



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université saad dahleb blida1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie des
Procédés

Option : Génie des Matériaux

Thème

Suivis comparatif des propriétés de produit MEDIREFLECT classique à base
de TiO_x et MEDIREFLECT développé à base de NbO_x

Présenté Par :

ASSANI GHIZLANE

EZZEROUG EZZRAIMI MERIEM

Encadreur :

Pr. BOUCHENAFI NAÏMA Saïb

Co- Encadreur: HABEL Abdelouaheb

Juillet 2023

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

***A ma chère mère FATIMA ZOHRA,** à ma vie la femme qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, merci d'être toujours ma source de force et toujours à mes côtés.*

***A mon chère père REDOUANE,** je vous remercie de tous vos sacrifices et pour votre confiance grâce à toi je suis là, je serai toujours ta fierté, que Dieu vous protège papa.*

***A ma très chère grand-mère adorée YAMINA,** ma deuxième maman entre les mains de qui j'ai grandi, vous m'avais appris à être une femme, je n'oublierai jamais tes histoires et vos conseils, je suis chanceuse de vous avoir dans ma vie, je t'aime infiniment.*

***A mon grand-père Ahmed,** je ne pourrais jamais assez vous remercier, vous avez été un soutien constant pour moi, merci pour votre amour inconditionnelle, que Dieu vous protège papa je t'aime.*

***A mon âme sœur RAHMA,** la personne la plus affectueuse, merci pour tous les beaux moments partagés, vous être la meilleure sœur au monde.*

***A mes frères ABDERAHIM ET RACIME,** vous être ma source de joie et toute ma vie, que Dieu vous protège.*

***A mes chères amies d'enfance KHAWLA ET MANEL,** merci pour toutes ces années d'amour et de confiance, vous être des vraies sœurs que Allah garde notre amitié et je vous souhaite une vie pleine de réussite et bonheur.*

A mes oncles AYOUB ET ADLANE,

***A TATA ASMA ET à la mémoire de la maman de ma copine SAMIA** quelle nous a quittée depuis des mois.*

A toutes mes amies de parcours universitaire, NESRINE, FADILA, HOUDA, ROMAÏSSA, KENZA, RAHIL, GHADA, HAZAR, et toute la promo GPM.

Sans oublier mon amie et mon binôme MERIEM pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

- Ghizlane

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect ; mon cher **père Khaled**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse ; mon adorable **mère Naçera**.*

*A mes chères sœurs, **Hadjer, Hindo, Selma** et mon futur mari **Rabah** qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

A tous les membres de ma famille, mes chers cousins et cousines, mes oncles et mes tantes et surtout la belle tante.

*A tous mes adorables amies **Fadhila, Nesrine, Houda, Ghada, Hazar, Rahil**, mes professeures et toutes la promo GPM.*

*Sans oublier mon binôme **Ghizlane** pour son soutien, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

-Meriem

Remerciement

Ce mémoire représente pour nous, la fin du parcours académique que nous avons débuté il y a 5ans de cela. Nous désirons adresser nos sincères remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons avant tout, remercier notre Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener ce travail à terme.

Nos sincères remerciements à nos parents, pour leur amour inestimable, leur sacrifice, leur soutien et encouragement et surtout la confiance qu'ils nous ont accordé.

*Nous remercions très chaleureusement notre encadrante **Pr. BOUCHENAFI Naima** pour son aide, ses conseils et ses critiques constructives, mais aussi pour sa patience et pour le temps qu'elle a voulu nous consacrer.*

*Nous tenons à remercier nos enseignants pour leurs efforts et l'aide qu'ils nous ont donné durant nos études. Nous remercions **Mme BOUMAD Souad** pour sa patience avec nous et surtout pour son aide et leurs conseils. Nous remercions **Mr. HABEL Waheb**, notre maitre de stage pour ses conseils et suivis lors de notre stage et de nous faire bénéficier de ses connaissances.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à **Mme M. Hala, FATAH et IDIR**, et également tout le personnel de l'entreprise MFG pour leurs orientations et accueil chaleureux ainsi que pour leur professionnalisme.*

Nos remerciements s'étendent à nos familles et nos amis qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

الملخص

يركز هذا العمل على دراسة مقارنة للخصائص البصرية بين نوعين من الزجاج، إستناداً على التيتانيوم و النيوبيوم من أجل تحسين خصائصهما البصرية والطاقوية و الخصائص النوعية.

بعد مراجعة مستندات التيتانيوم و النيوبيوم نسلط الضوء على خصائصهم المطلوبة في البحث مثل إرسال وانعكاس الضوء ، معامل الانكسار ، الموصلية الحرارية وقدرتهما على امتصاص الضوء.

كانت العينات تتميز بتقنيات مختلفة لتقييم خصائصهما البصرية والطاقوية ومن بينها : مقاومة الكشط والتآكل، الشيوخة بالأشعة فوق البنفسجية، واختبار التخفيف الحراري، ورذاذ الملح، وما إلى ذلك.

أظهرت النتائج أن *MEDIREFLECT* بناءً على *NbOx* سمح بتحسين خصائص جودة الزجاج و ذلك بالحفاظ على الطاقة وبصريات الاستدامة.

الكلمات الرئيسية

MEDIRECLECT ، الزجاج العاكس، الزجاج الطبقي، المتانة الكيميائية، إطفاء، نقل، انعكاس، طبقات صلبة إلخ

Résumé

Ce travail concentre sur une étude comparative des caractéristiques optiques entre deux types de verre, le MEDIREFLECT à base de titane (Ti, TiOx...) et le MEDIREFLECT à base de niobium (NbOx), dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques et énergétiques, tout en maintenant propriétés qualitatives.

Après une recherche sur les verres à base de Ti et de Nb, mettant en évidence les propriétés recherchées tel que la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction, la conductivité thermique et la capacité d'absorption de la lumière. Les échantillons ont été caractérisés pour différents techniques pour évaluer leurs propriétés optiques et énergétiques. Des essais ont été réalisés parmi lesquelles on cite : la résistance à l'abrasion et à la corrosion, vieillissement UV, test de trempe thermique, brouillard salin...etc.

Les résultats ont montré que le MEDIREFLECT à base de NbOx permis l'amélioration des propriétés qualitatives tout en maintenant les propriétés énergétiques, optiques, et de durabilité.

Mots clés : MEDIREFLECT, verre réfléchissant, verre à couches, durabilité chimique, trempe, transmission, réflexion, couches trempables....

Abstract

This work was focused on a comparative study of the optical characteristics between two types of glass, the Titanium-based MEDIREFLECT (Ti, TiOx ...) and the Niobium-based MEDIREFLECT (NbOx) in the aim to improve their optical and energetic properties all while maintaining their qualitative properties.

After reviewing the literature on Ti and Nb-based glasses and taking into consideration the desired properties such as transmission, reflection, refractive index, thermal conductivity and light absorption capacity, the samples were characterized through different techniques to evaluate their optical and energetic properties. Tests had been made, one of them being the resistance of abrasion and corrosion, UV aging, thermal quenching test, salt spray ... etc.

The results have showed that the NbOx-based MEDIREFLECT led to the improvement of the qualitative properties while maintaining the energetic, optical and durability properties.

Key words : MEDIRECLECT, reflective glass, layered glass, chemical durability, quenching, transmission, reflection, hardenable layers...

Table des matières

Dédicace

Dédicace

Remerciement

البرخص

Résumé

Abstract

Liste des acronymes

Introduction générale.....	1
Chapitre I Présentation de l'entreprise MFG.....	3
I. Présentation de l'entreprise MEDITERRANEAN FLOAT GLASS.....	4
I.1. Historique.....	4
I.2. Géolocalisation de MFG.....	5
I.3. Distribution.....	6
I.4. L'organigramme de l'entreprise.....	7
I.5. Gamme et qualité.....	8
.....	10
Chapitre II Généralités sur les verres.....	10
II. Généralités sur les verres.....	11
II.1. Définition du verre.....	11
II.2. Composition chimiques des verres.....	11
II.3. La structure microscopique du verre.....	13
II.4. Les différents types du verre.....	13
II.5. Les oxydes semi-conducteurs.....	18
II.6. Les verres de MFG.....	22
Chapitre III Procédés de dépôts en couches minces.....	28
III.1 Notions générales sur les couches minces.....	29
III.1.1 Définition d'une couche mince.....	29
III.1.2. Les principaux indicateurs de performance.....	29
III.1.4. La couche autonettoyante.....	31
III.1.5. Les fonctions d'un verre à couches.....	31
III.2. Techniques de déposition et d'élaboration des couches minces.....	31
III.2.1. Les dépôts chimiques en phase vapeur.....	33
III.2.2. Les dépôts physiques en phase vapeur.....	35
Chapitre IV Matériels et méthodes.....	37
Introduction.....	38
IV. Caractérisation des deux types de verre MEDREFLECT.....	38

IV.1. Test d'ébullition.....	38
IV.2. Test de vieillissement ultra-violet.....	39
IV.3. Test de brouillard salin (pulvérisation continue).....	40
IV.4. Test de trempe thermique.....	41
IV.5. Test de résistance à l'abrasion.....	42
IV.6. Test de Corrosion	43
Chapitre V Résultats et discussions	44
V.1. Analyse physico-chimique et mécanique	45
V.1.1. Test optique des résultats spectrophotométriques par transmission et réflexion.....	45
V.1.2. Test d'ébullition.....	49
V.1.3. Test de vieillissement Ultraviolet (UV)	51
V.1.4. Brouillard salin.....	52
V.1.5. Teste de trempe thermique	54
V.1.6. Test d'abrasion.....	57
V.1.7. Test de corrosion	57
V.2. Procédé de fabrication et de contrôle.....	58
Conclusion générale.....	61
Les références bibliographiques	65

Liste des figures

Figure I.1 Géolocalisation de MFG [Google maps].....	6
Figure I.2 Les réseaux de distribution de MFG vers l'étranger [11].....	7
Figure I.3 Organigramme de l'entreprise MFG [15].....	7
Figure II. 1 Le verre a couches	14
Figure II.2 Unité de transport verre plat MFG [17]	15
Figure II. 3 Transmission lumineuse du verre plat [11].....	16
Figure II. 4 Application du verre feuilleté dans un building [11]	17
Figure II. 5 Illustration schématique des différents états d'oxydation du niobium [13].....	18
Figure II. 6 Structure tétragonal (a) et rutile (b) de NbO ₂ [13].....	19
Figure II. 7 La structure cristalline des différentes phases du TiO ₂ l'anatase, la rutile, la brookite[7]	21
Figure II. 8 Application du verre MEDILAM dans des escaliers [14]	24
Figure II. 9 La différence entre le verre ordinaire et le MEDICLEAN.....	25
Figure III. 1 Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces	33
Figure III. 2 Procédés de dépôts en couches minces de MFG	36
Figure IV. 1 Dispositif de test d'ébullition	39
Figure IV. 2 Chambre « UV » de test de Vieillissement.....	39
Figure IV. 3 Dispositif de brouillard salin	41
Figure IV. 4 Four à moufle utilisé pour le teste de trempe thermique	42
Figure IV. 5 Abrasimètre modèle ERICHSEN 494	42
Figure IV. 6 Chambre de corrosion.....	43
Figure V. 1 Courbe spectrale de transmission en fonction de la longueur d'onde pour TiO _x et NbO _x	45
Figure V. 2 Courbe spectrale de réflexion coté film en fonction de la longueur d'onde des deux verres TiO _x et NbO _x	46
Figure V. 3 Courbe spectrale de réflexion coté glass en fonction de la longueur d'onde des deux verres TiO _x et NbO _x	46
Figure V. 4 Comparaison des échantillons avant et après test brouillard salin.....	54
Figure V. 5 Images microscopiques de verre MEDIREFLECT à base de TiO _x	57
Figure V. 6 Images microscopiques de verre MEDIREFLECT à base de NbO _x	58
Figure V. 7 Salle de contrôle de la ligne de production de l'entreprise MFG (a) et logiciel de contrôle des paramètres de couleur ZEISS (b).....	59

Liste des tableaux

Tableau II. 1 Les différentes caractéristiques du verre float	22
Tableau V. 1 Tableau comparative des résultats d'analyse spectrale des deux échantillons du verre NbOx et TiOx	48
Tableau V. 2 Résultats avant le test de d'ébullition des deux types de verres NbOx et TiOx.	49
Tableau V. 3 Résultats après le test de d'ébullition des deux types de verres NbOx et TiOx.....	49
Tableau V. 4 Résultats de calcul de ternissure des deux types verres NbOx et TiOx	50
Tableau V. 5 Classification des échantillons de corrosion.....	50
Tableau V. 6 Résultats d'avant et après test UV de verre à base de TiOx.....	51
Tableau V. 7 Résultats de test UV avant et après de verre à base de NbOx	51
Tableau V. 8 Résultats de calcule de facteur solaire et Δ g% pour TiOx et NbOx	51
Tableau V. 9 Les critères d'acceptation selon l'exigence de l'entreprise MFG	52
Tableau V. 10 Résultat optique de test brouillard salin en mode transmission avant et après 5 jours de verre MEDIREFLECT à base de TiOx et NbOx.	52
Tableau V. 11 Résultat optique de test brouillard salin en mode réflexion film et glass avant et après 5 jour de verre MEDIREFLECT à base de TiOx.....	53
Tableau V. 12 Résultat optique de test brouillard salin en mode réflexion film et glass avant et après 5 jour de verre MEDIREFLECT à base de NbOx.....	53
Tableau V. 13 Résultats optiques de test de trempe de MEDIREFLECT à base de TiOx.....	55
Tableau V. 14 Tableau comparative des paramètres de fabrication.....	60

Liste des acronymes

AE : Absorption Energétique.

AEe : Absorption Energétique vers l'intérieur.

AEi : Absorption Energétique vers l'extérieur.

AEe : Une partie de cette énergie est rejetée vers l'extérieur

(AEi) : une partie de l'énergie est rejetée vers l'intérieur Plus l'absorption sera importante, plus le verre montera en température sous l'effet du rayonnement solaire

Float : Verre plat

MFG : Méditerranéen Float Glass

QHSE : Qualité, Hygiène, Sécurité, Environnement

BPL : Bonnes Pratiques de Laboratoire

R : Réflexion

R G : Réflexion glass

RF : Réflexion film

RL: Réflexion Lumineuse.

Rle : réflexion lumineuse vers l'extérieur.

RLi : réflexion lumineuse vers l'intérieur.

RE: Réflexion Energétique.

REe : Réflexion Energétique vers l'extérieur.

REi : réflexion Energétique vers l'intérieur.

REe : Réflexion Energétique vers l'extérieur

REi : réflexion Energétique vers l'intérieur.

RLe: réflexion lumineuse vers l'extérieur

RLi : réflexion lumineuse vers l'intérieur

T : Transmission

TL: Transmission lumineuse

TE : Transmission Energétique directe

Ug : Coefficient de transmission thermique.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

OMCVD: L'Organo-Metallic CVD

PECVD: Plasma-Enhanced CVD

Nd : Non determiner

Nb: Niobium

Ti: Titane

NbOx: Niobium oxydé

TiOx: Titane oxydé

Introduction générale

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens utilisés par l'humanité dans de nombreuses applications couvrant les domaines d'électroménager, l'automobile, matériel mobile, etc., Il possède plusieurs caractéristiques uniques qui en font un matériau particulier. Grâce à sa transparence qui permet à la lumière de le traverser, il a devenu un matériau idéal pour les fenêtres, les vitres et les écrans. La fabrication du verre était autrefois considérée comme une activité stratégique, longtemps composée de nombreuses techniques et traditionnellement tenue secrète [1].

