

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 septembre 2009 (24.09.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/115725 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
C03B 5/193 (2006.01) C03B 5/04 (2006.01)
C03B 5/16 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03B 5/23 (2006.01) C03C 10/00 (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01) C03B 5/03 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050344
- (22) Date de dépôt international :
3 mars 2009 (03.03.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0851371 3 mars 2008 (03.03.2008) FR
0856322 19 septembre 2008 (19.09.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
PEDEBOSCQ, Philippe [FR/FR]; 7 Chemin des Hauts
Doigts, F-78750 Mareil Marly (FR). MARTIN,
Dorothee [FR/FR]; 49 rue Pasteur, F-92150 Suresnes
(FR). CINTORA, Octavio [FR/FR]; 26C Rue Eugénie,
F-95159 Taverny (FR). HUCHET, Raphaël [FR/FR]; 16
avenue des Batignolles, F-93700 Drancy (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)



WO 2009/115725 A2

(54) Title : METHOD OF PRODUCING GLASS

(54) Titre : PROCEDE D'ELABORATION DE VERRE

(57) Abstract : The subject of the invention is a continuous method for producing glass, which comprises the following successive steps: a step of charging a furnace with pulverulent batch materials; a step of obtaining a pool of molten glass; a refining step; and then a cooling step. The method is characterized in that an oxidizing gas is bubbled into said pool of glass after the refining step.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé continu d'élaboration de verre comprenant les étapes successives d'enfournement de matières premières pulvérulentes, d'obtention d'un bain de verre par fusion, d'affinage puis de refroidissement. Le procédé est caractérisé en ce que l'on bulle un gaz oxydant au sein dudit bain de verre après l'étape d'affinage.

PROCEDE D'ELABORATION DE VERRE

L'invention se rapporte au domaine de la fusion du verre. Elle concerne
5 plus particulièrement un procédé permettant de régler le degré d'oxydoréduction
du verre, et les produits obtenus par ce procédé.

La fusion du verre se fait généralement à l'aide d'un procédé continu
mettant en œuvre un four. A l'extrémité amont du four sont introduites des
matières premières pulvérulentes (telles que par exemple sable, calcaire,
10 dolomie, carbonate de sodium, acide borique, alumine, feldspaths,
spodumène...). Ces matières non-encore fondues forment un tapis qui s'étend
au-dessus du bain de verre dans une zone située en amont du four. Les matières
premières pulvérulentes sont en effet moins denses que le verre fondu et flottent
sur ce dernier. Le four est généralement chauffé à l'aide d'au moins un brûleur
15 aérien, dont la ou chaque flamme s'étend au-dessus de cette zone ainsi qu'au-
dessus de zones situées plus en aval et non recouvertes par ce tapis de matières
non fondues. Le four peut par exemple comprendre plusieurs brûleurs aériens,
développant chacun une flamme dans une direction sensiblement perpendiculaire
au déplacement du verre. Sous l'effet du rayonnement émis par la ou chaque
20 flamme du au moins un brûleur, les matières pulvérulentes fondent et/ou
réagissent chimiquement les unes avec les autres de manière à créer un bain de
verre fondu.

Ce bain de verre est toutefois rempli d'inclusions gazeuses (ou bulles), car
les réactions chimiques subies par les matières premières pulvérulentes
25 dégagent pour certaines de grandes quantités de gaz (par exemple du CO₂ pour
la décarbonatation du calcaire ou du carbonate de sodium). Le verre doit être
débarrassé de ces inclusions gazeuses lors d'une étape appelée étape
d'affinage. Cette étape se produit généralement à une température plus élevée
que l'étape de fusion, car les hautes températures ont pour effet de diminuer la
30 viscosité du verre, accélérant ainsi la remontée des bulles dans le bain de verre
et leur élimination à la surface dudit bain de verre. La montée des bulles est
d'autant plus rapide que les bulles sont de grand diamètre. Une technique
d'affinage couramment employée consiste alors à permettre un dégagement

gazeux au sein du bain de verre : les bulles ainsi formées vont coalescer avec les bulles résiduelles du bain de verre, formant des bulles de grand diamètre dont la vitesse d'élimination est élevée. Ce dégagement gazeux est souvent obtenu pendant l'affinage par la réduction thermiquement assistée d'espèces initialement oxydées, par exemple d'espèces telles que Sb_2O_5 , As_2O_5 , CeO_2 ou SnO_2 . Ces espèces, appelées agents affinants, sont introduites en petites quantités avec les autres matières premières. Pour jouer pleinement leur rôle de dégagement d'oxygène, il importe que ces espèces soient initialement très majoritairement présentes dans leur degré d'oxydation le plus élevé. Pour ce faire, il est connu d'introduire ces agents conjointement avec des agents chimiques oxydants tels que des nitrates.

Une fois le verre affiné, c'est-à-dire débarrassé de ses inclusions gazeuses, il est ensuite progressivement refroidi jusqu'à des températures où sa viscosité rend possible sa mise en œuvre ou formage. Schématiquement, un procédé continu d'élaboration du verre comprend les étapes successives suivantes, correspondant à des zones différentes du four : enfournement, fusion, puis affinage et enfin refroidissement (ou braise).

Il est connu de buller des gaz oxydants (notamment l'oxygène) dans le bain de verre durant l'étape de fusion ou d'affinage du verre, voire près de la zone d'enfournement. Ce bullage a généralement pour but d'oxyder des impuretés organiques pouvant être mélangées aux matières premières (tel que décrit dans la demande EP-A-0 261 725), ou de maintenir des agents d'affinage tels que ceux susmentionnés dans un degré d'oxydation élevé. Les demandes ou brevets US 2007/0022780 et US 6,871,514 décrivent par exemple des procédés dans lesquels un bullage d'oxygène réalisé durant l'enfournement ou la fusion (à une température plus basse que la température d'affinage) permet de stabiliser les agents d'affinage dans leur degré d'oxydation le plus élevé, favorisant ainsi l'affinage ultérieur. La demande FR 2 187 709 décrit quant à elle le bullage d'oxygène durant l'étape de fusion ou d'affinage afin d'homogénéiser le verre fondu. La demande US 2008/0034799 décrit enfin le bullage d'oxygène durant la fusion et l'affinage de verres spéciaux (verres contenant de fortes teneurs en oxydes de métaux lourds comme le tantale, le plomb ou le bismuth) afin d'éviter la réduction de ces oxydes en métaux.

Les inventeurs ont maintenant mis en évidence qu'un bullage de gaz oxydant réalisé après l'étape d'affinage pouvait présenter certains avantages, notamment en termes d'oxydoréduction du verre formé. Ces avantages sont explicités dans la suite du texte. Le procédé selon l'invention s'est notamment
5 révélé particulièrement intéressant pour obtenir des verres à très bas rédox, donc des verres très oxydés, sans utilisation d'oxydants chimiques.

L'invention a donc pour objet un procédé continu d'élaboration de verre comprenant les étapes successives d'enfournement de matières premières pulvérulentes, d'obtention d'un bain de verre par fusion, d'affinage puis de
10 refroidissement. Le procédé est caractérisé en ce que l'on bulle un gaz oxydant au sein dudit bain de verre après l'étape d'affinage.

On entend par fusion toute réaction ou ensemble de réactions chimiques permettant d'obtenir une masse de verre fondu à partir de matières premières à l'état solide. Il ne s'agit généralement pas d'une fusion au sens physique du
15 terme, même si des réactions de fusion proprement dite peuvent intervenir dans le processus global de fusion.

On entend par étape d'affinage toute étape durant laquelle les inclusions gazeuses contenues dans le bain de verre sont éliminées. Il peut notamment s'agir d'un affinage chimique, au sens où des agents d'affinage sont introduits
20 avec les matières premières. Ces agents d'affinage sont à l'origine de dégagements gazeux durant les étapes de fusion et d'affinage. Les agents d'affinage peuvent notamment être choisis parmi les oxydes d'arsenic, d'antimoine, de cérium ou d'étain, les sulfates (notamment le sulfate de sodium, ou encore de calcium, appelé gypse), les sulfures (par exemple le sulfure de
25 zinc), ou encore les halogènes, notamment les chlorures (par exemple le chlorure de calcium ou de baryum), ou un de leurs mélanges. Des mélanges possibles sont par exemple l'oxyde d'étain et/ou d'antimoine et des halogènes comme des chlorures. Un autre mélange possible est la combinaison entre les sulfates et des espèces réduites, comme le coke ou des sulfures.

