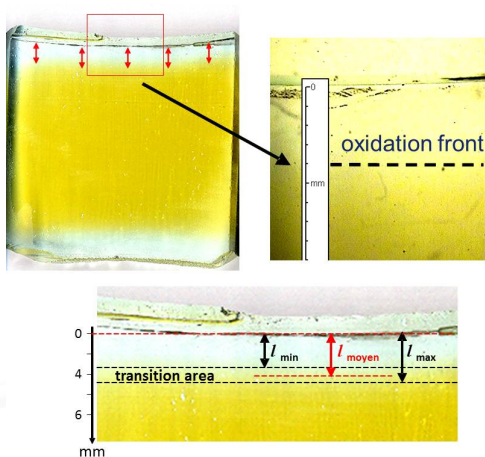


Figure 3: Front d'oxydation et détermination de la longueur oxydée.

1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

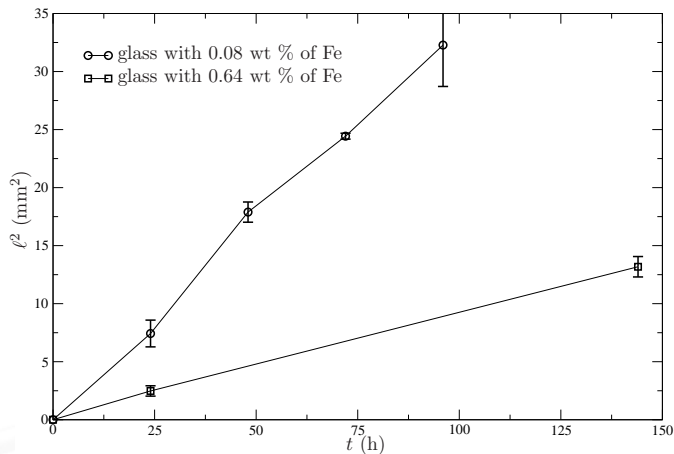


Figure 4: ℓ^2 vs. t à $T = 1400^\circ\text{C}$ pour les deux verres.

1. Expériences d'oxydation

1.1 Front d'oxydation (S. Muller et S. Billet, SGR)

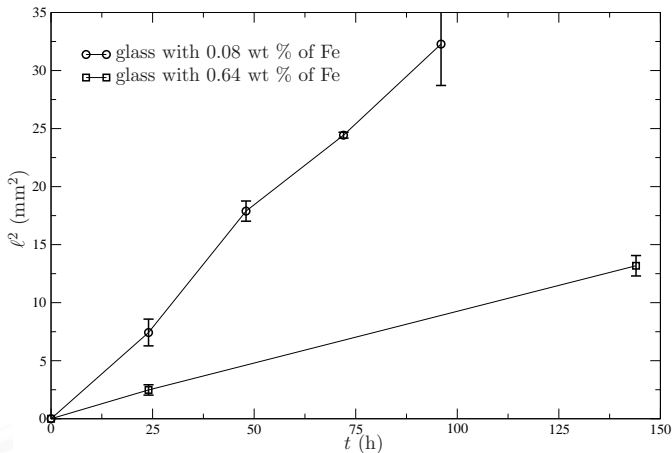


Figure 4: l^2 vs. t à $T = 1400^\circ \text{C}$ pour les deux verres.

La quantité de fer ralentit la propagation du front d'oxydation.

1. Expériences d'oxydation

1.2 Résorption de bulle d'oxygène (O. Mario, D. Martin et E. Grignon, SGR)

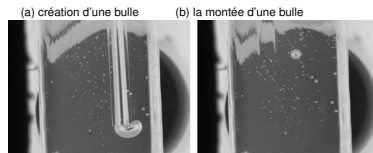
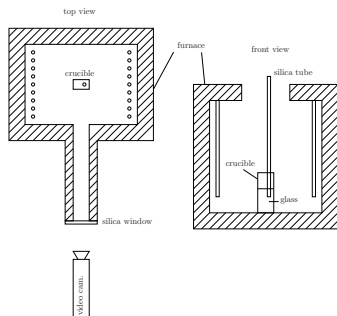


Figure 6: Photographies de l'expérience.

Figure 5: Schéma du four de laboratoire.

- Pour augmenter le temps de résidence, la bulle est attrapée et transférée au fond grâce à un tube en silice ("Shuttle method")¹.
- La taille de la bulle est déterminée par comptage de pixels.

¹J. Kloužek, and L. Němec (2003) *Ceramics* **47**, 155-161.