Les verres à couches sont des verres industriels sur lesquels sont pulvérisés des oxydes métalliques sous forme de couches minces. Le comportement du verre vis-à-vis du rayonnement solaire dans le domaine du visible et de l'infrarouge est modifié grâce à la présence de la couche d'oxyde qui, par ailleurs permet de diminuer la consommation d'énergie [25].

Durant les dernières années, Les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier le dioxyde de Titane et le dioxyde de Niobium ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ce, grâce à leurs développements en lien avec les propriétés physiques spécifiques recherchées.

Ces couches minces d'oxyde de Niobium et d'oxyde de Titane, sont ainsi particulièrement intéressantes comme élément de base de nombreuses structures optiques. A cause de leurs résistantes à la corrosion, ils s'intègrent dans des guides d'ondes pour la génération optique, et peuvent aussi former des matériaux électrochromes ou photocatalytiques. [24]. Elles présentent une bonne transparence dans le spectre visible et infrarouge, ce qui en fait des matériaux de choix pour les revêtements antireflets sur les lentilles optiques, les fenêtres et les miroirs.

Ce mémoire a pour objectif d'améliorer les caractéristiques et les propriétés optiques qualitatives recherchés avec une étude comparative entre deux types de verre MEDIREFLECT l'un à base d'oxyde TiO_x et l'autre à base de NbO_x , tout en gardant les propriétés spécifiques de base. Ces dernières concernent plus particulièrement la résistance à la corrosion, la durabilité, la conductivité électrique permettant l'application de ces matériaux dans les industries chimiques, électrochimiques et optiques.

Ce présent mémoire est organisé en cinq chapitres après une introduction générale suivis par une conclusion. Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire physique de MFG à LARBAA.

D'abord, le premier chapitre présente le complexe MFG du groupe CEVITAL.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur les verres ainsi les différents types du verre de l'entreprise MFG avec une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Il est présenté ensuite les propriétés générales du dioxyde de titane et du dioxyde du niobium et quelques applications de ces oxydes.

Le troisième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique détaillé sur le procédé de dépôts en couches minces. Dans un premier temps, nous citons quelques notions générales sur les couches minces. Dans un second temps, nous présentons les techniques de déposition et d'élaboration des couches minces en phase vapeur par deux dépôts différents physique et chimique.

Le quatrième chapitre décrit les différents dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail, ainsi que les caractérisations et les propriétés optiques.

Le dernier chapitre résume les différents résultats obtenus et leurs interprétations. Le travail sera clôturé par une conclusion et des perspectives.

Chapitre I
Présentation de l'entreprise MFG

I. Présentation de l'entreprise MEDITERRANEAN FLOAT GLASS

Dans ce chapitre, nous présenterons la société Méditerranéen Float Glass (MFG) et son bref historique ainsi que quelques informations et statistiques.

MFG, est une société algérienne dont l'activité principale est la production et la transformation de verre Float. MFG, est une filiale du premier groupe industriel privé en Algérie CEVITAL, créé en Avril 2007, en vue d'exploiter la plus grande ligne de production en Afrique et l'unique producteur de verre plat au niveau maghrébin, d'une capacité de 600 Tonnes par jour, ce qui est largement supérieur aux besoins nationaux. 70 % de la capacité installée sont donc destinés à l'exportation [12].

Présente sur différents marchés, MFG répond non seulement à la demande locale, mais a également réussi à se diversifier sur les marchés internationaux (Espagne, Italie, France, Portugal, Maroc...) avec une forte présence en Tunisie. Il enregistre également des échanges occasionnels avec certains pays d'autres continents. [12] La fabrication du verre plat a pris alors une grande place dans l'industrie mondiale [14].

Au niveau national, MFG a commencé à commercialiser sa production localement en septembre 2007. Actuellement, le verre MFG est contraint d'être utilisé sur le marché local. Grâce à cet investissement, Cevital est devenu le premier producteur de verre plat en Afrique, leader de l'Afrique du Sud et de l'Egypte avec une capacité de production de 500 tonnes/jour, et devant l'Egypte avec une capacité de production de 400 tonnes/jour. [14]

I.1. Historique

MFG est une entreprise relativement jeune, avec une vision claire de devenir un acteur majeur sur le marché. MFG a parcouru un chemin impressionnant depuis sa création, jalonné de moments clés qui ont façonné son parcours vers le succès. Cependant, il est à signaler certains événements importants comme suit, MFG, a été créé en Avril 2007, Le 28 mai 2007, elle a eu l'honneur de recevoir la visite du président de la république algérienne, ainsi que de nombreux ministres et personnalités nationales. [14]

Le 8 juillet 2007 a été le jour du début de l'attrempage du four en présence des dirigeants MFG et de l'ensemble des collaborateurs qui ont participé à la construction de cette première ligne. Cette étape symbolique marque le début de la réalisation des objectifs de MFG. [14]

La sortie de la première feuille de verre a été créée en 22 Juillet 2007 à 12h45, et en 09 Septembre 2007, était l'inauguration officielle de MFG. Après en Octobre 2007, l'obtention du marquage CE des produits MFG. Cette reconnaissance officielle met en évidence l'importance de MFG en tant qu'entreprise émergente dans le secteur du verre. [14]

Elle a commencé ses exportations en novembre 2007, plus tard en février 2008 elle a démontré son engagement à la sécurité des employés et des processus de production en obtenant la certification du système de sécurité QHEC. Les certifications **ISO9001** version 2000, **ISO14001** version 2004 et **OHSAS 18001** version 2007 montrent que l'entreprise est déterminée à atteindre les normes les plus élevées en matière de qualité, d'environnement et de santé au travail.

En octobre 2009, elle a inauguré une unité de fabrication de verre feuilleté d'une capacité de production de 400 tonnes par jour pour répondre à sa demande croissante et élargir sa gamme de produits. Cette expansion stratégique renforce la position de MFG sur le marché et lui permet de répondre aux besoins variés de sa clientèle.

Plus tard en 2010, elle s'agrandit en s'associant à ALSEV pour créer une gamme de verre transformé, qui demeure affiliée jusqu'à présent. En 2011, a commencé une nouvelle production de verre à couches d'une capacité de 6 millions de mètres carrés.

Enfin en 2016, a inauguré sa deuxième ligne de verre flottant d'une capacité de 800 tonnes par jour, augmentant la production totale de verre flottant à 1400 tonnes par jour en combinant les capacités des deux lignes. Cette réalisation confirme la position de leader de MFG dans le verre.

À travers ces moments clés, MFG a démontré une capacité exceptionnelle à s'adapter aux exigences du marché, à innover et à maintenir une croissance continue [14].

I.2. Géolocalisation de MFG

Le complexe est situé à l'Arbaa dans la wilaya de Blida et a nécessité un investissement de 100 millions d'euros. Il fait partie d'un projet de grande envergure qui comprend 3 lignes de production de verre plat d'une capacité de production totale de 642 400 tonnes par an et 5 lignes de transformations du verre. [11]

La première ligne de production couvre une superficie de 10 hectares, avec une longueur totale de 630 m et une largeur de 40 m. Elle compte actuellement 750 employés dans différents métiers et domaines tels que la production, la maintenance, le contrôle de qualité, la sécurité, le commerce et les ressources humaines. [11]



Figure I.1 Géolocalisation de MFG [Google maps]

I.3. Distribution

Au-delà d'une véritable proximité, le réseau de distribution de MFG assure également la synergie des équipes pour assurer la qualité des réponses, le suivi des approvisionnements et la régularité de la production. Le circuit de distribution de MFG Algérie se définit comme suit :

- **Vente directe** : pour les transformateurs (miroiteries, façadiers, double vitrage et aluminium, entreprise du bâtiment) [11].
- **Vente indirecte** : pour les grossistes qui s'organisent en deux groupes dont le premier s'occupe des régions centre et sud alors que le second s'intéresse aux régions est et ouest [11].

La carte ci-dessous représente les réseaux de distribution de MFG vers l'étranger (Europe, Afrique) :

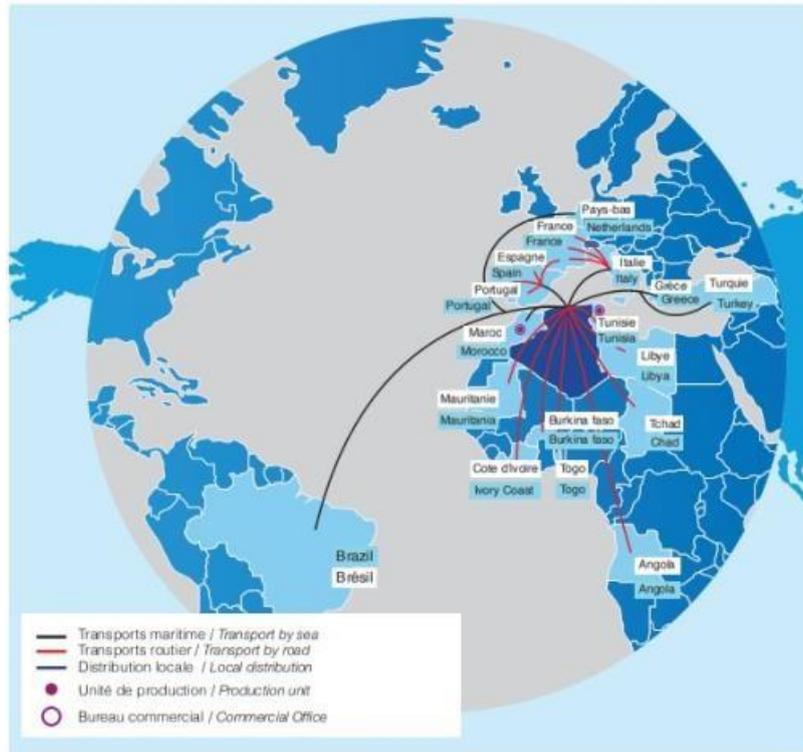


Figure I.2 Les réseaux de distribution de MFG vers l'étranger [11]

I.4. L'organigramme de l'entreprise

La société est structurée comme suit :

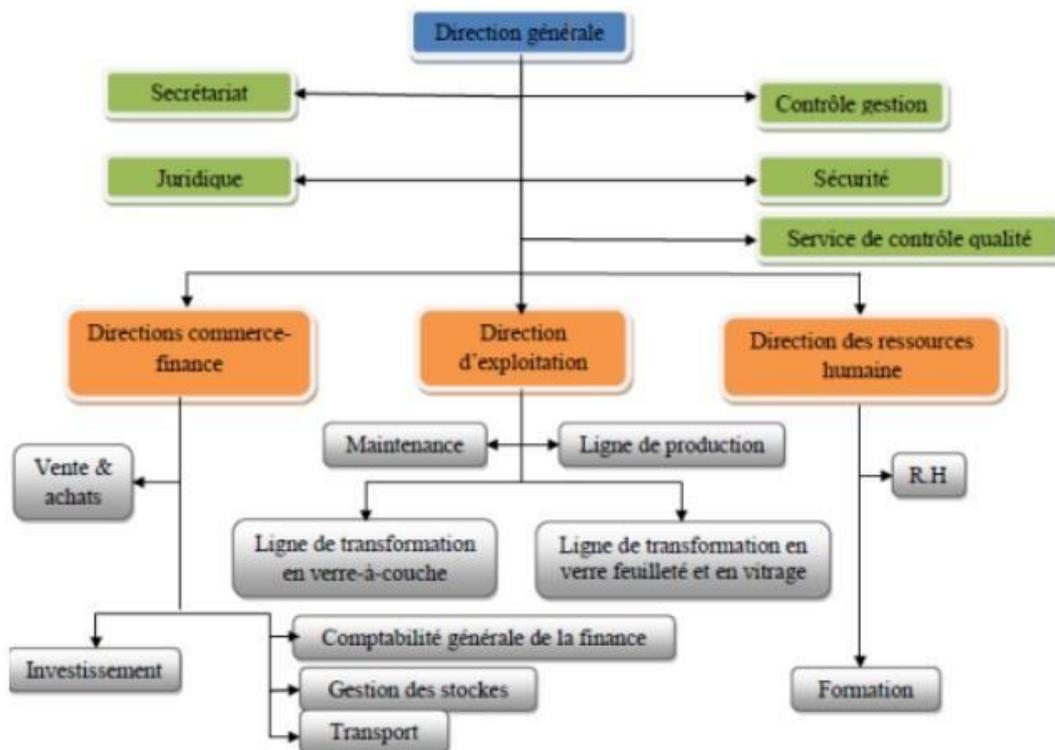


Figure I.3 Organigramme de l'entreprise MFG [15]

Le complexe de production de verre est un grand pas en avant pour l'Algérie. Cevital a transformé l'Algérie d'un pays quasi importateur de verre en un pays exportateur de verre, et la création de MFG peut être considérée comme une réalisation remarquable. Comme mentionné précédemment, MFG est en perpétuelle expansion et évolution. En effet il y'a eu une création de la filiale MFG sur le continent Européen avec deux plateformes de stockage et de distribution qui sont implantées en Italie depuis début 2008 et en Espagne depuis janvier 2009, et cela pour assurer la promotion et la commercialisation de ces produits en Europe. [15]

L'entreprise MFG a établi une station de traitement du sable sur le site de production, qui fournira au complexe du sable traité, qui est la matière première utilisée dans la production du verre. Par la suite, elle a ouvert un bureau d'attache en Tunisie en 2010 qui simplifiera et organisera efficacement les exportations de l'entreprise vers la Tunisie et les pays voisins.

Cette entreprise a mis en place un système de management intégré QHSE (Qualité, Hygiène, Sécurité, Environnement), et a installé des BPL (Bonnes Pratiques de Laboratoire) dans son laboratoire de contrôle qualité pour adopter toutes les Bonnes Pratiques d'Hygiène dans son système de management QHSE [15].

I.5. Gamme et qualité

MFG dispose d'une large gamme de produits qui répond aux besoins de ses clients en termes de qualité, de confort, de sécurité et d'économie d'énergie [11].

- Verre plat « Clear Float Glass »
- Verre feuilleté « Medilam ».
- Verre à couches.

MFG répond aux attentes des clients pour les applications les plus exigeantes en termes de design, de sécurité, d'isolation, de confort et de gestion de l'énergie. Il propose une variété de verres plats transparents avec des épaisseurs allant de 02 à 19 mm dans les dimensions [11]. Afin de répondre aux attentes des clients nationaux et internationaux et d'atteindre la satisfaction de ses clients, MFG a adapté un système de gestion QHSE (Qualité Hygiène Sécurité et Environnement) qui a passé trois certifications révérenciels ;

- **ISO 9001** :2008 pour la qualité
- **ISO 14001** :2004 pour l'environnement

De plus, afin d'exporter ses produits vers l'Europe, MFG a adopté une nouvelle méthode de mise en conformité directe avec la réglementation européenne, ce qui lui a valu le marquage CE [11].

Chapitre II

Généralités sur les verres

II. Généralités sur les verres

Les verres jouent un rôle fondamental dans notre quotidien tant au niveau économique, culturel, sociétal, énergétique que géologique. Les verres géologiques témoignent de l'activité ignée de la Terre et représentent une source importante d'outils et d'objets ornementaux du Paléolithique à nos jours. Désormais, les verres sont utilisés également pour fabriquer des matériaux techniques, tels que des récipients (plats, verres à boire, bocaux, carafes...), des écrans (télévision, ordinateur, smartphone...), des fibres aux multiples applications (renforcement, transport d'information, énergie, santé...), pour assurer le stockage de déchets domestiques ou nucléaires et, plus récemment, des biomatériaux (implants dentaires ou osseux...) [2].

II.1. Définition du verre

Le verre est un matériau solide transparent, homogène et cassant. Il est résistant au feu jusqu'à la température de 100°C que la vitre trempée peut supporter des températures allant jusqu'à 320°C. [22] Le verre est un solide amorphe. Il n'a pas de structure cristalline ordonnée à longue portée (disposition des atomes et présence d'un réseau). C'est un état particulier de la matière qui n'est autre que l'état vitreux 1 [3].