30 Le verre est de préférence un verre à base de silice, c'est-à-dire contenant plus de 50%, notamment 60% en poids de SiO_2 . Il contient de préférence moins de 1%, voire moins de 0,5% ou une quantité nulle d'oxydes de métaux lourds tels que Ta, Bi, Pb, Nb, Sb.

Selon l'invention, le bullage de gaz oxydant est réalisé soit entre les étapes d'affinage et de refroidissement, soit pendant l'étape de refroidissement. Un bullage au moment du refroidissement est préféré dans certains cas car il a été observé que les températures plus basses favorisaient les espèces les plus oxydées. Dans tous les cas, il est important que le bullage ait lieu dans un bain de verre bien affiné, c'est-à-dire substantiellement exempt d'inclusions gazeuses avant bullage. La température du bain de verre au moment du bullage peut être soit égale ou proche de la température d'affinage, soit, plus généralement, inférieure à cette température d'affinage.

De préférence, le bullage de gaz oxydant n'est réalisé qu'après l'étape d'affinage. Dans ce cas, aucun bullage de gaz oxydant n'est réalisé pendant la fusion ou l'affinage du verre, car ce type de bullage s'est révélé peu efficace pour obtenir les avantages liés à l'invention.

Le gaz oxydant contient de préférence de l'oxygène. Il peut s'agir en particulier d'oxygène pur, ou d'un mélange d'oxygène avec un autre gaz, notamment un gaz neutre tel que l'azote ou l'argon. Le gaz oxydant ne contient de préférence pas de gaz contenant du carbone, comme le gaz carbonique (CO₂) ou des hydrocarbures. L'oxygène pur est préféré car son pouvoir oxydant est beaucoup plus efficace. De l'oxygène comprenant de la vapeur d'eau est également utilisable, car il s'est révélé que l'eau augmentait la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le verre.

Il est préférable que le bullage crée au sein du bain de verre des bulles dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 5 cm, notamment entre 0,5 et 5 cm, voire entre 1 et 2 cm. Des bulles de trop faible diamètre risquent en effet de rester emprisonnées dans le verre du fait de leur faible vitesse ascensionnelle. Le bullage réalisé en aval du procédé présente en effet vis-à-vis de la qualité d'affinage les deux risques potentiels suivants : une température généralement plus basse que la température d'affinage et un temps de séjour réduit avant le formage. Il importe donc que les bulles obtenues soient relativement grosses afin de pouvoir être totalement éliminées avant le formage. Des bulles de trop grand diamètre présentent toutefois l'inconvénient de limiter les échanges physico-chimiques entre le gaz et le bain de verre, et par conséquent de limiter l'efficacité d'oxydation du verre. Une baisse importante et/ou trop brutale des températures

du bain de verre peut également être occasionnée par des bulles de trop grand diamètre. La taille de bulles peut être adaptée en jouant sur différents facteurs, parmi lesquels figurent le débit de gaz et la viscosité du verre. Si la présence de bulles dans le verre final est indésirable, il est possible de réaliser une deuxième
5 étape d'affinage après bullage. Généralement cette deuxième étape d'affinage ne nécessitera pas de réchauffage du verre ou l'ajout d'agents d'affinage, mais seulement une diminution de la hauteur du verre et/ou du temps de séjour afin d'éliminer les bulles de manière naturelle. Pour certaines applications toutefois, notamment les applications dans le domaine du photovoltaïque ou des miroirs
10 solaires, il s'est révélé qu'un petit nombre de bulles pouvait être présent dans le verre final, sans pénaliser aucunement les propriétés du verre.

La quantité de gaz oxydant bullée au sein du bain de verre est de préférence telle que la quantité totale d'oxygène (O_2) introduite dans ledit bain de verre est comprise entre 0,01 et 20 litres par kilogramme de verre. Cette quantité
15 est de préférence comprise entre 0,1 et 10 litres par kilogramme de verre, notamment entre 0,1 et 5 litres par kilogramme de verre. La quantité totale d'oxygène introduite va dépendre de la composition en oxygène du gaz oxydant, du débit total de gaz oxydant, du temps de séjour du verre dans le four, de la quantité de verre, de la température, de la composition chimique du verre... Pour
20 un verre du type silico-sodo-calcique tel que décrit par la suite, la quantité d'oxygène introduite est de préférence comprise entre 0,1 et 1 litre par kilogramme de verre, notamment entre 0,2 et 0,9 litres par kilogramme de verre. Pour un verre précurseur de vitrocéramique du type aluminosilicate de lithium, explicité dans la suite du texte, la quantité d'oxygène introduite lors du bullage est
25 de préférence comprise entre 0,5 et 2 litres par kilogramme de verre. Dans tout le texte, l'expression « litre » doit être comprise comme « normo-litre ».

La température du verre lors du bullage a deux effets contradictoires. Sur le plan thermodynamique, il s'est révélé que les températures les plus basses étaient susceptibles de favoriser l'obtention d'espèces oxydées dans le verre. De
30 faibles températures s'accompagnent toutefois de cinétiques de réaction d'oxydation qui sont lentes. En outre, la vitesse de montée des bulles à faible température est très lente, ce qui entraîne le risque de laisser des bulles emprisonnées au moment du formage. Pour un degré d'oxydation final désiré, il

existe par conséquent un optimum en termes de température, qui dépend de la viscosité du verre et donc de sa composition chimique. La viscosité du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 100 et 1000 Poises (1 Poise = 1 dPa.s), de préférence entre 300 et 600 Poises, ce qui correspond à des gammes
5 de températures différentes selon la nature du verre. Pour un verre du type silico-sodo-calciq ue tel que décrit par la suite, la température du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 1200 et 1450°C, notamment entre 1200 et 1300°C ou entre 1300°C et 1450°C. Pour un verre précurseur de vitrocéramique
10 du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 1550 et 1650°C.

Différents moyens de bullage de gaz oxydant peuvent être utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention.

Un mode de réalisation préféré consiste à buller le gaz oxydant au moyen d'au moins une pièce métallique (plaques, tubes...) percée d'une pluralité de
15 trous. La pièce est de préférence sous forme d'un tube à l'intérieur duquel est injecté le gaz oxydant. La partie perforée est de préférence située à l'extrémité dudit tube. Le métal est de préférence à base de platine, car ce métal présente un point de fusion très élevé et une relative inertie chimique au contact du verre fondu, et résiste à l'oxydation. Il peut être en platine pur, ou en alliages de platine,
20 notamment en alliages de platine et de rhodium. Un alliage de platine contenant entre 5 et 25% de rhodium présente une meilleure tenue mécanique que le platine pur mais résiste moins bien à l'oxydation. Le platine dopé, notamment le platine stabilisé à la zircone est préféré. Le métal peut également présenter un point de fusion plus bas que celui du platine : il peut par exemple être un acier,
25 notamment un acier réfractaire, qui sera dans ce cas de préférence refroidi, notamment par circulation d'eau. Compte tenu de leur influence sur la taille des bulles, il est préférable que la taille des trous soit comprise entre 10 et 500 micromètres, notamment entre 50 et 200 micromètres ou entre 10 et 150 micromètres, voire entre 30 et 60 micromètres. Il est préférable que la distance
30 entre les trous soit supérieure ou égale à l'épaisseur du tube afin de ne pas risquer de fragiliser le tube. La réalisation de trous d'aussi petite taille dans le tube métallique est de préférence réalisée à l'aide d'un faisceau laser ou de moyens mécaniques (par exemple à l'aide d'un foret).