1. Expériences d'oxydation

1.2 Résorption de bulle d'oxygène (O. Mario, D. Martin et E. Grignon, SGR)

- Deux verres ont été étudiés basés sur une composition d'un verre plat.
- Seule la quantité de fer change :
 - Verre 1: 0,03 % en masse de fer ;
 - Verre 2: 0,11 % en masse de fer.
- Verres élaborés sans sulfate.

1. Expériences d'oxydation

1.2 Résorption de bulle d'oxygène (O. Mario, D. Martin et E. Grignon, SGR)

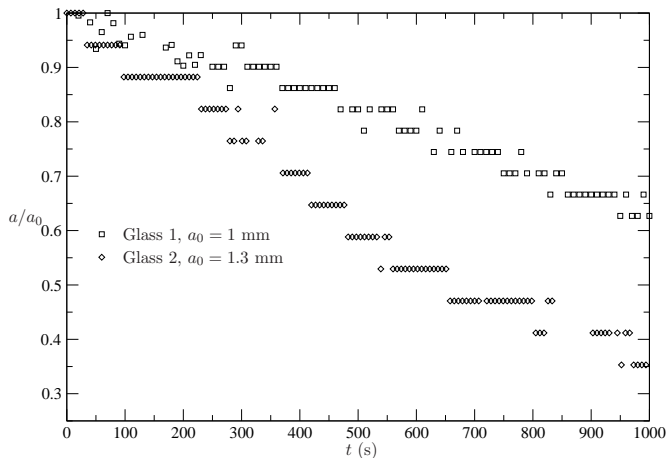


Figure 7: $a/a(0)$ vs. t pour les deux verres à $T = 1400$ °C. Verre 1 : 0,03 % de fer ; Verre 2 : 0,11 % de fer.

1. Expériences d'oxydation

1.2 Résorption de bulle d'oxygène (O. Mario, D. Martin et E. Grignon, SGR)

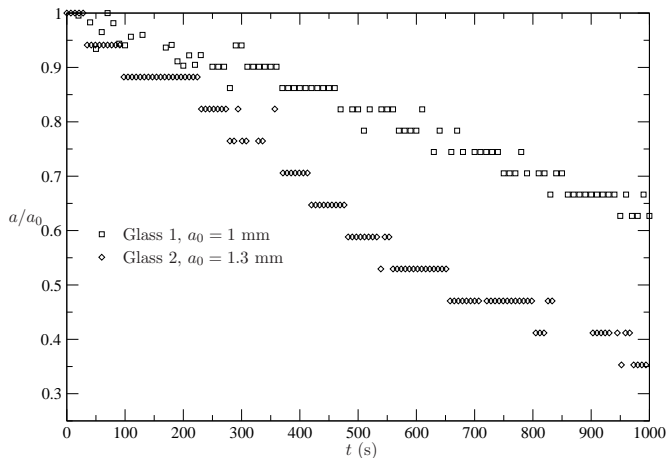


Figure 7: $a/a(0)$ vs. t pour les deux verres à $T = 1400$ °C. Verre 1 : 0,03 % de fer ; Verre 2 : 0,11 % de fer.

Le quantité de fer accélère la résorption.

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

■ Les mécanismes d'oxydation des verres selon² :

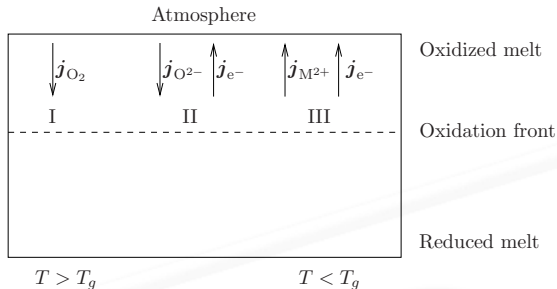


Figure 8: Mécanismes d'oxydation dans les verres d'oxydes selon Cook et Cooper².

²G. B. Cook and R. F. Cooper (2000) *Am. Mineral.* **85**, 397-407.

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

■ Les mécanismes d'oxydation des verres selon² :

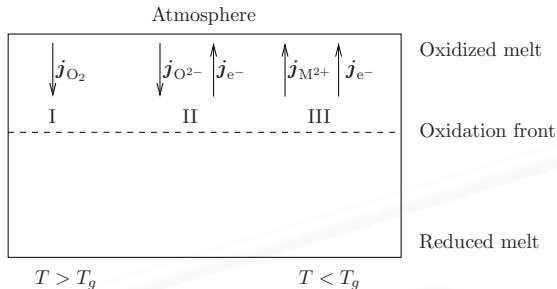


Figure 8: Mécanismes d'oxydation dans les verres d'oxydes selon Cook et Cooper².