II.2. Composition chimiques des verres

Différents éléments, tels que le silicium et le bore, peuvent créer des verres simplement en se combinant à très haute température entre les différents oxydes. Ces derniers sont appelés oxydes formateurs car ils forment le squelette du verre. Ils sont combinés avec d'autres éléments appelés "modificateurs", qui sont :

- Les fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs.
- Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant [3].

II.2.1. Les oxydes formateurs (les vitrifiants)

La Silice : Le dioxyde de silicium SiO_2 est le principal composant du verre, représentant environ 70% en masse. Si on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est de 1730°C. Il entre dans le processus de fabrication sous forme de sable dont le plus pur contient 99,5% appelé sable de quartz. Très recherché pour sa haute qualité, le sable

de Fontaine bleu est utilisé dans la fabrication de verre optique et de cristal. Plus le pourcentage de silice est élevé, plus le coefficient de dilatation est faible, donc plus le verre est durable [3].

Anhydride borique : Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques ; il est également plus résistant à l'eau. Son point de fusion est de 2300°C. Il est utilisé pour les travaux de laboratoire (verre thermorésistant comme le Pyrex). De plus, il a des caractéristiques similaires à celles du fondant [3].

L'anhydride phosphorique : c'est une matière première pour la fabrication des acides super phosphoriques, des chlorures de phosphore, des esters phosphoriques et de différents produits organiques phosphorés [21]. Il est employé généralement dans le domaine de l'optique [3].

II.2.2. Les oxydes modificateurs

Les fondants : Les fondants, en particulier les oxydes alcalins, sont des substances utilisées en métallurgie pour abaisser le point de fusion des minéraux et faciliter leur fusion. La silice permet d'obtenir un verre, mais son point de fusion est très élevé (1730°C). En ajoutant des fondants, on abaisse cette température à 1400°C en économisant de l'énergie et on facilite les possibilités de travail [3].

Oxyde de sodium : Le **Na₂O** abaisse le point de fusion, augmente la brillance du verre, sa résistance aux substances atmosphériques et son coefficient de dilatation. Il est utilisé pour le verre industriel plutôt que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du moulage.

Oxyde de potassium : Le **K₂O** abaisse le point de fusion, ajoute de l'éclat au verre et adoucit la coupe, mais réduit sa résistance chimique. Il est avantageux pour le soufflage du verre car il augmente le temps de travail dans le processus de formage.

Oxyde de Magnésium : Le **MgO** est utilisé sous forme de dolomite composée de (calcium + magnésium). Elle n'est pas exigée pour tous les verres à l'exception du verre flotté, du verre plat et de la fabrication de verres à pied. Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

II.2.3. Les Stabilisants (oxyde alcalino-terreux)

L'introduction d'un flux d'oxydes basiques entraîne la rupture des liaisons Si-O et l'apparition d'oxygène « non pontant ». Ceci a pour effet de fragiliser le réseau et d'augmenter la solubilité dans l'eau [3].

Oxyde de Calcium : le CaO est disponible sous forme de chaux (le stabilisant le plus utilisé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de l'oxyde de magnésium). Il augmente la résistance chimique du verre, sa brillance et réduit sa solubilité, mais un excès peut provoquer une dévitrification [3].

Oxyde de zinc : ajoute de l'éclat et de l'élasticité.

Oxyde de Fer (Fe_2O_3) : C'est un stabilisant et un colorant souvent contenu dans les roches naturelles. Il donne une couleur verte, donc il est nécessaire d'avoir un changement de couleur pour cette nuance. [3]

Oxyde de Plomb (PbO) : Il entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus brillant et en même temps légèrement jaunâtre, ce qui le rend plus confortable à couper et à travailler. [3]

II.2.4. Les colorants

Les verres sont généralement teintés intégralement, ce qui signifie que des oxydes métalliques sont ajoutés pendant le processus de fusion. Ils entrent dans le mélange en très faible proportion.

La coloration de la substance est due à la présence d'ions de métaux de transition dans le verre tel que le cuivre. [3]

II.3. La structure microscopique du verre

Au niveau microscopique, le verre est un réseau tridimensionnel dans lequel un atome de silicium Si au centre d'un tétraèdre est relié à quatre atomes d'oxygène O. Représentation 2D simplifiée de la silice à l'état cristallin (a) et de la silice à l'état amorphe (b). [1]

II.4. Les différents types du verre

Il existe trois types du verre

II.4.1. Le verre à couche

Par définition, les ‘verres à couches’ sont des produits verriers de types industriels généralement des produits élaborés à partir de verre float qui sont revêtus d’une couche mince, en général composée d’oxydes métalliques. L’épaisseur de cette couche est de l’ordre de 10 à 800 nanomètres (0,8 μm). Pour optimiser les performances, la couche peut être constituée d’un empilement de plusieurs sous-couches. Toutefois certains verres fonctionnels comportent des couches plus épaisses telles que le verre anti-incendie, le verre électro-chrome, etc.

Le but de cette couche est de modifier le comportement optique pour réduire le coefficient solaire, chimique comme le verre autonettoyant ou verre hydrophobe, électrique dépôts conducteurs et transparent ou encore mécanique pour traitement anti-rayures.

Il y’a une possibilité d’améliorer des propriétés acoustiques et mécaniques du verre comme le verre feuilleté pour la sécurité, la résistance au vandalisme, la manipulation en toute sécurité, par exemple les sols en bois verre, parois d’aquarium, hublots de piscine. [6]

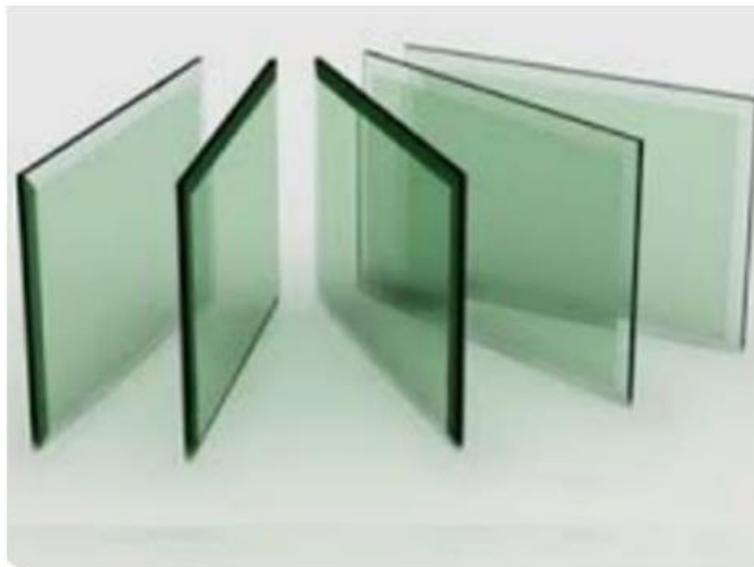


Figure II. 1 Le verre a couches

II.4.1.1. Performance

Les performances thermiques d'un double vitrage à couche tendre sont nettement meilleures que celles d'un double vitrage classique (le coefficient U_g atteint 1,1 $\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$ contre 3 $\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$ de double vitrage. Classique). [14]

Les avantages d’une telle isolation thermique sont nombreux ;

1. Diminution sensible des dépenses de chauffage (électricité, gaz, fuel, bois).
2. Amélioration du confort :
 - Quasi-suppression de la zone froide près des parois vitrées ;
 - Utilisation maximale de l'espace ;
 - Réduction des risques de condensation sur le verre intérieur ;
 - Protection de l'environnement par réduction de l'émission de gaz à effet de serre (CO₂), liée à la diminution de la consommation de chauffage.
 - Un haut niveau de transmission lumineuse.
 - Un faible niveau de transmission énergétique (facteur solaire faible).
 - Un aspect neutre en réflexion et en transmission. [14]

II.4.2. Le verre plat

Le verre plat MFG est fabriqué selon le procédé « float ». Ce dernier permet d'obtenir des verres aux surfaces parfaitement planes et parallèles. Le procédé consiste à verser du verre en fusion sur une couche de métal liquide puis à refroidir le verre formé lorsqu'il est suffisamment stable d'un point de vue physique et dimensionnel. Le verre transparent MFG porte le marquage CE et est conforme aux normes européennes en vigueur EN 572-9 et EN 410. Avec la technologie « Float », MFG produit du verre plat pour les industries tel que le bâtiment, l'automobile et l'électroménager [14].



Figure II.2 Unité de transport verre plat MFG [17]

II.4.2.1. Performances

Le verre plat assure une transmission lumineuse élevée : bon éclairage naturel des espaces intérieurs, et une large possibilité de création architecturale utilisée en simple ou double vitrage. Les performances spectrophotométriques des verres MFG sont données en simple vitrage, pour toutes les épaisseurs [14].

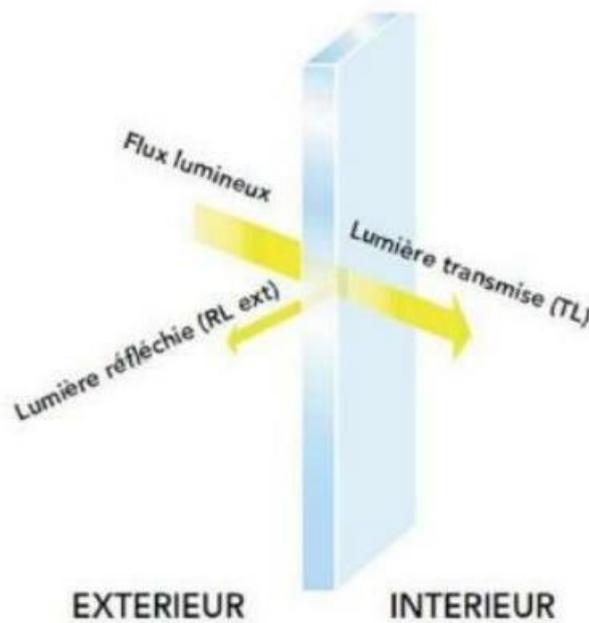


Figure II. 3 Transmission lumineuse du verre plat [11]

II.4.3. Verre feuilleté

Le verre feuilleté Medilam est fabriqué à partir de verre transparent MFG marqué CE, conforme aux normes européennes en vigueur EN 572-9 et EN 410, et est lié par un intercalaire PVB (Butyral Poly Vinyle). Medilam est un produit fini marqué CE qui répond à la norme EN 12543. Il a passé la certification de laboratoires européens externes reconnus, il a donc également passé tous les tests imposés par la norme au niveau du laboratoire MFG. Le Medilam est résistant aux chocs ; lorsqu'il heurte un corps étranger, le verre se fendille et la fissure se situe au point d'impact, ce qui n'affecte pas la visibilité. L'intercalaire PVB maintient les éclats

de verre en place, réduisant ainsi le risque d'être coupé par les éclats de verre. Il peut également garder le mur étanche. De plus, l'énergie résiduelle du corps est absorbée par cette couche intermédiaire lors de l'impact ; donc, si l'impact n'est pas proportionnel, le verre empêchera le corps de traverser [14].

II.4.3.1. Performance

Le Medilam vous assure une protection contre les blessures, la chute des personnes et d'objets, par ailleurs contre le vandalisme et l'effraction et les rayons Ultra-violets (UV). [14]

De plus, le film PVB peut constituer un élément décoratif très important, que ce soit par sa propre couleur ou en combinant divers matériaux avec des effets décoratifs ou des propriétés fonctionnelles. Il est également utilisé comme élément acoustique dans un ensemble de verres à double vitrage « asymétriques ». Dans ce cas, le PVB spécialement traité est utilisé pour augmenter les performances acoustiques du verre feuilleté en doublant sa capacité d'amortissement. [14]



Figure II. 4 Application du verre feuilleté dans un building [11]

II.5. Les oxydes semi-conducteurs

Les oxydes de Niobium et de Titane sont des composés chimiques formés par la combinaison de ces éléments avec l'oxygène.

II.5.1. Le Niobium

Nb Le niobium est un métal qui cristallise dans un réseau cubique centré d'une densité de 8,57 g/cm³. C'est un métal réfractaire, bon conducteur thermique, avec des points de fusion et d'ébullition à 2477°C et 4744°C, respectivement. [13]

Le niobium est utilisé dans la stabilisation des aciers inoxydables pour empêcher la corrosion inter granulaire en réduisant la teneur en carbone de l'acier. [13]

II.5.1.1 Le dioxyde de Niobium (NbO₂)

Les oxydes de niobium peuvent conduire à de nombreuses propriétés différentes et intéressantes. Plus précisément, les oxydes de niobium ont montré une grande potentialité dans de nombreuses applications technologiques telles que les condensateurs électrolytiques solides, les oxydes conducteurs transparents, photochromiques dispositifs, cellules solaires sensibilisées aux colorants et autres, et de nos jours il attire l'attention de l'industrie du verre. [13]

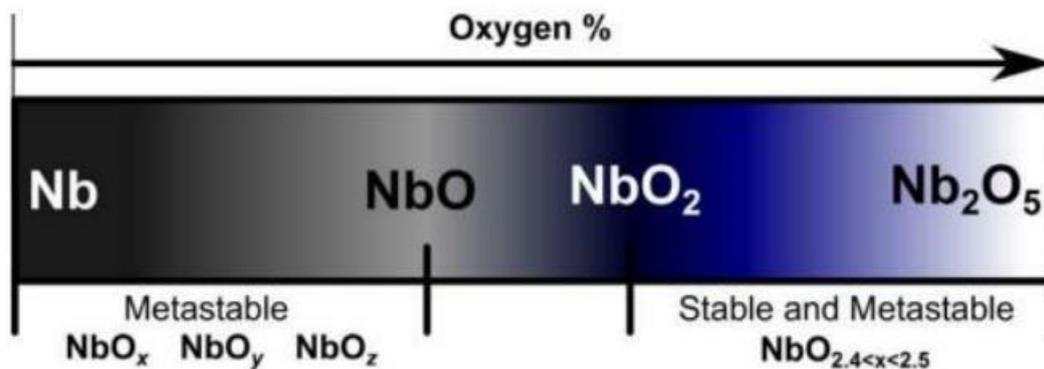


Figure II. 5 Illustration schématique des différents états d'oxydation du niobium [13]

II.5.1.2. Les propriétés générales

Le niobium pur cristallise dans une structure cubique centrée ($m3Im$). Il possède la plus faible masse volumique parmi les métaux réfractaires (8,58 g/cm³ contre 10,3, 16,7 et 19,3 pour le molybdène, le tantale et le tungstène). A température ambiante, il présente une résistance à la rupture relativement peu élevée et une ductilité importante. Comparativement aux autres éléments réfractaires, la transition fragile ductile pour le niobium pur s'opère pour des températures inférieures à -125°C [23].

Les travaux de **Fries** et **Al** montrent que les propriétés mécaniques du niobium sont fortement influencées par la présence d'impuretés. L'oxygène, l'azote ou le carbone influent, de manière variable selon la température d'exposition, sur la résistance maximale et le taux de déformation du niobium. Malgré son haut point de fusion, cet élément est trop ductile à haute température pour satisfaire aux exigences sévères imposées en service et de nombreuses études ont été menées entre 1955 et 1975. La faible masse volumique et la relative facilité de mise en forme du niobium constituent toutefois des atouts majeurs au développement d'alliages de structure pour la haute température. Dès lors, les propriétés mécaniques du niobium ont été modifiées par ajout d'éléments d'alliage. Ce métal réfractaire est désormais à la base des alliages les plus prometteurs pour les applications à hautes températures [23].

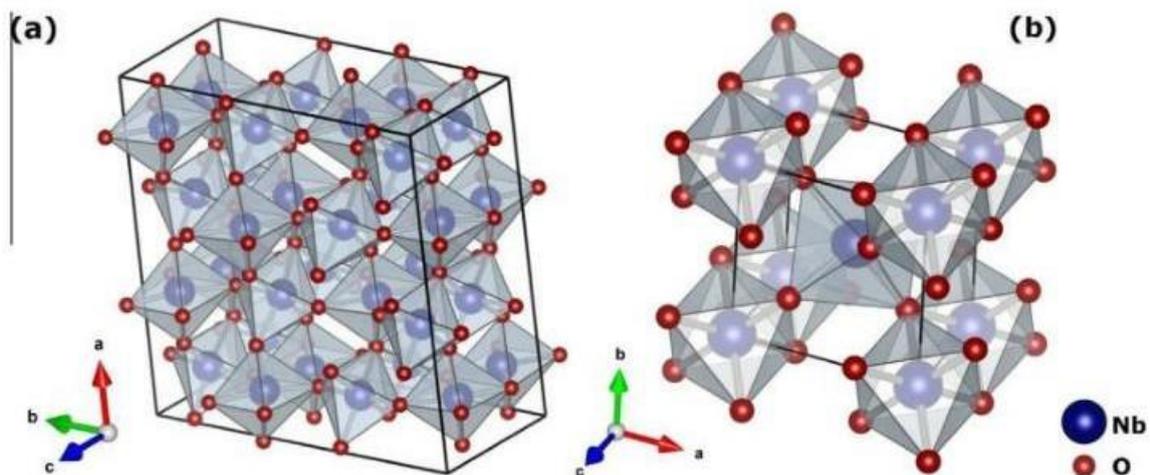


Figure II. 6 Structure tétragonal (a) et rutile (b) de NbO₂ [13]

II.5.2. Le titane

Le titane est un métal de transition brillant avec une couleur argentée, une faible densité et une résistance élevée. Les deux propriétés les plus utiles du métal sont la résistance à la corrosion et le rapport résistance/densité, le plus élevé de tous les éléments métalliques. La résistance à la corrosion des alliages de titane à des températures normales est exceptionnellement élevée [16].

II.5.2.1. L'états d'oxydation du titan

Les états d'oxydation du Titan possibles sont **+2,3,4**. L'état d'oxydation +4 domine la chimie du titane, mais les composés à l'état d'oxydation +3 sont également courants. En raison de son état d'oxydation élevé, les composés de titane (IV) présentent un degré élevé de liaison covalente [16].

II.5.2.2. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau semi-conducteur de type n'ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans les plusieurs domaines. En plus de ça il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevé et une constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité comme les propriétés optiques et électriques [20].

II.5.2.3. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Il appartient à la grande famille des oxydes (figure I.3), qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, le plus grand oxyde dans cette famille est TiO_2 , qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions [7].

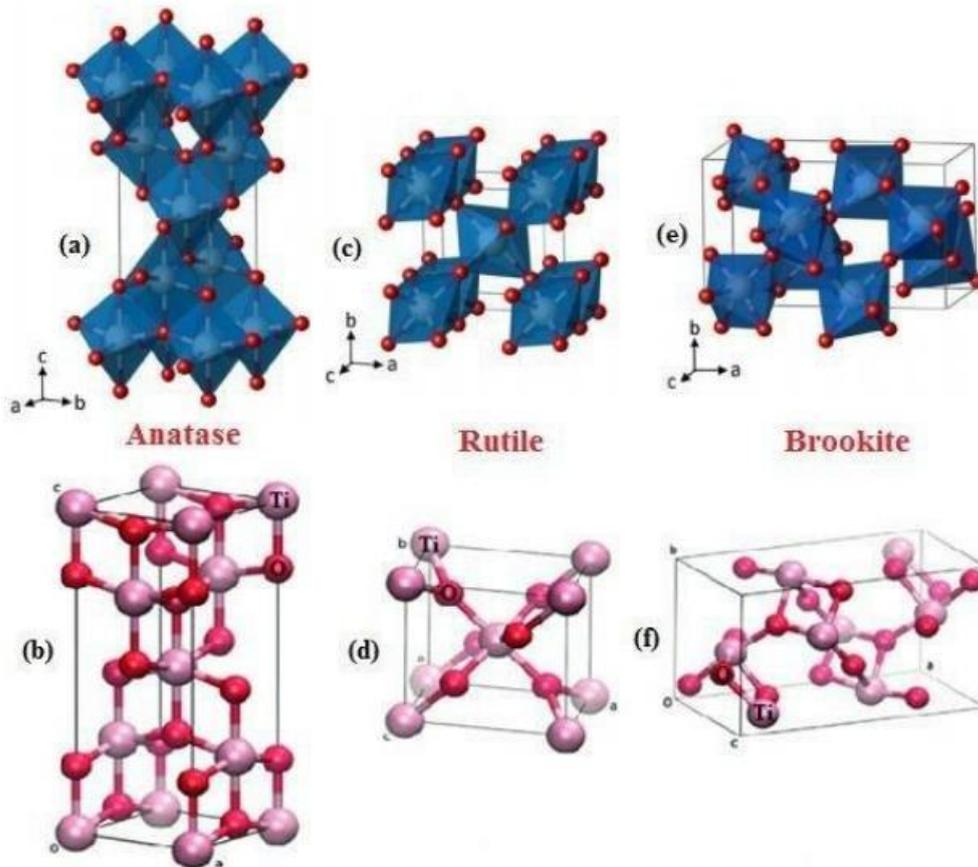


Figure II. 7 La structure cristalline des différentes phases du TiO_2 l'anatase, la rutile, la brookite[7]

II.5.2.4. Les applications de dioxyde de titane (TiO_2)

Généralement on les trouve dans les poudres et les couches minces, le dioxyde de titane est utilisé dans un très large éventail d'applications commerciales et de domaines de recherche, notamment :

- **Poudre** : En tant que pigment blanc dans les peintures, les plastiques, les encres, le papier et les cosmétiques, dans les lessives en poudre, les dentifrices, les écrans solaires, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques, les plaques photographiques, pour la fabrication de pierres de synthèse et comme catalyseurs. [19]
- **Couches minces** : Pour les condensateurs ultraminces et les MOSFET en raison de sa constante diélectrique extrêmement élevée en tant que capteur d'humidité et d'oxygène en raison de la dépendance de sa conductance électrique aux gaz présents, en tant que revêtement optique

et matériau pour guides d'onde en raison de son indice de réfraction élevé, en tant que couche protectrice et barrière résistante à la corrosion et en tant que photo-anode dans les cellules solaires en raison de son activité photoélectrique. [19]

II.6. Les verres de MFG

II.6.1. Composition chimique du verre Float

Verre float ou glace flottée, est un verre de **silicate sodocalcique** plan, transparent, clair ou coloré, issu de la plus récente technologie du Float-Glass [11].

Le verre “**silicate sodocalcique**” est composé de sable de silice servant de corps vitrifiant et d'oxyde de sodium (soude) utilisé comme fondant dans le but d'abaisser la température de fusion de la silice. De chaux qui joue le rôle de stabilisant conférant au verre sa résistance chimique, et enfin de divers oxydes métalliques servant à améliorer ses caractéristiques mécaniques et sa résistance aux agents atmosphériques, ainsi qu'à lui donner sa coloration éventuelle [11].

II.6.2. Les caractéristiques du verre float

Les caractéristiques du **verre float** sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 Les différentes caractéristiques du verre float

Dureté	suit l'échelle de Mohs est de 6.5
Module de Young	7.500 Kg /mm
Coefficient de poisson	0.22
Résistance à la flexion	1 à 10 Kg /mm (selon l'état de surface)
Résistance à la compression	100à 150Kg/mm
Dilatation linéaire	$9 \cdot 10^{-6}$
Conductibilité thermique	1.16 W/°C
Chaleur spécifique	0.19 Kcal /Kg °C
Indice de refraction	1.52
Epaisseur	2 mm à 19mm
Couleurs	Clair, azur, bronze, gris...

II.6.3. Les différents types du verre du MFG

II.6.3.1. Le verre MEDIREFLECT

Le MEDIREFLECT est un verre réfléchissant à couches tendres d'oxydes de métaux ; les dépôts sont réalisés à température ambiante, après la fabrication du verre. Il a été soigneusement conçu pour répondre à la double exigence des architectes, à savoir le fonctionnel et l'esthétique, convenant parfaitement pour les utilisations de contrôle solaire et de réduction de l'éblouissement [14].

II.6.3.1. Application

Les propriétés particulières du MEDIREFLECT lui permettent de réfléchir la lumière et l'énergie solaire incidente en limitant les apports de chaleur. Ainsi, le MEDIREFLECT est destiné à être assemblé en double vitrage et adapté à la plupart des types de vitrages de façade dans les bâtiments, bâtiments résidentiels, bureaux, commerce bâtiments scolaires, bâtiments industriels.... [14]

II.6.3.2. Le verre MEDILAM

MEDILAM est un verre feuilleté fabriqué à base de deux feuilles de verre clair assemblées par un intercalaire PVB transparent (Butyral Poly Vinyle), dans le seul but de garantir la sécurité des individus et la protection contre les chutes, les blessures, les effractions et le vandalisme.

Il résiste à l'impact lors d'un choc avec un corps étranger, le verre se fendille, la fracture est localisée au point d'impact sans altérer la visibilité. L'intercalaire PVB maintient les morceaux de verre en place, ce qui diminue le risque de coupure par les éclats de verre. Il garde par ailleurs l'étanchéité de la paroi, il est esthétiquement ressemblant à des verres ordinaires grâce à sa transmission lumineuse élevée [14].

II.6.3.2.1. Application du MEDILAM

Le verre MEDILAM est généralement appliqué pour la sécurité passive (protection contre les blessures par le verre), il s'utilise pour : les portes, les plateaux de tables, les cloisons Les halls d'entrée Les cages d'escalier. Pour la sécurité active (protection contre les agressions et accidents), il offre une protection contre : Les jets de pierre et autre, les effractions, et les impacts de balles d'armes à feu [14].

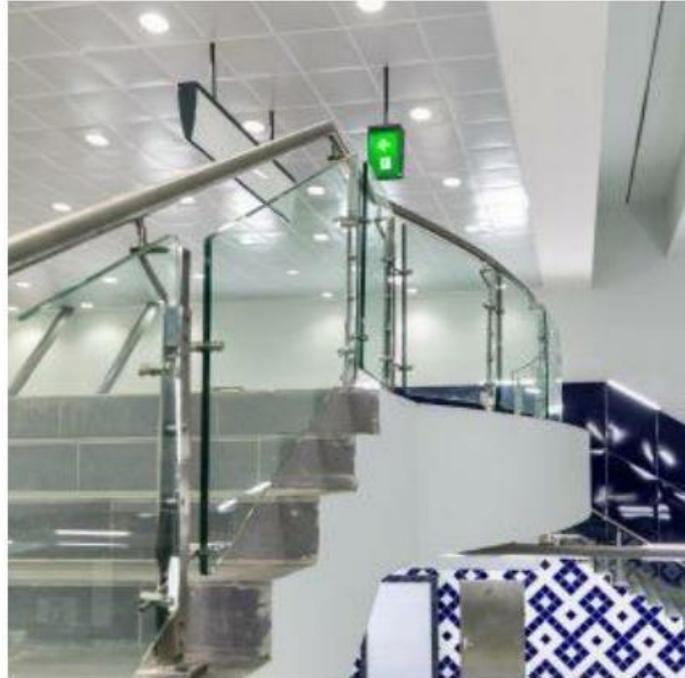


Figure II. 8 Application du verre MEDILAM dans des escaliers [14]

II.6.3.3. Le MEDICLEAN

Le MEDICLEAN est un verre réfléchissant à couches tendres d'oxydes de métaux spécifiques ; les dépôts sont réalisés à température ambiante, après la fabrication du verre. La trempe est nécessaire pour que la couche devienne photo-catalytique et hydrophile, ainsi, le verre acquiert d'autres performances en plus de la réflexion et devient un verre autonettoyant.

Avec ce type de vitrage, on obtient un vitrage propre plus longtemps et un entretien plus facile. Les matières organiques qui reposent sur la vitre au fil des jours sont décomposées par la lumière du soleil par le procédé photo-catalyse [14]

De plus, et grâce à la propriété hydrophile du verre, l'eau de pluie ou de nettoyage qui entre en contact avec le verre s'écoule facilement. Les salissures décomposées glissent vers le bas et disparaissent sans laisser de trace, évitant aussi l'effort et le prix supplémentaire du nettoyage [14].

II.6.3.3.1. Application du verre MEDICLEAN

Les propriétés particulières du MEDICLEAN lui permettent de réfléchir la lumière et l'énergie solaire incidente en limitant les apports de chaleur, en plus, d'alléger et réduire le nettoyage des vitres. Ainsi, le MEDICLEAN est destiné à être assemblé en double vitrage et adapté à la plupart des types de vitrages pour des bâtiments résidentiels ou tertiaires, bureaux, commerce, bâtiments scolaires, bâtiments industriels. Le MEDICLEAN est très recommandé dans les environnements fortement pollués [14].

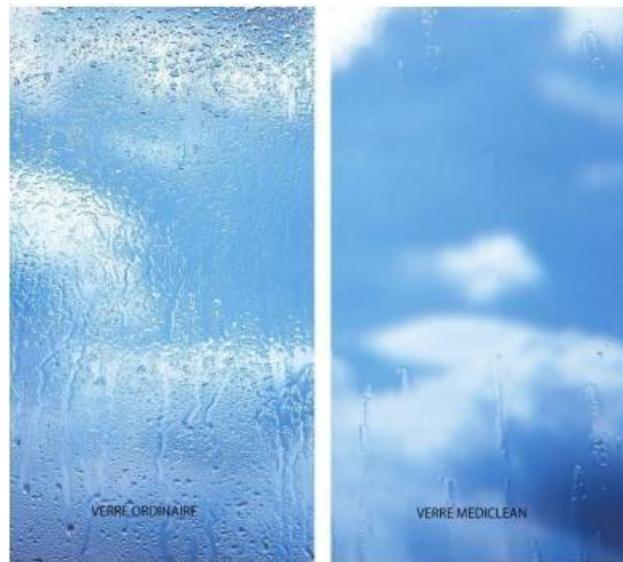


Figure II. 9 La différence entre le verre ordinaire et le MEDICLEAN

II.6.4. LE VERRE TREMPÉ

II.6.4.1. La trempe thermique

La trempe est un procédé qui consiste à chauffer le verre à 700 °C environ, puis refroidit très rapidement et uniformément à 300°C par des jets d'air froid, afin d'augmenter sa résistance tant à l'impact qu'aux chocs thermiques.

Les couches externes sont refroidies en premier. La surface se rigidifie car les molécules diminuent de volume et atteignent leurs dimensions définitives avant celles de la couche interne. Quand les régions internes se contractent à leur tour, elles « tirent » sur la surface et créent une tension résiduelle de compression [3].

II.6.4.2. Verre trempé

Le verre trempé thermiquement est un verre de sécurité. Il doit satisfaire certains critères de fragmentation dans le but d'offrir une protection en cas d'impact humain accidentel. Il présente des caractéristiques différentes de celles des produits de base dont il est issu, Il est de deux à cinq fois plus résistant qu'un verre ordinaire, en cas de bris. Il se fragmente en petits morceaux non coupant ce qui limite les risques de coupure. Il peut être mis en œuvre sur tous types de structures en respectant les indications exigées. Une fois le verre trempé, il ne peut plus être scié, coupé, percé ou façonné. [11].

Parmi les applications les plus courants du verre trempé on cite :

- Automobile : glace latérales, lunettes arrière, toits ouvrants
- Electroménager : portes de fours et les plaques chauffantes.
- Verre intérieur : l'agencement, le sanitaire, les vitrines, les cloisons, escalier.
- Equipements industriels : capteurs solaires, ascenseurs. -
- Matériel mobile : le ferroviaire, la marine, le para automobile.
- Le mobilier urbain : abribus, panneaux publicitaires, cabines téléphoniques.
- Les façades : les murs de rideaux, les portes, les vitrines, garde-corps. [11].

Le verre trempé présente des avantages tel que la haute résistance par rapport au verre ordinaire. Le procédé utilisé pour le fabriquer provoque une liaison plus forte entre les

molécules dans le verre. Cela va augmenter sa résistance aux chocs et à la chaleur. Il est idéal pour les applications domestiques tel que les parois de douche et les parets baignoire [11].

Chapitre III
Procédés de dépôts en couches
minces

III.1 Notions générales sur les couches minces

III.1.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre appelé substrat. Les couches minces ont pour but de conférer à la surface de la pièce des propriétés spécifiques tout en bénéficiant des propriétés volumiques du substrat telles que la conductivité électrique qui est une métallisation de surface, par exemple visualisation d'échantillons isolants au microscope électronique à balayage, et l'optique comme les miroirs argentés, lentilles d'appareil photo antireflet, casques de pompier nickelés pour réfléchir la chaleur (infrarouge), visières plaquées or pour éviter l'éblouissement. [4].

III.1.2. Les principaux indicateurs de performance

Pour évaluer les performances des couches minces, il est nécessaire de se baser sur des indicateurs spécifiques, qui permettent de mesurer différents aspects tel que la qualité du dépôt, les propriétés optiques, énergétique, et mécanique, parmi les indicateurs de performances couramment pour l'évaluation des couches minces utilisé on cite :

TL : est la proportion de lumière visible, qui est transmise à travers le verre.

RL : est la proportion de lumière visible, qui est réfléchi par le verre. Index du rendu des couleurs : (Ra) le rendu des couleurs désigne l'effet de la lumière du jour transmise ou réfléchi par le verre sur la couleur des objets qu'elle éclaire.

TE : est la proportion d'énergie solaire, pour une incidence normale, qui est transmise à travers le verre.

RE : est la proportion d'énergie solaire, pour une incidence normale, qui est réfléchi par le verre.

AE : est la proportion d'énergie solaire, pour une incidence normale, qui est absorbée par le verre.

Ug : est défini comme étant la quantité de chaleur traversant le vitrage, en régime permanent, par unité de surface, et pour une différence de température unitaire entre les ambiances. [11]

- Le coefficient de transparence, ou de transmission lumineuse (TL ou T) :

Ce facteur de transparence caractérise la proportion de lumière visible qui traverse le verre, sachant que, le coefficient TL est compris entre 0 se référant à l'opaque et 1 se référant au transparent. [5]

-Facteur Solaire : (g)

C'est la quantité totale d'énergie solaire transmise directement à travers le vitrage et de l'énergie absorbée réémise vers l'intérieur du local. Plus le facteur solaire est bas, plus l'énergie solaire entrante sera faible et donc meilleure sera la protection solaire. [11]

- Le facteur gain solaire

Le facteur de gain solaire est le rapport TL/g. Il définit la quantité de lumière visible que le verre transmet sans ajouter de chaleur supplémentaire. Le choix de ce facteur est important selon que le climat est froid ou chaud (voir verres à faible émissivité et à contrôle solaire) [5].

-L'émissivité « e »

La chaleur est transférée par conduction, convection et rayonnement. Le verre simple vitrage non traité perd la plupart de ses propriétés isolantes en raison de son rayonnement à haute énergie. Cette capacité de dissipation thermique est caractérisée par l'émissivité e. L'émissivité la plus élevée est celle d'un "corps noir", qui est égale à 1, tandis que l'argent métallique poli a une émissivité de 0,02 [5].

-Le coefficient de transfert thermique U

La valeur U est une mesure de la perte ou du gain de chaleur d'un vitrage causée par la différence de température de l'air entre l'intérieur et l'extérieur, cette valeur n'est pas seulement le résultat des propriétés de la couche déposée sur la plaque de verre, mais aussi de la structure du verre. Elle est exprimé en $W/m^2.K$ (watts par mètre carré et par degré). Le facteur U d'un vitrage à simple vitrage est d'environ $6 W/m^2.K$, mais pour un triple vitrage à isolation renforcée, le facteur U peut être réduit à 1,1 [5].

Des valeurs inférieures peuvent être obtenues si ces espaces à triple vitrage ne sont pas remplis d'air mais d'un gaz moins conducteur thermiquement comme l'argon ou mieux encore le xénon. Notez que l'inverse de U est la résistance thermique $R=1/U$. Les coefficients TL, U, g et e ne peuvent pas toujours être sélectionnés **individuellement**. Il faut souvent trouver un compromis, par exemple, dans les pays froids, il est préférable d'avoir un contrôle solaire à g élevé pour profiter du rayonnement solaire diurne pour le chauffage [5].

De plus, il existe des combinaisons plus ou moins complexes comme le verre autonettoyant, l'isolation renforcée (low-E) et le contrôle solaire [5].

III.1.3. Structure en verre à couches

Pour assurer de bonnes performances et une bonne durabilité, il est généralement nécessaire de déposer une couche de base qui assure l'adhérence au verre. Une couche (mais plus souvent plusieurs couches) donne au verre des caractéristiques fonctionnelles souhaitées.

Eventuellement, une couche de protection chimique et mécanique (dans le cas des verres avec une faible émissivité, la dernière couche peut être en nitrure de silicium) [9].

III.1.4. La couche autonettoyante

Le verre autonettoyant est un verre recouvert d'une fine couche d'oxyde de titane (généralement pyrolytique) sous forme d'anatase cristalline. Le revêtement a des propriétés semi-conductrices et super hydrophiles. Ces deux propriétés permettent au revêtement d'être placé à l'extérieur pour assurer une dégradation photo catalytique (sous l'action du rayonnement solaire) des salissures déposées sur le verre (car semi-conducteur) puis lavées à l'eau de pluie (car super hydrophile) [5].

III.1.5. Les fonctions d'un verre à couches

Ces couches sont si petites qu'elles peuvent descendre à seulement 1 μm . Ces couches sont généralement composées d'oxydes métalliques, qui peuvent être empilés à partir de plusieurs sous-couches pour optimiser les performances [7].

Ces différentes couches impliquent différentes fonctions :

-Fonction optique : Le revêtement modifie le comportement optique du verre dans le domaine visible et/ou infrarouge [7].

-Fonctionnalité chimique : Il s'agit principalement de créer des vitrages hydrophobes ou au contraire hydrophiles [7].

-Fonctionnalité électrique : Le but est d'obtenir des dépôts transparents à la lumière visible mais électriquement conducteurs. L'application est l'élimination des charges statiques, mais concerne surtout la réalisation de verres "intelligents" de type électro chrome.

Fonctions multiples : Souvent, une combinaison de ces différentes propriétés est recherchée. Le double vitrage autonettoyant à isolation renforcée en est un exemple [7].

A titre d'exemples, on cite le verre antireflet, réfléchissant, autonettoyant Fenêtre hydrophobe, traité anti-rayures et le feuilleté [7].

III.2. Techniques de déposition et d'élaboration des couches minces

Des principales méthodes de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat dépourvu de dépôt. En pratique, on distingue deux grandes familles de méthodes,

celles qui faisant appel à un gaz porteur déplacent le matériau à déposer du conteneur vers le substrat, celles-ci sont liées les techniques de diffusion utilisées pour fabriquer les composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à très basse pression dans lequel le matériau est déposé sera délivré par une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique. Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur [8].

Les techniques de fixation en phase gazeuse de dépôt PVD, et de dépôt CVD sont actuellement en cours de développement par rapport à la méthode mise en œuvre, le contrôle de l'épaisseur de la couche catalytique en phase liquide ou méthode sol-gel. [8]

Les dépôts de PVD ou CVD sont des couches minces ($\approx 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) effectués à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($\angle 10^{-1}$ mbar) [8].

On différencie les CVD des PVD par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

-CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule des techniques de dépôt de couches minces et leurs applications

-PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...) [8].

Le schéma suivant représente les méthodes générales pour le dépôt des couches minces.

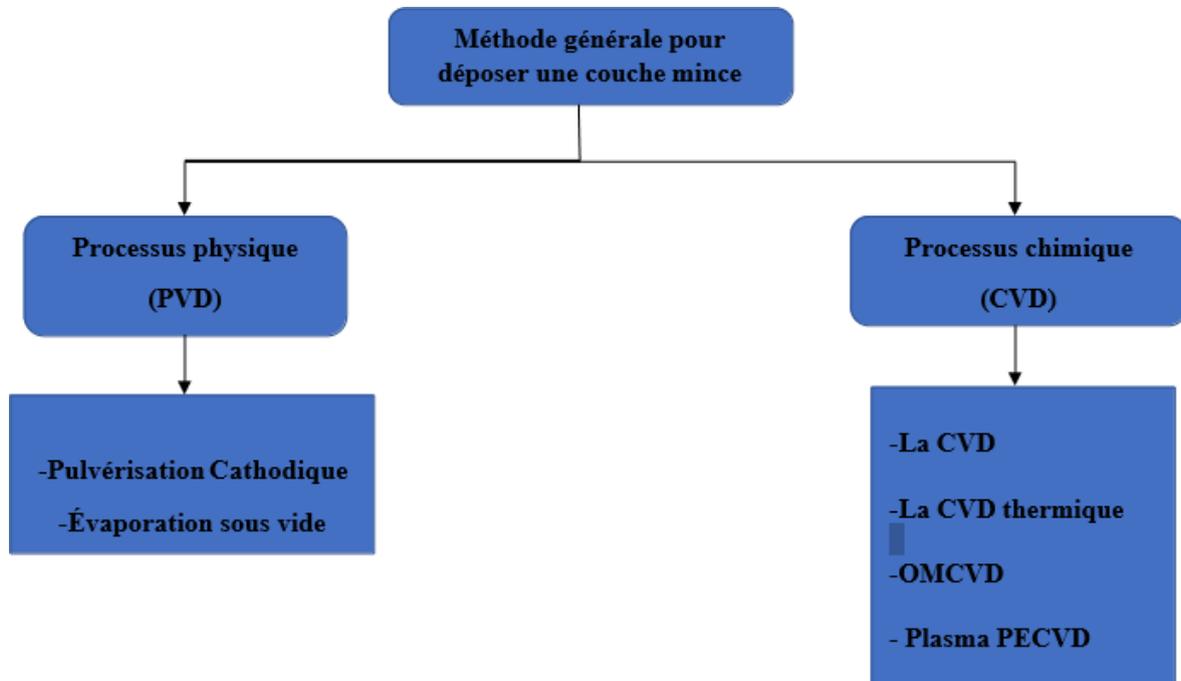


Figure III. 1 Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces

III.2.1. Les dépôts chimiques en phase vapeur

III.2.1.1. Les techniques CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. [8]

III.2.1.2. La CVD thermique

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. [8]

Cette température peut être obtenue par :

- Chauffage direct en faisant passer le courant à travers le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence : limite le choix des substrats car il doit conduire l'électricité et la chaleur.
- Chauffage par rayonnement thermique : peut être appliqué sur des substrats pauvres conducteur électrique. [8]

III.2.1.3. OMCVD

Les précurseurs utilisés sont des composés organométalliques contenant, leur structure, la liaison caractéristique du matériau à déposer.

La chaleur instable de ces composés rend possible leur décomposition et leur réaction à basse température.

Cependant, des réactions parasites peuvent survenir conduisant à l'introduction des impuretés dans la couche. L'intérêt industriel pour la technologie est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité. [8]

III.2.1.4. PECVD

Au cours de ce processus, le plasma, généralement induit par un champ à haute fréquence (Micro-onde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces chimiques actives telle que les ions et les radicaux libres.

Le processus permet la température de dépôt la plus basse (25-400°C) pour permettre l'utilisation de n'importe quel type de substrat. De plus, le taux de dépôt atteint est supérieur par rapport celui des procédés CVD conventionnels. Cependant, à cause de la très faible température, il est difficile d'éliminer les produits de réaction parasites, on observe parfois, ils sont incorporés dans des films pour adultes. De plus, le bombardement des substrats de

particules énergétiques peut provoquer des défauts microstructuraux et de contrainte résiduelle importante. [8]

III.2.2. Les dépôts physiques en phase vapeur

III.2.2.1. PVD

C'est un procédé par lequel se forme une couche mince sur une surface lorsqu'une substance chimique soumise à des contraintes physiques passe à l'état de vapeur et vient de déposer sur un matériau en retournant à l'état solide, [23] on cite plusieurs dépôts par voie physique :

- Pulvérisation Cathodique Magnétron
- Pulvérisation Cathodique Diode
- Évaporation sous vide par effet Joule
- Évaporation sous vide par canon à électrons

***Pulvérisation Cathodique**

Le principe de cette technologie réside dans la création d'une décharge luminescente entre deux électrodes. Ce bombardement provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée donc sous vide, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et de neutres (atomes). [10]

***Évaporation sous vide**

Contrairement à la pulvérisation cathodique magnétron ou diode qui est basée sur un principe mécanique de bombardement atomique ou plus exactement ionique, l'évaporation sous vide est quant à elle basée sur un principe thermique. Ainsi l'échauffement permet à la matière d'atteindre son point de fusion, puis dans un second temps son point de vaporisation.

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. [10]

L'échauffement de la matière peut être produit par plusieurs techniques :

***Évaporation effet Joule** : un courant de caractéristiques quelques centaines d'Ampères est passé dans la matière à évaporer

***Évaporation par bombardement électronique** (Évaporation canon à électrons)

***Évaporation par effusion**

Ces technologies permettent de maîtriser de façon très précise les épaisseurs déposées. Elles sont également très reproductibles et de surcroît très propres. Aucun effluent ou autre ne sort de l'équipement. [10]

Le schéma suivant représente les différents dépôts des couches minces dans la ligne de production des verres a couches de MFG.

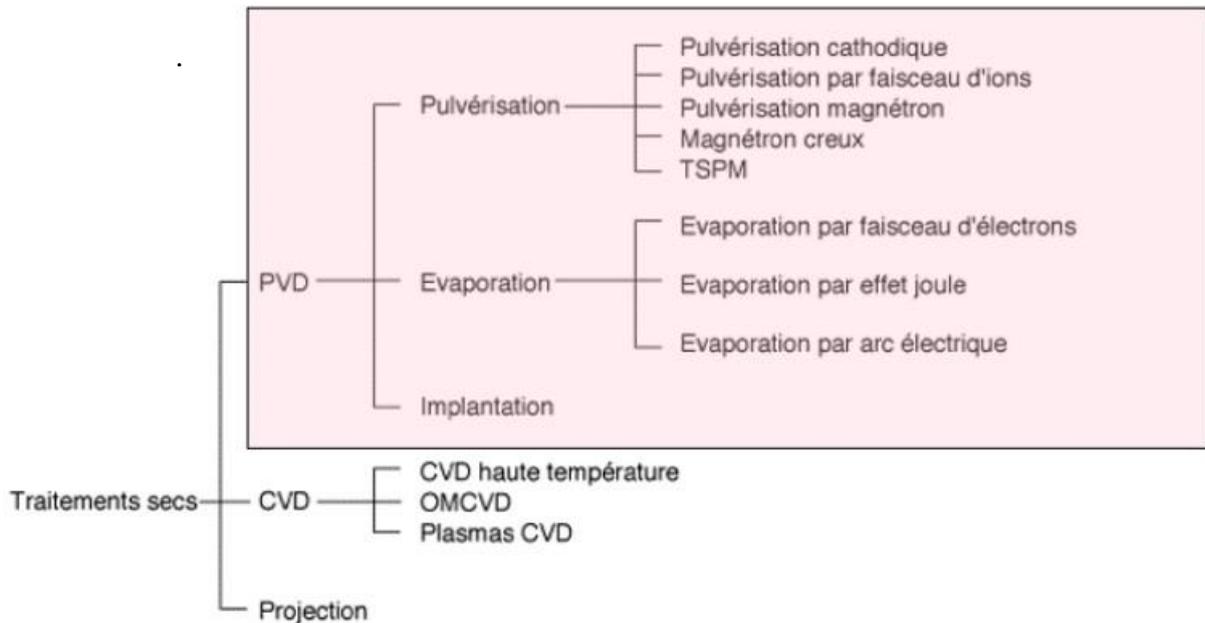


Figure III. 2 Procédés de dépôts en couches minces de MFG

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser les expérimentations dans le laboratoire de contrôle de l'entreprise MFG. Toutes les méthodes suivies et les équipements utilisés ont été bien décrits en détaillant les étapes de chaque manipulation. Toutes les expériences ont été faites plus que deux fois pour assurer la fiabilité et la reproductivité des résultats.

IV. Caractérisation des deux types de verre MEDREFLECT

IV.1. Test d'ébullition

Le test d'ébullition est effectué afin de caractériser la dureté de la couche du verre et de déterminer la ternissure du verre.

Pour un tel test, trois points à différentes positions sont marqué préalablement sur un échantillon à tester. Ce dernier est émergé dans un récipient rempli avec de l'eau déminéralisée placée sur une plaque chauffante réglée à 100 °C pendant une heure (Figure IV.1). L'échantillon est ensuite retiré est laissé refroidis avant de le rincer et sécher avec du l'air comprimée. La dernière étape consiste à nettoyer l'échantillon avec de l'alcool pour enlever toute saleté.

Pour l'analyse spectrophotométrique, l'échantillon est placé à l'intérieur de la sphère d'intégration en assurant que le coté couche de la plaque du verre est placé vers l'intérieur.

Les mesures suivantes sont prises au niveau des points marqués :

- Transmission de l'échantillon avec standard, et sans standard.
- Transmission sans échantillon sans standard.

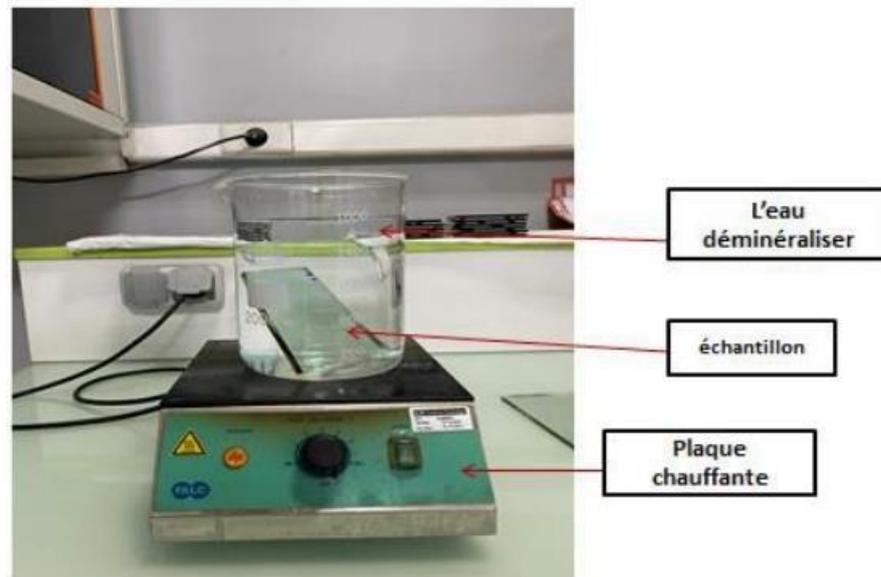


Figure IV. 1 Dispositif de test d'ébullition

IV.2. Test de vieillissement ultra-violet

L'étude de vieillissement de matériau (polymère, métallique, verre ...) est incontournable dans la qualification du produit fini avant sa commercialisation, pour cela le test de vieillissement consiste à simuler l'évolution d'un matériau dans les conditions réelles en les soumettant à des contraintes particulières. Les couches de verre préparées subit un test sous l'effet des rayons UV forcé pour évaluer la résistance des matériaux aux conditions environnementales externes et l'estimation de vieillissement de la couche de verre.

Le test de vieillissement se fait dans une chambre UV [Figure IV .2].



Figure IV. 2 Chambre « UV » de test de Vieillissement

L'essai est réalisé sur un échantillon de 100×100 mm² selon le plan d'échantillonnage. Les échantillons à analyser sont nettoyés à l'air comprimé puis bien contrôlés pour vérifier une éventuelle présence de tout défaut. Le temps d'examen est de 72 heures.

L'analyse est effectuée par un spectrophotomètre [voir l'annexe A] avant et après le test de vieillissement pour déterminer les paramètres de changement de couleur (L^* , a^* , b^*).

Les résultats sont enregistrés par l'appareil puis à l'aide d'un logiciel de calcul de l'indice de couleur et l'écart sont calculés selon les formules suivantes :

$$dE : = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

L'écart est calculé pour voir la performance de l'échantillon testé (mesure 2) et celle avant le test (mesure 1).

Formules de calcul de l'écart :

$$\text{Différence} = \text{mesure 2} - \text{mesure 1}$$

IV.3. Test de brouillard salin (pulvérisation continue)

Ce test est effectué pour simuler les conditions environnementales agressives telles que la pluie acide ou l'exposition à l'air marin et pour évaluer la durabilité et la résistance à la corrosion du verre à ces conditions.

L'essai au brouillard salin est une évaluation standardisée de la résistance à la corrosion de matériaux métalliques, que ce soit avec ou sans revêtement, temporaire ou permanent, de protection contre la corrosion.

Dans la chambre d'essai, la vaporisation d'une solution salée produit une atmosphère propice à la corrosion qui attaque la pièce testée. En fixant les paramètres de concentration de la solution salée, de température, de pression et de pH, les résultats sont reproductibles. La durée du test dépendra de la qualité du revêtement.

Le test est effectué sur des échantillons de dimension 10.10 cm², soigneusement nettoyés en utilisant l'air comprimé.

Une solution saline est versée dans une cuve alimentée vers la chambre d'essai de la base. Avant de tourner le bouton vers la position d'équipement, une température de 50°C est

présélectionnée sur le régulateur et une pression de ressort sur la soupape de réduction est réglée sur 1 bar. Une analyse optique des échantillons est effectuée après 5 et 21 jours de test.

La figure IV.3 suivante représente dispositif de brouillard salin de l'extérieur [1] et de l'intérieur [2].

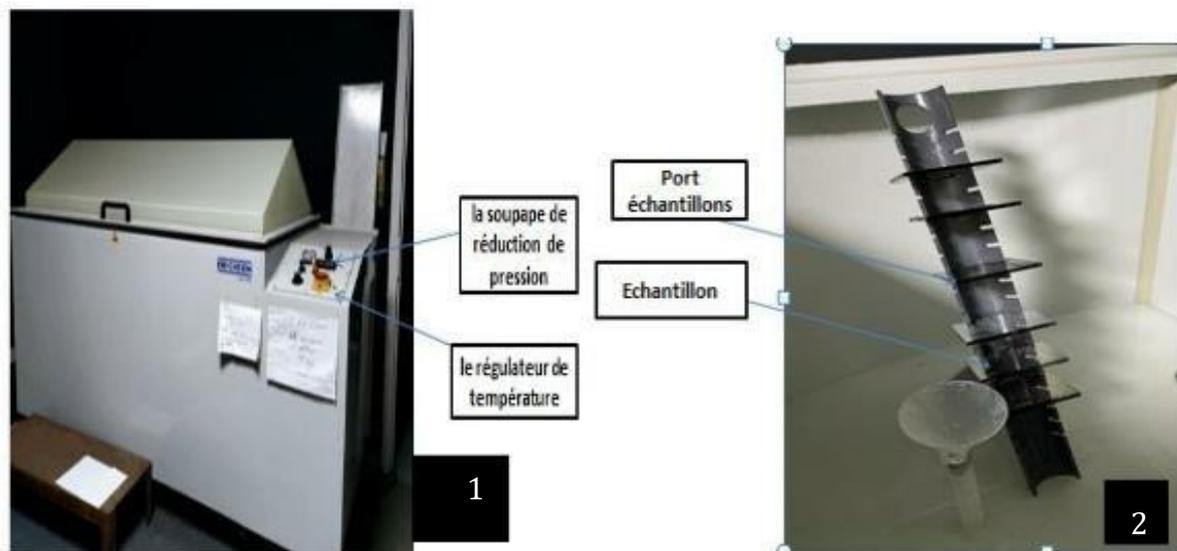


Figure IV. 3 Dispositif de brouillard salin

IV.4. Test de trempe thermique

Le test de trempe permet de vérifier si le verre a subi le processus de trempe correctement. Cela permet de s'assurer que le verre résistant aux températures élevées de trempe, à la fin d'obtenir le temps idéal pour la trempe industrielle.

Le test est effectué sur des échantillons $10 \times 10 \text{ cm}^2$ et posées sur des supports métalliques dans un four [Figure IV.4] préalablement chauffé à 650°C pour un temps de séjour de (10, 12, 14, 16 et 18 min) pour les deux types de verre TiO_x et NbO_x .

A la fin chaque échantillon est retiré directement du four pour un refroidissement brutale (choque thermique).

Une analyse optique des échantillons en mode réflexion film (RF%), réflexion glass (RG%) et en mode transmission (T%) à l'aide d'un spectrophotomètre est nécessaire pour évaluer les indices de couleur (I^* , a^* , b^*) [voir l'annexe B] puis calculer l'indice de changement de couleur dE à l'aide d'un logiciel de calcul. Une comparaison est faite entre les deux types d'échantillons de verre TiO_x et NbO_x avant et après la trempe thermique.



Figure IV. 4 Four à moufle utilisé pour le teste de trempe thermique

IV.5. Test de résistance à l'abrasion :

Le test d'abrasion est une méthode qui permet de mesurer la résistance d'un matériau à l'usure et à la l'abrasion et la détermination et la caractérisation de la dureté des couches de verre. Ce test peut être effectué sur différents type de matériaux tels que les métaux, les plastiques, et les différents types de verres.

Dans ce test, on utilise un appareil de contrôle d'abrasion **Erichsen modèle 494** (Figure IV.5) avec plusieurs brosses (soit métallique, ou plastique). Le MFG utilise celle du plastique pour simuler l'usure causée par les conditions environnementales telles le vent et la poussière.

Les deux échantillons sont placés dans une cuvette en acier, d'une manière que la brosse soit placer au centre de l'échantillon. Le test est effectué à sec pour 10 courses et à l'eau



Figure IV. 5 Abrasimètre modèle ERICHSEN 494

IV.6. Test de Corrosion

La corrosion des matériaux est un processus de dégradation qui résulte de la réaction chimique entre un matériau et son environnement cette réaction peut être causée par plusieurs facteurs (l'eau, sels, l'oxygène...). Le test de corrosion est réalisé à l'aide d'une chambre de corrosion (figure IV.6) à 50 C° pour 72 heures.

Pour ce test, deux échantillons TiO_x et NbO_x de dimension de 12×40 cm² sont bien nettoyés avec l'air comprimés. Les deux échantillons sont analysés par Stéréo-microscope optique de marque (Leica) afin de vérifier l'état de leur surface (absence de corrosion).

$$\text{Ecart \%} = (\text{différence} / \text{mesure 1}) \times 100$$



Figure IV. 6 Chambre de corrosion

Le principe de test est de faire exposer les échantillons à des vapeurs d'eau déminéraliser de conductivité < 30 μsdans la chambre de corrosion pour évaluer la résistance du verre à l'eau et l'humidité. Les échantillons sont placés sur le support avant de fermer le couvercle. À la fin de test les échantillons sont retirés et nettoyés avec de l'eau déminéralisée et séchés avec l'air comprimé. Après le refroidissement des échantillons testés, un contrôle visuel est effectué afin de les comparer avec leurs états initiaux.

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Analyse physico-chimique et mécanique

V.1.1. Test optique des résultats spectrophotométriques par transmission et réflexion

V.1.1.a. Par transmission

Le résultat de mesure spectrophotométrique dans la gamme des longueurs d'ondes de 250 à 2500 nm des deux échantillons du verre REFLECT à base de TiO_x et le MEDIREFLECT à base de NbO_x est représenté sur la figure V. 1 suivante :

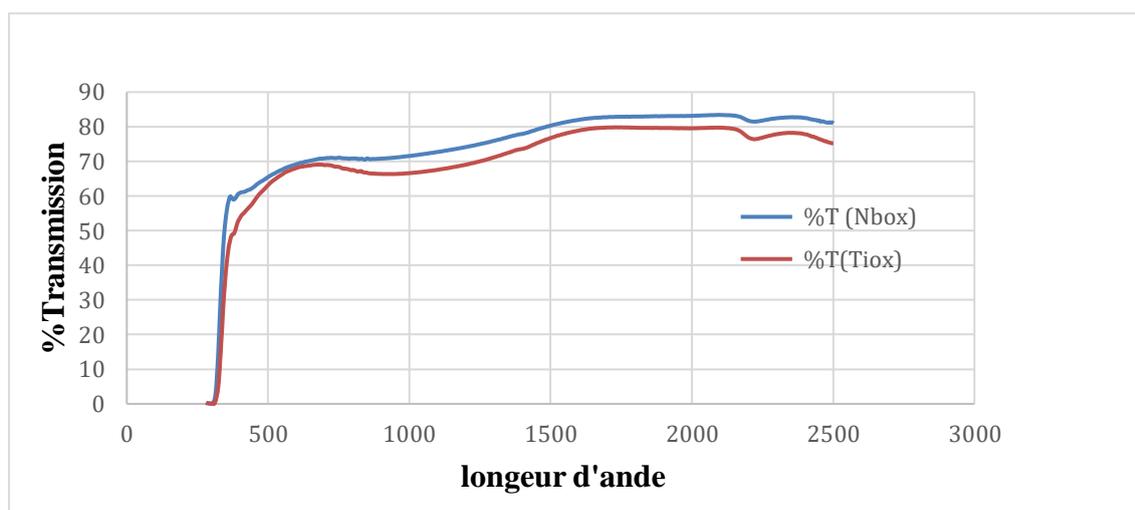


Figure V. 1 Courbe spectrale de transmission en fonction de la longueur d'onde pour TiO_x et NbO_x

Lors des tests de caractérisation on a constaté une augmentation de transmission lors de la substitution de matériau TiO_x par NbO_x .

Par comparaison le verre MEDIREFLECT à base de NbO_x est plus transmissif que le verre REFLECT à base de TiO_x avec un écart de [2-7 nm] dans la gamme visible et un écart de [3-6 nm] dans la gamme de l'infra-rouge et un écart de 17 nm dans la gamme UV.

V.1.1.b. Par réflexion glass et film

Les figures V.2 et V.3 suivantes représentent la courbe spectrale de réflexion en fonction de la longueur d'onde côtés film et glass respectivement pour les deux plaques du verre étudiés.

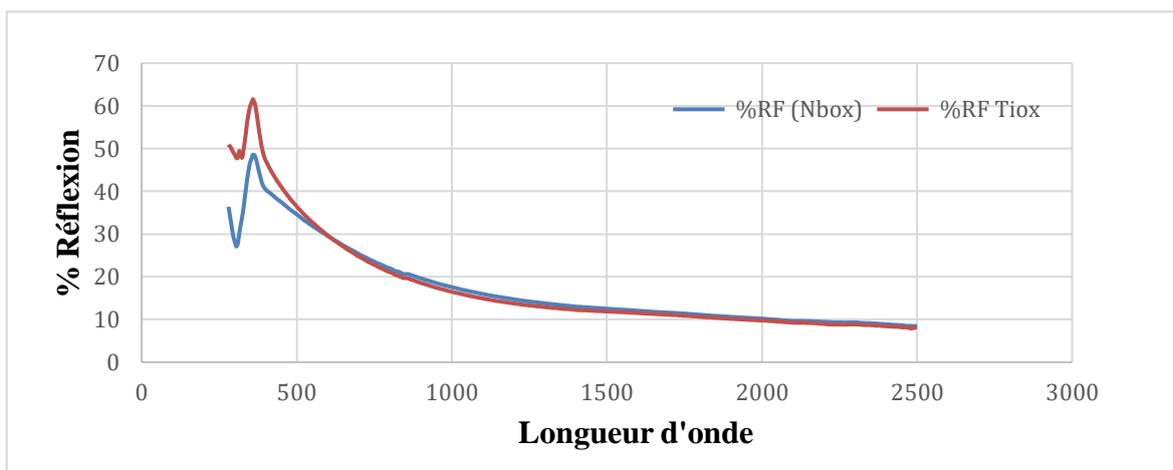


Figure V. 2 Courbe spectrale de réflexion coté film en fonction de la longueur d'onde des deux verres TiOx et NbOx

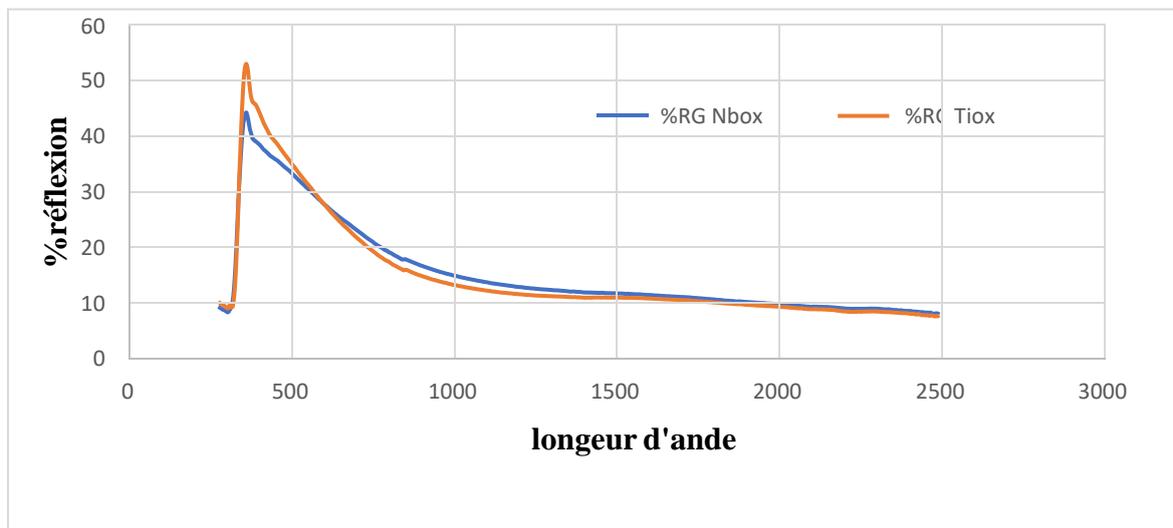


Figure V. 3 Courbe spectrale de réflexion coté glass en fonction de la longueur d'onde des deux verres TiOx et NbOx

En analysant les résultats obtenus, il est remarqué que la réflexion coté film et glass réagissent de la même façon. Au niveau de la gamme d'ultra-violet, le MEDIREFLECT à base de TiO_x enregistre un pique intense à 370 nm avec un écart de 8 nm par rapport à la réflexion du verre NbO_x . Par contre, dans le domaine visible et infra-rouge, la position de la réflexion film du MRDIREFLECT à base de NbO_x devint légèrement supérieure à la réflexion film du verre TiO_x .

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique sont regroupés dans le (Tableau V.1) suivant :

Tableau V. 1 Tableau comparative des résultats d'analyse spectrale des deux échantillons du verre NbO_x et TiO_x

Domaine	T et R	NbO _x %	TiO _x %
UV 280-380 nm	T	41,87	41,07
	RG	Nd	nd
	RF	Nd	nd
Visible 380-780 nm	T	65,70	65,83
	RG	32,59	31,98
	RF	31,39	30,75
Solaire 280-2500 nm	T	65,41	65,20
	RG	26,50	26,30
	RF	23,81	23,39
	G	67,50	67,39

V.1.2. Test d'ébullition

Pour déterminer la ternissure des deux verres, l'un a base de NbO_x et l'autre à base de TiO_x , une analyse optique à l'aide de la technique spectrophotométrique est effectuée avant et après le test d'ébullition. L'analyse se déroule sur deux types d'échantillons à une longueur d'onde de 550 nm.

Les tableaux (V.2, V.3) suivant représentent les résultats avant et après le test d'ébullition. Chaque test est refait 3 fois pour assurer la fiabilité des résultats.

Tableau V. 2 Résultats avant le test de d'ébullition des deux types de verres NbO_x et TiO_x .

Echantillon	Mode de mesure en transmission	Mesurages %			Moyenne %
		1	2	3	
MEDIREFLECT TiO_x	Au standard	64,93	64,81	64,64	64,79
	Sans standard	0,43	0,43	0,43	0,43
	Sans l'échantillon sans standard	0,64	0,64	0,64	0,64
MEDIREFLECT NbO_x	Au standard	0,64	65,18	65,20	65,17
	Sans standard	0,42	0,42	0,42	0,42
	Sans l'échantillon sans standard	0,63	0,63	0,63	0,63

Tableau V. 3 Résultats après le test de d'ébullition des deux types de verres NbO_x et TiO_x

Echantillon	Mode de mesure en transmission	Mesurages %			Moyenne %
		1	2	3	
MEDIREFLECT TiO_x	Au standard	64,66	64,76	64,85	64,76
	Sans standard	0,61	0,60	0,60	0,60
	Sans l'échantillon sans standard	0,63	0,63	0,63	0,63
MRDIREFLECT NbO_x	Au standard	64,92	64,97	65,07	64,99
	Sans standard	0,78	0,75	0,74	0,76
	Sans l'échantillon sans stand	0,65	0,66	0,66	0,66

La comparaison des résultats des deux tableaux V.2 et V.3 avant et après le test d'ébullition montre que la défiance est minime ce qui confirme que les échantillons résistent au test d'ébullition. Un calcul de ternissure est effectué afin de déterminer la classe de verre, les résultats sont reportés dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V. 4 Résultats de calcul de ternissure des deux types verres NbO_x et TiO_x

	Résultats	S avant	S après	S après-S avant
MEDIREFLECT TiO _x	Ternissure d'échantillon	0,015	0,197	0,18
	Ternissure relative de l'échantillon	0,024	0,304	0,28
	Classification d'échantillon	1		
MEDIREFLECT NbO _x	Ternissure d'échantillon	0,009	0,332	0,32
	Ternissure relative de l'échantillon	0,015	0,511	0,50
	Classification d'échantillon	1		

D'après les résultats du tableau V.4, la ternissure est comprise entre [0.1-0.3] et aucun signe de dégradation qualitative de couche n'est observé. Cela indique que les deux types de verre sont conformes aux exigences de l'entreprise et qui sont de classe 1.

D'après MFG, si la ternissure [0.3-0.6] le produit est conforme aux exigences de l'entreprise mais il nécessite une correction des paramètres de production, mais si la ternissure [0.1-0.3] le produit est conforme aux exigences de l'entreprise. Dans le cas où la ternissure est > 0.6 la couche se dégrade et le produit est non conforme aux exigences de l'entreprise.

V.1.3. Test de vieillissement Ultraviolet (UV)

Les paramètres de changement de couleur sont parmi les indicateurs des tests de vieillissement des deux verres à couches. Les résultats se sont reportés dans les tableaux (V.6, et V.7) suivants :

Tableau V. 5 Résultats d'avant et après test UV de verre à base de TiO_x

	L	A	b	dE
Avant test	64,56	-1,88	-9,7	0,86
Après test	65,1	-1,24	-9,88	
Différence	0,54	0,64	-0,18	

Tableau V. 6 Résultats de test UV avant et après de verre à base de NbO_x

	L	A	b	dE
Avant test	64,33	-1,69	-6,02	0,28
Après test	64,6	-1,7	-6,08	
Différence	0,27	-0,01	-0,06	

Tableau V. 7 Résultats de calcul de facteur solaire et $\Delta g\%$ pour TiO_x et NbO_x

	Facteur solaire g%			$\Delta g\%$
	Avant	Après	Δg	
MEDI REFLECT TiO_x	64,20	64,71	0,51	3,23
MEDI REFLECT NbO_x	64,20	64,71	0,51	0,79

En analysant les résultats des trois tableaux (V.6, V.7 V.8), il est remarqué que $dE_{NbO_x} = 0,28$ et $dE_{TiO_x} = 0,86$ et le $\Delta g\%$ est inférieur à 4 tout cela est en accord avec les critères d'acceptation représentés dans le tableau V.9 suivant :

Tableau V. 8 Les critères d'acceptation selon l'exigence de l'entreprise MFG

Critères d'acceptation	
dE	<2
$\Delta g\%$	<4
Visuel	Changement de couleur

D'après l'analyse des résultats, il n'y a pas de dégradation de couche pour les deux échantillons MEDIREFLECT à base de NbO_x et de TiO_x . Les échantillons résistent bien au rayonnement ultraviolet UV.

V.1.4. Brouillard salin

Un test de corrosion accéléré est obligatoire pour évaluer la performance de résistance des matériaux à la corrosion saline, les échantillons ont été analysés avec un spectrophotomètre avant et après 5 jours du test en mode transmission, réflexion glass et réflexion film. Les résultats sont reportés dans les tableaux (V.10, V.11, V.12) suivantes :

Tableau V. 9 Résultat optique de test brouillard salin en mode transmission avant et après 5 jours de verre MEDIREFLECT à base de TiO_x et NbO_x .

		Transmission			
		Avant	après	Ecart	dE
TiO_x	L*	85,38	85,38	0	0,02
	a*	-0,52	-0,52	0	
	b*	6,67	6,59	0,08	
		Transmission			
NbO_x	L*	85,07	85,07	0	0,01
	a*	-0,1	-0,1	0	
	b*	3,52	3,43	-0,09	

Tableau V. 10 Résultat optique de test brouillard salin en mode réflexion film et glass avant et après 5 jour de verre MEDIREFLECT à base de TiO_x

		Réflexion film				
		Avant	après	Ecart	dE	
TiO _x	L*	62,21	62,22	-0,01	0,11	
	a*	-1,31	-1,33	0,02		
	b*	-10,07	-9,96	-0,11		
	Réflexion glass					
	L*	61,27	61,8	0,01	0,17	
	a*	-2,5	-3,17	-0,04		
	b*	-9,75	-5,13	0,17		

Tableau V. 11 Résultat optique de test brouillard salin en mode réflexion film et glass avant et après 5 jour de verre MEDIREFLECT à base de NbO_x

		Réflexion film				
		Avant	après	Ecart	dE	
NbO _x	L*	62,76	62,83	-0,07	0,15	
	a*	-1,93	-2,01	0,08		
	b*	-5,42	-5,32	-0,1		
	Réflexion glass					
	L*	61,81	61,8	0,01	0,13	
	a*	-3,14	-3,17	0,03		
	b*	-5,26	-5,13	-0,13		

D'après les tableaux (V.9, V.10) il est remarquable que les deux types de verres à base de TiO_x et NbO_x réagissent de même façon en mode réflexion film ou glass avec dE < 2 conforme aux exigences de l'entreprise MFG. Le cycle a été prolongé jusqu'à 21 jours et les mêmes résultats ont été obtenus. Cela confirme la haute résistance à la corrosion des deux types de verres avec une stabilité à longue durée et que la couche de NbO_x a gardé les mêmes propriétés de la couche de TiO_x. Les résultats de contrôle visuel sont dans la figure V. 4 suivantes :



Figure V. 4 Comparaison des échantillons avant et après test brouillard salin

D'après la figure V. 4 et par comparaison, il n'y a aucun signe de dégradation de couche.

V.1.5. Teste de trempe thermique

Les échantillons sont analysés avant et après le test, les résultats d'analyse de test de trempe sont regroupés dans les tableaux V.13 et V.14 suivants :

Tableau V. 12 Résultats optiques de test de trempe de MEDIREFLECT à base de TiO_x

		Transmission				Reflection film				Reflection glass				g [en DV]	dE _{glass}
		T _{vis} %	l*	a*	b*	%R	l*	a*	b*	%R	l*	a*	b*		
10 min	Avant Trempe	65,94	84,97	-0,5	6,65	31,63	63,04	-1,03	-10,84	30,49	62,08	-2,28	-10,55	61,91	
	Après trempe	64,99	84,48	-0,45	6,96	32,56	63,8	-1,11	-10,99	31,35	62,8	-2,41	-10,76	61,36	
	≠	-0,95	0	0,05	0,31	0,93	0,76	-0,08	-0,15	0,86	0,72	-0,13	-0,21	-0,55	0,76
12 min	Avant trempe	65,89	84,21	-1,05	10,8 3	61,84	63,21	-1,05	-10,83	30,7	62,25	-2,31	-10,51	61,9	
	Après trempe	65,04	84,5	-0,41	6,9	32,35	63,63	-1,1	-10,94	31,06	62,56	-2,4	-10,7	61,4	
	≠	-0,85	0,29	0,64	17,7 3	-29,49	0,42	-0,05	-0,11	0,36	0,31	-0,09	-0,19	-0,5	0,37
14 min	Avant trempe	65,73	84,86	-0,49	6,61	31,92	63,08	-1,06	-10,73	30,79	62,33	-2,32	-10,42	61,82	
	Après trempe	64,94	84,43	-0,41	6,83	32,73	63,94	-1,13	-10,8	31,45	62,88	-2,43	-10,55	61,4	
	≠	-0,79	-0,43	0,08	0,22	0,81	0,86	-0,07	-0,07	0,66	0,55	-0,11	-0,13	-0,42	0,58
16 min	Avant trempe	66	85	-0,52	6,6	31,49	62,92	-1,03	-10,85	30,5	61,98	-2,27	-10,56	61,94	
	Après trempe	65,44	84,71	-0,49	6,91	31,91	63,27	-1,04	-11,02	30,68	62,23	-2,35	-10,73	61,59	
	≠	-0,56	-0,29	0,03	0,31	0,42	0,35	-0,01	-0,17	0,18	0,25	-0,08	-0,17	-0,35	0,31
18 min	Avant trempe	65,54	84,76	-0,5	6,71	32,01	63,35	-1,08	-10,73	30,88	62,41	-2,33	-10,44	61,67	
	Après trempe	64,82	84,39	-0,42	6,84	32,76	63,97	-1,15	-10,67	31,54	62,96	-2,43	-10,48	61,29	
	≠	-0,72	0	0,08	0,13	0,75	0,62	-0,07	0,06	0,66	0,55	-0,1	-0,04	-0,38	0,56

≠ : Différence

D'après les résultats du [tableau V.12] l'indice de changement de couleur dE <2 est bon mais un contrôle visuelle est nécessaire pour la conformité du produit selon les exigences de l'entreprise MFG. Les résultats de contrôle visuel après la trempe thermique décrivent l'état l'échantillon après le test, après 10 min de trempe l'échantillon est d'aspect net mais après (12, 14,16 et 18 min) un aspect brumeux (haze) remarquer sur les quatre échantillons cela montre que le verre MEDIREFLECT à base de TiO_x résiste jusqu'à 10 min et c'est le temps de trempe choisie pour la trempe du grand four.

Tableau V.13. Résultats optiques de test de trempe de MEDIREFLECT à base de NbO_x

		Transmission				Reflection film				Reflection glass					
		%T _{vis}	l*	a*	b*	%R	l*	a*	b*	%R	l*	a*	b*	g [en DV]	dE glass
10 min	Avant trempe	66,55	84,76	-0,21	3,87	32,50	63,46	-1,59	-6,76	31,00	62,51	-2,83	-6,66	61,77	
	Après trempe	67,77	85,89	-0,03	1,14	29,48	61,21	-2,01	-2,94	28,21	60,08	-3,22	-2,85	63,14	
	≠	1,22	0,00	0,18	-2,73	-3,02	-2,25	-0,42	3,82	-2,79	-2,43	-0,39	3,81	1,37	4,54
12 min	Avant trempe	65,64	84,81	-0,19	3,81	32,07	63,40	-1,59	-6,79	30,94	62,46	-2,84	-6,65	61,86	
	Après trempe	67,33	85,67	0,02	1,04	30,22	61,84	-2,11	-2,61	28,91	60,70	-3,33	-2,49	63,01	
	≠	1,69	0,86	0,21	-2,77	-1,85	-1,56	-0,52	4,18	-2,03	-1,76	-0,49	4,16	1,15	4,54
14 min	Avant trempe	65,68	84,83	-0,21	3,86	32,02	63,36	-1,58	-6,87	30,86	62,39	-2,81	-6,75	61,90	
	Après trempe	65,83	84,91	0,15	0,68	31,64	63,05	-2,22	-1,92	30,26	61,89	-3,52	-1,80	62,17	
	≠	0,15	0,08	0,36	-3,18	-0,38	-0,31	-0,64	4,95	-0,60	-0,50	-0,71	4,95	0,27	5,03
16 min	Avant trempe	65,69	84,84	-0,22	3,98	32,04	63,38	-1,56	-6,94	30,89	62,41	-2,81	-6,83	61,84	
	Après trempe	65,63	84,81	0,17	0,70	31,86	63,23	-2,23	-1,90	30,50	62,09	-3,51	-1,89	61,96	
	≠	-0,06	-0,03	0,39	-3,28	-0,18	-0,15	-0,67	5,04	-0,39	-0,32	-0,70	4,94	0,12	5,00
18 min	Avant trempe	65,64	84,81	-0,21	3,84	32,20	63,51	-1,58	-6,79	31,04	62,54	-2,83	-6,68	61,88	
	Après trempe	65,70	84,84	0,19	0,35	31,86	63,23	-2,27	-1,33	30,39	61,99	-3,55	-1,23	62,00	
	≠	0,06	0,00	0,40	-3,49	-0,34	-0,28	-0,69	5,46	-0,65	-0,55	-0,72	5,45	0,12	5,52

≠ : Différence

D'après les résultats de [tableau V.13] une dégradation de l'indice de changement de couleur (dE) est remarquable. Cela est justifié par l'augmentation de l'indice de couleur b* de 4 unité à 10 min et de 5 unité à [12-18] min. Cette augmentation n'a aucune conséquence sur la qualité et la conformité du produit selon les exigences de l'entreprise MFG car le verre MEDIREFLECT est de couleur neutre donc cette dégradation n'est pas visible à l'œil nu.

Les résultats de contrôle visuel confirment que le verre à base de NbO_x est d'aspect net après (10,12 et 14 min) et un haze légèrement remarquable après 16 et 18 min de trempe.

Par comparaison entre les résultats de tableau V.13 et V.14 la couche de NbO_x a mieux résisté à la trempe thermique que la couche de TiO_x.

Le choix de la couche NbO_x permet de prolonger le temps de trempe jusqu'à 14 min tout en réduisant le risque de perdre le produit dans le cas où la trempe dépasse les 10min.

V.1.6. Test d'abrasion

Les résultats après test d'abrasion montrent qu'après 10 courses à sec ou bien 500 courses à l'eau aucun décollement ou rayure n'est observé dans les deux types de verre MEDIREFLECT. Cela confirme la haute résistance de la couche TiO_x ainsi que le remplacement avec la couche de NbO_x a bien gardé les propriétés mécaniques du verre étudié.

V.1.7. Test de corrosion

Les résultats de contrôle de test de corrosion avant et après avec la Stéréo-microscope optique de marque (Leica) sont dans la figure Figure V. 5 et V. 6 suivantes :

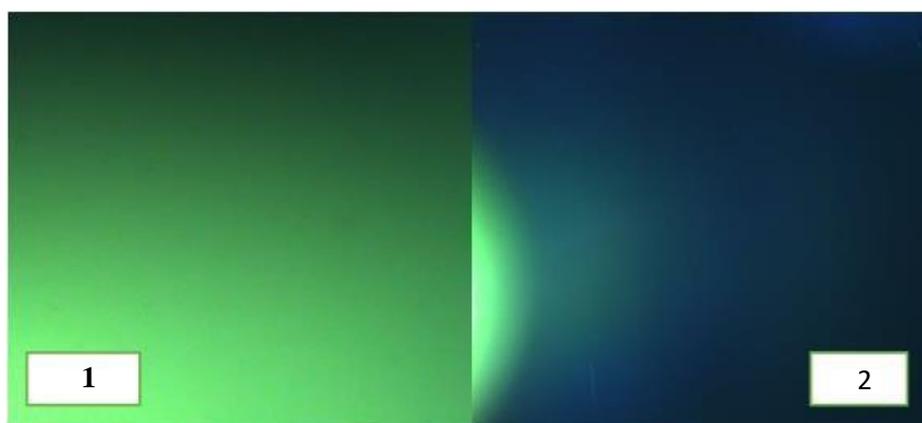


Figure V. 5 Images microscopiques de verre MEDIREFLECT à base de TiO_x .

Les figures V.5 et V.5 représentent des images microscopiques de l'état d'échantillon de verre MEDIREFLECT à base de TiO_x avant et après le test respectivement. Aucun point de corrosion n'a été remarqué indiquant que l'échantillon a très bien résisté au test de corrosion. Cela confirme la haute résistance de la couche TiO_x .

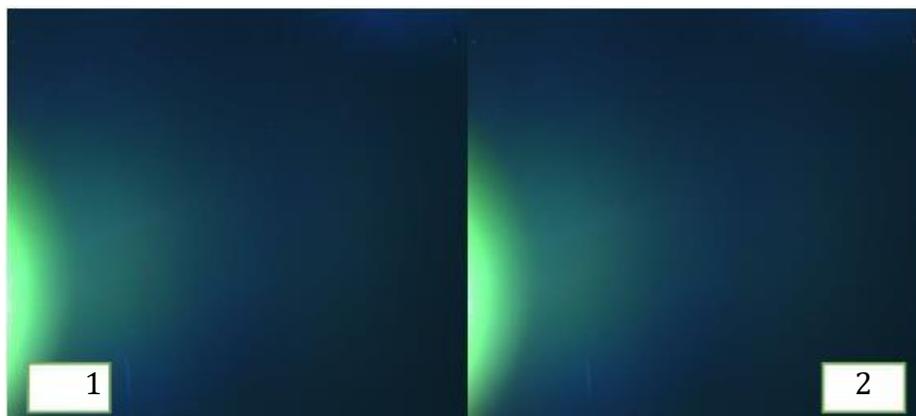


Figure V. 6 Images microscopiques de verre MEDIREFLECT à base de NbO_x

Les figures V.5 et V.6 représentent des images microscopiques de l'état d'échantillon de verre MEDIREFLECT à base de NbO_x avant et après le test respectivement. Il est remarquable que l'échantillon a aussi très bien résisté au test de corrosion avec absence de point de corrosion. Cela confirme que le remplacement de couche de TiO_x par e NbO_x a bien gardé les propriétés de haute résistance à la corrosion.

V.2. Procédé de fabrication et de contrôle

Dans le but d'améliorer les processus de production et les performances des produits finis, un contrôle du processus est indispensable.

Le contrôle de processus de production se fait dans une salle de contrôle situer en face de la ligne de production (Figure V.7.a). Un système informatiques est utiliser pour surveiller les paramètres de production tels que la température, la pression, la vitesse, la puissance, le débit de gaz et aussi les indices de changement de couleurs à l'aide de l'logiciel ZEISS (Figure V.7.b) qui est liée avec le laboratoire de contrôle de la ligne de production pour ajuster l'écart.



Figure V. 7 Salle de contrôle de la ligne de production de l'entreprise MFG (a) et logiciel de contrôle des paramètres de couleur ZEISS (b)

Dans le but de garder la même l'épaisseur que l'ancienne couche TiO_x . Une comparaison des deux types de verre MEDIREFLECT est fait tout en gardons la même puissance et la même vitesse puis en augmentant la vitesse, les résultats sont dans le tableau V.14 suivant :

	TiO _x	NbO _x	NbO _x
rendement de dépôt	0,46	2,14	1,07
épaisseur de couche [nm]	53	126	63
puissance [Kw]	90	90	90
vitesse [m/min]	0,8	0,8	1,6

Les résultats du Tableau V.15 montrent que l'épaisseur de couche de NbO_x obtenus est de l'ordre de l'épaisseur de couche de TiO_x doublée. Ce qui signifie un meilleur rendement de dépôt dans les mêmes conditions de pulvérisation de vitesse 0,8 [m/min] avec une puissance 90 kW.

L'obtention d'une épaisseur de la couche NbO_x identique à celle de TiO_x du produit classique est désormais possible avec l'augmentation de la vitesse de l'ordre de 1,6 [m/min] dans ce cas traité.

Les résultats de meilleur rendement de dépôt NbO_x comparé à TiO_x sont exploités par le producteur pour la réalisation d'une meilleur productivité avec une cadence plus élevés, cela tout en gardant les mêmes propriétés qualitatives du produit MEDIREFLECT.

L'utilisation d'un seul niveau de pulvérisation NbO_x au lieu de deux niveaux TiO_x permet d'économiser le prix de revient du mètre carré du produit fini. Ce dernier est vérifié en minimisant le cout d'énergie (optimisé de 50 %), diminution de temps et augmentation de vitesse de la ligne de production.

Conclusion générale

Cette étude est potée sur la caractérisation de l'ancien MEDIREFLECT à base de TiO_x et le MEDIREFLECT développée à base de NbO_x .

Ce travail traite de l'étude de l'effet de substitution de la couche TiO_x par la couche NbO_x sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électrique. Pour cela on a réalisé plusieurs tests sur une série d'échantillons de deux types de verre dans le but de voir la différence entre les deux matériaux.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique montrent que le NbO_x a bien gardé les propriétés optiques et énergétiques.

La comparaison des résultats de test d'ébullition des deux types de verre montre qu'ils sont de classe 1.

D'après les résultats de test de vieillissement ultraviolet, les deux types de MEDIREFLECT résistent bien au rayonnement UV.

Les résultats optiques de test brouillard salin en mode transmission et réflexion montrent que les deux types de verre résistent à la corrosion saline et que le NbO_x a maintenu les mêmes propriétés de la couche de TiO_x .

La comparaison entre les résultats de test de trempe thermique a montré que la couche de NbO_x résiste mieux que la couche de TiO_x à la trempe thermique. Elle est une alternative adéquate qui permet de réduire le risque de perdre la feuille trempée dans le cas où le temps dépasse les dix (10) minutes de trempe. Ce temps peut atteindre jusqu'à quatorze (14) minutes sans perdre le produit.

Les résultats de test d'abrasion confirment la haute résistance de la couche TiO_x ainsi que le remplacement avec la couche de NbO_x a bien conservé les propriétés mécaniques du verre.

Les résultats de test de corrosion confirment que le remplacement de couche de TiO_x par le NbO_x a bien gardé les propriétés de haute résistance à la corrosion.

Les résultats de comparaison des paramètres de fabrication montrent que l'épaisseur de couche de NbO_x obtenue est de l'ordre de l'épaisseur de la couche de TiO_x doublée. Cela signifie un meilleur rendement de dépôt dans les mêmes conditions de pulvérisation de vitesse 0,8 m/min avec une puissance 90 kW.

L'utilisation d'un seul niveau de pulvérisation NbO_x au lieu de deux niveaux TiO_x permet d'économiser de l'énergie de 50 % et diminuer de temps et augmenter la vitesse de la ligne de production.

En perspectives, il est intéressant d'appliquer les verres à base de NbO_x comme nouveaux matériaux réfléchissants dans de nombreuses applications, tels que les panneaux solaires, les miroirs de télescopes, les réflecteurs de lampes, etc...

De même, l'utilisation de matériaux ayant le même indice de réfraction (n), tels que le zirconium et le silicium peut être envisagée.

Il serait intéressant de terminer le travail, par une étude technico économique pour avoir une idée sur le coût du procès.

Les références bibliographiques

- [1] lesjoyeuxrecycleurs.com / Par ALEXENDER | Sep 15, 2022 | le 07/05/2023 à 10h30
- [2] s-www.mattech-journal.org/articles/mattech/full_html/2022/04/mt220032/mt220032.html]
- [3] <https://infovitrail.com/contenu.php/fr/d/---la-composition-du-verre/e9b609c9-91f5-4a08-86a6-6112dc12b66d> le 07/02/2023 à 13h00
- [4] <https://www.techno-science.net/definition/4550.html> le 11/05/2023 à 19h20
- [5] https://www.memoireonline.com/06/11/4570/m_Le-verre-dans-le-batiment21.html le 11/05/2023 à 21h15
- [6] <http://www.idverre.net/veille/dostec/verres-a-couches-1/verres-a-couches-1.pd> le 11/05/2023 à 22h56
- [7] <https://www.internorm.fr/actus/vitrage/les-verres-a-couches-kesako/> le 10 /05/2023 a 21h22
- [8] https://www.cder.dz/download/Art18-4_15.pdf / Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications / le 13/05/2023 a 2:22
- [9] verres-a-couches-1 article.pdf par Serge Etienne Laboratoire de Physique des matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy/ le 01/06/2023 à 00:55
- [10] <https://www.alliance-concept.com/depot-de-couches-minces.html> le 09/05/2023 a 22h14
- [11] Le catalogue de l'entreprise MFG_Catalogue_Nov2018_Assemblage%201.pdf
- [12] Le site officiel de l'entreprise MFG //www.cevital.com/mfg/
- [13] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça; Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. Progress in Materials Science(2016) 80, 1–37.
- [14] Le site officiel de l'entreprise MFG <http://www.mfg.dz>
- [15] Documentation interne de l'entreprise MFG
- [16] [Titane - Protons - Neutrons - Électrons - Configuration électronique \(material-properties.org\)](https://material-properties.org) le 10/06/2023 a 22 :36
- [17] M. MELOUKI, « Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel », mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2013)
- [18] R. Ben atia, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit », mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [19] B.S,Richards, « Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells », thèse de doctorat, Université de New South Wales Sydney, Australia, (2002).

[20] F. Zeribi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane (TiO₂) à différents nombres des couches par voie Sol-Gel (spin coating) », mémoire de master, université de Biskra, (2018).

[21] <https://www.techniques-ingenieur.fr/> le 20/06/2023 à 21 :44

[22] <https://www.glassfonster.fr> Le 20/06/2023 à 19h55

[23] <https://vitrinelinguistique.oqlf.gouv.qc.ca/fiche-gdt> Le 20/06/2023 à 21h55

[24] Bryan Horcholle, CIMAP, « Couches minces d'oxyde de niobium Nb₂O₅ dopées terbium pour les applications optiques et... le refroidissement radiatif des bâtiments», 21 septembre 2022

[25] <http://www.verreonline.fr/> Le 25/05/2023 à 00h46

[26] La distribution de CEVITAL <http://www.cevital.com/fr/mfg.html>