Un autre mode de réalisation consiste à buller le gaz oxydant au moyen d'au moins une pièce en céramique réfractaire poreuse. La pièce est de préférence sous forme d'un tube à l'intérieur duquel est injecté le gaz oxydant. La céramique poreuse peut être par exemple une mousse en céramique. Des
5 céramiques à base d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) sont préférées du fait de la bonne résistance de cet oxyde au contact du verre. D'autres avantages de l'oxyde de chrome sont explicités dans la suite du texte. D'autres céramiques telles que la zirconne ou l'alumine sont également utilisables. La zirconne est particulièrement intéressante car il a été observé que des réfractaires de zirconne plongés dans le
10 bain de verre étaient capables de dégager de fortes quantités d'oxygène.

Le mode d'injection du gaz oxydant peut être soit continu, soit en mode pulsé. Le mode pulsé consiste à injecter le gaz, par exemple dans les tubes décrits ci-dessus par impulsions successives de gaz sous haute pression avec un temps caractéristique d'impulsion et une période contrôlés. La pression varie de
15 préférence de 0,5 à 5 bars. Le temps d'impulsion varie de préférence de 10 à 500 ms et la fréquence de préférence de 0,05 à 2 Hz. A la fin de chaque impulsion la pression dans le tube est instantanément baissée jusqu'à la pression hydrostatique du tube. Avec cette technique, à chaque impulsion, une bulle unique se forme à chaque trou, bulle qui se décroche du tube entre 2 impulsions
20 successives du fait de la chute de pression.

Cette technique permet de contrôler la taille des bulles (et notamment d'obtenir des bulles plus petites) et également de s'assurer du bullage par tous les trous.

Un autre mode de réalisation consiste à créer des bulles d'oxygène par des
25 réactions d'électrochimie ou d'électrolyse. Une électrode (anode) est plongée dans le verre, et une différence de potentiel de quelques volts est établie entre cette anode et une contre-électrode (cathode). Un courant continu circule entre l'anode et la cathode, qui génère deux types de réactions : des bulles d'oxygène sont créées au contact de l'anode, et une réduction du verre a lieu au contact de
30 la cathode. Les réactions de réduction sont diverses ; il peut en particulier s'agir de réduction d'ions métalliques en métaux, par exemples les ions ferriques ou ferreux en fer métal, voire même les ions silicium en silicium métal. La cathode est donc de préférence disposée à un endroit du four tel qu'un drain, de manière

à pouvoir éliminer le verre pollué par ces métaux. La cathode est de préférence en molybdène, qui résiste aux températures élevées et aux réactions de réduction. L'anode est de préférence en platine, éventuellement allié, par exemple avec du rhodium. Elle est avantageusement placée dans le four de manière à maximiser le contact avec le verre fondu. Elle peut par exemple être sous forme de plaque disposée transversalement au sens de circulation du verre. La distance entre l'anode et la cathode ne doit pas être trop importante de manière à ne pas empêcher la conduction ionique au sein du verre fondu. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode est de préférence comprise entre 1 et 10 V, notamment entre 2 et 5 V. La densité de courant est réglée de manière à générer la quantité de bulles désirée. Elle est généralement comprise entre 2 et 10 mA/cm².

Le procédé d'élaboration selon l'invention est généralement mis en œuvre dans un four de fusion. Le four de fusion est communément constitué de réfractaires, en général des céramiques telles que les oxyde de silicium, d'aluminium, de zirconium, de chrome, ou les solutions solides d'oxydes d'aluminium, de zirconium et de silicium. L'oxyde de chrome s'est révélé particulièrement avantageux car, en combinaison avec le bullage de gaz oxydant, sa présence permet de diminuer encore le rédox du verre. Il semblerait que le bullage de gaz oxydant, en présence d'oxyde de chrome, génère au sein du verre et/ou à la surface du réfractaire, des espèces oxydées du chrome, lesquelles vont à leur tour oxyder les ions ferreux contenus dans le bain de verre. Il est donc préférable que des pièces réfractaires en oxyde de chrome soient disposées à proximité de la zone où a lieu le bullage. Ces pièces peuvent être des réfractaires constituant le four ou une partie de celui-ci. Alternativement ou cumulativement, elles peuvent être des pièces rajoutées spécialement pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le four comprend en général une voûte supportée par des pignons formant les parois latérales du four, des pignons amont et aval et une sole. Dans un procédé de fusion continu, on peut distinguer l'amont du four, qui correspond à la zone d'enfournement des matières premières, puis les zones plus en aval : la zone de fusion dans laquelle les matières premières sont transformées en verre fondu, puis la zone d'affinage, dans laquelle le bain de verre fondu est

débarrassé de toute inclusion gazeuse, puis la zone de refroidissement, appelée
braise, dans laquelle le verre est progressivement refroidi jusqu'à la température
de formage, et enfin la zone de conditionnement thermique, où le verre est
maintenu à sa température de formage, avant la zone de formage. La zone de
5 formage n'est pas partie intégrante du four. Dans certains cas, la zone de
refroidissement ou de conditionnement thermique est également située hors du
four, généralement dans des canaux ou « feeders » menant le verre fondu jusqu'à
la zone de formage.

Le four peut être du type électrique, c'est-à-dire être chauffé à l'aide
10 d'électrodes, généralement en molybdène, immergées dans le bain de verre. Le
four est toutefois de préférence chauffé à l'aide de brûleurs. Le four comprend de
préférence plusieurs brûleurs aériens disposés au niveau des parois latérales du
four, chacun des desdits brûleurs étant susceptible de développer une flamme
transversalement à l'axe du four. On entend par « brûleur aérien » un brûleur
15 développant une flamme située au-dessus du bain de verre fondu, et susceptible
de chauffer ce bain de verre par rayonnement. Il est également possible que le
four contienne d'autres types de brûleurs, notamment des brûleurs capables de
chauffer le bain de verre par conduction, par exemples des brûleurs situés en
voûte ou en pignon et dont la flamme impacte le bain de verre, ou encore des
20 brûleurs immergés, au sens où la flamme se développe au sein du bain de verre.

Les brûleurs aériens sont de préférence disposés régulièrement depuis
l'amont vers l'aval du four et/ou sont agencés par paires de brûleurs se faisant
face ou en quinconce, les brûleurs de chaque paire fonctionnant en alternance de
manière à ce qu'à un instant donné seuls les brûleurs disposés au niveau d'une
25 des parois latérales développent une flamme.

Ce type de four est parfois appelé « four à brûleurs transversaux ». L'alternance du fonctionnement des paires de brûleurs permet d'utiliser des
régénérateurs, au travers desquels les gaz de combustion et le comburant sont
obligés de passer. Constitués d'empilements de pièces réfractaires, les
30 régénérateurs permettent de stocker la chaleur émise par les gaz de combustion
et de restituer cette chaleur au gaz comburant. Dans une première phase de
l'alternance, les régénérateurs situés au niveau des brûleurs qui ne fonctionnent
pas (ces brûleurs sont disposés au niveau d'une première paroi) stockent

l'énergie émise par les flammes développées par les brûleurs situés au niveau d'une deuxième paroi, qui fait face à la première paroi. Dans une deuxième phase de l'alternance, les brûleurs disposés au niveau de la deuxième paroi s'arrêtent, tandis que les brûleurs disposés au niveau de la première paroi se mettent à
5 fonctionner. Le gaz de combustion (dans ce cas, en général de l'air), qui passe dans régénérateurs, est alors préchauffé, ce qui permet des économies d'énergie substantielles.

Le four comprend de préférence, depuis l'amont vers l'aval, une première cuve délimitant la zone de fusion du verre puis la zone d'affinage, puis une
10 deuxième cuve délimitant une zone de refroidissement ou d'homogénéisation du verre fondu. Lorsque la deuxième cuve délimite une zone de refroidissement, il est préférable que tous les brûleurs soient disposés au niveau de la première cuve. En général un zone de transition appelée corset et se présentant sous la forme d'une cuve de section plus étroite sépare les deux cuves précédemment
15 décrites. Il est également possible que les deux cuves soient séparées par un mur en réfractaires s'enfonçant dans le bain de verre depuis la voûte, ménageant une gorge au niveau de la sole, où le verre est forcé de passer pour aller de la première vers la deuxième cuve. La zone de la deuxième cuve située immédiatement après la gorge est couramment appelée « résurgence ». Le four
20 peut également comprendre une troisième zone servant à une deuxième étape d'affinage. Dans cette zone, la hauteur du bain de verre est faible afin de faciliter l'élimination des bulles par remontée naturelle.