Quantifier l'effet de Fe sur le transport de l'O₂ pour $T \gg T_g$

²G. B. Cook and R. F. Cooper (2000) *Am. Mineral.* **85**, 397-407.

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

$$C_{O_2}^S = L_{O_2} P_{O_2}$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + \dot{r}_{O_2}$$

↓ x

$$C_{O_2}^\infty = \left[\frac{K_{Fe}(1 - \mathcal{R}^\infty)}{\mathcal{R}^\infty} \right]^4$$

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

- La détermination du taux de réaction, \dot{r}_{O_2} , est faite en suivant les développements de Crank et Godson³ :
 - Le matériau réagit **de façon « instantanée »** dès lors que l'oxygène a diffusé :
 - ▶ **Équilibre local de la réaction.**
- En prenant la dérivée temporelle de la constante d'équilibre, on a⁴ :

$$\dot{r}_{O_2} = - \frac{C_{Fe} K_{Fe}}{16 C_{O_2}^{3/4} (K_{Fe} + C_{O_2}^{1/4})^2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}. \quad (1)$$

³J. Crank and S. M. Godson (1947) *Phil. Mag.*, serie 7 **39**, 140-149.

⁴R. G. C. Beerkens & H. de Waals (1990) *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1857-1861.

2. Modèle de diffusion chimique de l'oxygène

■ Pour l'étude des fronts d'oxydation, l'équation devient :

$$\left[1 + \frac{C_{\text{Fe}} K_{\text{Fe}}}{16 C_{\text{O}_2}^{3/4} (K_{\text{Fe}} + C_{\text{O}_2}^{1/4})^2} \right] \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial x^2}. \quad (2)$$

■ Pour l'étude sur les bulles en mouvement :

$$\left[1 + \frac{C_{\text{Fe}} K_{\text{Fe}}}{16 C_{\text{O}_2}^{3/4} (K_{\text{Fe}} + C_{\text{O}_2}^{1/4})^2} \right] \frac{DC_{\text{O}_2}}{Dt} = D_{\text{O}_2} \nabla^2 C_{\text{O}_2}, \quad (3)$$

$$\frac{DC_{\text{O}_2}}{Dt} = \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \mathbf{grad} C_{\text{O}_2}. \quad (4)$$

3. Front d'oxydation

Analyse phénoménologique (loi d'échelle)

■ Pour faire cette analyse, on normalise le problème :

$$C = \frac{C_{O_2} - C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}^S - C_{O_2}^\infty}, \bar{t} = \frac{t}{t_0}, \bar{x} = \frac{x}{L}. \quad (5)$$

■ **L et t_0 sont inconnues à ce stade.**

■ L'équation de diffusion instationnaire devient :

$$[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \bar{t}} = \frac{D_{O_2} t_0}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{x}^2}, \quad (6)$$

$$f(C) = \frac{N_{Fe}}{g(C)^3 \{R^\infty Sa^{1/4} + (1 - R^\infty)g(C)\}^2}, \quad (7)$$

$$g(C) = [Sa + (1 - Sa)C]^{1/4}, \quad (8)$$

$$N_{Fe} = \frac{C_{Fe^{2+}}^\infty (1 - R^\infty) Sa^{1/4}}{16 C_{O_2}^S}, \quad Sa = \frac{C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}^S}. \quad (9)$$

3. Front d'oxydation

Analyse phénoménologique (loi d'échelle)

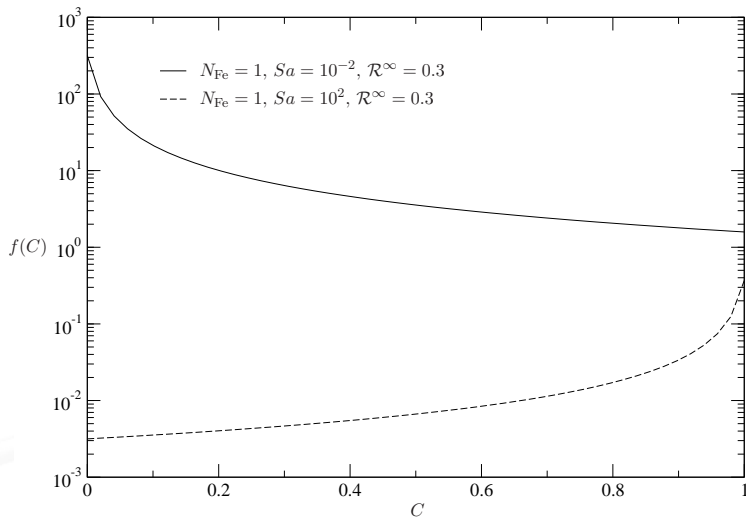


Figure 9: $f(C)$ vs. C .

