



# ***Redox et couleur des verres sodocalciques réduits***

**Le Verre – Baccarat 15-17 Octobre 2014**

**Journées plénières USTV – GDR Verres 3338**

**Mathieu Hubert**

*CelSian Glass & Solar, Eindhoven, The Netherlands*

[mathieu.hubert@celsian.nl](mailto:mathieu.hubert@celsian.nl)



➤ **In 1983:**

TNO started a glass melting group with 4 people, on CFD modeling of glass melts & Chemistry of flue gases of glass furnaces

➤ **In 2012:**

**CelSian** has a laboratory with several own developed test procedures and equipment and extended modeling capacity with 25 employees

➤ **Missions of CelSian**

- Support our customers to optimize their production
- Find fast and effective solutions for problems in manufacturing processes
- Supply technologies and know-how to enable evolutionary and revolutionary innovation in glass production and solar industries guided by their industry roadmap



# Our approach in 4 pillars



Process  
Measurements  
at Industry sites

Simulation models for  
(glass) melting furnaces  
& coating processes  
Modeling tools

Simulation of essential  
process steps by  
dedicated laboratory  
set-ups

Dissemination  
& education

Validation

Properties &  
Mechanisms

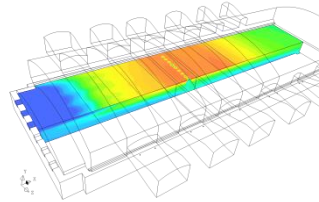


Energy balances  
Emissions  
Trouble shooting

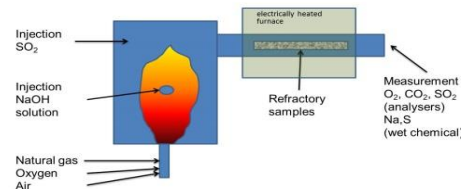
Furnace designs  
Furnace Operation  
Process Control

Fining & Melt Observation  
Glass melt properties  
Mechanism of process  
steps

GlassTrend  
Training Courses  
Workshops



Set-up refractory corrosion test



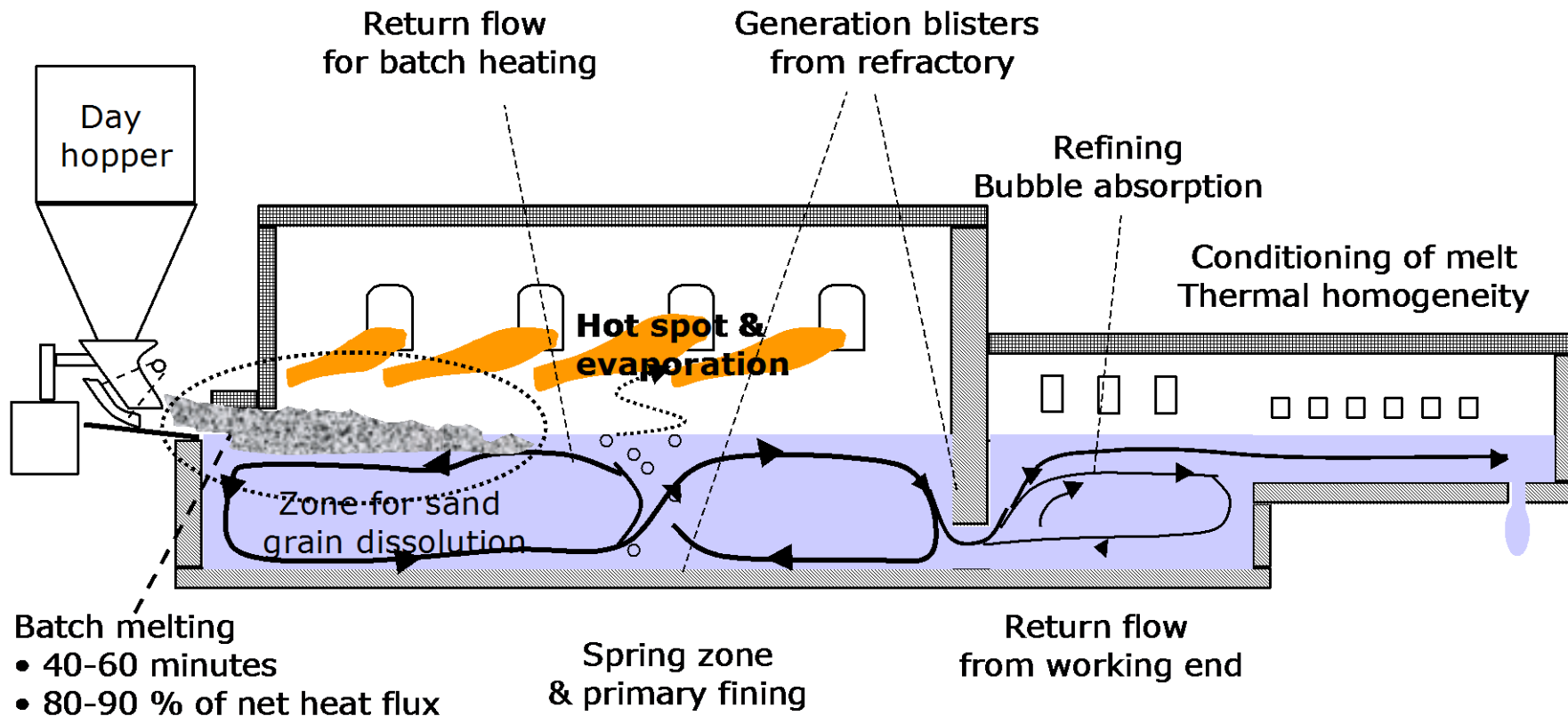


# Plan

- **Fours, redox dans le verre... Brève introduction**
- **Fer et chrome et couleur des verres industriels**
- **Le chromophore ambre**
- **Effet du redox - cas des verres très réduits**
- **Au delà de la couleur du verre**
- **Conclusions**

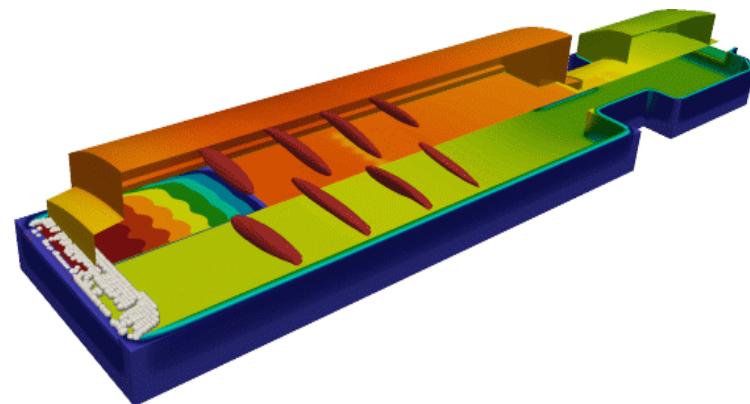
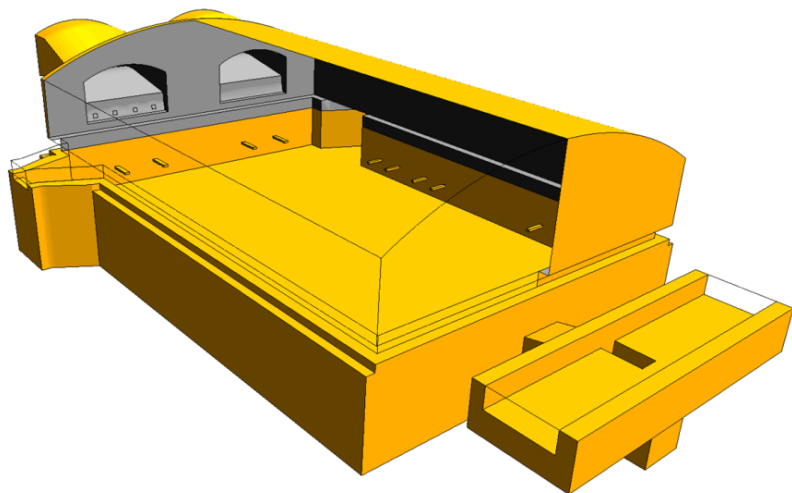
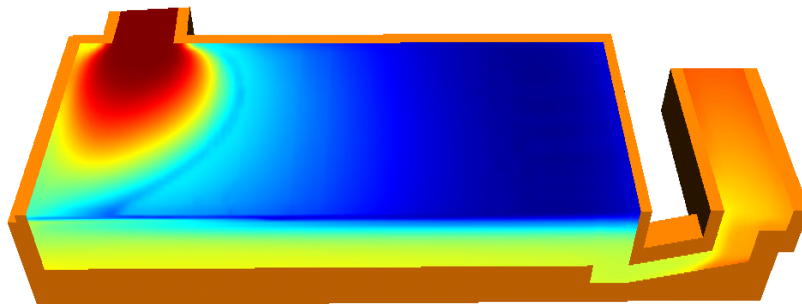


# Fours verriers industriels





# Fours verriers industriels





L'état redox d'un verre correspond a l'équilibre entre les espèces oxydantes et réductrices qu'il contient

- Un bain fondu peut dissoudre une certaine quantité d'oxygène
- Physiquement dissous / chimiquement dissous



Molécules  $O_2$  non liées



Ions  $O^{2-}$  liés a des éléments polyvalents sous forme oxydée (ex:  $Fe^{3+}$ )



- **La quantité d'oxygène dissous dépend fortement de la présence d'agent oxydants (source d'oxygène) ou réducteurs (réagissant avec l'oxygène)**
- **Agents oxydants courants dans les verres:**  
 $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Sb}^{5+}$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ),  $\text{As}^{5+}$  ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{SnO}_2$ ),  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ),  
nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ )...
- **Agents réducteurs courants dans les verres:**  
Matières organiques (pouvant former CO ou  $\text{CO}_2$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$ ),  
 $\text{Sb}^{3+}$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ),  $\text{As}^{3+}$  ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{SnO}$ ),  $\text{S}^{2-}$ , .....
- **L'atmosphère dans le four au dessus du bain fondu peut aussi influencer le redox du verre**





L'état redox du verre est souvent exprimé en utilisant les facteurs:



$pO_2$

pression partielle d'oxygène  
dans le bain fondu

*Plus  $pO_2$  est élevée, plus le bain fondu est oxydé*

Ratio  $[Fe^{2+}]/[Fe_{total}]$

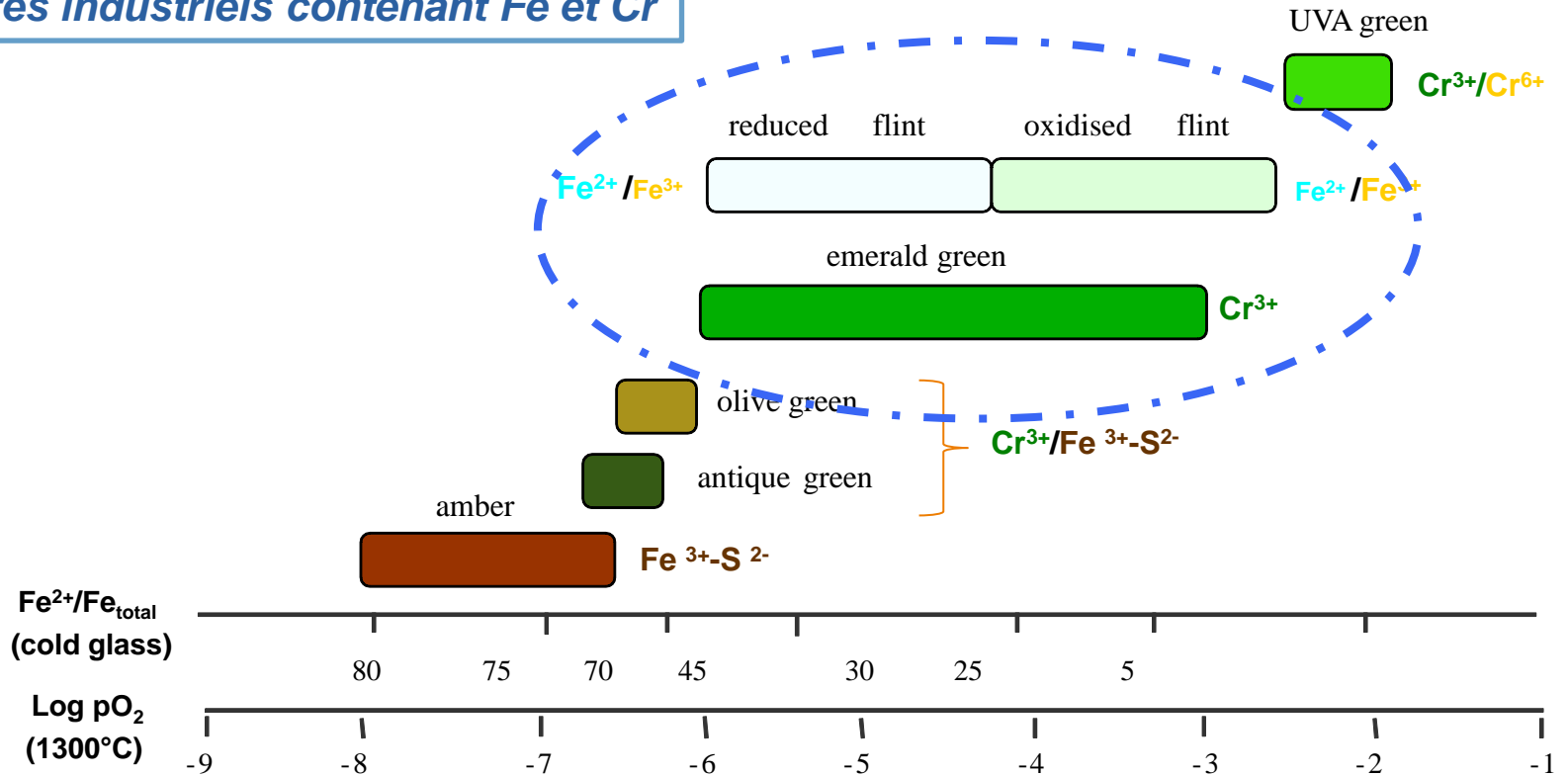
dans le verre a température  
ambiante

*Plus  $[Fe^{2+}]/[Fe_{total}]$  est élevé, plus le verre est réduit*



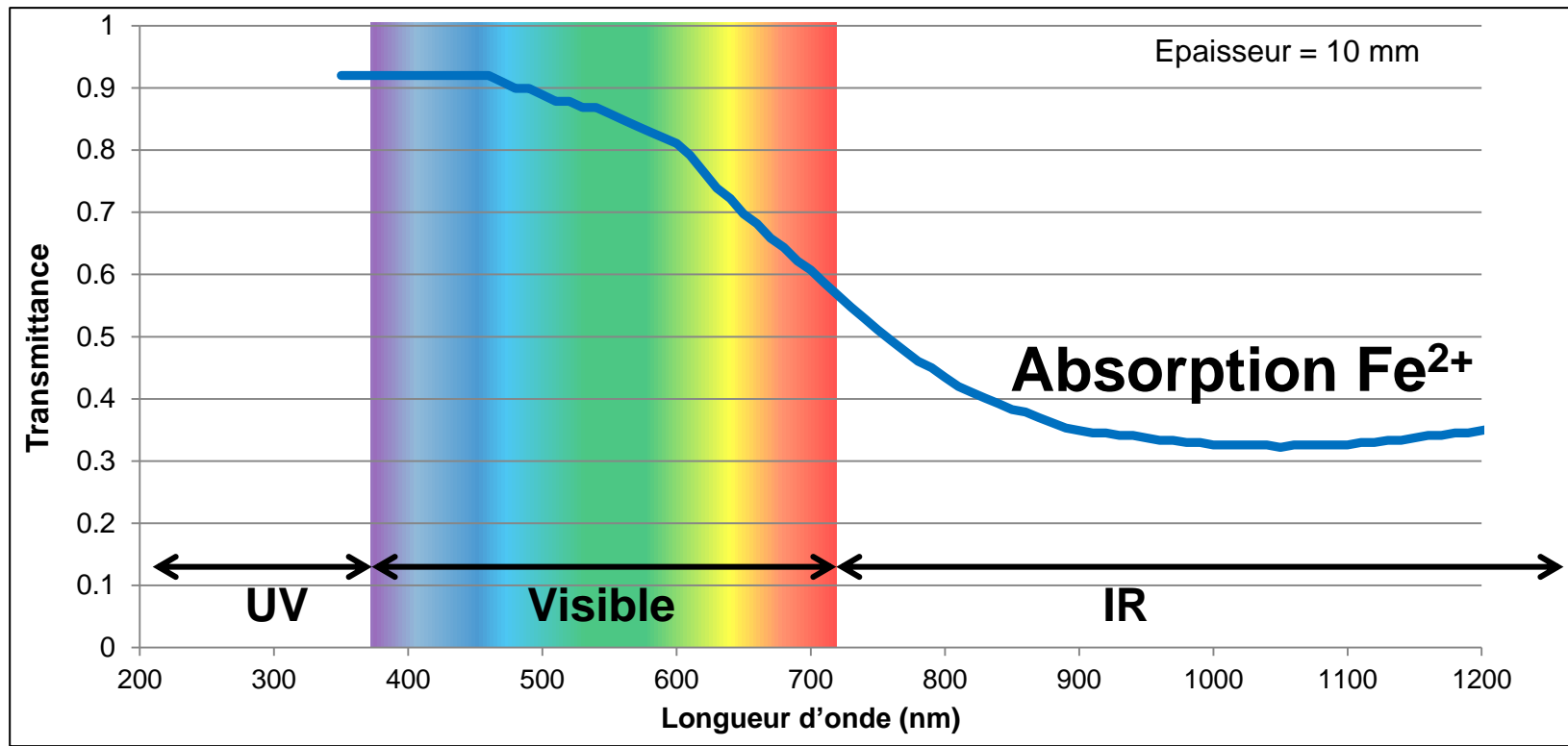
# Redox vs. couleur des verres

## Verres industriels contenant Fe et Cr





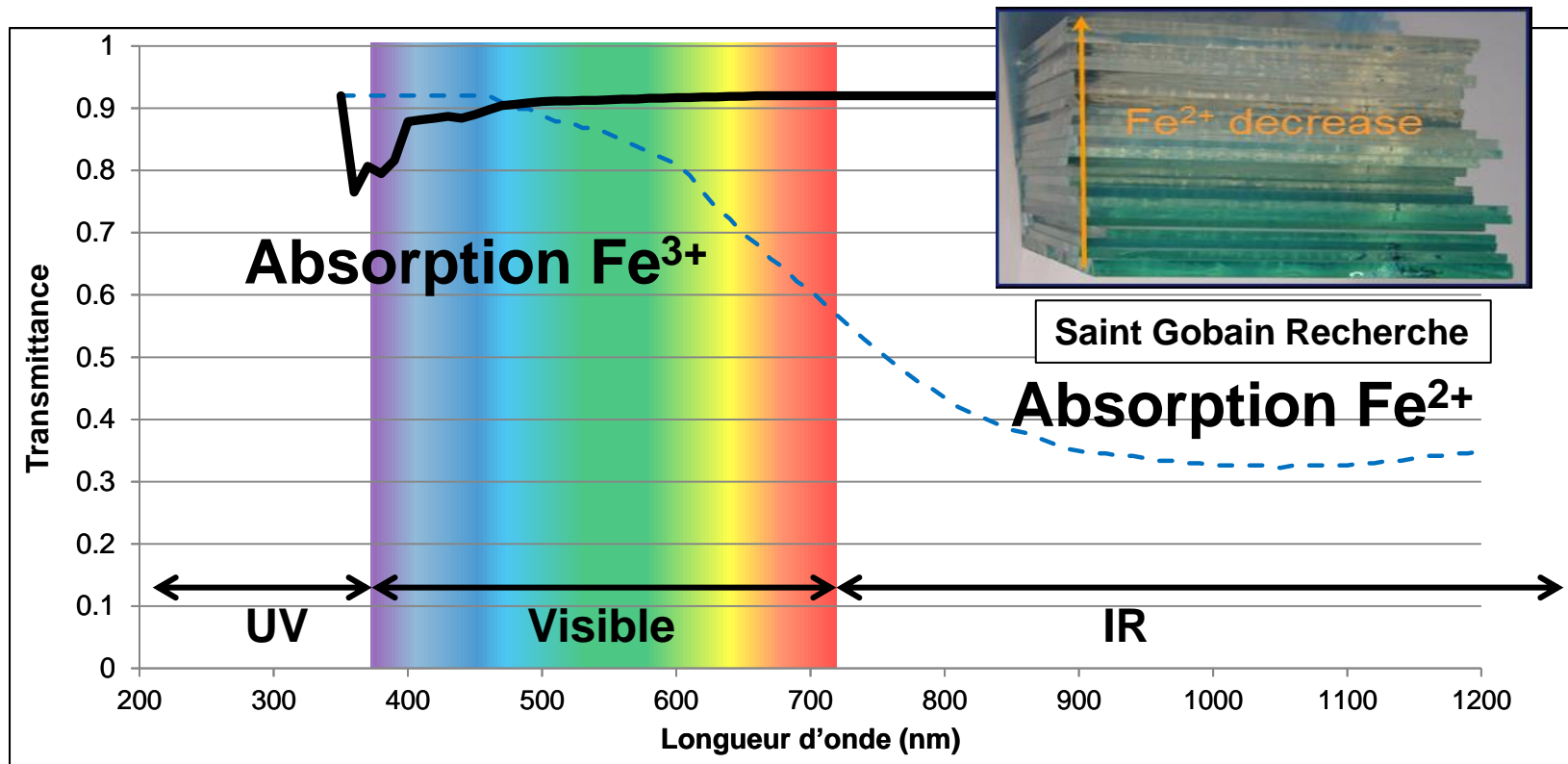
# Redox vs. couleur des verres



Spectre théorique pour un verre contenant 0.05 wt%  $Fe_2O_3$  sous forme réduite  $Fe^{2+}$



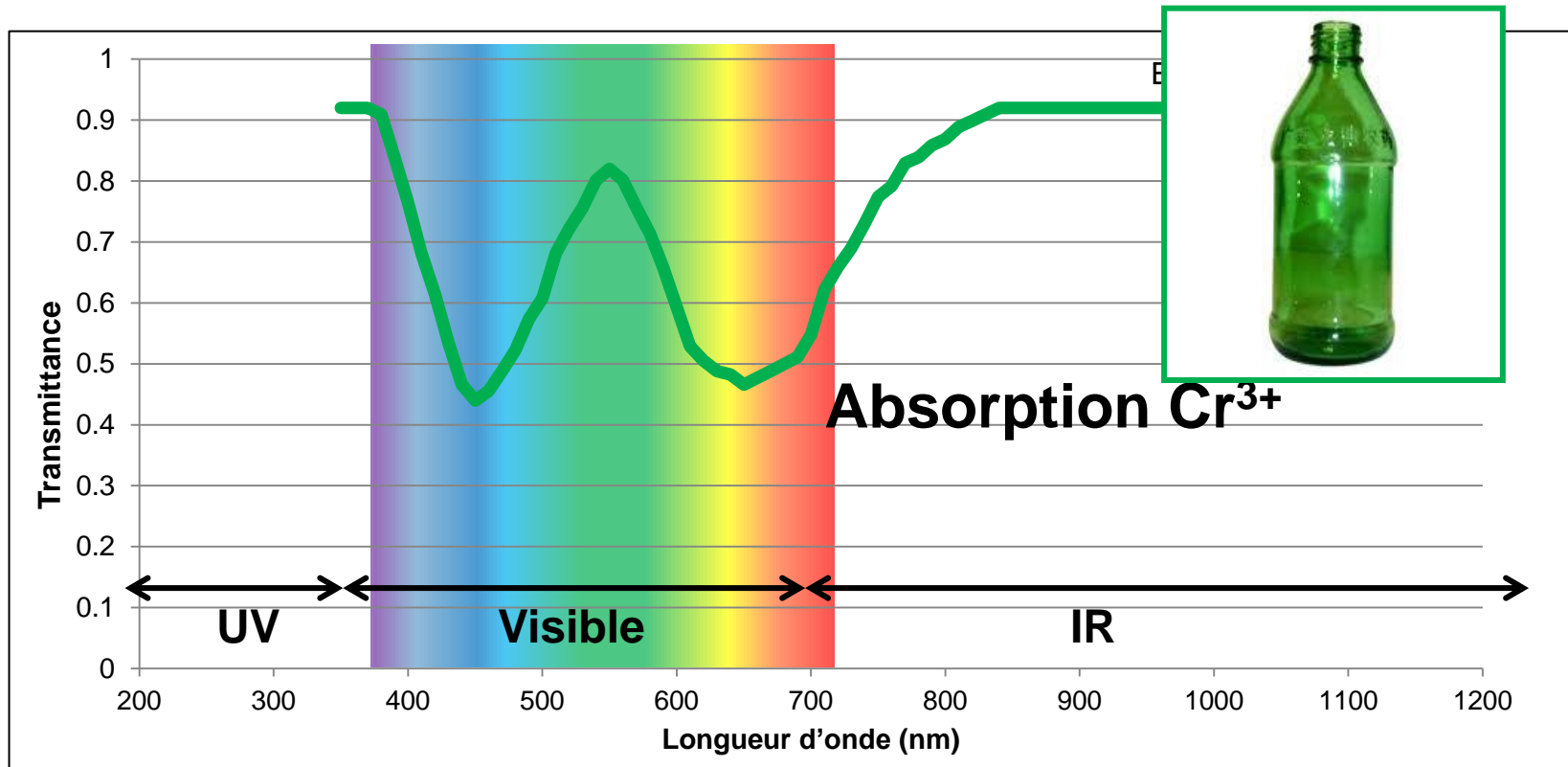
# Redox vs. couleur des verres



Spectre théorique pour un verre contenant 0.05 wt%  $Fe_2O_3$  sous forme oxydée  $Fe^{3+}$



# Redox vs. couleur des verres

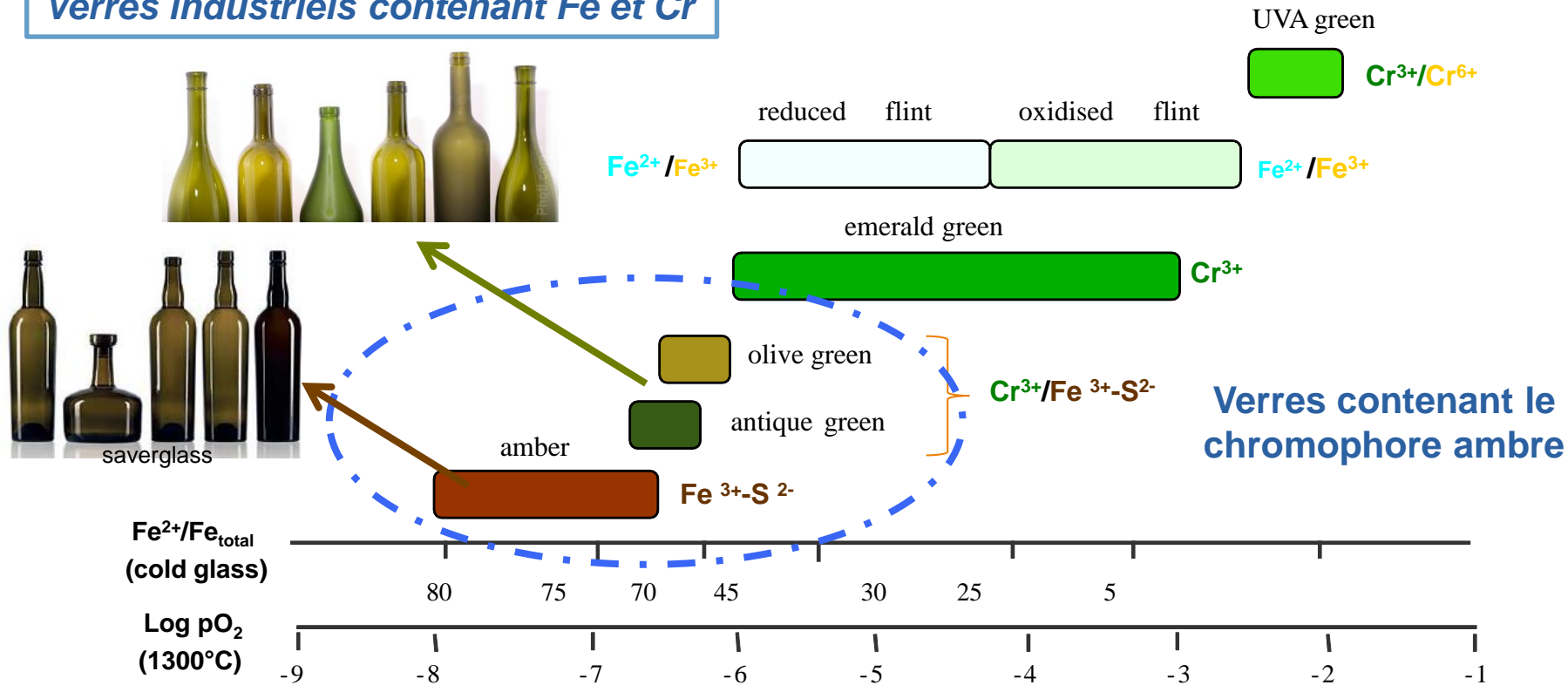


Spectre théorique pour un verre contenant 0.05 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme Cr<sup>3+</sup>



# Redox vs. couleur des verres

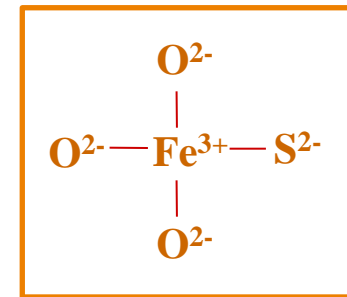
## Verres industriels contenant Fe et Cr





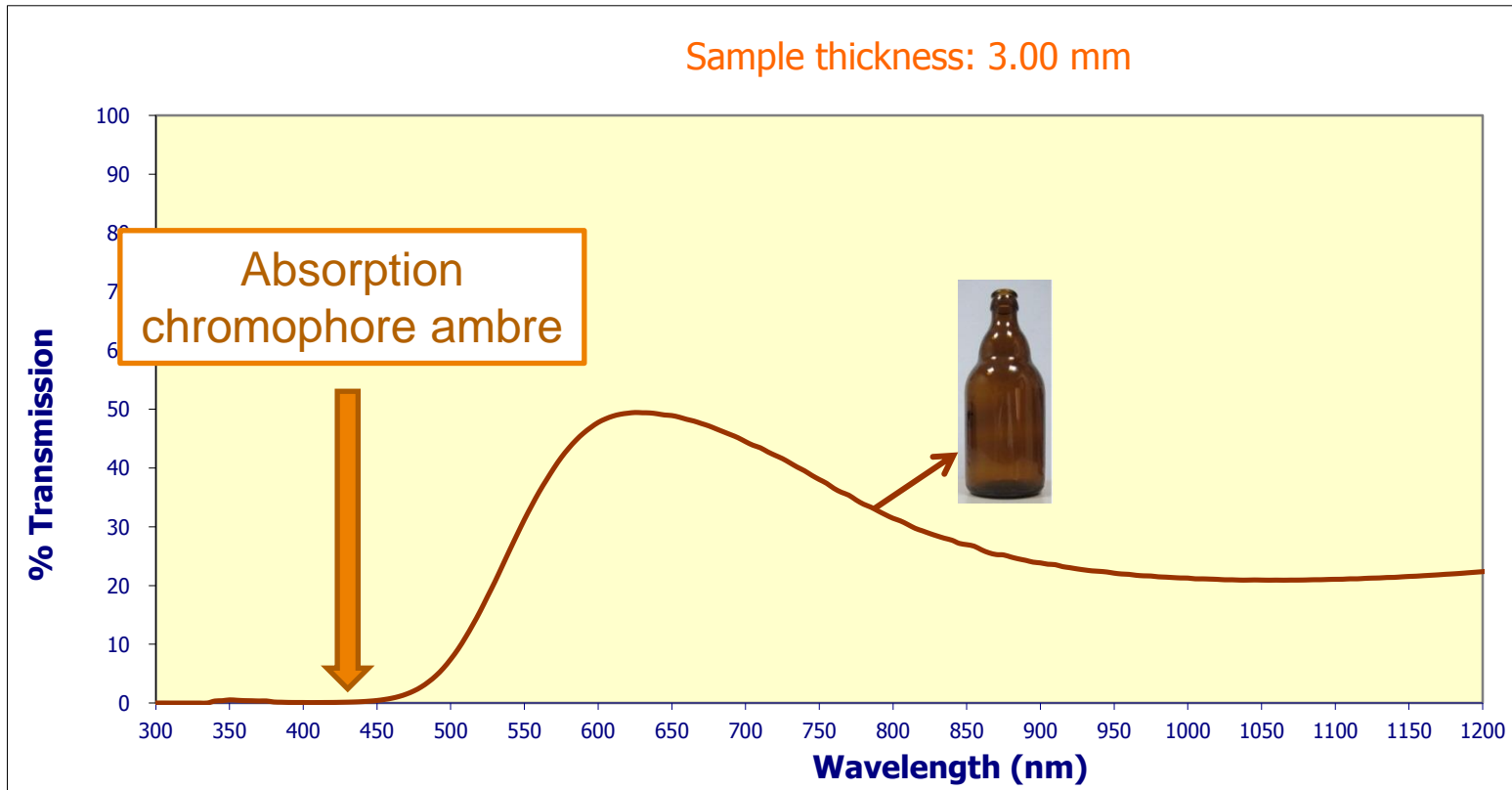
# Le chromophore ambre

- Complexe entre un ion fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  associé a trois oxygènes  $\text{O}^{2-}$  et un ion sulfure  $\text{S}^{2-}$
- Chromophore ambre formé pendant le refroidissement du bain fondu, lorsque la température passe en dessous de  $\sim 750^\circ\text{C}$
- Très forte absorption vers 420 nm
- L'intensité de la couleur ambre est environ proportionnelle au produit:  $[\text{Fe}^{3+}] * [\text{S}^{2-}]$
- Les couleurs olive green / antique green résultent de présence combinée du chromophore ambre et de chrome dans le verre





# Le chromophore ambre



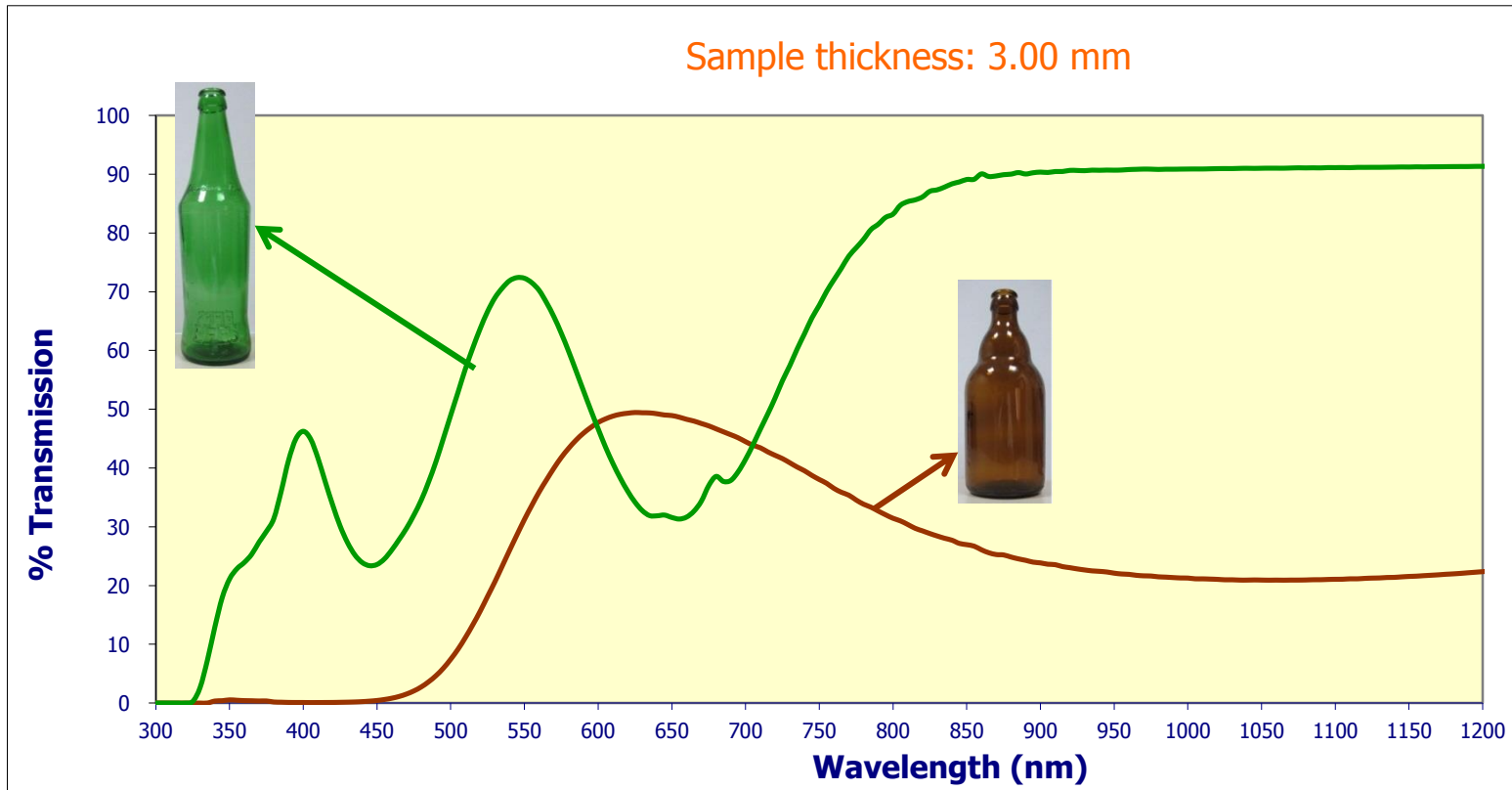
Courtesy of H. Sesigur and F. Akmaz, Sisecam

From: *Parameters Affecting the Color Formation of Olive Green Glass*. 2012: 11th ESG conference, Maastricht, The Netherlands.





# Le chromophore ambre

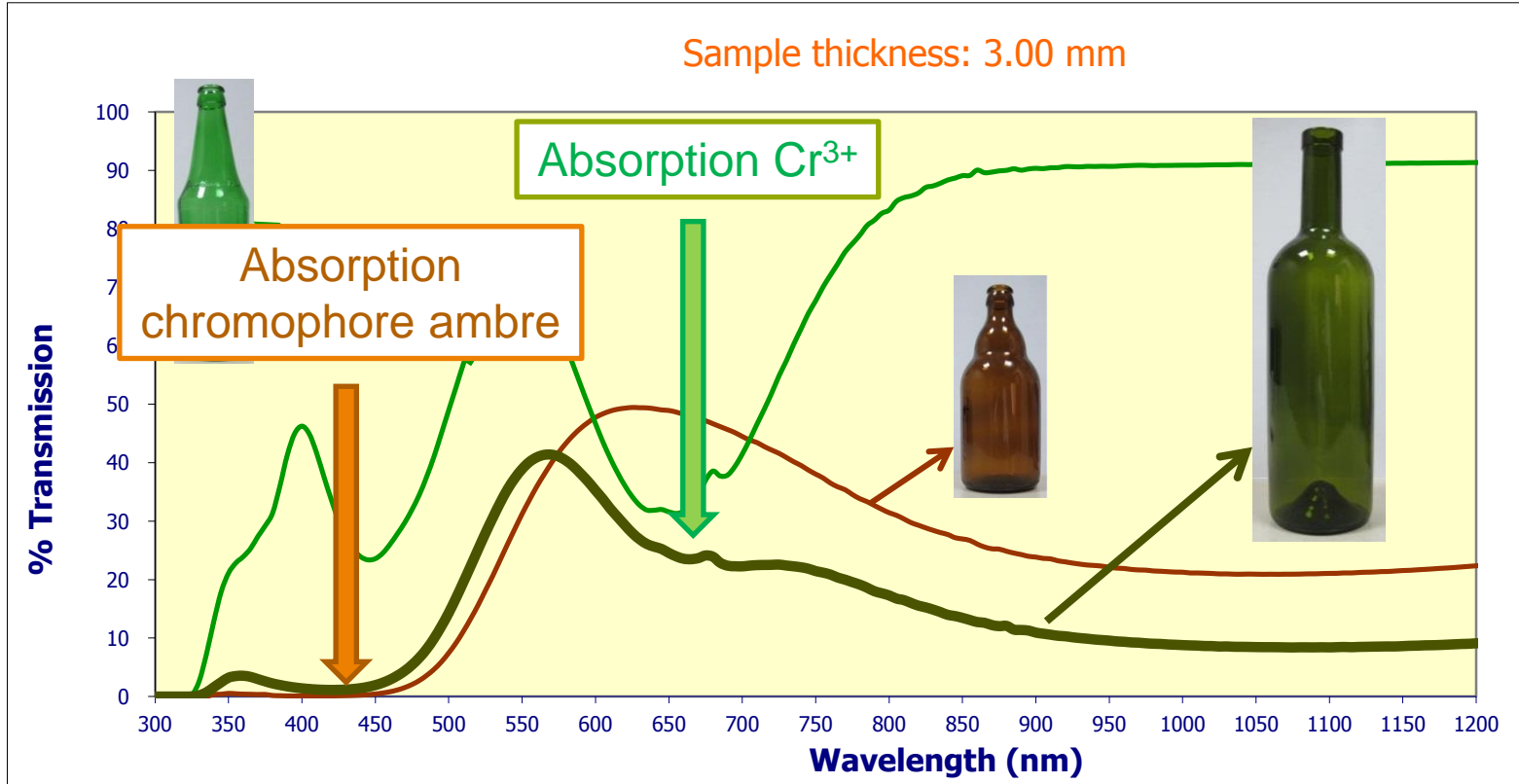


Courtesy of H. Sesigur and F. Akmaz, Siseecam

From: *Parameters Affecting the Color Formation of Olive Green Glass*. 2012: 11th ESG conference, Maastricht, The Netherlands.



# Le chromophore ambre



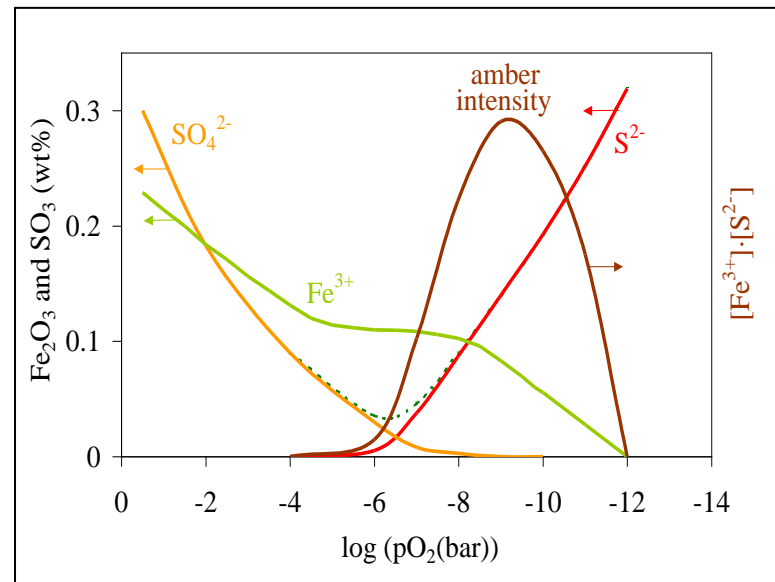
Courtesy of H. Sesigur and F. Akmaz, Siseecam

From: *Parameters Affecting the Color Formation of Olive Green Glass*. 2012: 11th ESG conference, Maastricht, The Netherlands.



# Facteurs influençant la couleur ambre

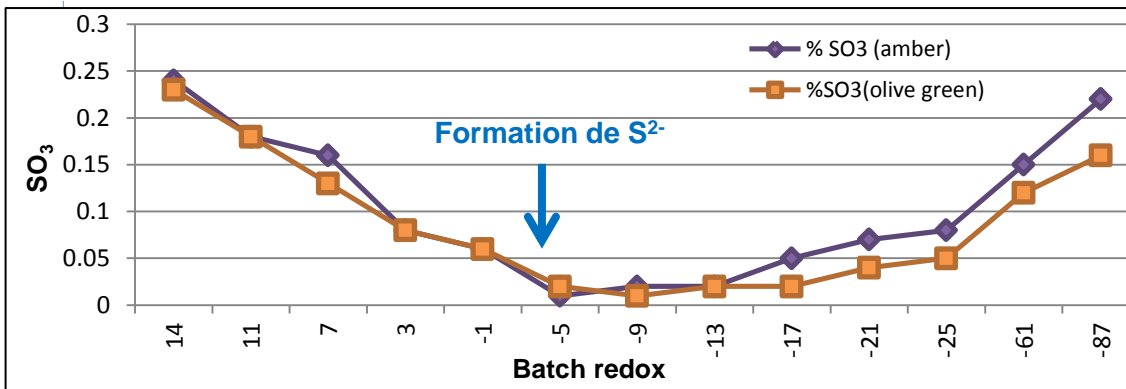
- Concentrations en fer et soufre (sulfure) dans le verre
- Conditions redox durant la fonte ( $pO_2$  du bain fondu)
- Température maximum de fonte (*stabilité du soufre dans le bain fondu*)
- Concentration en alcalins (*stabilisation du chromophore ambre*)
- Présence (et concentration) en chrome dans le bain fondu



Courtesy of P. Laimböck ReadOX Consultancy



# Influence du chrome



Courtesy of H. Sesigur and F. Akmaz Siseecam

En allant vers des conditions plus reduites

La couleur ambre devient de plus en plus intense avec l'augmentation du produit  $[Fe^{3+}] \cdot [S^{2-}]$

Sans chrome

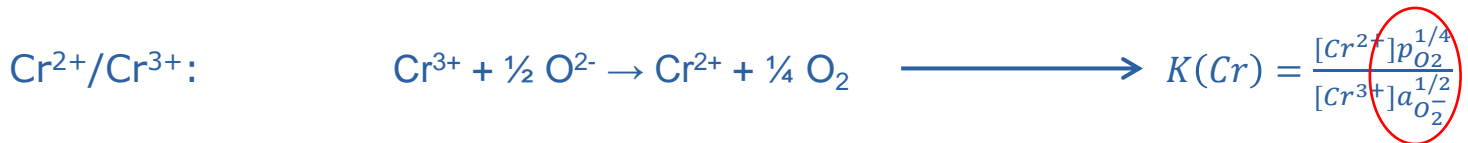
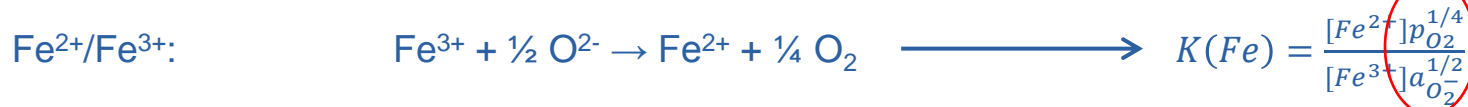


Avec chrome



Le verre devient ambre, puis vert olive/antique, puis vert émeraude

Effet du chrome?



Avec  $-RT \ln K(T) = \Delta G^0(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Dans un verre contenant Fe et Cr, ces deux elements peuvent interagir:

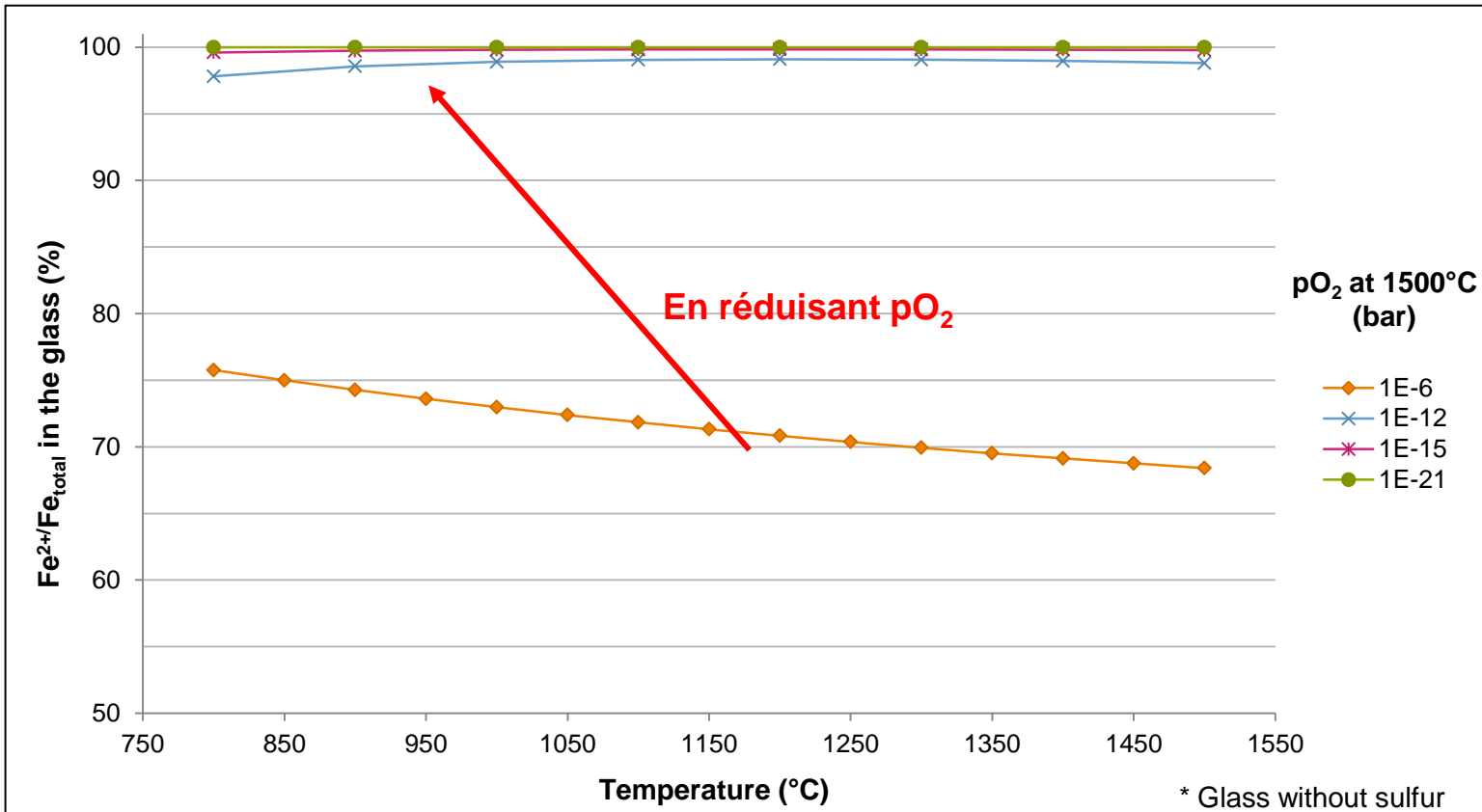


	$\Delta H^0$ KJ/mol	$\Delta S^0$ J/(mol.K)
<b>Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup></b>	105.1	38.6
<b>Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup></b>	185.8	74.0

=> Evolution des rapports Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> et Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> peut être extrapolée



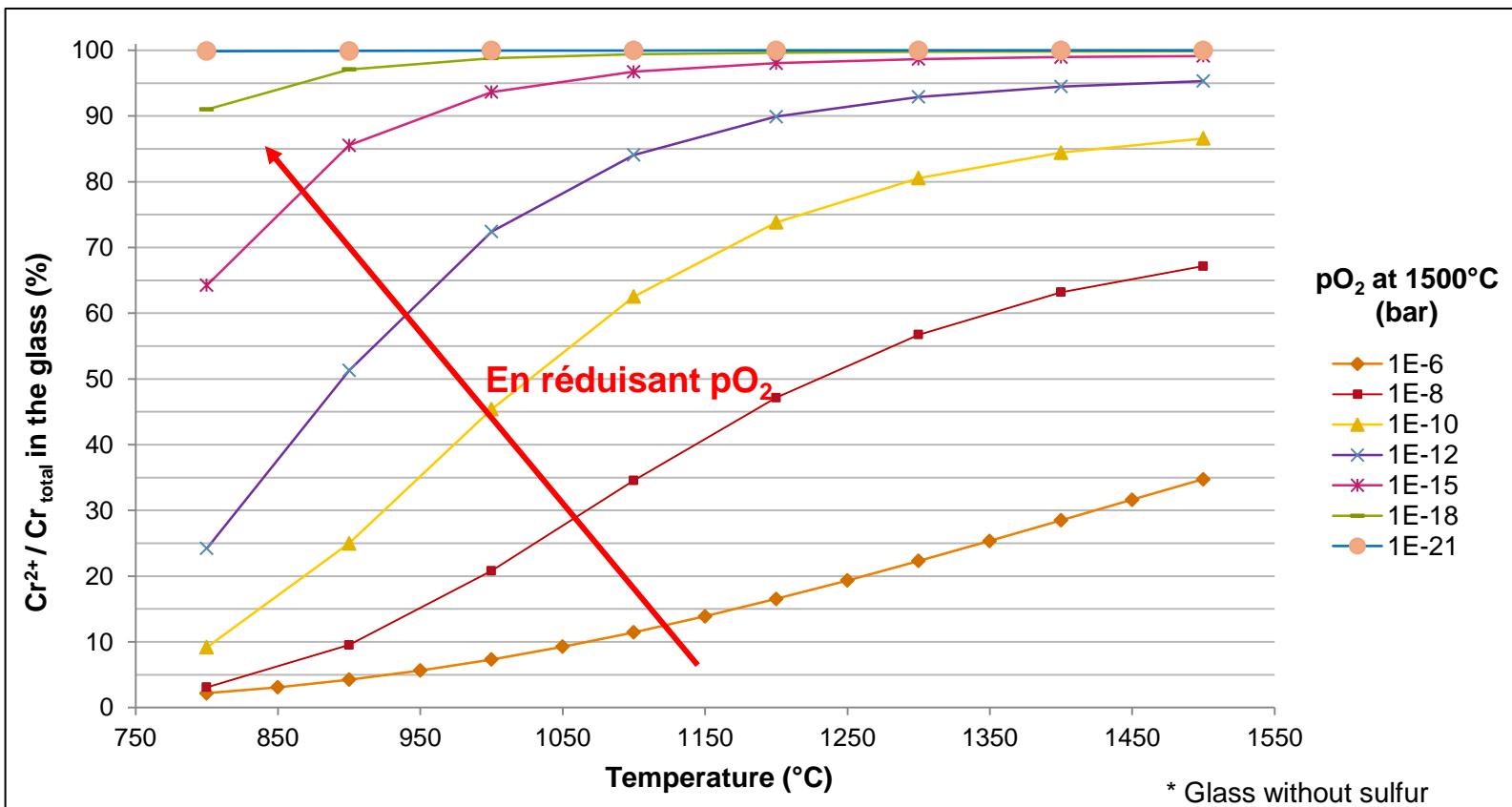
# Calcul évolution $Fe^{2+} / Fe_{total}$



M. Hubert, A.J. Faber, F. Akmaz, H. Sesigur, E. Alejandro, T. Maheara, and S.R. Kahl, *Stabilization of divalent chromium Cr(II) in soda-lime-silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **403**: p. 23-29.



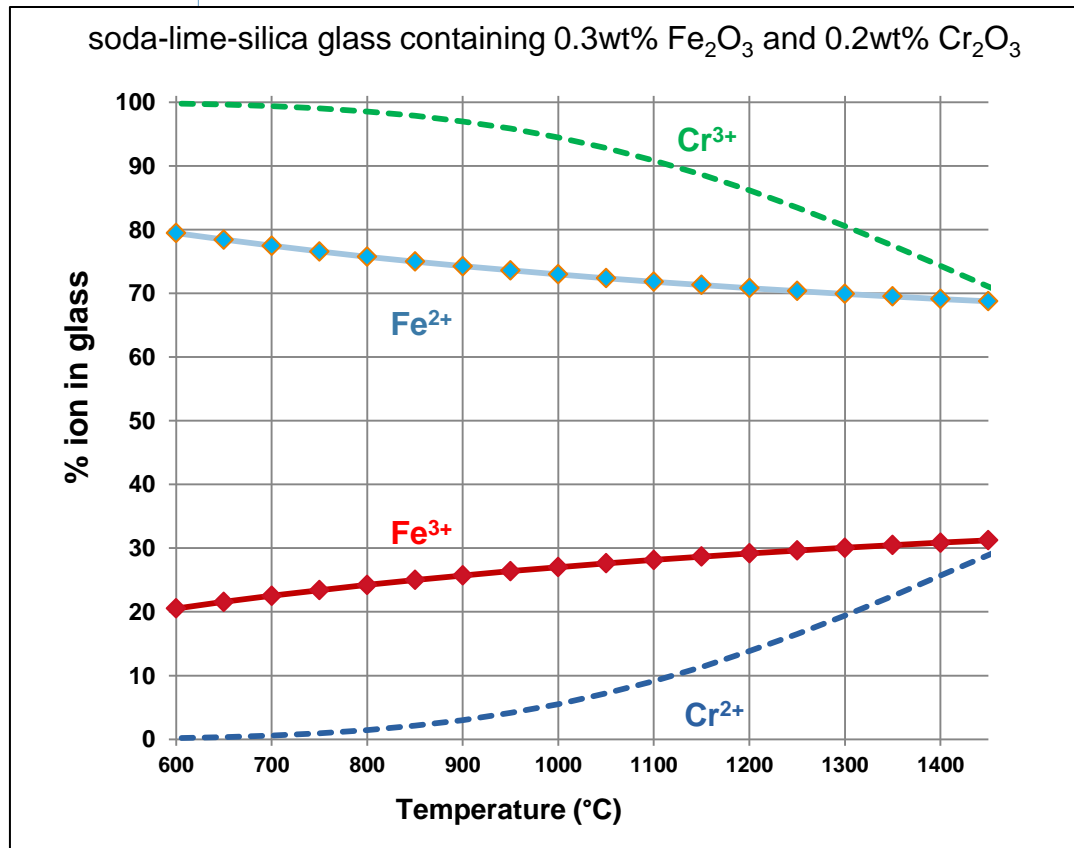
# Calcul évolution $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}_{\text{total}}$



M. Hubert, A.J. Faber, F. Akmaz, H. Sesigur, E. Alejandro, T. Maheara, and S.R. Kahl, *Stabilization of divalent chromium Cr(II) in soda-lime-silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **403**: p. 23-29.



# Cas spécifique $pO_2 \approx 10^{-6}$ bar a $1500^\circ\text{C}$



\* Glass without sulfur

## Au refroidissement

- Réduction du fer  
 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Oxydation du chrome  
 $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$

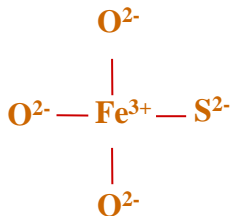


**Réduction du fer par le chrome durant la trempe**

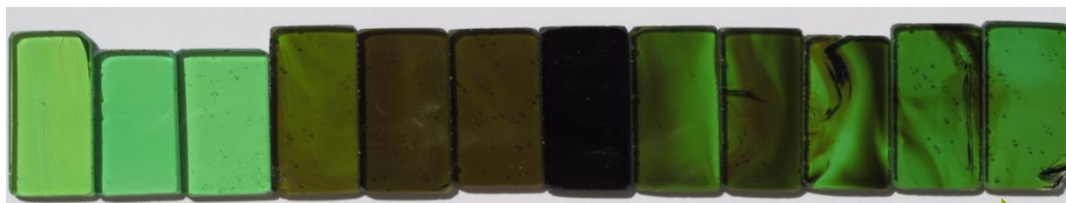




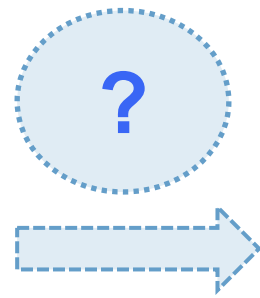
# Influence du chrome



- L'ajout de chrome est nuisible a la coloration ambre (réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ )
- La présence combinée de  $\text{Cr}^{3+}$  et du chromophore ambre est nécessaire a la production des couleurs antique / olive green
- La gamme de redox permettant l'obtention de ces couleurs est étroite



Conditions plus réduites



- Les calculs thermodynamiques montrent que  $\text{Cr}^{2+}$  est présent dans le bain fondu a haute température mais est oxyde durant le refroidissement par le fer  
( $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ )

**=> Peut-on avoir  $\text{Cr}^{2+}$  dans le verre « froid »? Quel est l'effet?**



# Cr(II) dans le verre

## Synthèse de verres sodocalciques

1. Sans Fe pour éviter une réaction redox Fe/Cr
2. Avec Fe, sans Cr
3. Avec Fe et Cr

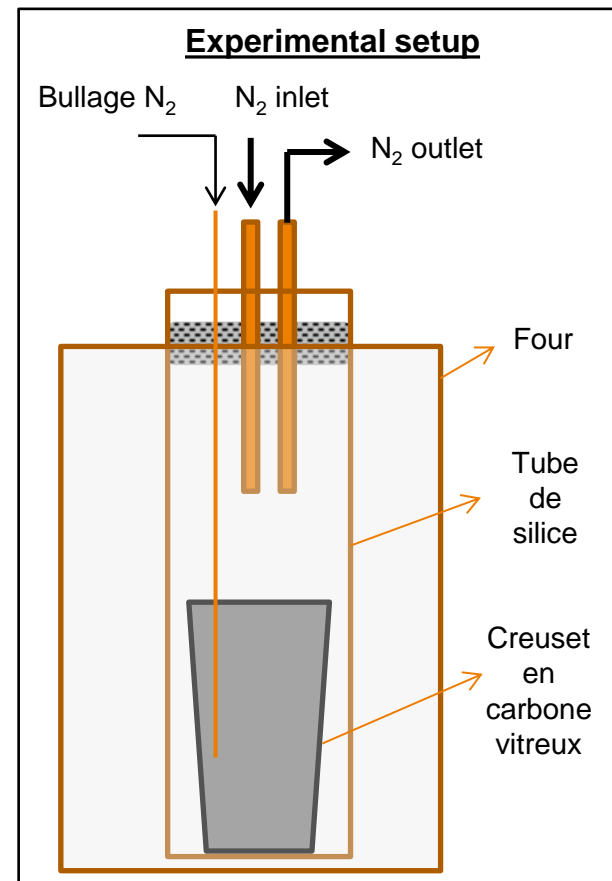
	glass 1 (wt %)	glass 2 (wt %)	glass 3 (wt %)
SiO <sub>2</sub>	71	71	71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.5	1.5
Na <sub>2</sub> O	14	14	14
CaO	12	12	12
MgO	1	1	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.42	0.42
SO <sub>3</sub>	0.08*	0.08*	0.08*
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.00	0.10

*NB: éléments utilisés de très grande pureté afin d'éviter au maximum une contamination par le fer*

\* Estime, avec 40% de rétention, soufre introduit en tant que Na<sub>2</sub>S

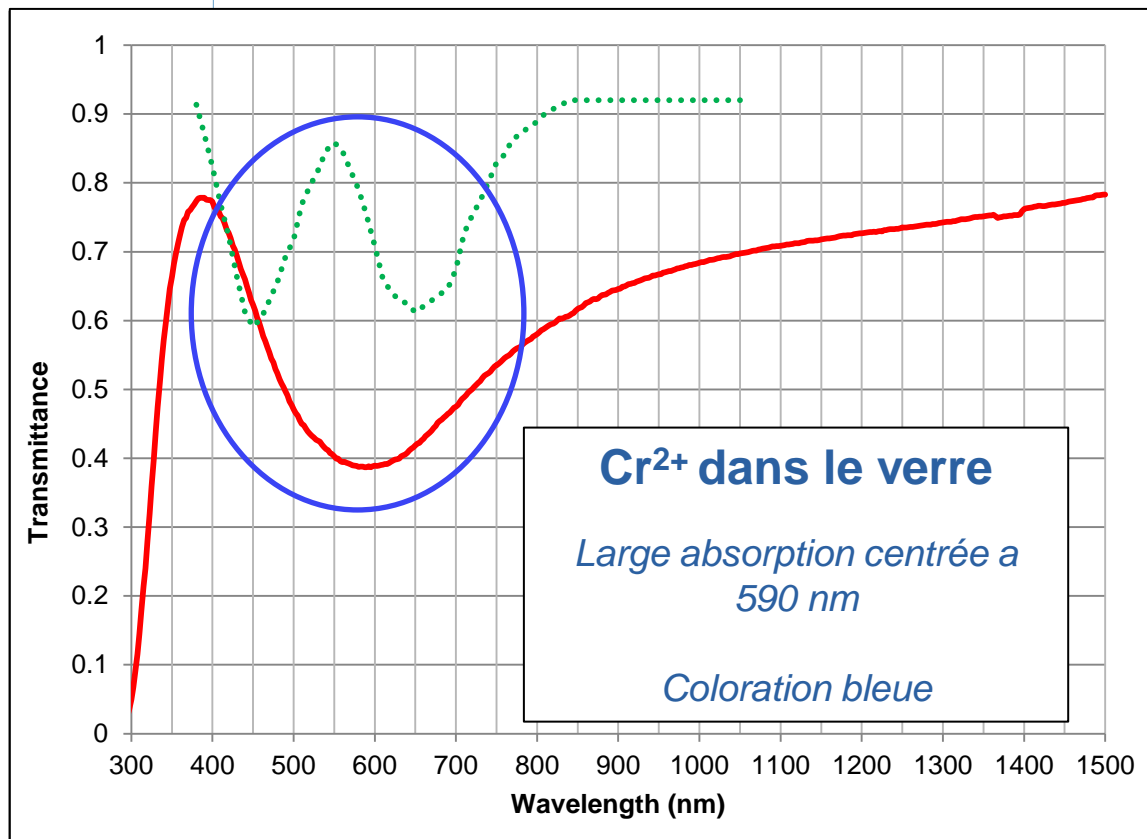
## Conditions de fonte très réduites

- Creuset en carbone vitreux
- Atmosphère: azote pur
- Ajout d'une grande qté de cokes (0.49 wt%)

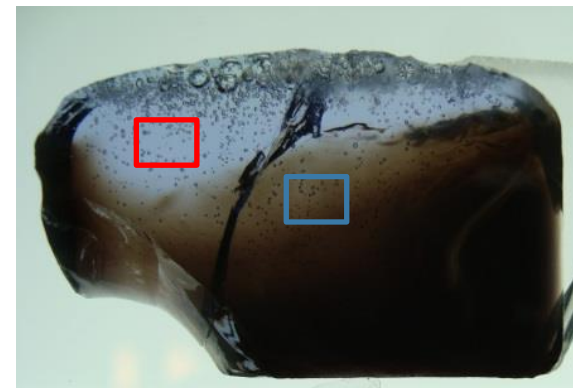




# Cr(II) – Verre sans Fe



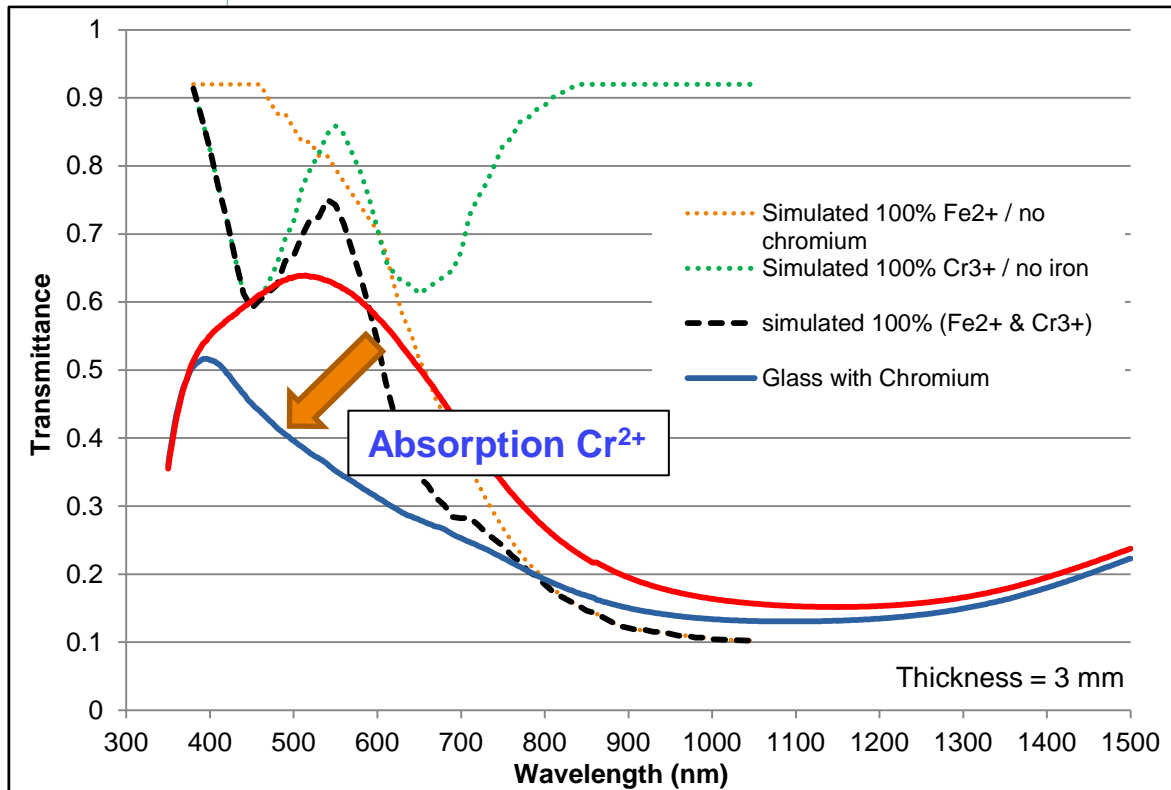
C.R. Bamford, *Colour generation and control in glass*. 1977



- Pas d'absorption par Fe<sup>2+</sup> (1050 nm) observée dans les deux cas
- Coloration noire probablement due a une contamination par du carbone venant de la dégradation du creuset
- L'absorption observée ne correspond pas a Cr<sup>3+</sup> dans le verre (450 & 650 nm)



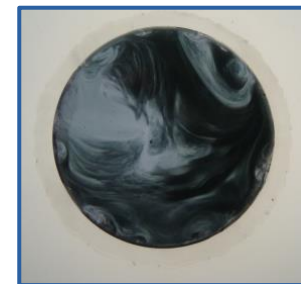
# Cr(II) – Verre avec Fe



No Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



0.10 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

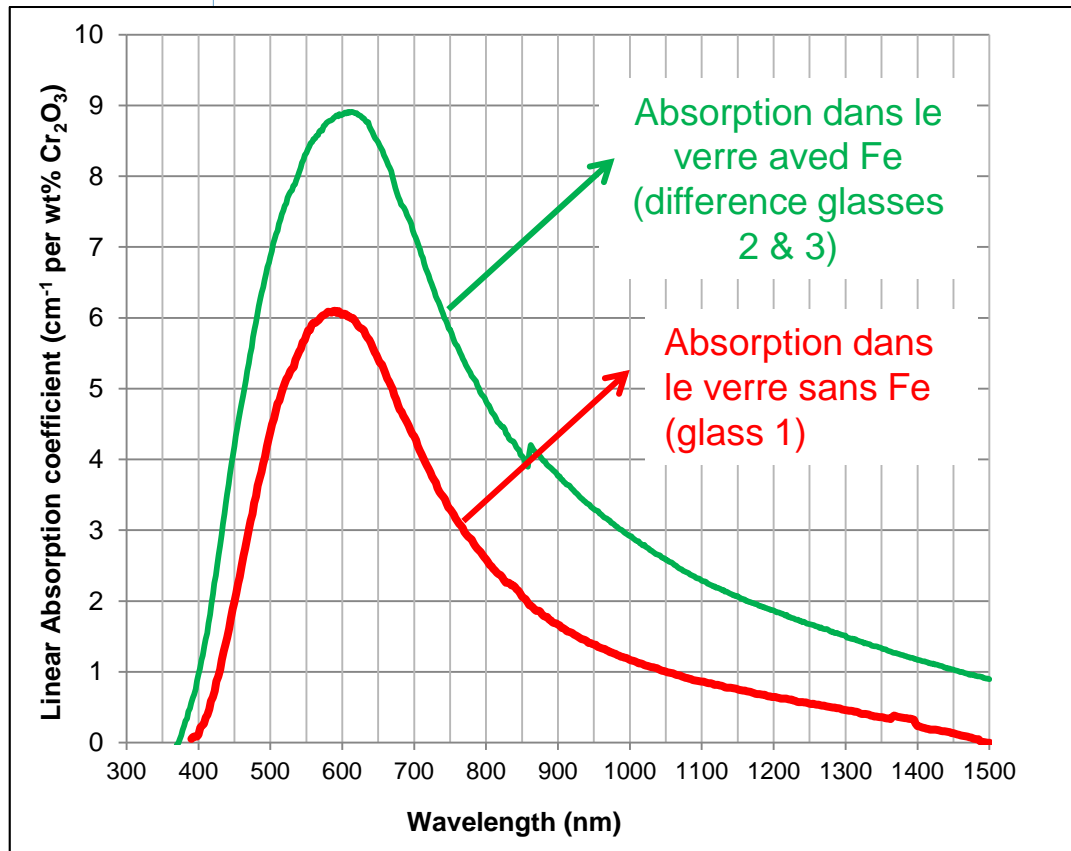


- Même absorption centrée à 1050nm due à Fe<sup>2+</sup> dans le verre
- Seule différence entre les deux verres: addition de chrome
- Différence d'absorption due à l'absorption par le chrome
- L'absorption ne correspond pas à Cr<sup>3+</sup> => Cr<sup>2+</sup> dans le verre

C.R. Bamford, *Colour generation and control in glass*. 1977



# Absorption de Cr(II) dans le verre



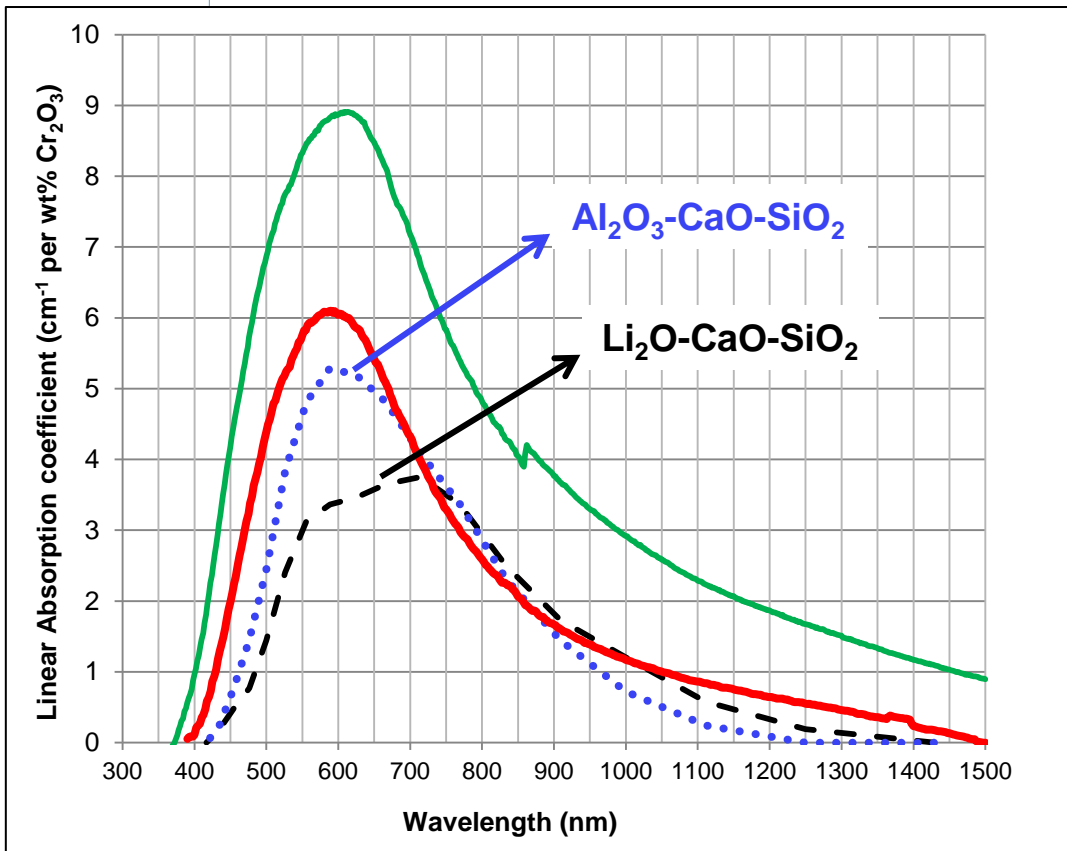
- Absorption calculée pour Cr<sup>2+</sup> dans le verre sans Fe
- Absorption calculée pour Cr<sup>2+</sup> dans le verre avec Fe

**Très bon accord**

**Chrome (II) peut être stabilisé dans les verres sodocalciques, même en présence de fer**



# Absorption de Cr(II) dans le verre



## Comparison avec la littérature

A. Paul, *Optical Absorption of chromium (II) in glass*, Phys. Chem. Glasses vol.15, 1974)

## Très bon accord

- Variations dues aux différentes matrices vitreuses
- Cr<sup>2+</sup> stabilisé dans un verre sodocalcique a température ambiante

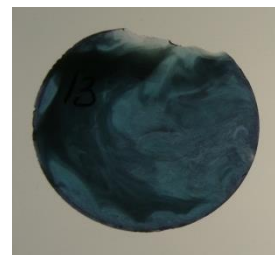
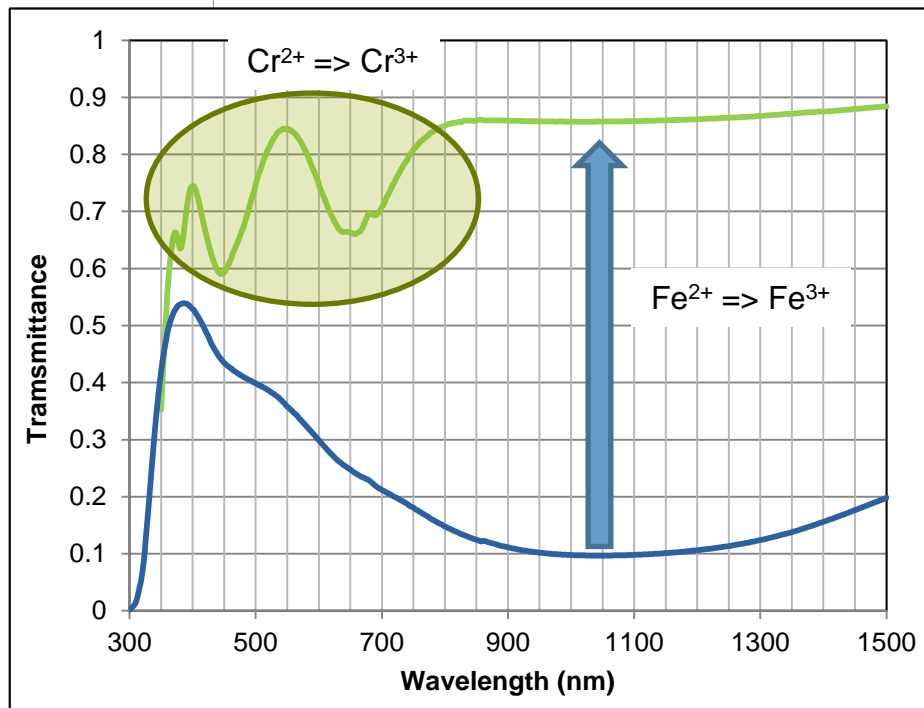
## Plus de details:

M. Hubert, A.J. Faber, F. Akmaz, H. Sesigur, E. Alejandro, T. Maheara, and S.R. Kahl, *Stabilization of divalent chromium Cr(II) in soda-lime-silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **403**: p. 23-29.



# Ré-oxydation du verre

## Ré-oxydation d'un verre très réduit contenant Fe et Cr



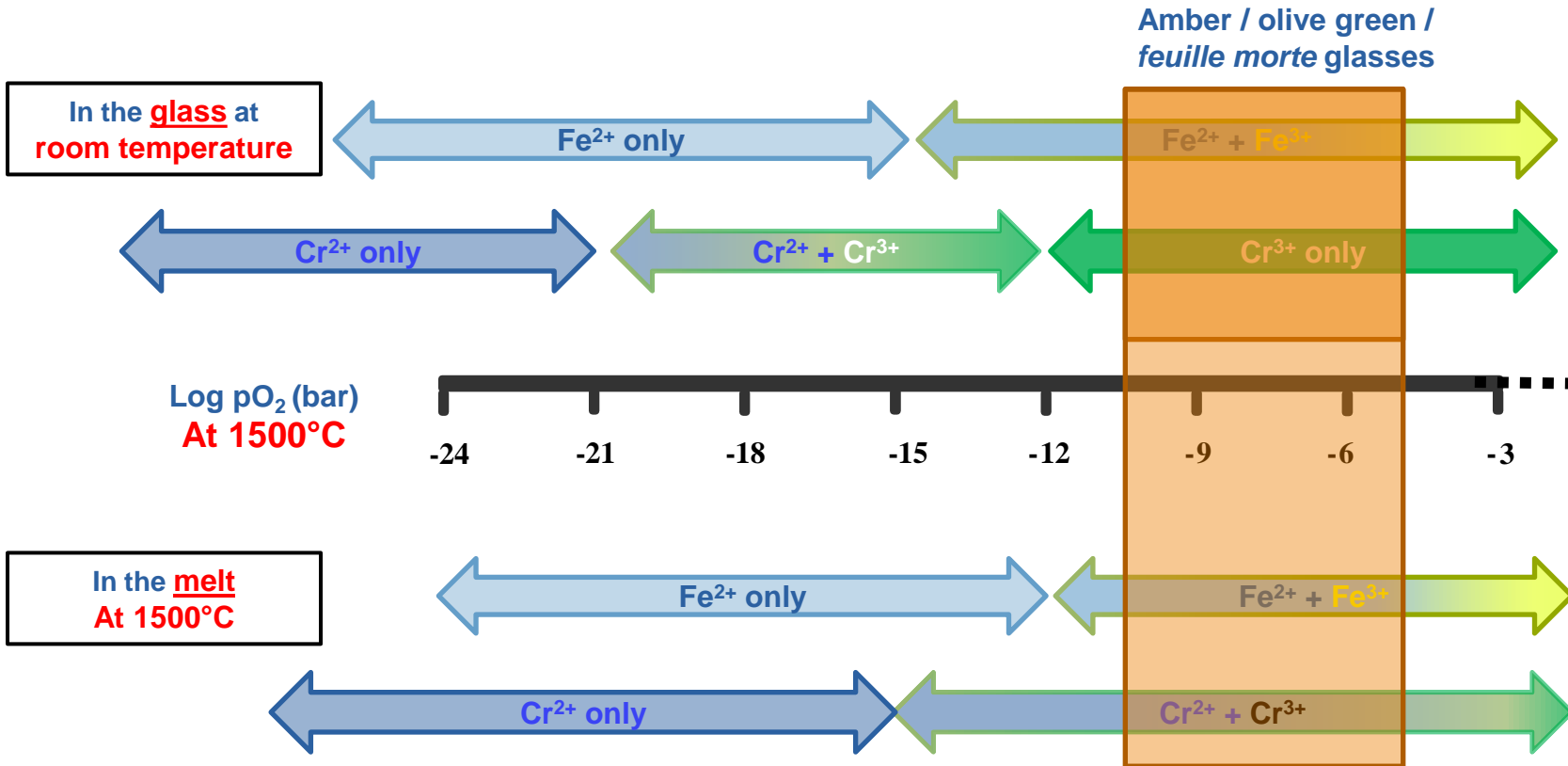
Re-fonte  
avec bullage  
O<sub>2</sub>



- Ré-oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> et de Cr<sup>2+</sup> en Cr<sup>3+</sup> sous bullage O<sub>2</sub>
- Si seulement Fe<sup>2+</sup> & Cr<sup>2+</sup> dans le verre => couleur bleue
- Si seulement Fe<sup>2+</sup> & Cr<sup>2+</sup> dans le verre => couleur verte



# Calculs thermodynamiques

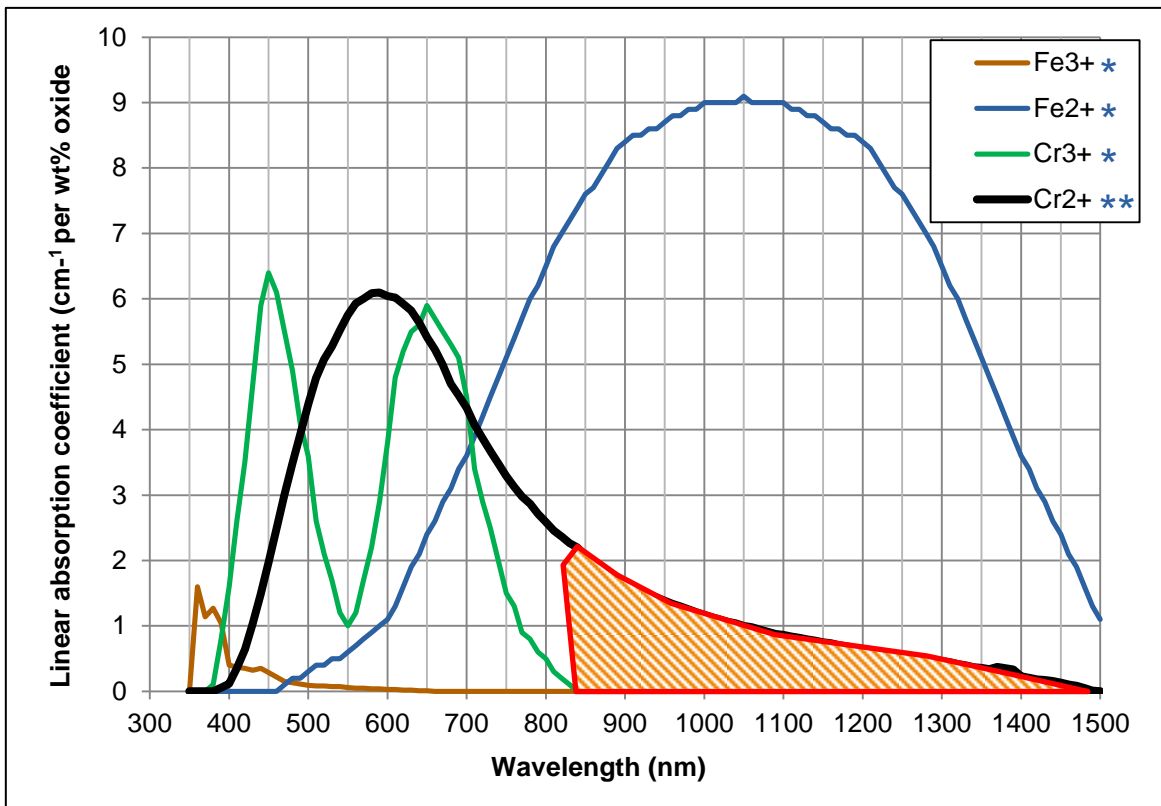


**Une quantité importante de  $\text{Cr}^{2+}$  peut être présente dans le bain fondu**





# Absorptions du fer et du chrome



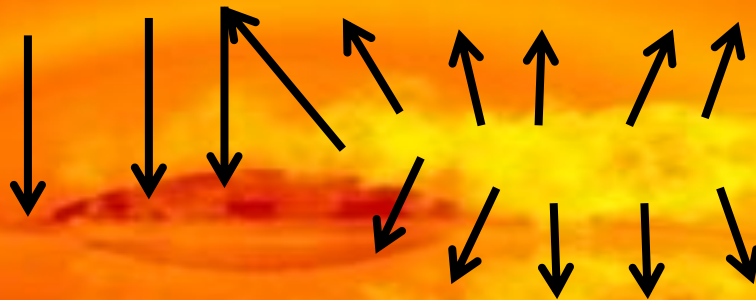
- Cr<sup>2+</sup> absorbe dans le proche IR entre 800 et 1400 nm (pas Cr<sup>3+</sup>) dans le verre a température ambiante
- Cr<sup>2+</sup> est présent dans les bains fondus des verres industriels
- Influence sur l'absorption du flux de chaleur par le bain fondu dans les fours industriels (comme pour Fe<sup>2+</sup> vs Fe<sup>3+</sup>?)

\* Data from Bamford

\*\* Data from the present work

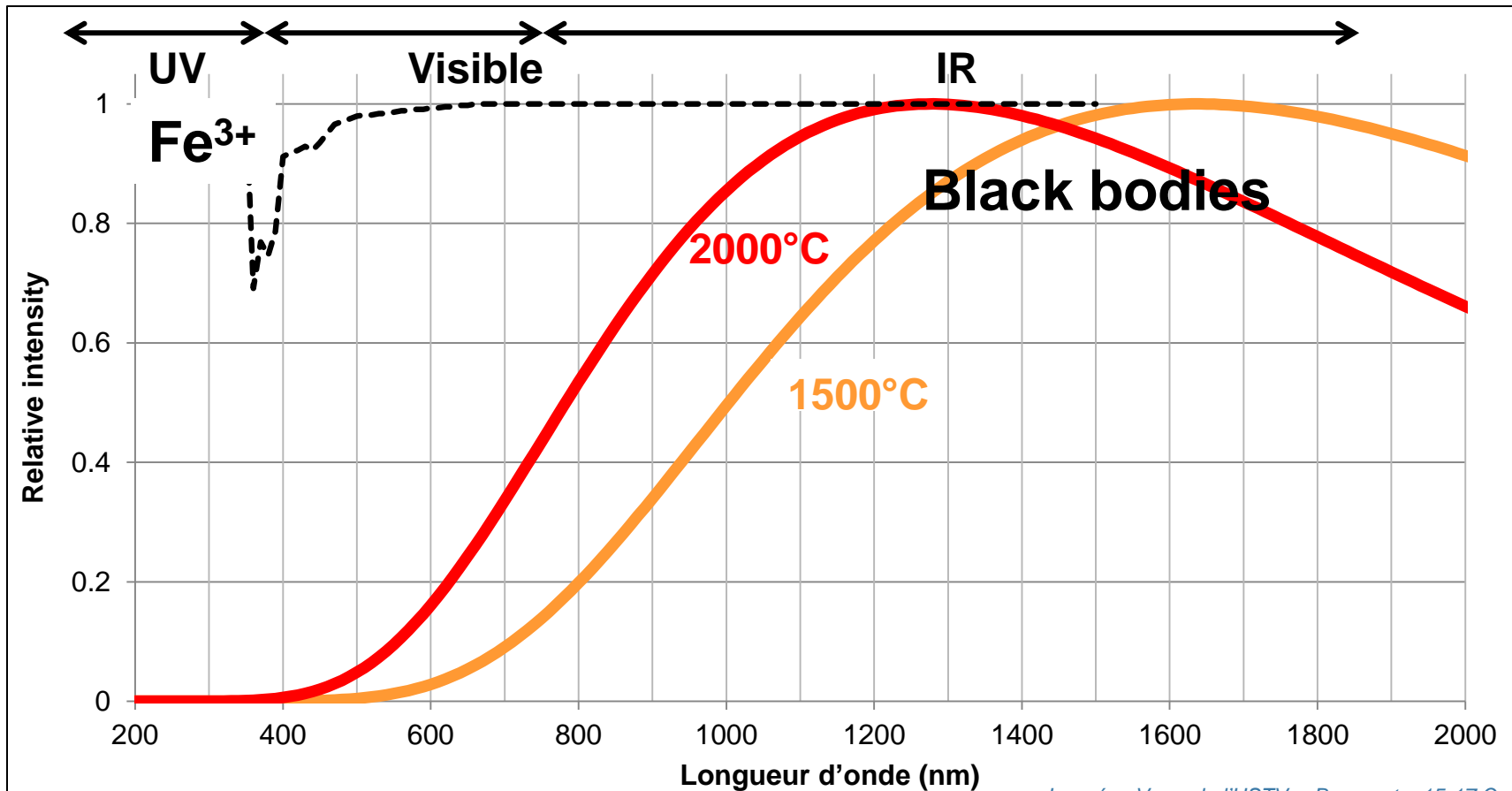


# Au-delà de la couleur du verre



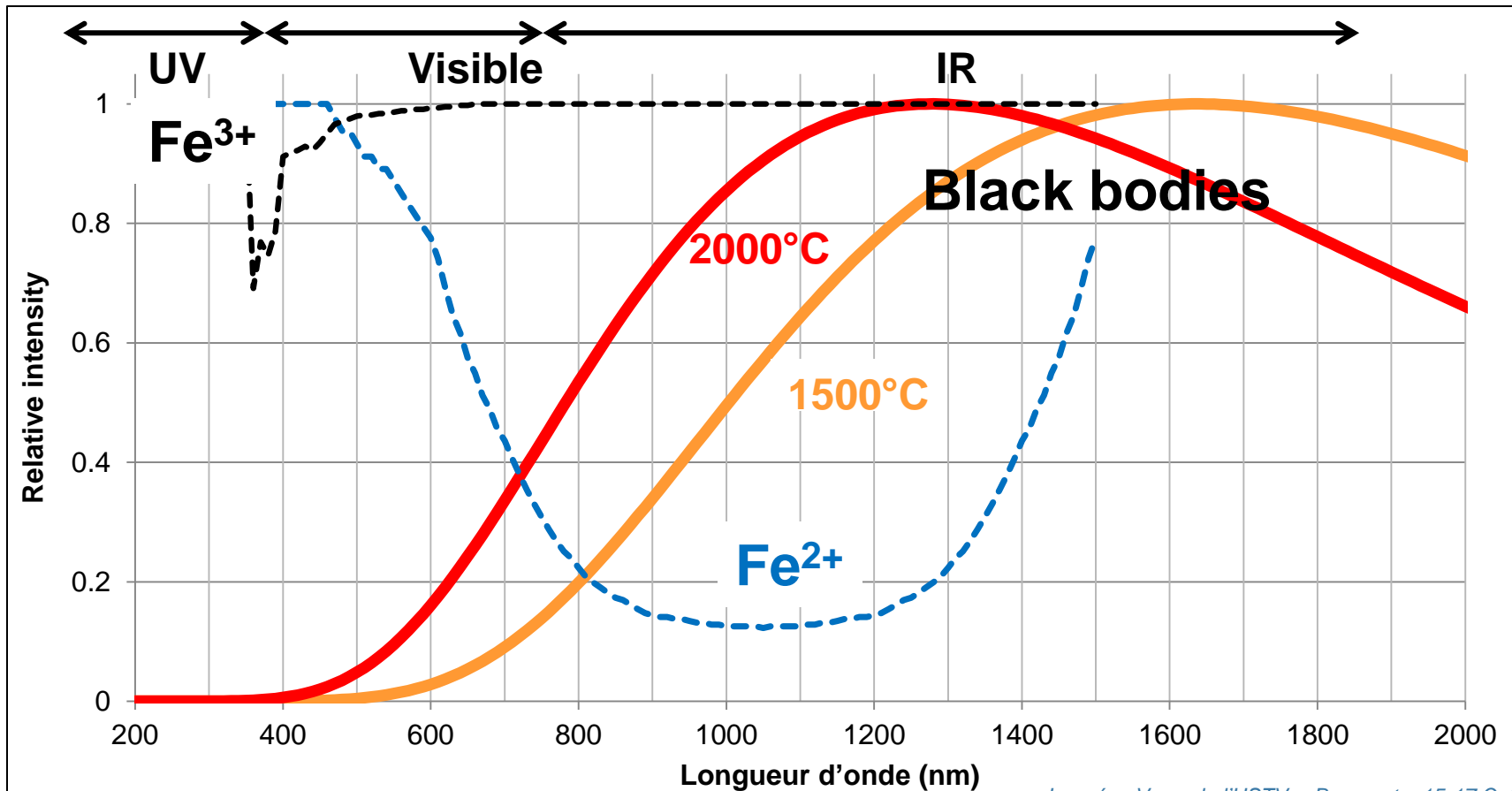


# Transfert de chaleur



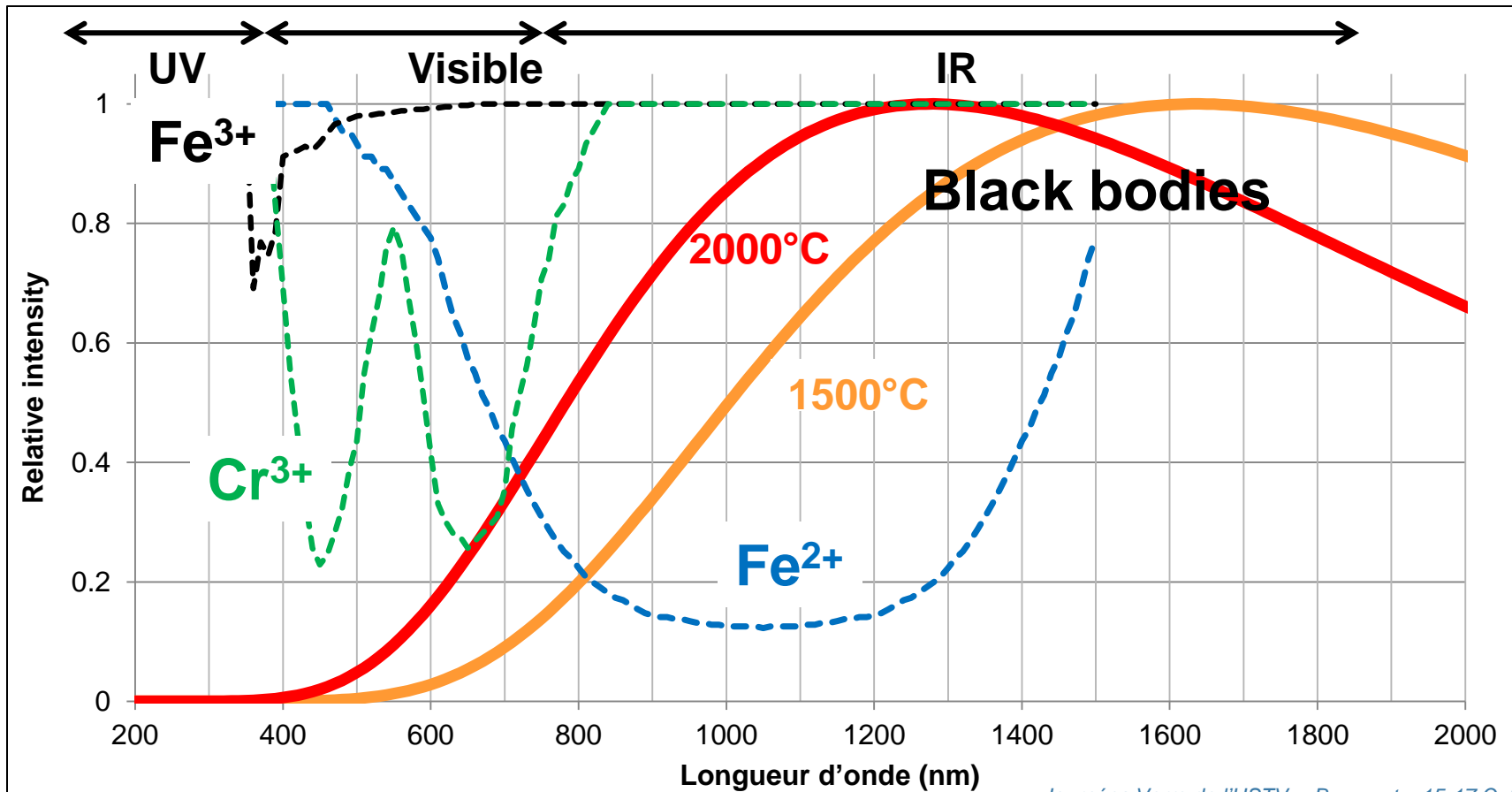


# Transfert de chaleur



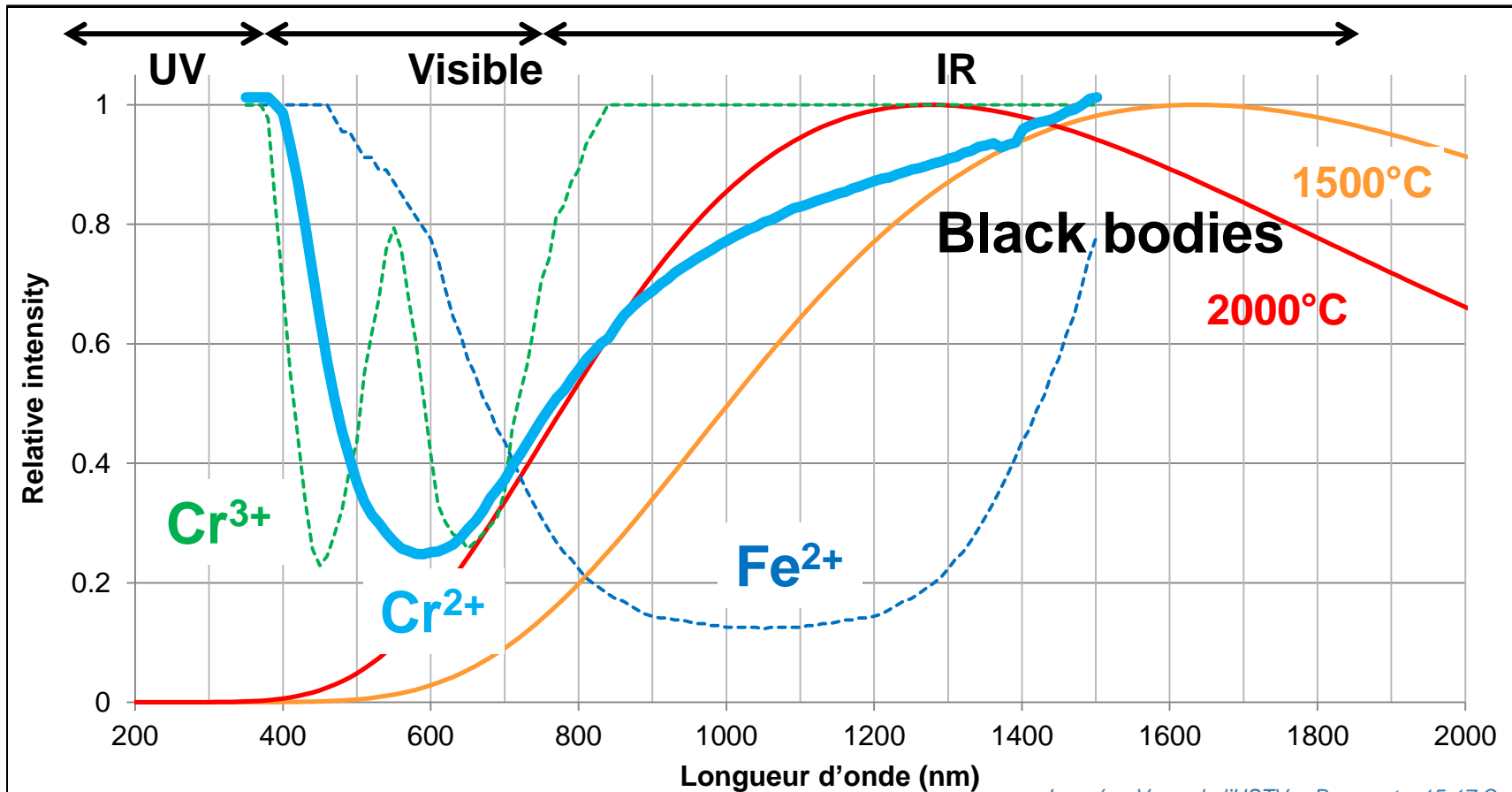


# Transfert de chaleur





# Transfert de chaleur



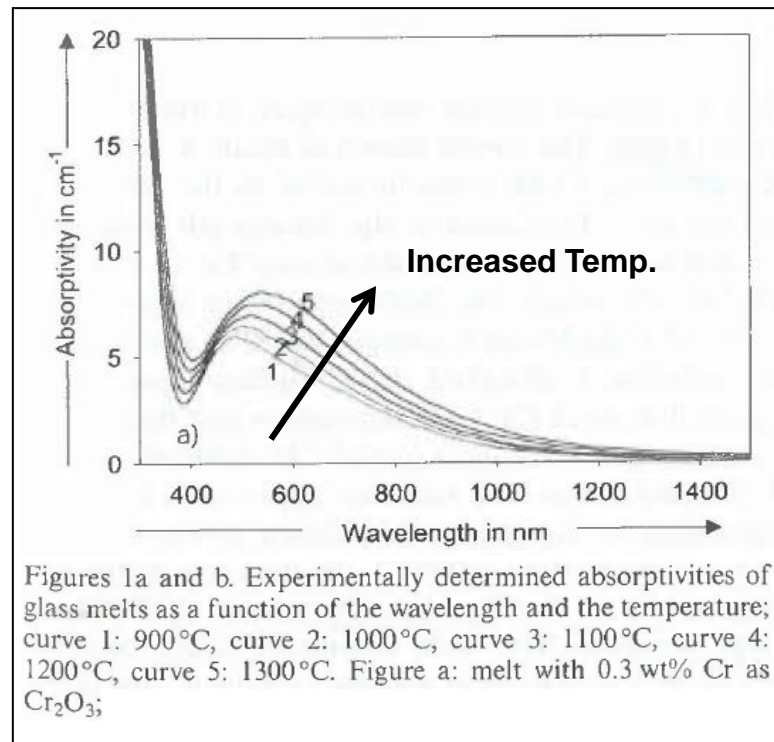


# Absorptions du fer et du chrome

- D'après la littérature, l'absorption de  $\text{Cr}^{3+}$  est décalée vers les plus grandes longueurs d'ondes a hautes températures
- L'absorptivité varie aussi avec la température

**Et pour  $\text{Cr}^{2+}$ ?**

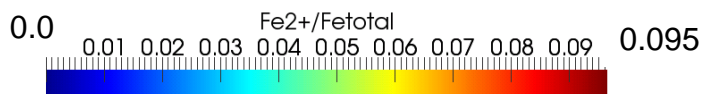
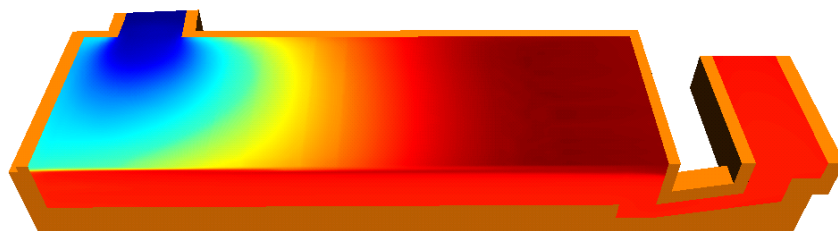
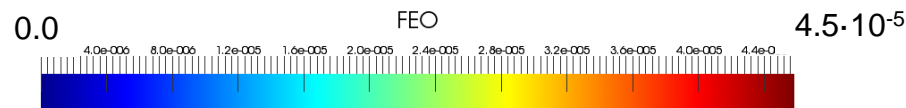
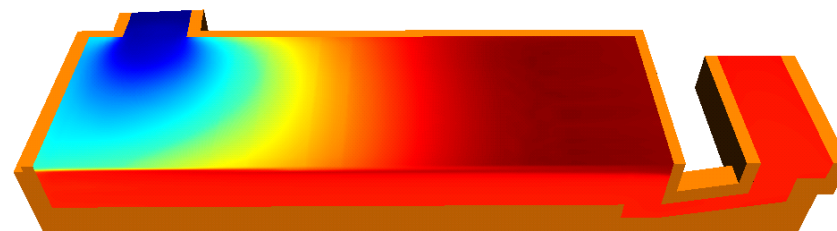
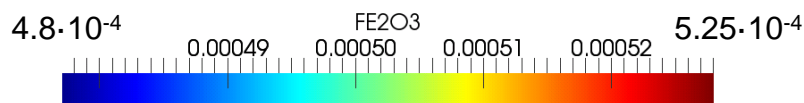
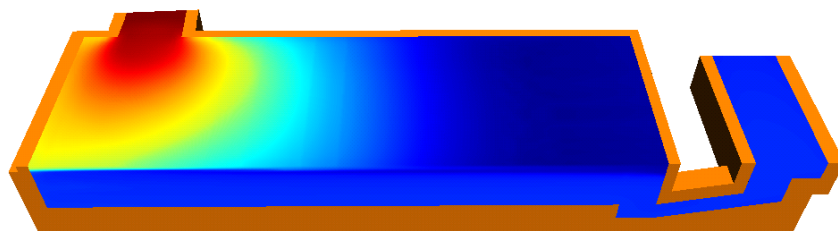
Besoin de plus de recherches pour connaître l'effet exact de  $\text{Cr}^{2+}$  dans les bains de verre fondus réduits a haute température



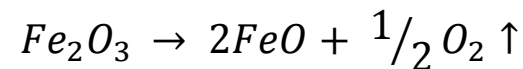
D. Godeke, M. Muller, C. Russel, *Thermal radiation of chromium-doped glass melts*, Glastechnische Berichte vol. 74 (10), 2001, p. 277-282



## Simulation results Iron species: $Fe_2O_3$ , FeO



$Fe_2O_3$  ( $Fe^{3+}$ ) est réduit sous forme de FeO ( $Fe^{2+}$ )

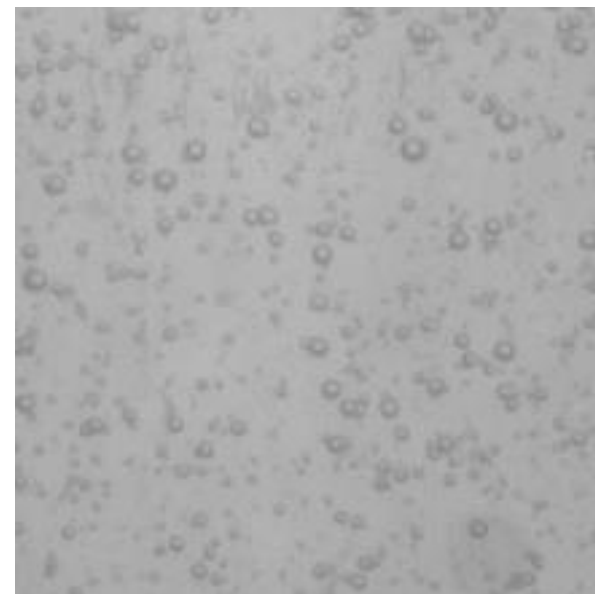
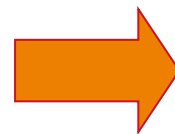
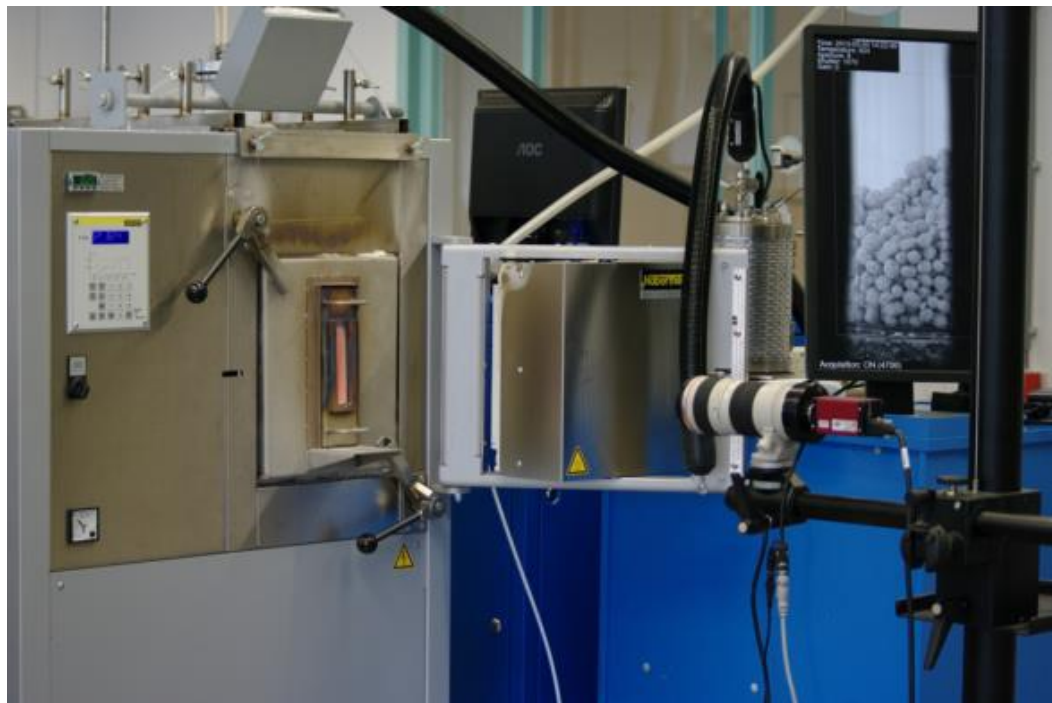


**NB:** Dans le cas illustré ici, le ratio redox  $Fe^{2+}/Fe_{total}$  évolue de 0 (tout le fer sous forme oxydée  $Fe^{3+}$ ) à environ 0.09





# Effet du redox sur l'affinage



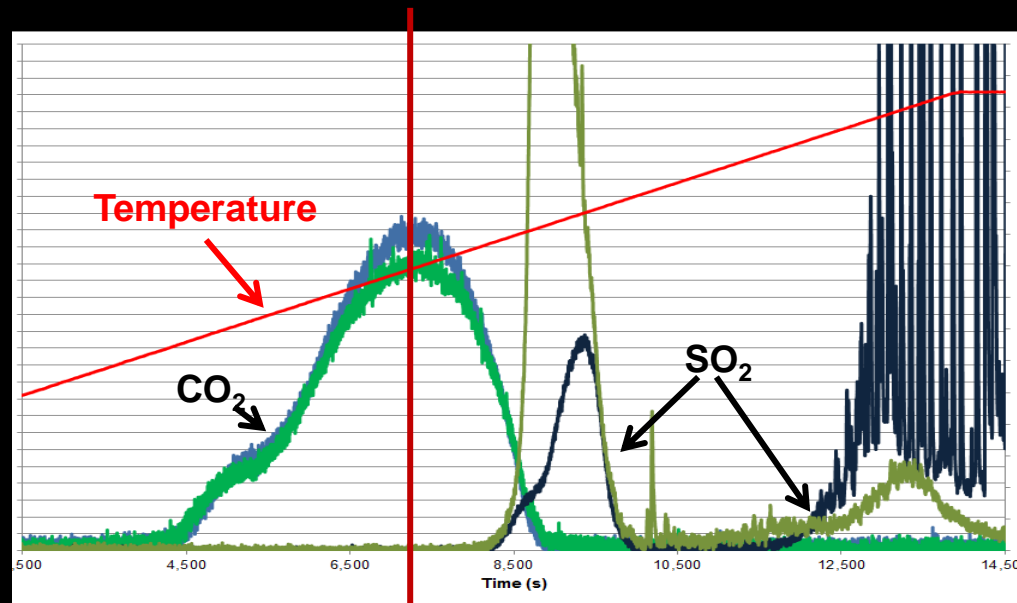
**CelSian's EGA-HTMOS setup**

Base case

Base case + cokes

## Effet du redox sur l'affinage

Addition de cokes dans le batch  
*Batch plus réduit*





## Conclusions

- **L'état redox du verre a une très forte influence sur sa couleur**
- **La présence de chrome dans le verre peut être nuisible a la stabilité de la couleur ambre**
- **En conditions très réduites, le chrome divalent  $\text{Cr}^{2+}$  peut être stabilise dans le verre, même en présence d'un excès de fer**
- **Le redox est aussi un paramètre essentiel pour de nombreux autres aspects de la fonte du verre (transferts de chaleur, affinage...)**
- **Le contrôle du redox durant la fonte est primordial pour assurer la stabilité des process a l'échelle industrielle**



# Remerciements

- Résultats provenant en partie du projet GlassTrend “GT-18” en collaboration avec, et avec l’accord de:

**Estela Alejandro**  
*Vidrala, Spain*



**Terutaka Maehara**  
*AGC, Japan*



**Fehiman Akmaz, Hande Sesigur**  
*Sisecam, Turkey*

**Sven-Roger Kahl**  
*Ardagh, The Netherlands*



- A-J Faber, A. Habraken and A. Lankhorst, CelSian Glass & Solar
- OMT Solutions (Eindhoven, The Netherlands)
- P. Laimbock (ReadOX Consultancy, The Netherlands)



**Merci de votre attention**



**Questions ?**

*Visitez-nous a Eindhoven*

*Contactez-moi par email:*

*[mathieu.hubert@celsian.nl](mailto:mathieu.hubert@celsian.nl)*