Le ou chaque moyen de bullage est disposé dans le four au niveau d'une zone dans laquelle le verre affiné est refroidi ou s'apprête à être refroidi. Dans le
25 cas des fours à deux cuves qui viennent d'être décrit, le ou chaque moyen de bullage est donc de préférence disposé au niveau de cette deuxième cuve, ou le cas échéant au niveau du corset, de la gorge ou de la résurgence. Le moyen de bullage peut par exemple se présenter sous la forme d'une pluralité de plaques ou de tubes disposés perpendiculairement au sens de circulation du verre.

30 Dans certains fours, des courants de convection sont créés du fait de l'existence de points chauds (en particulier au niveau de la zone d'affinage). Ces courants de convection, qui peuvent être accentués par le choix de la géométrie du four, contribuent à l'obtention d'un verre homogène. Compte tenu de ces

courants de convection, une partie du verre qui est affiné est ramenée vers la zone de fusion, tandis que l'autre partie est acheminée vers la zone de formage. Dans le cas, par exemple, des fours où le verre de surface est soutiré en vue du formage, la partie du verre sous la surface est ramenée vers le point chaud. Les températures élevées ayant tendance à favoriser les espèces réduites, il n'est pas préférable de buller le gaz oxydant au niveau de cette partie du bain de verre. Il est au contraire préférable de buller le gaz oxydant au niveau de la partie du verre qui est acheminée vers la zone de formage, donc près de la surface du verre.

10 Pour un verre contenant de l'oxyde de fer, l'oxydation du verre peut être caractérisée par le « rédox », qui est un nombre égal au rapport entre la teneur en fer ferreux (exprimée en pourcentage massique de FeO) et la teneur en fer total dans le verre (exprimée en pourcentage massique de Fe₂O₃). La teneur en fer ferreux est déterminée par analyse chimique : la détermination à l'aide du spectre optique, usuelle pour les verres contenant au moins 0,02% de FeO, est ici
15 totalement inadaptée et conduit à sous-estimer grandement la véritable teneur en FeO dans le verre.

Selon un mode de réalisation préféré, le verre obtenu présente un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 et même 0,05 ou 0,03. Le rédox peut même être égal à 0. Des rédox nuls peuvent être obtenus, en particulier mais pas
20 seulement, en utilisant des pièces en oxyde de chrome au contact du bain de verre.

Le procédé selon l'invention s'est en effet révélé particulièrement intéressant pour obtenir des verres à très bas rédox. Ces verres ne pouvaient jusqu'alors être obtenus que par voie chimique, en l'occurrence par l'ajout
25 d'agents oxydants tels qu'As₂O₅, Sb₂O₅ ou CeO₂. Ces agents oxydants (qui sont aussi des agents d'affinage) ne sont toutefois pas dénués d'inconvénients. Ainsi, les oxydes d'arsenic et d'antimoine, outre leur toxicité, ne sont pas compatibles avec le procédé de flottage du verre (procédé float), qui consiste à former une
30 feuille de verre en déversant le verre en fusion sur un bain d'étain en fusion. L'oxyde de cérium entraîne quant à lui des risques de solarisation, c'est-à-dire de modification des propriétés optiques du verre sous l'effet du rayonnement ultraviolet.

Les inventeurs ont mis en évidence qu'il existait une température optimale du verre lors du bullage en fonction du rédox visé.

Ainsi, pour un rédox de l'ordre de 0,1 et un verre du type silico-sodocalcique, la température du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 1350°C et 1450°C. Pour un rédox de l'ordre de 0,06, la température du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 1250°C et 1350°C. Pour un rédox de moins de 0,05, la température du verre lors du bullage est de préférence comprise entre 1150°C et 1250°C. Pour un verre de type silico-sodocalcique, une plage de température particulièrement préférée est comprise entre 1200 et 1350°C, notamment entre 1200 et 1300°C ou entre 1250 et 1350°C, voire entre 1280°C et 1330°C. Dans un four de fusion continue, des rédox nuls ont pu être obtenus pour des températures de bullage comprises entre 1300 et 1350°C, notamment de l'ordre de 1320°C.

Le verre obtenu est de préférence caractérisé par une teneur en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,15% et notamment un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 et même 0,05 ou 0,03.

Le procédé selon l'invention est donc particulièrement appréciable pour l'élaboration de substrats de verres destinés à des cellules photovoltaïques, cellules solaires, miroirs plans ou paraboliques pour la concentration d'énergie solaire, ou encore des diffuseurs pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD (écrans à cristaux liquides). Pour toutes ces applications, il importe en effet que le substrat de verre présente la transmission optique la plus élevée possible dans les domaines du visible et du proche infrarouge. Cette propriété nécessite de diminuer au maximum la quantité de fer ferreux (FeO) dans le verre, par conséquent de diminuer au maximum la quantité totale d'oxyde de fer (par le choix de matières premières particulièrement pures) et le rédox du verre.

Le verre obtenu contient donc de préférence une teneur totale en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,08% en masse, de préférence 0,02%, et notamment 0,01% ou 0,009% et un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 et même 0,05.

Alternativement, le verre obtenu peut contenir une teneur en oxyde de fer comprise entre 0,08% et 0,15% et un rédox dans la gamme précitée. Cette gamme d'oxyde de fer correspond à la teneur en oxyde de fer typiquement

obtenue à partir de matières premières courantes. L'invention permet dans ce cas d'obtenir des rédox et des transmissions optiques aussi élevées que celles obtenues jusqu'alors par des verres pauvres en oxyde de fer, produits à partir de matières premières (notamment des sables) pauvres en fer et par conséquent plus coûteuses.

La composition chimique de ces verres peut notamment être du type silico-sodo-calcique, ou encore du type borosilicate. Les compositions du type silico-sodo-calcique se prêtent mieux au formage par procédé float et sont par conséquent préférées.

On entend par verre silico-sodo-calcique un verre ayant une composition comprenant en pourcentages massiques :

	SiO ₂	60-75%
	B ₂ O ₃	0-5%
	Al ₂ O ₃	0-10%
15	MgO	0-8%
	CaO	6-15%
	Na ₂ O	10-20%
	K ₂ O	0-10%.

La teneur en K₂O est de préférence supérieure ou égale à 1,5%, tel qu'enseigné dans la demande FR-A-2 921 357, car cela permet d'augmenter encore plus la transmission énergétique du verre, et cela facilite l'oxydation du verre. De préférence, la teneur en K₂O est supérieure ou égale à 2%, notamment 3%.

Un produit susceptible d'être obtenu pour la première fois grâce à l'invention est un substrat en verre, notamment du type silico-sodo-calcique, dont la composition est dénuée d'oxydes d'arsenic, d'antimoine et de cérium, ladite composition comprenant une teneur totale en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,2% et un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 et même 0,05 ou encore 0,03, voire nul.

Selon un premier mode préféré de réalisation, la teneur en oxyde de fer est inférieure ou égale à 0,02% en masse, notamment 0,01% et même 0,009%. Ces substrats permettent d'obtenir des transmissions optiques au moins aussi bonnes

que celles obtenues actuellement par l'utilisation d'oxydants chimiques tels que l'oxyde d'antimoine.

Selon un deuxième mode préféré de réalisation, la teneur en oxyde de fer est supérieure à 0,02%, notamment comprise entre 0,05% et 0,15% en masse.

5 Ces substrats permettent d'obtenir des transmissions optiques équivalentes à celles actuellement obtenues par des verres pauvres en oxyde de fer (0,015% ou moins) et ne contenant pas d'oxydants chimiques.