3. Front d'oxydation

Analyse phénoménologique (loi d'échelle)

$$[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \bar{t}} = \frac{D_{O_2} t_0}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{X}^2},$$

Si $f(C) \ll 1$,

$$\frac{D_{O_2} t_0}{L^2} \sim 1. \quad (10)$$

Si $f(C) \gg 1$,

$$\frac{D_{O_2} t_0}{L^2} \sim 1 + f(C^*), \quad (11)$$

$$0 \leq C^* \leq 1. \quad (12)$$

$$L \sim \frac{\sqrt{D_{O_2} t_0}}{\sqrt{1 + g(Sa, R^\infty) N_{Fe}}}. \quad (13)$$

3. Front d'oxydation

Solution auto-similaire

■ Pour faire le calcul de la solution numérique, on pose :

$$L = \sqrt{D_{O_2} t_0}. \quad (14)$$

$$[1 + f(C)] \frac{\partial C}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{x}^2}, \quad (15)$$

$$C(0, \bar{t}) = 1, \quad (16)$$

$$\lim_{\bar{x} \rightarrow \infty} C(\bar{x}, \bar{t}) = 0, \quad (17)$$

$$C(\bar{x}, 0) = 0. \quad (18)$$

3. Front d'oxydation

Solution auto-similaire

■ On définit la variable auto-similaire :

$$\eta = \frac{\bar{x}}{2\sqrt{\bar{t}}}. \quad (19)$$

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + 2\eta [1 + f(C)] \frac{dC}{d\eta} = 0, \quad (20)$$

$$C(0) = 1, \quad (21)$$

$$C(\eta \rightarrow \infty) = 0. \quad (22)$$

3. Front d'oxydation

Solution auto-similaire

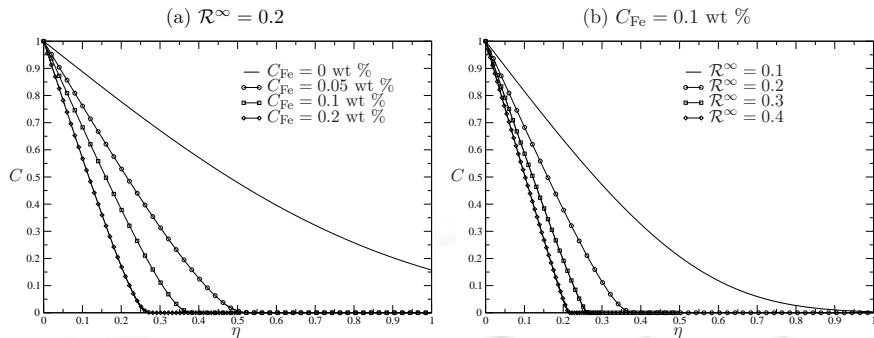


Figure 10: C vs. η .

3. Front d'oxydation

Solution auto-similaire

■ On définit la longueur du front à l'aide :

$$\ell(\bar{t}) = -\frac{1}{\frac{\partial C(0,\bar{t})}{\partial \bar{x}}} = -\frac{2\sqrt{\bar{t}}}{\frac{dC(0)}{d\eta}}. \quad (23)$$

■ Finalement, $\ell(\bar{t})^5$:

$$\ell(\bar{t}) = \frac{\sqrt{\pi\bar{t}}}{\sqrt{1 + \alpha(Sa)N_{Fe}}}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{3.05Sa^{-0.375}} + \frac{1}{1.28Sa^{-1}}. \quad (25)$$

⁵F. Pigeonneau (2009) *Ch. Eng. Sci.* **64**, 3120-3129.

3. Front d'oxydation

Comparaison expérience/modèle

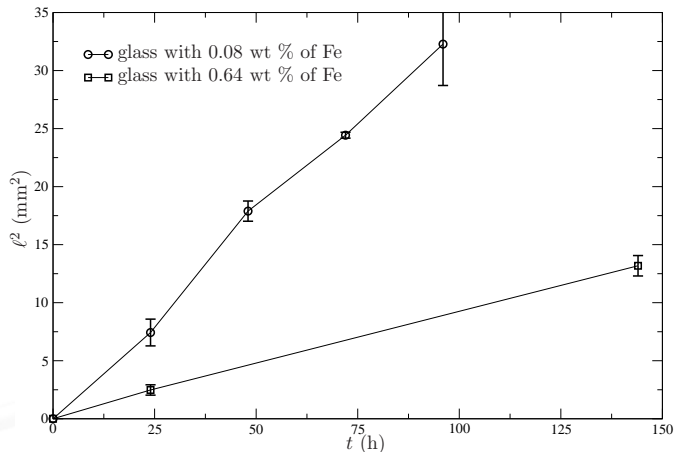


Figure 11: ℓ^2 vs. t à $T = 1400^\circ\text{C}$ pour les deux verres.

3. Front d'oxydation

Comparaison expérience/modèle

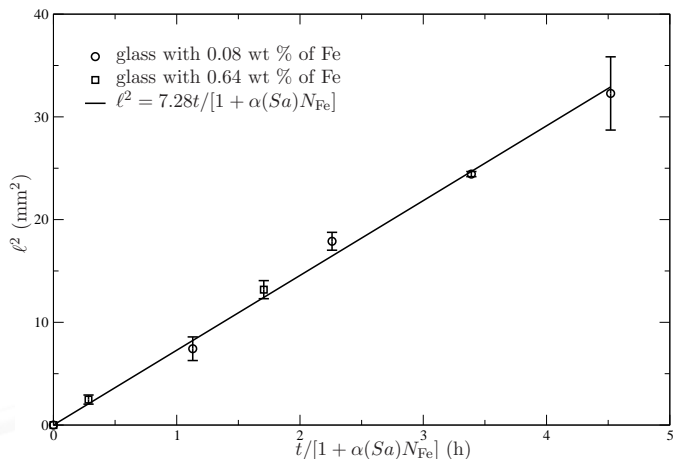


Figure 12: ℓ^2 vs. t à $T = 1400^\circ \text{C}$ pour les deux verres.

4. Résorption des bulles d'O₂

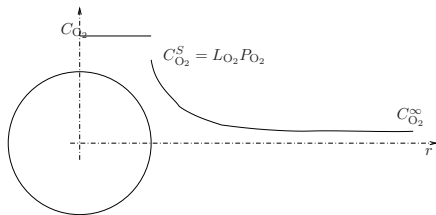


Figure 13: Profil de concentration autour d'une bulle.

- Sans mouvement, $C_{O_2} \propto 1/r$.
- Le flux molaire est donné par

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2} (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^S)}{a}. \quad (26)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

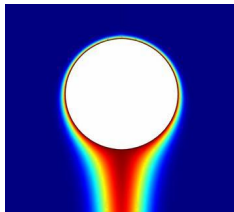


Figure 14: Concentration d'O₂ autour d'une bulle en ascension.

- C_{O₂} change sur une fine couche, δ (épaisseur de la couche limite).

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2} (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^S)}{\delta} = \frac{2a D_{O_2}}{\delta} \frac{1}{2a} (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^S). \quad (27)$$

- **Nombre de Sherwood :**

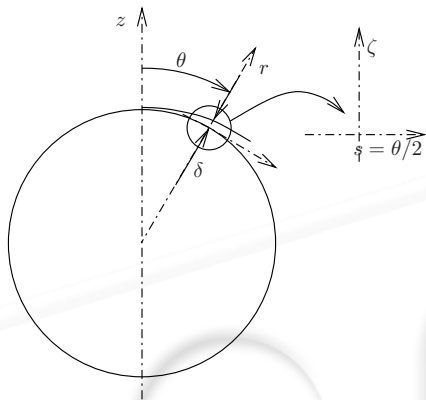
$$Sh_{O_2} \propto \frac{2a}{\delta}, \quad Sh_{O_2} = f(Pe_{O_2}), \quad \text{où } Pe_{O_2} = \frac{2aV_T}{D_{O_2}}. \quad (28)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

Analyse phénoménologique, $Pe \gg 1$

■ En système de coordonnées cylindriques :

$$[1 + f(C)] \left(u_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{Pe r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (29)$$



$$r = \frac{1 + \delta(Pe)\zeta}{2}. \quad (30)$$

Figure 15: Description de la couche limite

4. Résorption des bulles d'O₂

Analyse phénoménologique, $Pe \gg 1$

$$[1 + f(C)] \left(\frac{u_r}{\delta} \frac{\partial C}{\partial \zeta} + \frac{u_\theta}{1 + \delta \zeta} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{2 Pe \delta^2 (1 + \delta \zeta)^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(1 + \delta \zeta)^2 \frac{\partial C}{\partial \zeta} \right] + \frac{4\delta^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \right\}. \quad (31)$$