Le substrat de verre selon l'invention peut en outre contenir des bulles d'oxygène, en particulier des bulles dont le diamètre n'excède pas 200
10 micromètres. De préférence, au moins 95% des bulles, voire la totalité des bulles présentent un diamètre inférieur à 200 micromètres. La quantité de bulles peut avantageusement être comprise entre 500 et 10000 bulles par litre de verre, notamment entre 500 et 6000 bulles par litre de verre. Comme indiqué précédemment, il s'est révélé que la présence de bulles d'oxygène ne présentait
15 aucun inconvénient pour certaines applications visées ci-après.

La composition de verre silico-sodo-calcique peut comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du verre (SO_3 , Cl...), ou encore des éléments
20 provenant de la dissolution des réfractaires servant à la construction des fours (par exemple ZrO_2).

La composition selon l'invention ne comprend de préférence aucun agent absorbant les rayonnements visibles ou infrarouges (notamment pour une longueur d'ondes comprise entre 380 et 1000 nm) autre que ceux déjà cités. En
25 particulier, la composition selon l'invention ne contient de préférence pas d'agents choisis parmi les agents suivants : les oxydes d'éléments de transition tels que CoO , CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , les oxydes de terres rares tels que Er_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , ou encore les agents colorants à l'état élémentaire tels que Se, Ag, Cu. Ces agents ont bien souvent un effet colorant indésirable très puissant, se
30 manifestant à de très faibles teneurs, parfois de l'ordre de quelques ppm ou moins (1 ppm = 0,0001%). Leur présence diminue ainsi très fortement la transmission du verre. La teneur en WO_3 est généralement inférieure à 0,1%.

Les substrats de verre selon l'invention se présentent sous la forme de feuilles de verre. Le substrat est de préférence du type flotté, c'est-à-dire susceptible d'avoir été obtenu par un procédé consistant à déverser le verre fondu sur un bain d'étain en fusion. Il peut également être obtenu par laminage
5 entre deux rouleaux, technique permettant en particulier d'imprimer des motifs à la surface du verre. Certains motifs peuvent être avantageux, comme explicité ci-après.

Ce substrat peut en particulier être utilisé dans des cellules photovoltaïques, cellules solaires, miroirs plans ou paraboliques pour la
10 concentration d'énergie solaire, ou encore des diffuseurs pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD (écrans à cristaux liquides). Il peut également être employé pour des applications intérieures (cloisons, ameublement...), dans l'électroménager (tablettes de réfrigérateurs...).

Dans le cas des applications dans le domaine du photovoltaïque, et afin de
15 maximiser le rendement énergétique de la cellule, plusieurs améliorations peuvent être apportées, cumulativement ou alternativement :

- le substrat peut avantageusement être revêtu d'au moins une couche mince transparente et électroconductrice, par exemple à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al , ZnO:Ga . Ces couches peuvent être déposées sur le
20 substrat par différents procédés de dépôt, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt par pulvérisation cathodique, notamment assisté par champ magnétique (procédé magnétron). Dans le procédé CVD, des précurseurs halogénures ou organométalliques sont vaporisés et transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du verre chaud, où ils se
25 décomposent sous l'effet de la chaleur pour former la couche mince. L'avantage du procédé CVD est qu'il est possible de le mettre en œuvre au sein du procédé de formage de la feuille de verre, notamment lorsqu'il s'agit d'un procédé de flottage. Il est ainsi possible de déposer la couche au moment où la feuille de verre est sur le bain d'étain, à la sortie du bain
30 d'étain, ou encore dans l'étenderie, c'est-à-dire au moment où la feuille de verre est recuite afin d'éliminer les contraintes mécaniques. La feuille de verre revêtue d'une couche transparente et électroconductrice peut être à son tour revêtue d'un semi-conducteur à base de silicium amorphe ou

polycristallin ou de CdTe pour former une cellule photovoltaïque. Il peut notamment s'agir d'une deuxième couche mince à base de silicium amorphe ou de CdTe. Dans ce cas, un autre avantage du procédé CVD réside en l'obtention d'une rugosité plus forte, qui génère un phénomène de piégeage de la lumière, lequel augmente la quantité de photons absorbée par le semi-conducteur.

- le substrat peut être revêtu sur au moins une de ses faces d'un revêtement antireflets. Ce revêtement peut comprendre une couche (par exemple à base de silice poreuse à bas indice de réfraction) ou plusieurs couches : dans ce dernier cas un empilement de couches à base de matériau diélectrique alternant des couches à bas et haut indices de réfraction et se terminant par une couche à bas indice de réfraction est préféré. Il peut notamment s'agir d'un empilement décrit dans la demande WO 01/94989 ou WO 2007/077373. Le revêtement antireflet peut également comprendre en dernière couche une couche autonettoyante et antisalissure à base d'oxyde de titane photocatalytique, tel qu'enseigné dans la demande WO 2005/110937. On peut ainsi obtenir une faible réflexion durable dans le temps. Dans des applications dans le domaine du photovoltaïque, le revêtement antireflet est disposé en face externe, c'est-à-dire la face en contact avec l'atmosphère, tandis que l'éventuelle couche transparente électroconductrice est disposée en face interne, du côté du semi-conducteur.
- la surface du substrat peut être texturée, par exemple présenter des motifs (notamment en pyramide), tel que décrit dans les demandes WO 03/046617, WO 2006/134300, WO 2006/134301 ou encore WO 2007/015017. Ces texturations sont en général obtenues à l'aide d'un formage du verre par laminage.

Le procédé s'est également révélé particulièrement avantageux pour obtenir des verres précurseurs pour vitrocéramiques du type aluminosilicate de lithium incolores.

Par verre ou vitrocéramique du type « aluminosilicate de lithium », on entend un verre ou une vitrocéramique qui comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	52 - 75 %
	Al ₂ O ₃	18 - 27 %
	Li ₂ O	2,5 - 5,5 %
	K ₂ O	0 - 3 %
5	Na ₂ O	0 - 3 %
	ZnO	0 - 3,5 %
	MgO	0 - 3 %
	CaO	0 - 2,5
	BaO	0 - 3,5 %
10	SrO	0 - 2 %
	TiO ₂	1,2 - 5,5 %
	ZrO ₂	0 - 3 %
	P ₂ O ₅	0 - 8 %

Ce verre ou cette vitrocéramique peut comprendre jusqu'à 1 % en poids de
 15 constituants non essentiels qui n'affectent pas la fusion du verre ou la
 dévitrification ultérieure conduisant à la vitrocéramique.

De préférence, le verre ou la vitrocéramique du type aluminosilicate de
 lithium comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après
 exprimées en pourcentages pondéraux :

20	SiO ₂	65 - 70 %
	Al ₂ O ₃	18 - 19,8 %
	Li ₂ O	2,5 - 3,8 %
	K ₂ O	0 - <1,0 %
	Na ₂ O	0 - <1,0 %
25	ZnO	1,2 - 2,8 %
	MgO	0,55 - 1,5 %
	BaO	0 - 1,4 %
	SrO	0 - 1,4 %
	TiO ₂	1,8 - 3,2 %
30	ZrO ₂	1,0 - 2,5 %

Ces vitrocéramiques, de par leurs coefficients de dilatation thermique
 presque nuls, sont extrêmement résistantes aux chocs thermiques. De ce fait,

elles sont fréquemment employées comme plaques de cuisson, notamment recouvrant des éléments chauffants, ou inserts de cheminée.

Ces vitrocéramiques sont obtenues par un procédé en deux étapes : dans une première étape, on obtient des plaques de verre précurseur, qui subissent
5 dans une deuxième étape un traitement de cristallisation contrôlée.

Ce traitement thermique, appelé « céramisation », permet de faire croître au sein du verre des cristaux de structure β -quartz ou β -spodumène (selon la température de céramisation), qui ont la particularité de posséder des coefficients de dilatation thermique négatifs.

10 Le verre précurseur peut par exemple subir un cycle de céramisation comprenant les étapes suivantes :

- a) élévation de la température jusqu'au domaine de nucléation, généralement situé au voisinage du domaine de transformation, notamment à 50-80°C par minute,
- 15 b) traversée de l'intervalle de nucléation (670-800°C) en une vingtaine de minutes,
- c) élévation de la température jusqu'à la température T du palier de céramisation comprise entre 900 et 1000°C en 15 à 30 minutes,
- d) maintien de la température T du palier de céramisation pendant une
20 temps t de 10 à 25 minutes,
- e) refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante.

La présence, dans la vitrocéramique finale, de tels cristaux et d'une phase vitreuse résiduelle, permet d'obtenir un coefficient de dilatation thermique globalement nul ou très faible (la valeur absolue du coefficient de dilatation est
25 typiquement inférieure ou égale à $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, voire $5 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$). La taille des cristaux de structure β -quartz est généralement très faible de manière à ne pas diffuser la lumière visible. Les vitrocéramiques ainsi obtenues sont donc transparentes, et peuvent présenter une coloration si des agents colorants sont ajoutés lors de la fusion. Les cristaux de structure β -spodumène sont obtenus par
30 des traitements à plus haute température, et présentent généralement des tailles plus importantes. Ils peuvent diffuser la lumière visible, donnant naissance à des vitrocéramiques translucides mais non transparentes. Le verre est

traditionnellement affiné à l'aide d'agents affinants tels que Sb_2O_5 ou As_2O_5 , dont les inconvénients ont déjà été mentionnés.

Plus récemment, des affinants chimiques alternatifs plus efficaces ont été proposés, qui sont des sulfures métalliques. Les sulfures métalliques permettent
5 d'obtenir une très bonne qualité d'affinage et sont compatibles avec le procédé de flottage (procédé float). Ces sulfures métalliques, en combinaison avec les autres éléments du verre, confèrent toutefois une coloration bleue au verre obtenu et à la vitrocéramique issue du verre précurseur. Cet inconvénient n'existe pas dans le cas des vitrocéramiques teintées, telles que les vitrocéramiques rouge foncées
10 obtenues par coloration à l'oxyde de vanadium. Dans le cas des vitrocéramiques incolores, qu'elles soient translucides ou transparentes, l'usage des sulfures comme agents d'affinage s'est au contraire révélé inadapté.

Le procédé selon l'invention permet de résoudre ce problème. Les inventeurs ont en effet découvert que la coloration bleue indésirable était liée à la
15 réduction, pendant l'étape de fusion, de l'ion Ti^{4+} en ion Ti^{3+} par les sulfures. Le procédé selon l'invention permet, après l'étape d'affinage, de restaurer l'absence de couleur par réoxydation de l'ion titane.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, le verre est un verre précurseur pour vitrocéramique du type aluminosilicate de lithium
20 incolore, et au moins un réducteur est ajouté aux matières premières.

Par « verre précurseur », on entend tout verre susceptible de former une vitrocéramique après traitement de céramisation adéquat.

Le réducteur est de préférence choisi parmi un réducteur carboné comme le coke, ou les sulfures métalliques. Le coke disparaît pendant la fusion en se
25 transformant en CO_2 gazeux.

Le sulfure métallique est de préférence choisi parmi les sulfures de métal de transition, par exemple le sulfure de zinc, les sulfures de métal alcalin, par exemple le sulfure de potassium, le sulfure de sodium et le sulfure de lithium, les sulfures de métal alcalino-terreux, par exemple le sulfure de calcium, le sulfure de
30 baryum, le sulfure de magnésium et le sulfure de strontium. Les sulfures préférés sont le sulfure de zinc, le sulfure de lithium, le sulfure de baryum, le sulfure de magnésium et le sulfure de strontium. Le sulfure de zinc s'est avéré particulièrement avantageux car il ne contribue pas à colorer le verre ou la

vitrocéramique. Il est également privilégié quand la vitrocéramique doit contenir de l'oxyde de zinc : dans ce cas le sulfure de zinc joue un double rôle de réducteur/affinant et de source d'oxyde de zinc.

Le sulfure peut aussi être introduit dans les matières premières vitrifiables sous la forme d'un laitier ou d'une fritte de verre enrichie en sulfure qui présentent l'avantage d'accélérer la digestion des infondus, d'améliorer l'homogénéité chimique du verre et sa qualité optique. Toutefois, il est bien connu que les laitiers contiennent aussi du fer en quantité importante qui réduit la transmission des infrarouges. De ce point de vue, il est préférable d'utiliser des frittes de verre dont la composition chimique, notamment en fer, peut être parfaitement contrôlée.

De préférence, le sulfure est ajouté aux matières vitrifiables en une quantité inférieure à 2 %, avantageusement inférieure à 1 % et mieux encore comprise entre 0,07 et 0,8 % du poids total des matières vitrifiables. Dans le cas du coke, la teneur introduite est de préférence comprise entre 800 et 1500 ppm (1 ppm = 0,0001% en masse).

Pour jouer pleinement son rôle affinant, le réducteur est associé à un agent oxydant, de préférence un sulfate. Les sulfates présentent l'avantage de ne pas former d'espèces colorantes dans le verre ou la vitrocéramique. L'oxyde d'étain, en revanche, confère une coloration jaune, et ne peut donc pas être utilisé comme oxydant. Le sulfate peut notamment être un sulfate de sodium, de lithium, ou encore de magnésium.

Les teneurs en sulfate introduit sont de préférence comprises entre 0,2 et 1% en masse, notamment entre 0,4 et 0,8%, exprimées en SO_3 . Pour obtenir une qualité d'affinage optimale, il convient d'introduire suffisamment de réducteur par rapport à la quantité d'oxydant. Dans le cas où le réducteur est un sulfure et l'oxydant un sulfate, il est préféré que la quantité massique de soufre apportée par le sulfure représente plus de 60%, voire 70% du soufre total introduit. Dans le cas où le réducteur est du coke, il est préféré que le rapport coke/sulfate introduit soit supérieur ou égal à 0,15, notamment 0,18 et même 0,20. On assure de cette manière un affinage d'excellente qualité ainsi qu'une fusion rapide.

De préférence, la température de fusion des matières premières est inférieure ou égale à 1700°C, et avantageusement supérieure à 1600°C.

La température du verre précurseur pendant le bullage est de préférence comprise entre 1550°C et 1650°C.

L'invention a également pour objet un substrat en verre ou vitrocéramique incolore, du type aluminosilicate de lithium. Cet objet se caractérise en ce qu'il est dénué d'oxyde d'arsenic, d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de cérium et d'oxyde d'étain, et en ce qu'il contient moins de 1 bulle par cm^3 . La quantité de bulles est de préférence inférieure ou égale à 10^{-2} , voire 10^{-3} bulle/ cm^3 . Il contient de préférence du soufre en quantité analysable, notamment en une teneur pondérale comprise entre 10 et 500 ppm de SO_3 , voire entre 10 et 100 ppm de SO_3 .

De tels verres ou vitrocéramiques incolores et néanmoins bien affinées ne pouvaient être obtenus auparavant que par l'utilisation d'agents d'affinage comme les oxydes d'arsenic ou d'antimoine. L'invention permet pour la première fois d'aboutir à des vitrocéramiques incolores exemptes de tels agents et malgré tout correctement affinées, au sens où elles ne contiennent pas d'inclusions gazeuses. Il est bien sûr possible d'obtenir, à l'échelle du laboratoire, des vitrocéramiques incolores et dénuées de tout agent affinant, mais l'absence d'affinants génère nécessairement une grande quantité de bulles.

Les vitrocéramiques selon l'invention sont de préférence transparentes et contiennent généralement dans ce cas des cristaux qui sont des solutions solides du type β -quartz. On entend par « incolore » l'absence substantielle de couleur visible à l'œil nu. Un matériau totalement dénué de couleur est évidemment impossible à obtenir, et l'on peut exprimer cette absence de couleur par le fait que les coordonnées colorimétriques a^* et b^* sont toutes deux comprises entre -10 et +10, notamment entre -2 et +6, pour une épaisseur de 3 mm. De préférence, la coordonnée a^* est comprise entre -2 et +1, et/ou la coordonnée b^* est comprise entre 0 et +6, notamment entre 0 et +5. Une coordonnée a^* très positive correspond à une couleur rouge, et très négative, à une couleur verte. Une coordonnée b^* très positive correspond à une couleur jaune, et très négative, à une couleur bleue. La vitrocéramique ou le verre précurseur selon l'invention sont de préférence transparents (et pas seulement translucides). Dans ce cas, il est préférable que la coordonnée L^* soit supérieure ou égale à 80, voire 90 et même 92, et/ou que la transmission lumineuse (T_L) soit supérieure ou égale à 80%, voire 85%. Ces grandeurs sont calculées de manière connue, à partir d'un spectre

expérimental réalisé pour des longueurs d'onde comprises entre 380 et 780 nm, en prenant en considération l'illuminant D65 tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527. Toutes les valeurs sont données pour une épaisseur de
5 verre ou vitrocéramique de 3 mm.

On entend par « bulle » tout type d'inclusions gazeuses, sans préjuger de leur taille ou de la composition des gaz qu'elles renferment.

Afin d'éviter toute coloration indésirable, le verre ou la vitrocéramique selon l'invention ne contient de préférence pas les oxydes suivants : Fe_2O_3 , NiO ,
10 Cr_2O_3 , CuO , CoO , Mn_3O_4 et V_2O_5 , à l'exception d'impuretés inévitables en des teneurs suffisamment faibles pour ne pas affecter le caractère incolore désiré. En particulier, il est difficile d'éviter la présence de traces d'oxyde de fer (Fe_2O_3), et la teneur en oxyde de fer est de préférence inférieure ou égale à 0,05%, voire 0,02% afin de ne pas conférer de couleur au produit obtenu.

15 Ces substrats peuvent être en particulier utilisés comme plaques de cuisson, notamment recouvrant des éléments chauffants, ou inserts de cheminée. Pour une application en tant que plaque recouvrant des éléments chauffants, il est préférable de déposer en face inférieure (la plus proche des éléments chauffants) une couche opaque afin de ne pas être ébloui par les éléments.

20 L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples de réalisation non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1 : Obtention d'une vitrocéramique du type aluminosilicate de lithium incolore

25

Dans un four chauffé à l'aide de brûleurs fonctionnant à l'oxygène sont introduites des matières premières. Le bain de verre obtenu est du type aluminosilicate de lithium : il s'agit d'un verre précurseur destiné à être céramisé afin d'obtenir une vitrocéramique. Les matières premières sont choisies pour
30 obtenir un bain de verre de composition pondérale moyenne suivante :

SiO_2	68,6 %
Al_2O_3	19,5 %
Fe_2O_3	0,017 %

	Li ₂ O	3,6 %
	ZnO	1,8 %
	MgO	1,2 %
	BaO	0,8 %
5	TiO ₂	2,7 %
	ZrO ₂	1,7 %.

La température de fusion est d'environ 1600°C à 1650°C.

L'affinage est réalisé soit à l'aide d'oxyde d'arsenic (exemple C1, dans lequel 0,6% d'oxyde d'arsenic est introduit avec les matières premières), soit
10 (exemples C2 et 1 et suivants) à l'aide de sulfure de zinc (ZnS, à hauteur de 0,12% de soufre, soit 0,3% de SO₃) associé à du sulfate de sodium (à hauteur de 0,13% de SO₃). Le rapport sulfure/sulfate introduit est tel que le sulfure apporte 70% du soufre total, ce qui permet un affinage d'excellente qualité.

Dans une zone du four où le verre est affiné, donc exempt de toute
15 inclusion gazeuse, de l'oxygène est le cas échéant bullé au sein du bain de verre à l'aide d'un tube de platine rhodié percé d'une multitude de trous dont le diamètre est de 50 micromètres. La taille des bulles est d'environ 1 cm.

Après mise en forme afin d'obtenir un substrat plan, ce dernier est
céramisé comme indiqué *supra* pour obtenir une vitrocéramique.

20 Le tableau 1 ci-après indique pour chaque exemple la température du verre lors du bullage (notée T, mesurée par pyrométrie, et exprimée en °C) et la quantité d'oxygène (notée QO₂ et exprimée en litres) bullé par kilogramme de verre. Il indique également les propriétés optiques de la vitrocéramique suivantes, pour une épaisseur de 3 mm :

- 25 - le facteur de transmission lumineuse globale (T_L), calculé entre 380 et 780 mm, en prenant en considération l'illuminant D65 tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527,
- les coordonnées colorimétriques (L*, a*, b*), calculées entre 380 et 780
30 mm, en prenant en considération l'illuminant D65 tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527.

Tableau 1

	T (°C)	QO2 (l/kg)	TL	L*	a*	b*
C1	-	0	88.1	95.2	-0.3	3.6
C2	-	0	1.7	13.8	7.3	-27.5
1	1600	0.5	14.4	44.8	0	-18.1
2	1560	0.5	65.6	84.8	0	2.6
3	1600	1	82.3	92.7	-0.2	4.6
4	1650	2	88.5	95.4	-1.4	6.2
5	1600	2	89.1	95.6	-0.5	3.5
6	1560	2	82.2	92.6	0.2	3.5
7	1600	10	88.7	95.5	-0.6	3.5

L'exemple comparatif C1 correspond à une vitrocéramique incolore et transparente, dont le verre précurseur a été affiné de manière conventionnelle à l'aide d'oxyde d'arsenic. Le verre précurseur n'a pas subi de bullage selon l'invention.

L'exemple comparatif C2 correspond à une vitrocéramique dont le verre précurseur a été affiné à l'aide d'un mélange de sulfate et de sulfure (en l'occurrence de sulfure de zinc). En l'absence de bullage selon l'invention, la vitrocéramique obtenue présente une teinte bleue très prononcée, caractérisée par une valeur de b* très négative. La transmission lumineuse est très faible, si bien que la vision au travers de la vitrocéramique est fortement réduite.

Dans les exemples selon l'invention numérotés de 1 à 7, le verre précurseur, affiné de la même manière que pour l'exemple C2, a été bullé à l'aide d'oxygène. Pour de faibles quantités d'oxygène (0,5 litre par kg de verre), un bullage à 1600°C permet d'obtenir une vitrocéramique moins bleue, tandis qu'un bullage à température légèrement plus basse (1560°C) permet d'obtenir une vitrocéramique incolore, quoique moins transmissive que la vitrocéramique C1. Pour des quantités d'oxygène plus importantes, la vitrocéramique obtenue présente des propriétés optiques similaires à celles de la vitrocéramique conventionnelle C1. Le procédé selon l'invention permet par conséquent d'obtenir

des vitrocéramiques incolores sans que le verre précurseur ait été affiné à l'aide d'oxydes d'arsenic, d'antimoine ou d'étain.

EXEMPLE 2 : Obtention d'un verre du type silico-sodo-calcique et de faible rédox

Des verres de type silico-sodo-calcique contenant 100 ppm d'oxyde de fer (exprimé sous forme Fe_2O_3) ont été fondus en four à flamme (fusion discontinue en pots).

Après affinage, donc lorsque le verre est exempt de toute inclusion gazeuse, de l'oxygène est le cas échéant bullé au sein du bain de verre à l'aide d'un tube de platine rhodié percé d'une multitude de trous dont le diamètre est de 50 micromètres. La taille des bulles est d'environ 1 cm.

L'exemple comparatif C3 est un verre contenant de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , ce dernier jouant le rôle d'affinant et d'oxydant du fer. Il n'a pas été bullé.

Dans les exemples selon l'invention, l'affinage est réalisé à l'aide de sulfate. Le verre ne comprend aucun oxyde d'arsenic, d'antimoine ou de cérium.

Le tableau 2 ci-après indique pour chaque exemple la température du verre lors du bullage, la quantité d'oxygène bullée (en litres par kg de verre), et le rédox du verre obtenu.

Tableau 2

	QO ₂ (l/kg)	T bullage (°C)	Rédox
C3	-	-	0,05
8	0,1	1350	0,26
9	0,1	1250	0,39
10	0,3	1350	0,11
11	0,3	1250	0,06
12	0,3	1150	0,36
13	0,6	1350	0,04
14	0,6	1250	0,04
15	0,6	1150	0,27
16	0,9	1350	0,04

L'exemple de référence est très oxydé (rédox de 0,05) grâce à la présence d'oxyde d'antimoine. Le bullage selon l'invention permet dans certains cas, notamment pour des quantités d'oxygène introduites supérieures à 0,5 l/kg de verre et des températures de bullage comprises entre 1200 et 1350°C, d'obtenir
5 des rédox encore plus faibles. En revanche, un bullage réalisé avant ou pendant l'affinage ne permet pas d'obtenir de tels rédox.

Le verre est d'autant plus oxydé que la quantité d'oxygène bullé est importante. Pour une même quantité d'oxygène, il existe un optimum de température, puisque les températures élevées tendent à favoriser les rédox
10 élevés tandis qu'aux températures plus basses la cinétique d'oxydation est réduite.

EXEMPLE 3

15

Dans un four de fusion continu muni d'une première cuve dédiée à la fusion et à l'affinage, d'une gorge et d'une résurgence est fondu un verre du type silico-sodo-calcique, qui est ensuite flotté afin d'obtenir des feuilles de verre de 2,9 mm d'épaisseur. Un dispositif de bullage d'oxygène formé d'une pièce en platine percée d'une multitude d'orifices d'un diamètre de 50 micromètres est
20 plongé dans le bain de verre au niveau de la résurgence, où la température du verre est de l'ordre de 1350 à 1400°C. Le débit d'oxygène varie entre 2 et 5 NL/min, formant des bulles d'environ 1 cm de diamètre au sein du bain de verre.

Dans le cas d'un verre comprenant 0,014% de Fe_2O_3 (fer total), le bullage
25 permet d'abaisser très fortement le rédox, d'environ 0,4 avant bullage à une valeur comprise entre 0,05 et 0,1 pendant le bullage. L'introduction de pièces réfractaires en oxyde de chrome à proximité du dispositif de bullage permet même d'obtenir un rédox nul. La transmission énergétique du verre obtenu (calculée selon la norme ISO 9050) est supérieure à 91,5%.

30 Dans le cas d'un verre contenant environ 0,04% d'oxyde de fer, le rédox obtenu, de l'ordre de 0,11 à 0,14, permet d'obtenir des propriétés optiques équivalentes à celles d'un verre contenant 0,014% d'oxyde de fer sans bullage.

EXEMPLE 4

Dans un four de fusion continue chauffé à l'aide de flammes et construit en réfractaires de type alumine-zircone-silice électrofondue on obtient une masse de verre fondue. La température de fusion est de l'ordre de 1380°C. Les compositions chimiques testées sont indiquées dans le tableau 3 ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux.

Tableau 3

	A	B
SiO ₂	71,8	71,8
Al ₂ O ₃	0,55	0,55
CaO	9,5	8,7
MgO	4,0	4,0
Na ₂ O	13,85	11,1
K ₂ O	0	3,5
Fe ₂ O ₃	0,01	0,01

10

Le four est doté d'une gorge et d'une résurgence et on place dans cette dernière une rangée de bulleurs en platine rhodié à 10% formés chacun d'un tube percé d'une multitude d'orifices dont le diamètre est compris entre 50 et 100 micromètres. Le verre affiné arrive dans la résurgence où la température est de 1325°C. Le débit d'oxygène varie entre 0 et 1 NL/kg de verre, formant au sein du verre fondu des bulles dont le diamètre est approximativement compris entre 1 et 2 cm.

15

On représente dans le tableau 4 ci-après le rédox obtenu en fonction du débit d'oxygène. On peut voir que les rédox peuvent être nuls pour des débits de l'ordre de 0,46 NL/kg ou plus.

20

Tableau 4

Débit (NL/kg)	Rédox
0	0,26
0,23	0,12
0,46	0
0,93	0

Dans un deuxième type d'essais, le débit en oxygène est nul, mais les bulleurs sont polarisés de manière à former des anodes. Une cathode en molybdène est placée au niveau d'un drain de manière à fermer le circuit électrique. Des rédox quasi nuls sont également atteints grâce à cette technique, pour des densités de courant comprises entre 2 et 10 mA/cm², typiquement de 5mA/cm² et des différences de potentiel de l'ordre de quelques Volts.

Il a été remarqué que l'oxydation est plus facilement réalisée dans le cas de la composition B.

La présente invention étant décrite dans ce qui précède à titre d'exemple, il est entendu que l'homme du métier est à même d'en réaliser différentes variantes sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

REVENDEICATIONS

1. Procédé continu d'élaboration de verre comprenant les étapes
5 successives d'enfournement de matières premières pulvérulentes, d'obtention
d'un bain de verre par fusion, d'affinage puis de refroidissement, **caractérisé en
ce que** l'on bulle un gaz oxydant au sein dudit bain de verre après l'étape
d'affinage.
2. Procédé selon la revendication 1, tel que le bullage de gaz oxydant
10 est réalisé pendant l'étape de refroidissement.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le
bullage de gaz oxydant n'est réalisé qu'après l'étape d'affinage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le gaz
oxydant est de l'oxygène.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le
bullage crée au sein du bain de verre des bulles dont le diamètre moyen est
compris entre 0,05 et 5 cm, notamment entre 0,5 et 5 cm, voire entre 1 et 2 cm.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la
quantité de gaz oxydant bullée au sein du bain de verre est telle que la quantité
20 totale d'oxygène (O₂) introduite dans ledit bain de verre est comprise entre 0,01 et
20 litres par kilogramme de verre, notamment entre 0,1 et 5 litres par kilogramme
de verre.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que l'on
bulle le gaz oxydant au moyen d'au moins une pièce métallique percée d'une
25 pluralité de trous.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, tel que l'on bulle le
gaz oxydant au moyen d'au moins une pièce en céramique réfractaire poreuse.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la
viscosité du verre lors du bullage est comprise entre 100 et 1000 Poises, de
30 préférence entre 300 et 600 Poises.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le verre
contient plus de 50%, notamment 60% en poids de SiO₂.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le verre obtenu présente un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 ou 0,05.

12. Procédé selon la revendication précédente, tel que le verre obtenu contient une teneur totale en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,15% en masse, notamment 0,08%, en particulier 0,02% ou 0,01%.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le verre est un verre précurseur pour vitrocéramique du type aluminosilicate de lithium incolore, et au moins un réducteur est ajouté aux matières premières, de préférence associé à un sulfate.

14. Procédé selon la revendication précédente, tel que le réducteur est choisi parmi le coke ou les sulfures métalliques, notamment le sulfure de zinc.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, tel que la température du verre pendant le bullage est comprise entre 1550°C et 1650°C.

16. Substrat en verre, notamment du type silico-sodo-calcique, dont la composition est dénuée d'oxydes d'arsenic, d'antimoine et de cérium, ladite composition comprenant une teneur totale en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,2% en masse et un rédox inférieur ou égal à 0,1, notamment 0,08 et même 0,05, voire nul.

17. Substrat selon la revendication précédente, comprenant une teneur totale en oxyde de fer inférieure ou égale à 0,02% en masse, notamment 0,01% et même 0,009%.

18. Substrat selon la revendication 16, comprenant une teneur totale en oxyde de fer est supérieure à 0,02% et inférieure ou égale à 0,15%.

19. Substrat selon l'une des revendications 16 à 18, tel que la quantité de bulles d'oxygène est comprise entre 500 et 10000 bulles par litre de verre.

20. Substrat en verre ou vitrocéramique incolore du type aluminosilicate de lithium, caractérisé en ce qu'il est dénué d'oxyde d'arsenic, d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de cérium et d'oxyde d'étain, et en ce qu'il contient moins de 1 bulle par cm^3 .

21. Utilisation du substrat selon l'une des revendications de substrat précédentes dans des cellules photovoltaïques, cellules solaires, miroirs plans ou paraboliques pour la concentration d'énergie solaire, ou des diffuseurs pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD (écrans à cristaux liquides).

22. Utilisation du substrat en vitrocéramique selon la revendication 20 comme plaque de cuisson, notamment recouvrant des éléments chauffants, ou insert de cheminée.