■ La taille de la couche limite est en

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2 Pe [1 + g(Sa, \mathcal{R}^\infty) N_{Fe}]}}. \quad (32)$$

■ Le nombre de Sherwood est alors

$$Sh_{O_2} = \frac{2a}{\delta} \propto \sqrt{Pe [1 + g(Sa, \mathcal{R}^\infty) N_{Fe}]}. \quad (33)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

Solution de type couche limite, $Pe \gg 1$

$$[1 + f(C)] \left(-\zeta \cos \theta \frac{\partial C}{\partial \zeta} + \frac{\sin \theta}{2} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2}. \quad (34)$$

■ On introduit la variable d'autosimilarité :

$$\eta = \frac{\zeta}{g(\theta)}, \quad (35)$$

$$g(\theta) = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\sqrt{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}}{\sin^2 \theta}. \quad (36)$$

■ L'équation auto-similaire est :

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + 2\eta [1 + f(C)] \frac{dC}{d\eta} = 0, \quad (37)$$

$$C(0) = 1, \quad (38)$$

$$C(\eta \rightarrow \infty) = 0. \quad (39)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

Solution de type couche limite, $Pe \gg 1$

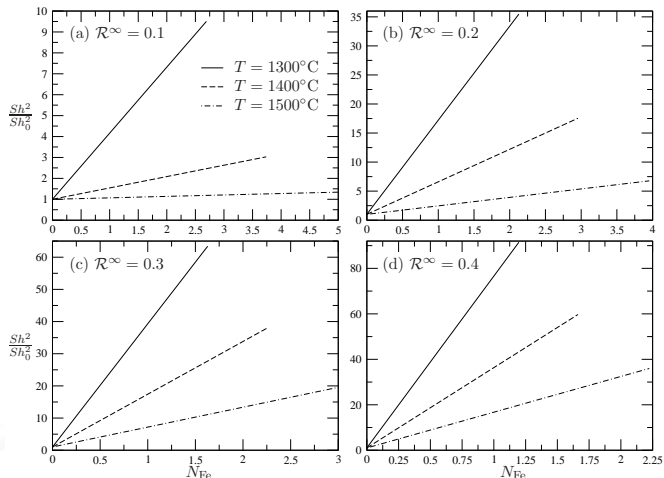


Figure 16: $(Sh / Sh_0)^2$ vs. N_{Fe} avec $Sh_0 = 0.651 \sqrt{Pe}$.

$$Sh = Sh_0 \sqrt{1 + \alpha N_{Fe}}, \quad Pe' = Pe [1 + \alpha (Sa) N_{Fe}]. \quad (40)$$

4. Résorption des bulles d'O₂

Solution numérique

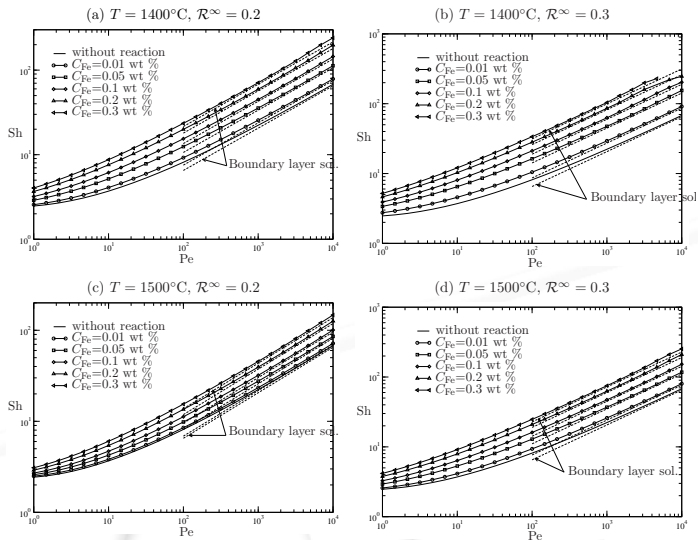


Figure 17: Sh vs. Pe.

4. Résorption des bulles d'O₂

Solution numérique

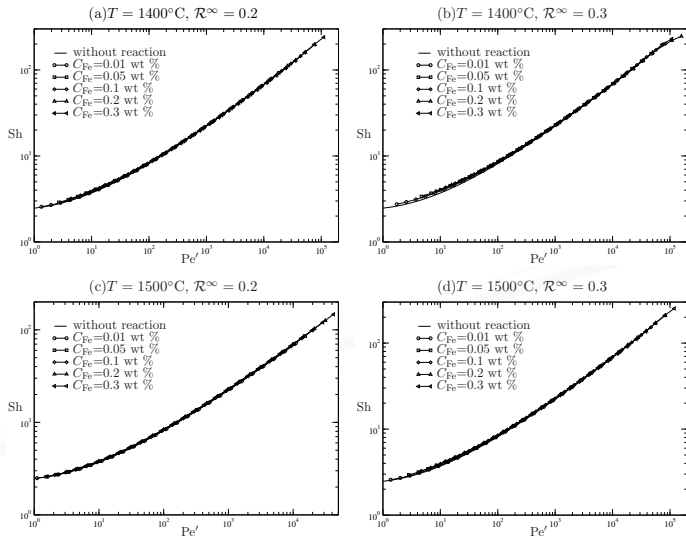


Figure 18: Sh vs. Pe'.

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

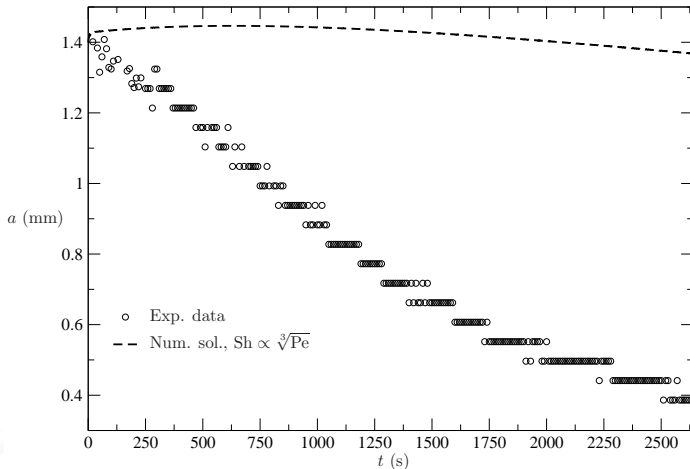


Figure 19: a vs. t obtenu sur le verre ayant 0,028 % en masse de fer et $\mathcal{R}^\infty = 0,57$ et $T = 1400^\circ\text{C}$.

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

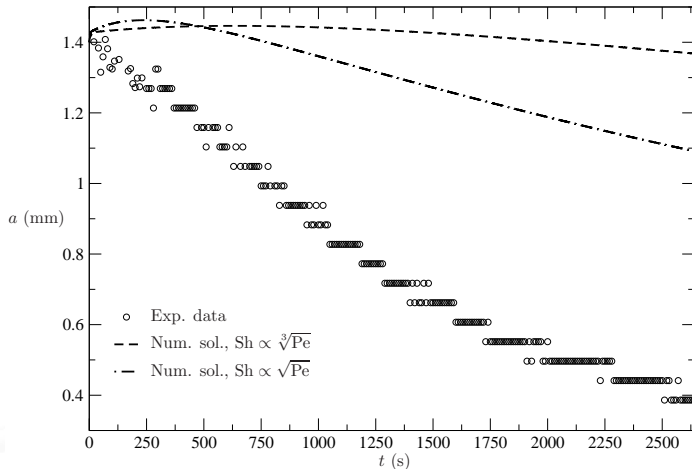


Figure 19: a vs. t obtenu sur le verre ayant 0,028 % en masse de fer et $\mathcal{R}^\infty = 0,57$ et $T = 1400^\circ\text{C}$.

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

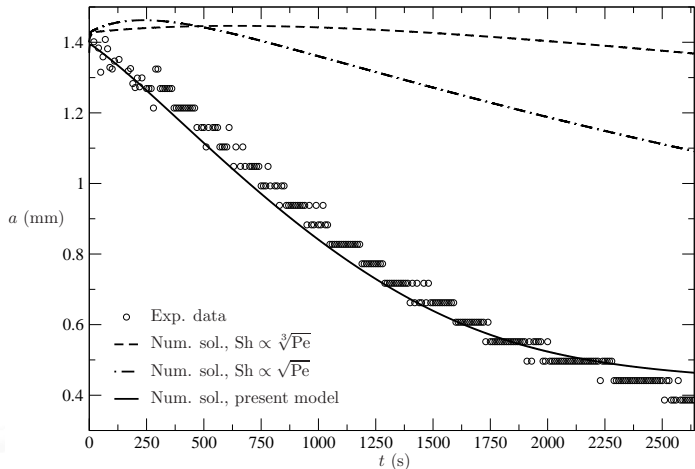


Figure 19: a vs. t obtenu sur le verre ayant 0,028 % en masse de fer et $\mathcal{R}^\infty = 0,57$ et $T = 1400^\circ\text{C}$.

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

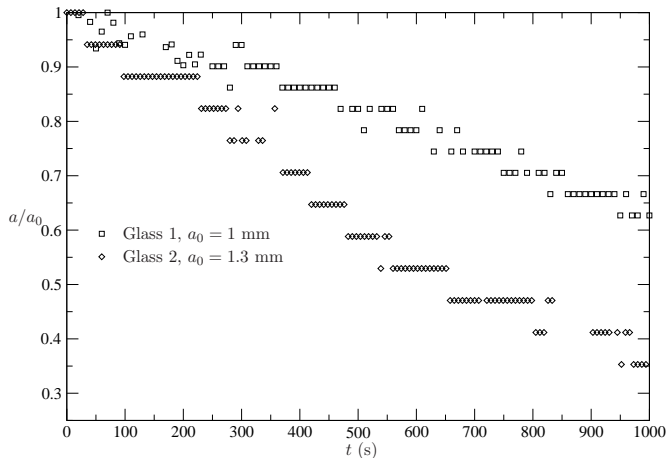


Figure 20: a/a_0 vs. t pour les deux verres à $T = 1400$ °C. Verre 1 : 0,03 % ; Verre 2 : 0,11 % en masse de fer

4. Résorption des bulles d'O₂

Comparaison expérience/modèle

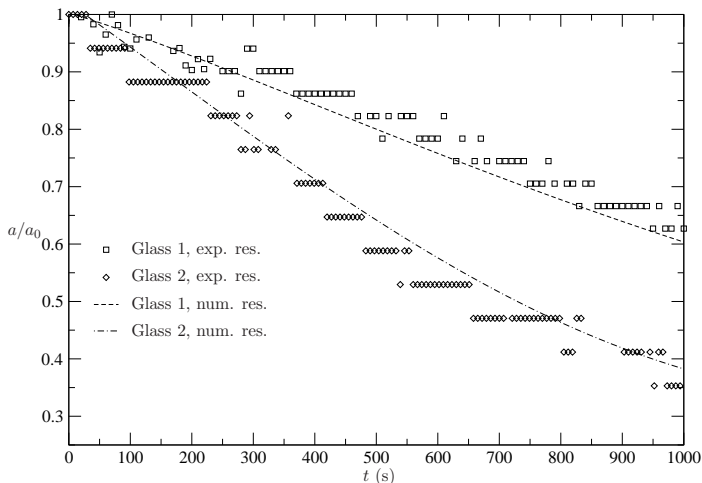


Figure 20: a/a_0 vs. t pour les deux verres à $T = 1400$ °C. Verre 1 : 0,03 % ; Verre 2 : 0,11 % en masse de fer

5. Conclusion et perspectives

- L'oxydation d'un verre ou la résorption d'une bulle d'oxygène sont fortement influencées par la quantité de fer :
 - Front d'oxydation plus raide lorsque Fe est plus important ;
 - Résorption des bulles plus rapide lorsque Fe est plus important.
- Pour $T \gg T_g$, un modèle d'oxydation basé sur le transport de l'oxygène couplé à la réaction d'oxydoréduction rend bien compte des observations :
 - Développements de corrélations simples facilement calculables (longueurs oxydées, nombre de Sherwood).

5. Conclusion et perspectives

- Travailler sur d'autres éléments multivalents : Ce, Cr, Ar
...
- Détermination plus précise des profils de concentration :
 - techniques optiques (caméra hyperspectrale) ;
 - techniques spectrométriques (Raman ou autres).
- Développer des modèles à l'échelle du procédé.
- Développer des théories pour les autres mécanismes d'oxydation :
 - Être en mesure d'écrire des équations de transport à résoudre.

Remerciements

■ Saint-Gobain Recherche :

- Fabien Bouillet, Marie-Hélène Chopinet, Octavio Cintora, Benoît Durand de Gevigney, Paula Ferreira, Marie Jeffroy, Olivier Mario, Dorothee Martin, Neill McDonald, Sébastien Muller, Marion Perrodin.

■ Laboratoires académiques :

- Eric Climent (IMFT, Toulouse) ; Olivier Masbernat, Anne-Marie Billet (LGC, Toulouse) et Mike Toplis (Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse).