

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique



Université BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Etude d'évolution des caractéristiques
optiques du verre réfléchissant pyrolytique
Argente**

Présenté Par :

- ❖ M^{lle} BELKACEMI Ghada
- ❖ M^{lle} KACI Rahil

Encadré Par :

- Pr BOURAS Omar
- M DAAS Mustapha

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Au nom d'Allah, le très miséricordieux.

Avant toute chose, nous tenons à remercier notre créateur **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la patience, la santé et le courage pour achever ce travail.

Ce n'est pas parceque la tradition exige que cette page se trouve dans ce travail, mais parceque les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent sincèrement .

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute nos gratitudees.

Nous exprimons nos vifs remerciements aux enseignants de l'université **Blida1** qui ont contribué à notre formation. Nous voudrions, tout d'abord, adresser toute notre reconnaissance à notre promoteursle Professeur **BOURAS Omar** du département du génie des Procédés pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui a contribué à alimenter notre réflexion.

Nos sincères remerciements et nos profondes gratitudees sont adressées à nos encadreurs **Mrs SABAI Nouredine, DAAS Mustapha et HABAL Abdelouahab** pour avoir accepté l'accès dans l'entreprise MFG et pour nous avoir guidé et tout au long de la réalisation de ce projet.

A l'issue de ce travail, nous tenons à remercier :

- La direction et l'ensemble du personnel de la société **MFG** notamment **M.HOUHOU Nesreddine, M.BOUTELBA Touhami** de nous avoir accueilli afin d'effectuer pour effectuer un stage dans les meilleures conditions possibles.

Nous désirons aussi remercier **Mme.BOUDECHICHE Hala, Mme.DJILLALI Souhila, M.TIBERBI Ahmed, M.SEDIRI Zoubir** et l'ensemble des ingénieurs « **MFG** » au niveau de la ligne Float et le laboratoire central de contrôle de qualité, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

DEDICACES

A Mon cher Père, l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir et m'assurer une éducation exemplaire.

A ma chère maman, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur. Toute seule, tu as su être la mère et le père, la soeur et l'amie pour moi, tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour et la reconnaissance pour les sacrifices que tu m'as consenti pour ma réussite et mon bien être, puisse **ALLAH** le très haut t'accorde santé, bonheur et longue vie.

A mes Soeurs Ichrak, Chaima et mon petit frère adoré Wahab, pour leurs amour,s soutiens et affections.

A toute la famille **Belkacemi**, que ce travail soit l'expression de ma grande affection et respect pour vous...Merci pour vos encouragements et aides.

Aux personnes qui ont été toujours à mes côtés, qui m'ont accompagnés durant mon chemin d'études supérieures.

Tou(te)s mes copines sans exception, **Hazar, Nessrine, Roumaissa, Fadhila, Meriem, Houda, Kenza, Ghizlane** et tous ceux qui partagent ma vie.

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

GHADA

DEDICACES

A mes très chers grands-parents

A qui, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère...Je leur dédie ce modeste travail.

A ma grand-mère **Zahia**... Tu m'as comblé de ton amour et de ta tendresse incessants. En l'absence de ma mère tu as pris soin de moi sans te plaindre... Je prie et je prierai toujours **ALLAH** pour que tu restes une source de joie et de bonheur dans ma vie et celle de ma famille.

A mes très chers parents

En ce jour, votre fille espère réaliser l'un de vos rêves !

A l'homme, mon précieux offre **ALLAH**, qui doit ma vie, ma réussite. Celui qui s'est toujours sacrifié pour m'avoir aidé à réussir mon chère père **Toufik**.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et sa bienveillance me guide et sa présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles, mon adorable Maman **Nedjewa**.

Je t'aime PAPA je t'aime MAMAN

A ma chère Sœur Anfal

Dans tous les moments d'enfance que j'ai passé avec toi, aucune sincérité ne pouvait exprimer mon amour et ma gratitude d'être une sœur..Tu m'as soutenue et encouragée. Je vous souhaite un avenir brillant et une vie pleine de bonheur, de santé et de succès.

A mes tantes et mes oncles...A mes cousines et cousins...A mes voisins (**Naima, Mehdi**). A toutes mes familles **KACI** et **BELGHANEM**, qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

Je ne saurai oublier mon binôme **Ghada** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet...

À mes chères amies **Kenza, Dounia, Nesrine, Fadhila, Houda, Roumaissa, Hazar, Meriem, Ghizlane, Islam, Wassim**...Merci pour leurs amours et encouragements...Je vous souhaite plein de succès.

Rahil

ملخص

ركز هذه الدراسة الحالية على تطور الخصائص الضوئية (الطاقة الضوئية) لزجاج التحكم الشمسي الزجاجي البرونزي الانحلالي الحراري العاكس المعرض لمقاومة التآكل واختبارات المتانة. يتركز العمل على دراسة عينات الزجاج (الزجاج المطلي بالتحلل الحراري) المقدمة من الشركة المصنعة AGC. تم استخدام عدة تقنيات (المتانة الكيميائية ، مقاومة رش الملح المحايد ، مقاومة التآكل بتكثيف بخار الماء ومقاومة التآكل) للتحكم في الجودة وتقييم مقاومة التآكل لهذا المنتج.

أظهرت جميع النتائج أن زجاج ستوبسول يتمتع بمقاومة جيدة للتآكل والصلابة، ولم يحدث أي تدهور في الطبقة وبالتالي فإن الزجاج الذي تمت دراسته متوافق مع الفئة أ.
الكلمات المفتاحية: زجاج - انحلال حراري - كشط - متانة - برونز.

Summary

This present study is focused on the evolution of the optical characteristics (Photo-energetic) of reflective pyrolytic bronze glass solar control glass exposed to corrosion resistance durability tests. The work is focused on the study of glass samples (Pyrolytic coated glasses) provided by the manufacturer AGC. Several techniques (Chemical Durability, Neutral Salt Spray Resistance, Water Vapor Condensation Corrosion Resistance and Abrasion Resistance) were used to control the quality and evaluate the corrosion resistances of this product.

All the results show that the STOPSOL glass has good corrosion resistance and hardness, had no degradation of the layer therefore the glass studied is compliant and class A.

Keywords: Glass-pyrolytic-abrasion-durability-bronze.

Résumé

Cette présente étude est focalisée sur l'évolution des caractéristiques optiques (Photo énergétiques) du verre réfléchissant pyrolytique bronze verrier de contrôle solaire exposés aux essais de résistance à la corrosion durabilité. Le travail est focalisé sur l'étude des échantillons de verres, (Verres à couche pyrolytique) fournis par le fabricant AGC.

Plusieurs techniques (Durabilité chimique, Résistance au brouillard salin neutre, Résistance à corrosion de condensation à vapeur d'eau et Résistance à l'abrasion) ont été utilisées pour contrôler la qualité et évaluer les résistances à la corrosion de ce produit. Tout les résultats montrent que le verre STOPSOL à une bonne résistance à la corrosion et dure, n'avait pas dégradation de la couche, donc le verre étudié est conforme et de classe A.

Mot clés : Verre- pyrolytique- abrasion- durabilité- bronze.

Liste des figures

Figure I.1	Diagramme montrant la génèse de l'état vitreux (Variation du volume V d'un verre en fonction de la température).....	6
Figure I.2	Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinence N.C. suivant la valeur du rapport des rayons de cation et de l'anion.....	7
Figure I.3	Représentation bidimensionnelle de A : la structure de la silice cristalline ; B : d'un verre silicaté selon Zachariasen, O : Oxygène ; Si : Silicium...8	
Figure I.4	Photo présente le verre plat.....	10
Figure I.5	Illustration d'un verre feuilleté.....	10
Figure I.6	Le remplacement du verre à couche.....	11
Figure II.1	Organigramme de MFG.....	15
Figure II.2	Le stockage des matières premières.....	18
Figure II.3	Répartition des matières premières pour un batch journalier.....	19
Figure II.4	Une partie du four régénérateur.....	20
Figure II.5	Schéma du bain d'étain vu de haut.....	21
Figure II.6	Photo montrant la section de l'étenderie au sein de MFG.....	22
Figure II.7	La découpe de verre au sein MFG.....	22
Figure II.8	Enlèvement des bords du ruban.....	23
Figure II.9	Le magasin de stockage de verre MFG.....	24
Figure II.10	Types de verre à couches pyrolytiques.....	25

Figure II.11	Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre.....	26
Figure II.12	Composants utilisés dans la préparation de la couche ambrée.....	27
Figure II.13	Schéma montrant les étapes de préparation du précurseur Co-Fe-Cr-O..	28
Figure II.14	Les Bacs de Stockage Pneumatique.....	28
Figure II.15	L'appareil de contrôle la conformité de suspension « Jauge de Hegman ».....	31
Figure III.1	Le bain téflonisé utilisé dans ce test.....	36
Figure III.2	Le brouillard salin neutre-NSS utilisé dans ce test.....	38
Figure III.3	Dispositif expérimental de test de corrosion.....	40
Figure III.4	Représentation schématique de la chambre de corrosion.....	41
Figure III.5	L'appareil de contrôle de la dureté et de l'abrasion.....	42
Figure III.6	Brosse Erichsen modèle 494.....	42
Figure IV.1	Le test de durabilité chimique de l'échantillon à étudier , A : Zone traitée ; B : Zone non traitée.....	45
Figure IV.2	La variation de l'indice de couleur après 21 jours de test, A : coté film ; B : coté glass.....	48
Figure IV.3	Courbes montrant l'évolution de dE en fonction du temps au brouillard salin pour le verre « STOPSOL ».....	49
Figure IV.4	Micrographies des échantillons étudiés " Côté glass" ; A, C : échantillon 1 ; B, D : échantillon 2.....	51

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés du verre.....	12
Tableau II.1	Tableau montrant la consommation journalière et provenance des matières premières MFG.....	19
Tableau II.2	Teneur métallique des acétylacétonates métalliques.....	29
Tableau II.3	Composition du lot de précurseur du verre argenté en suspension aqueuse.....	30
Tableau III.1	Description technique du stopsol classic bronze.....	34
Tableau III.2	Plan échantillonnage (Essais durabilité).....	35
Tableau IV.1	Résultat d'analyse du test de la durabilité chimique.....	44
Tableau IV.2	Résultats d'analyse du test de résistance au brouillard salin neutre, dans 5, 12, 17 , 21, 28 et 33 jours.....	46
Tableau IV.3	Valeurs de l'indice de variation de couleur après différents temps....	50

Liste des abréviations

MFG	Mediterranean Float Glass
AGC	Asahi Glass Co
T _G	Température de transition vitreuse
T _L	Température de fusion
ΔTL	ΔTL : Taux de perte de la couche
dE	L'indice de la variation de couleur
LT1	Taux de transmission de lumière visible pour la zone non traitée
LT2	Taux de transmission de lumière visible pour la zone traitée
LT3	Taux de transmission de lumière visible pour le verre original
L* a* b*	Les indices de couleurs

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

CHAPITRE I : Généralités sur le verre

I.1.Histoire du verre.....	4
I.2.Définition de verre.....	4
I.3.Transition vitreuse.....	5
I.4.Structure du verre.....	6
I.5.Composition du verre.....	8
I.6.Différents types de verre MFG.....	9
a- Verre plat.....	9
b- Verre feuilleté.....	10
c- Verre à couche.....	11
I.7.Propriétés du verre.....	11

CHAPITRE II : Etapes de fabrication du verre

II.1.Développement du verre plat.....	14
II.2.Présentation du lieu du stage.....	14
II.2.1 Objectifs de MFG.....	15
II.2.2 Effectif de MFG.....	16
II.2.3 Durabilité de l'entreprise.....	16
II.3 Etapes de fabrication du verre plat float.....	16
II.3.1 Matière première utilisée pour la fabrication du verre sodocalcique.....	16
II.4 Technique de fabrication du verre float clair.....	19
1- Enfournement des matières premières.....	20
2- Four de fusion.....	20
3- Le bain d'étain (Formage).....	21
4- Etenderie (Recuit).....	21
5- Découpe.....	22
6- Contrôle qualité et stockage.....	23
II.5 Notion sur les verres à couches pyrolytique.....	24

II.5.1 Pulvérisation pyrolytique.....	24
II.5.2 Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre.....	26
II.5.3 Préparation de Précurseur de Revêtement.....	26
II.5.4 Précurseur de revêtement argenté.....	27
a) Décharger.....	28
b) Dosage et mélange.....	29
c) Mélanger dans l'eau.....	29
d) Meulage et broyage.....	30
II.5.5 Test de suspension avant utilisation.....	30
II.6 Classification des verres à couches dans le bâtiment.....	31

CHAPITRE III : Matériel et méthodes

III.1 Matériel.....	34
III.2 Méthodes.....	34
III.2.1 Test de durabilité chimique accélérée.....	35
III.2.2 Test de Résistance au brouillard salin neutre-NSS.....	38
III.2.3 Test de résistance à corrosion de condensation à vapeur d'eau.....	40
III.2.4 Test de résistance à l'abrasion.....	42

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

IV.1 Résultats et discussion.....	44
IV.1.1 Test de durabilité chimique accélérée résistant à l'acide sulfurique du verre à couche C-Fe-O.....	44
IV.1.2 Test de Résistance au brouillard salin neutre-NSS.....	46
IV.1.3 Test de corrosion au à la condensation à vapeur d'eau.	50
IV.1.3.1 Observation microscopique après test de corrosion.....	51
IV.1.4 Test de résistance à l'abrasion.....	52
Conclusion.....	54
Référence bibliographique.....	56

Introduction générale

Les verres à couches pyrolytiques utilisés dans les vitrages isolants ou à contrôle solaire sont exposés à plusieurs altérations dues aux agressions naturelles qui causent leurs dégradations.

Les fabricants du verre engagent généralement des processus de contrôle et d'évaluation de la qualité de leurs produits finis pour garantir au client utilisateur la durabilité souhaitée.

Les vieillissements causés par les phénomènes naturels peuvent être accélérés aux laboratoires en mesurant les propriétés du verre avant et après altération.

Dans ce contexte, l'objectif principal que nous proposons dans cette présente étude est l'étude de **l'évolution des propriétés optique « Photo-énergétiques » d'un produit verrier de contrôle solaire sous l'effet des essais de résistance à la corrosion durabilité.**

Dans le but d'identifier les altérations que subit le verre et de connaître les caractéristiques optiques dans le temps, nous nous sommes intéressés à étudier le verre réfléchissant fabriqué par **AGC**.

De façon générale le plan de ce mémoire s'articule de la manière suivante :

- Une partie théorique divisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre est dédié aux généralités, historique, types et propriétés des verres..
 - Le deuxième chapitre est consacré à la société **MFG** notamment, lieu et l'objectif du stage, effectif de l'entreprise **MFG**, différentes étapes suivies dans le procédé de fabrication du verre plat et la notion sur les verres à couches pyrolytiques.
- Une partie expérimentale répartie en deux chapitres :
 - Le troisième chapitre présente la partie matériel et méthodes utilisés durant notre stage pratique.
 - Le dernier chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale qui présente l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur le

verre

I.1. Histoire du verre

Le verre existe déjà naturellement depuis plusieurs centaines de milliers d'années. L'homme l'utilisa pour la première fois il y a 100 000 ans sous forme d'obsidienne (Verre naturel d'origine éruptive), pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux.

Les premiers verres fabriqués par l'homme sont originaires de Mésopotamie, de Syrie ou d'Égypte. Ils ne sont pas encore transparents ou translucides mais opaques, de couleur verte ou bleue [1].

Entre *V* et le *X^{ème}* siècle est apparue la fabrication de verre plat soufflé obtenu par les deux techniques suivantes :

- Le soufflage en couronne : Produit dans l'Ouest de la France et en Angleterre où sa production dura jusqu'au *XIX^{ème}* siècle. Le verre plat ne prit son essor qu'à partir de l'invention de ce nouveau procédé. Il s'agit d'abord d'un vase soufflé à fond plat que l'on fait ensuite tourner face à l'ouverture d'un four.
- Le soufflage en manchon : Produit dans l'Est de la France et en Europe centrale. C'est un cylindre de verre obtenu par l'allongement de la paraison cueillie par le verrier, puis fendu, ramolli et aplati. Ces procédés furent utilisés durant tout le Moyen Âge pour la fabrication des vitraux [2].

I.2. Définition de verre

Le verre est défini comme étant une substance dure homogène, généralement transparente, amorphe, isotrope, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Il est facile à modeler, peut prendre de nombreuses formes.

Dans le langage scientifique, on désigne par le terme verre, un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu.

Dans le langage courant le terme verre sert à désigner un matériau fragile et transparent au rayonnement visible .

On trouve également d'autres définitions telles que « Le verre est un solide amorphe de substance inorganique formé par solidification sans cristallisation ».

L'ASTM «Américain Society for Testing Matériels » définit le verre comme un produit minéral obtenu par fusion et qui se solidifie sans se cristalliser prend un état figé [3].

I.3. Transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La Figure 1 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à TL pour franchir cette température sans cristalliser.

Comme le montre le volume au-dessous de TL se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de TL.

A la température TG, la viscosité atteint environ 10^{12} Pa.s et on assiste à une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé.

En revanche, on n'observe pas de changement brutal du volume comme dans le cas du passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de TG.

Ainsi donc, la substance obtenue au-dessous de TG se caractérise par une structure du liquide et non celles des du solide et du verre [4].

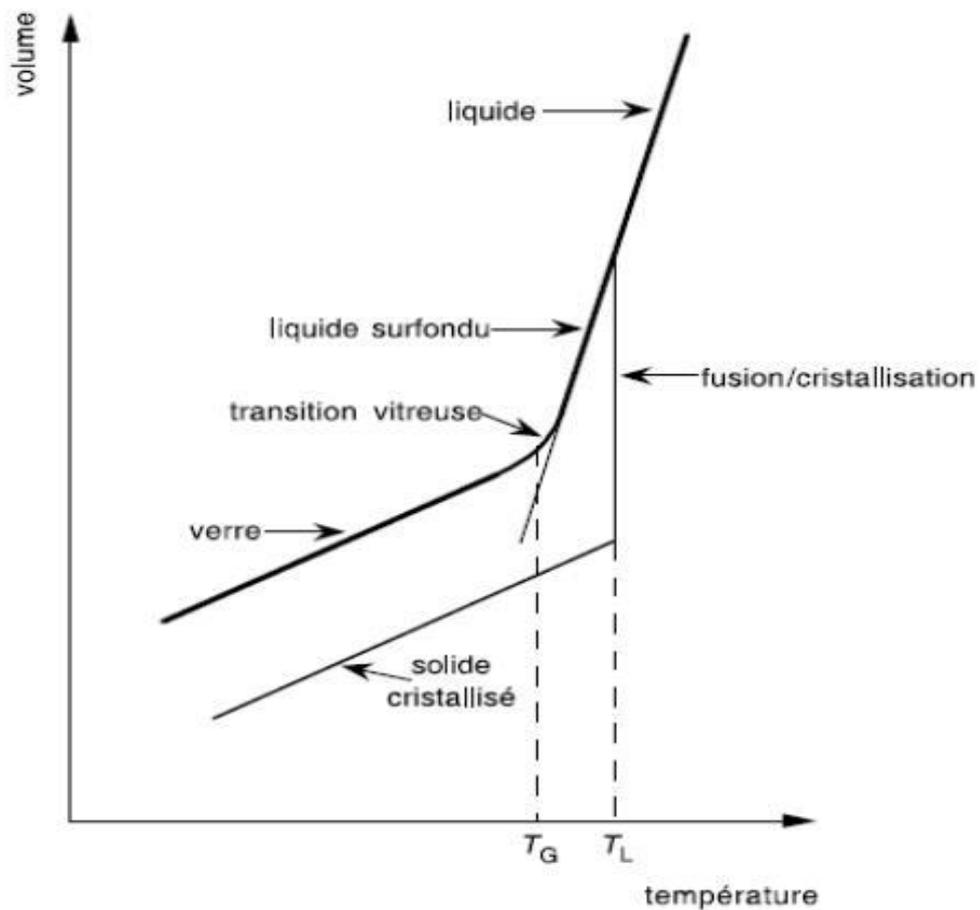


Figure I.1 : Diagramme montrant la génèse de l'état vitreux (Variation du volume V d'un verre en fonction de la température) [4].

I.4. Structure du verre

De nombreuses hypothèses et de conditions de formation ont été élaborées sur la structure du verre. :

a) Structure selon V. M. Goldschmidt

Goldschmidt s'est intéressé aux oxydes simples de formule générale A_mO_n et stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 ($0,2 < R_g = \frac{r_a}{r_c} < 0,4$) pour favoriser la formation du verre.

Dans cet intervalle, seules les coordinations tétraédriques sont permises. Hors, on sait qu'il existe des verres contenant différents types de polyèdres. On sait également que certains oxydes vérifiant pourtant la condition de Goldschmidt ne vitrifient pas comme c'est le cas

du BeO. Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes.

- Si les valeurs de R_g sont élevées (supérieures à 0,40), la vitrification est difficile.

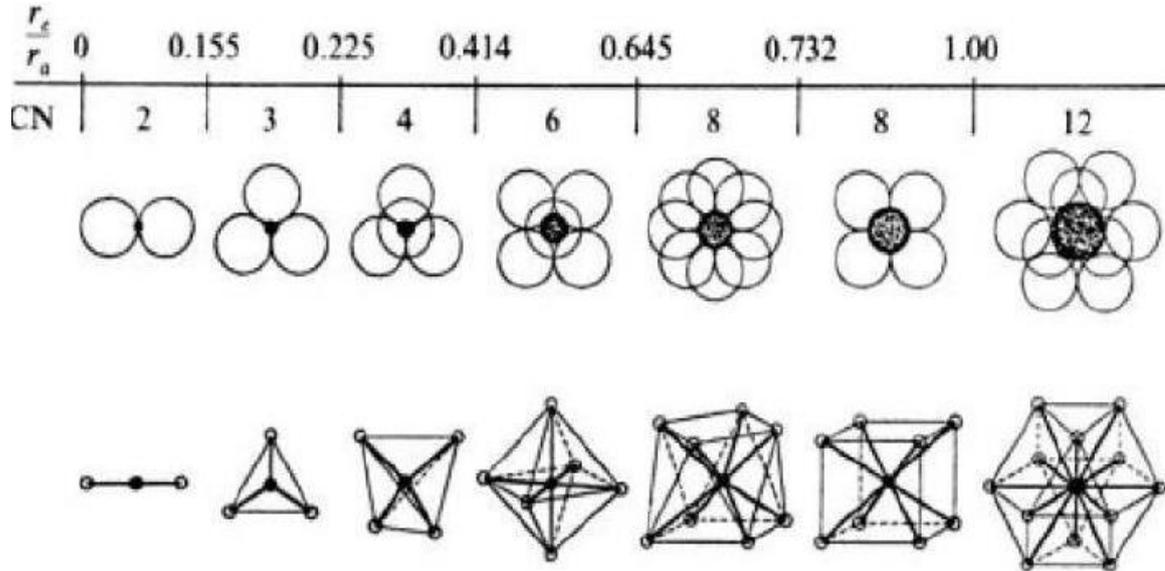


Figure I.2: Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinence N.C. suivant la valeur du rapport des rayons de cation et de l'anion.

b) Structure selon Zachariasen

L'hypothèse de Zachariasen [5] repose sur le constat suivant: « La différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition doit être faible ». En effet, les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ dans les silicates sont ordonnés régulièrement (**Figure I.3.A**), tandis que dans le verre ils forment un réseau désordonné (**Figure I.3.B**).

En se basant sur ce constat, Zachariasen a proposé les quatre conditions suivantes dans la formation des verres d'oxydes :

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygènes formant ainsi un polyèdre (Triangulaire ou tétraèdre).
- 2- Ces polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.
- 3- Un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations.
- 4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de type R_2O_3 , RO_2 , et R_2O_5 , ce qui, par exemple, est confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

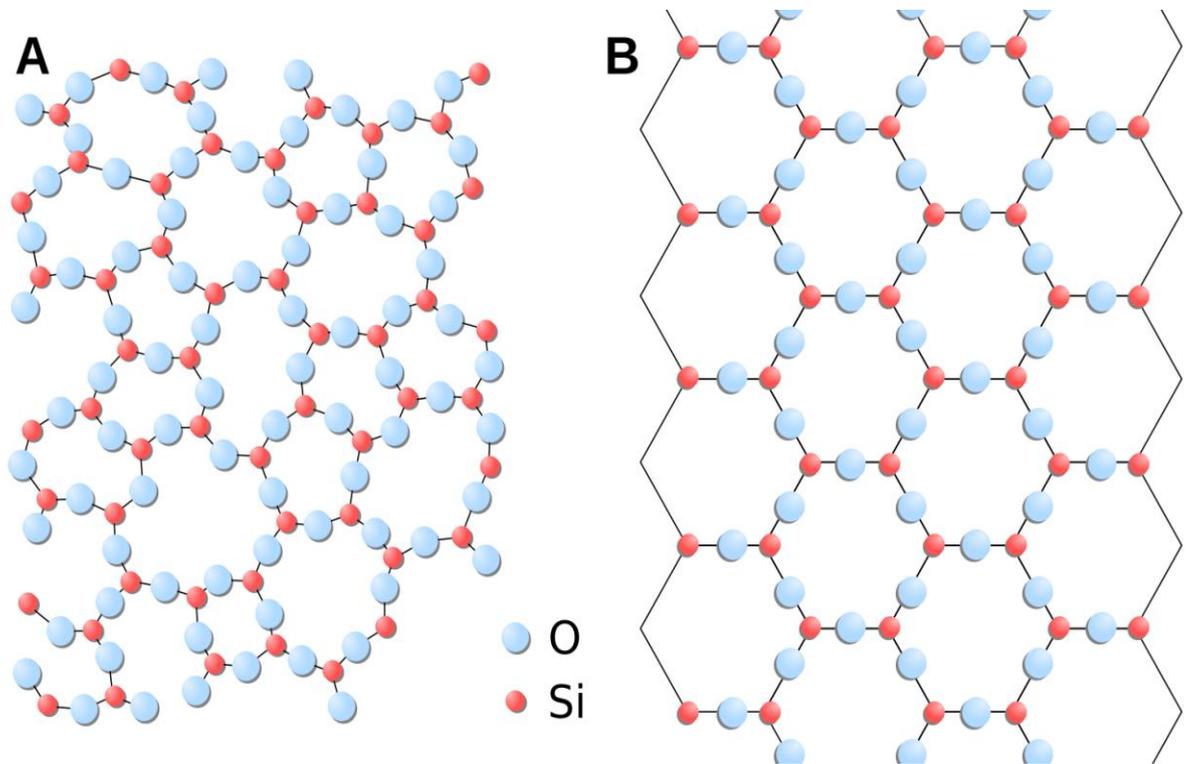


Figure I.3 : Représentation bidimensionnelle de A : La structure de la silice cristalline ;
B : D'un verre silicaté selon Zachariasen, O : Oxygène ; Si : Silicium.

I.5. Composition du verre

Les compositions chimiques des verres sont connues par tous, elles ne varient pratiquement pas d'une usine à l'autre, mais le plus souvent élaboré à partir de 3 constituants de base :

- **L'oxyde de silicium (SiO_2)** ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux.
- **L'oxyde de sodium (Na_2O)**, appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique.
- **L'oxyde de calcium (CaO)**, appelé stabilisant, issu de la décomposition de $CaCO_3$.

Ces 3 éléments représentent environ 95 % de leur composition totale.

D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées :

- **L'oxyde d'alumine** pour accroître la résistance hydrolytique.
- **L'oxyde de plomb** pour accroître la densité, l'indice de réfraction et la brillance du verre.
- **L'oxyde de bore** B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique.
- **Les oxydes métalliques** des éléments de transition (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , etc.) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...) pour colorer le verre ou le décolorer.
- **Des additifs d'oxydo-réduction** pour ajuster le pouvoir redox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale : les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant [6].

I.6. Différents types de verre MFG

Les emplois du verre sont très variés, de l'utilisation quotidienne à la haute technologie. Ils donnent lieu à une production très importante.

La société **MFG** couvre 80% des besoins du marché Algérien en produits verriers avec deux lignes de production de capacité **600 et 800 tonnes/jour**.

a-Verres plats

Les vitres étaient jadis fabriquées par étirage (Procédés Pittsburgh), et les glaces par laminage, suivi d'un travail mécanique. Actuellement, on prépare les verres de vitrage par flottage sur un bain d'étain (Procèdes Pilkington).

Le verre s'aplatit sur ce bain et peut présenter toutes les épaisseurs comprises entre 0,3 et 25 mm. (de 2 à 19 mm pour le float 1, capacité 650 tonne/jours et de 3 à 12 mm pour le float 2, capacité 800 tonne/jours de la société MFG) [7].

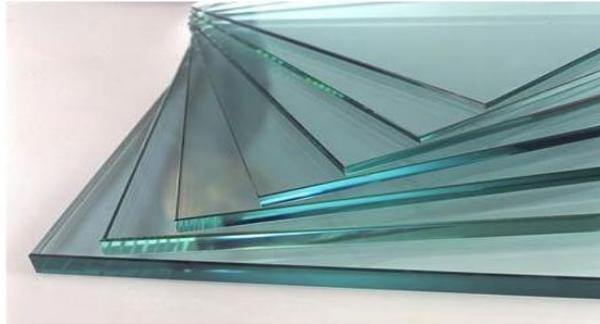


Figure I.4 : Photo présentant le verre plat.

b- Verre feuilleté

Le verre feuilleté « Medilam » est fabriqué à partir de verre transparent **MFG** marqué CE. Et est lié par un intercalaire **PVB**.

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 [8].

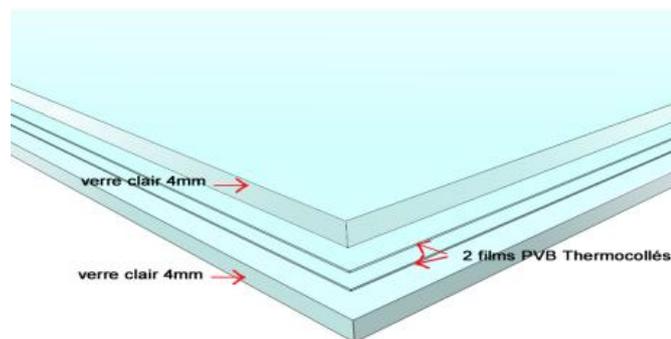


Figure I.5 : Illustration d'un verre feuilleté.

c- Verre à couche

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 nm pour optimiser les performances, la couche peut être constituée d'un empilement de plusieurs sous couches.

Les couches déposées sur les vitrages ont plusieurs rôles : elles agissent sur la transmission lumineuse, le contrôle solaire, le transfert thermique, l'émissivité. En outre, certaines couches peuvent aussi avoir un rôle autonettoyant efficace [9].



Figure I.6 : Le remplacement du verre a couche.

I.7. Propriétés du verre

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous formes quelconques tout en conservant sa transparence [10].

Tableau I.1 : Propriétés du verre[10].

Propriétés du verre			
Propriétés physiques	Propriétés thermiques	Propriétés chimiques	Propriétés optiques
Transparence	Dilatation thermique	Action de l'eau	Transmission
Dureté	Conductivité thermique	Action de l'air	Réfraction
Densité	Chaleur spécifique Résistance aux Chocs thermiques	Action de la lumière Action des acides	Réflexion Absorption

Chapitre II

Etapas de

fabrication du verre

Float

II.1 Développement du verre float

Le procédé « **Float** » qui est une technologie inventée par **Sir Alastair Pilkington** en 1952 est devenu une méthode standard pour la fabrication du verre plat. Ce procédé prévoit la production d'un ruban de verre en fusion qui flotte sur un bain d'étain liquide.

D'abord les matières premières sont dosées et introduites dans le four de fusion. La fusion a lieu à une température avoisinant les 1550 °C. Ensuite, la température est baissée à environ 1100 à 1300 °C.

Le mélange arrive alors sur un bain de métal en fusion sur lequel se forme la feuille de verre plane et d'épaisseur constante.

À la sortie du bain de métal, la température est de 600 °C, le verre entre alors dans l'étenderie ou four de recuisson, où il subit un refroidissement progressif et contrôlé jusqu'à 50 °C, en vue d'éliminer les tensions internes et de permettre la découpe ultérieure du verre.

Pour toutes ces raisons, ce type de verre est appelé verre recuit. A la sortie de l'étenderie, le verre subit encore un contrôle automatique des défauts avant d'être découpé.

II.2 Présentation du lieu du stage

L'entreprise Mediterranean Float Glass (**MFG**) qui a été créé en avril 2007 n'a été inaugurée qu'en la date du 28 mai 2007 (**Figure II.1**).

Cette filiale du groupe CEVITAL représente le premier groupe industriel privé en Algérie. Elle est la plus grande ligne de production en Afrique et l'unique producteur du verre plat au niveau maghrébin, d'une capacité de **600 tonnes/jour** pour la première ligne du verre Float, et **800 tonnes/jour** pour la deuxième.

Depuis septembre 2007, l'entreprise travaille en continu dans un système d'équipes pour atteindre une production de **14.000 tonnes/jour** [13].

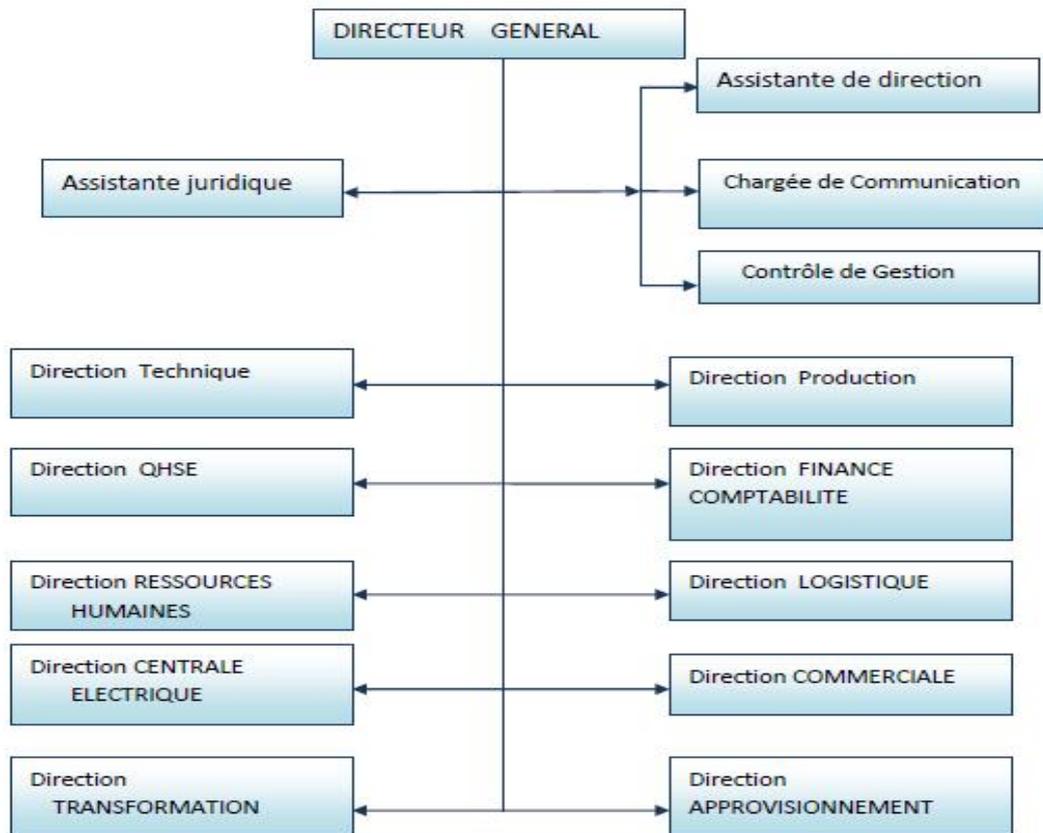


Figure II.1 : Organigramme de MFG[13].

II.2.1 Objectifs de MFG

MFG est née avec la volonté de relever le défi d'ériger l'industrie du verre au stade d'incontournable dans son domaine. Dès ses débuts, cette entreprise s'est fixé des objectifs à atteindre parmi lesquels nous pouvons citer:

- Satisfaire les clients.
- Optimiser sa part du marché international.
- Satisfaire les demandes du marché national.
- Respecter l'environnement et l'hygiène et sécurité de ses employés.
- Développer qualitativement et quantitativement la production en envisageant de réaliser une deuxième ligne d'une capacité de 800 tonnes/jour.
- Réaliser de ce nouveau projet pour faire de MFG un opérateur incontournable dans le monde du verre plat.

II.2.2 Effectif de MFG

MFG compte actuellement plus de 1000 salariés, qui mettent en pratique leurs compétences dans différents métiers afin de fournir un produit de choix et un service de qualité.

II.2.3 Durabilité de l'entreprise

Pour garantir la performance de sa gestion en matière de santé, sécurité, environnement et qualité, **MFG** fait certifier ses activités depuis de nombreuses années par des organismes reconnus internationalement.

Ainsi, le verre est fabriqué conformément à des standards de production audité régulièrement. **MFG** a obtenu pour son complexe industriel les certifications suivantes :

- ISO 9001 pour sa gestion de la qualité.
- ISO 14001 pour sa gestion environnementale.
- OSHAS 18001 pour la santé et la sécurité de ses employés.
- ISO 9001: pour le management des projets en 2011.

Au service de la qualité de vie et la satisfaction client, le laboratoire central de **MFG** a obtenu une décision favorable d'accréditation à titre d'essai physico-chimique du verre à l'issue de l'évaluation d'ALGERAC (Organisme Algérien d'Accréditation) [17].

II.3 Etapes de fabrication du verre plat Float

II.3.1 Matières premières utilisée pour la fabrication du verre sodocalcique

Les compositions chimiques des verres sont connues par tous et ne varient pratiquement pas d'une usine à l'autre. Généralement les minerais composants le verre float sont le sable, le carbonate de soude, le calcaire et la dolomie [7].

• Sable (SiO₂)

Le sable est la principale matière première de la masse totale du verre, intervenant dans la fabrication du verre.

Pour que la fusion soit économique, il faut ajouter un fondant, pour réduire la température de fusion [11].

• Carbonate de soude (Na₂CO₃)

C'est la source principale d'oxyde de sodium Na₂O, qui est l'alcalin le plus employé comme un oxyde modificateur. Il dépolymérise le réseau des oxydes formateurs, abaisse la

température de fusion et augmente, à la fois, le coefficient de dilatation et la conductivité électrique.

- **Dolomie [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]**

L'oxyde de magnésium (MgO) est mis essentiellement afin d'éviter la dévitrification. Aussi, le MgO est un meilleur stabilisant pour le verre que CaO.

- **Calcaire (CaCO_3)**

L'introduction de CaO dans le verre entraîne l'amélioration de la résistance à l'attaque chimique et l'augmentation de la densité, du coefficient de dilatation thermique et de l'indice de réfraction. Cependant, il décroît la résistance mécanique.

- **Feldspath [$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$]**

Il est ajouté afin d'améliorer la résistance chimique et d'augmenter la viscosité à basse température.

- **Sulfate de sodium (Na_2SO_4)**

Il est utilisé dans la fabrication du verre comme un agent affinant dans le mélange vitrifiable. Il est également utilisé pour la fabrication des détergents [7].

- **Charbon**

Il est utilisé dans le mélange vitrifiable comme un réducteur d'oxygène libéré lors de la décomposition de Na_2SO_4 [14].

- **Oxyde de fer**

Ajouté avec des faibles quantités, il est considéré comme un agent colorant, il donne au verre sa couleur verdâtre.

Le second rôle d'oxyde de fer est d'assurer la stabilité de régime thermique dans le four de fusion grâce à sa bonne conductivité thermique [7].

- **Calcin**

L'emploi du calcin a une grande importance car la fusion de ce dernier consomme moins d'énergie que le mélange vitrifiable [14].

A



B



C



D



E



F



G



Figure II.2 : Le stockage des matières premières. A : Sable ; B : Carbonate de soude ; C : Dolomie ; D : Calcaire ; E : Feldspaths ; F : Sulfate de soude ; G : Calcin.

Tableau II.1 : Tableau montrant la consommation journalière des matières premières MFG [17].

Désignation	Teneur %	Humidité %	Quantité tonnes/jour	Consommation journalière tonnes/jour
Sable silicieux	58,61	5,20	3750,00	2197,875
Carbonate de sodium	18,60	0,20		697,5
Dolomie	17,08	0,15		640,5
Calcaire	3,29	0,10		123,375
Feldspath	1,59	0,15		59,625
Sulfate de sodium	0,77	0,06		28,875
Charbon	0,038	0,45		1,425
Oxyde de fer	0,02	0		0,75
Calcin	22	0	874	874

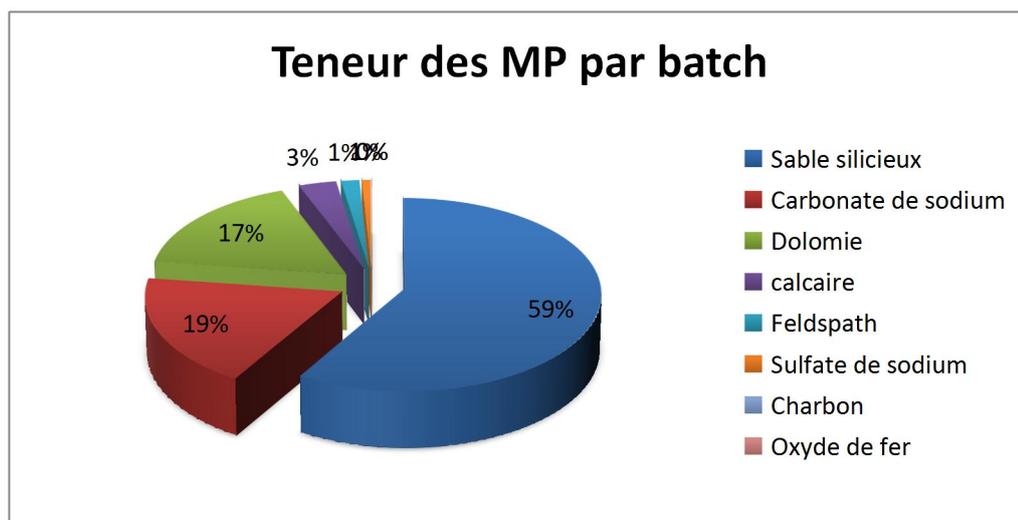


Figure II.3 : Répartition des MP pour un batch journalier [17].

II.4 Technique de fabrication du verre float clair

La fabrication du verre float passe par les cinq étapes suivantes:

1. Enfournement des matières premières.
2. Fusion.
3. Formage.
4. Recuit.
5. Découpage.
6. Contrôle de qualité et stockage.

1- Enfournement des matières premières

Les matières premières sont contrôlées et stockées au niveau de l'atelier composition qui est composé de grands silos de stockage. Elles sont pesées et acheminées vers le four dans des bandes transporteriez. Le four est équipé par quatre enfourneuses qui font l'alimentation du four par les matières premières. Les enfourneuses utilisées sont été fabriqué par la société ZIPPE d'Allemagne.

2- Four de fusion

Introduction du mélange vitrifiable du calcin dans le four de fusion (Alimenté au gaz naturel). Les matières premières sont fondues à une température de l'ordre de **1 550 °C** et peuvent contenir jusqu'à **2000 tonnes** de verre fondu.

Au cours de cette fusion, le mélange vitrifiable est transformé en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins miscibles, c'est-à dire les plus riches en SiO_2 et les plus pauvres en Na_2O .

La fusion est suivie par un affinage au cours du quel disparaît les bulles de gaz grâce à des substances en faible concentration, et enfin un conditionnement thermique qui sert à abaisser la température du verre, et stabiliser le régime thermique dans le four ; et donc à la diminution des défauts et à l'augmentation de rendement [7].



Figure II.4 : Une partie du four régénérateur.

3- Bain d'étain (Formage)

Le verre flottant qui s'écoule sur un bain d'étain en fusion est véhiculé par des roues dentées situées sur les bords du ruban qui le propulsent vers l'avant. Le contrôle des épaisseurs (Allant de **2 à 19 mm**) s'effectue par la vitesse à laquelle le verre s'écoule.

A ce stade, le verre se refroidit pour atteindre une température de l'ordre de **600 °C**. L'oxyde SiO_2 est ensuite injecté pour débarrasser de l'oxyde d'étain formé [12].

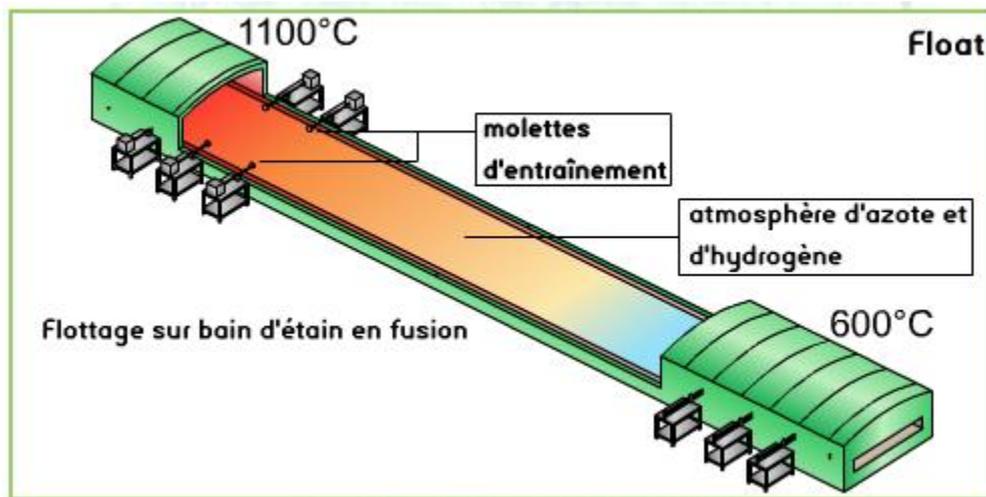


Figure II.5 : Schéma du bain d'étain vu de haut.

4- Etenderie (Recuit)

Afin d'éviter la formation de défauts mécaniques dus aux tensions subies par le verre pendant le refroidissement, le ruban de verre est soumis au processus de recuit. Il s'agit d'un traitement thermique effectué à l'intérieur d'un tunnel long d'environ 150 m.

Le verre est introduit à 600 °C puis refroidit sous contrôle jusqu'à la température ambiante (Des résistances de chauffage et des ventilateurs permettent un contrôle précis du profil de température dans le sens longitudinal et transversal du ruban).

L'Etenderie est divisé en deux zones dont chacune est constituée de plusieurs sections (Figure II.12) :

- Zone isolante (A0, A, B1, B2, C) : le mode de refroidissement utilisé dans cette zone est le processus de radiation thermique, il est assuré au moyen des tubes disposés tout au long de la zone. L'air n'est pas en contact avec le verre.
- Zone de refroidissement (D1, D2, E, F1, F2, F3) : le processus de refroidissement utilisé est celui de la convection forcée, soit le verre est en contact avec l'air [14].



Figure II.6 : La section de l'étenderie au sein de MFG.

5- Découpe

La dernière section de la ligne de production qui est appelée « Bout froid » est destinée pour le contrôle qualité et la découpe.

Le ruban de verre est contrôlé en continu à l'aide de rayons laser afin de détecter la plus petite imperfection car il est rare de pouvoir détecter à l'oeil nu les zones qui ne répondent pas aux exigences de qualité.



Figure II.7 : La découpe de verre au sein MFG.

Le verre est ensuite débité et empilé en plaque standard de 6000 x 3210 mm. Les traces laissées par les Top Roller au niveau des bords sont coupés [14].



Figure II.8 : La méthode d'enlèvement des bords du ruban.

6- Contrôle qualité et stockage

Le suivi de toute la ligne se fait à ce niveau via la détection des défauts en automatique, le contrôle de l'épaisseur et des contraintes de verre ainsi que l'optimisation des différents formats de verre.

Le plateau en verre est placé verticalement sur le support au moyen d'un ascenseur à ventouse.

Cet empileur automatique prélève les feuilles de verre directement en fin de ligne, à environ 500 mètres du four.

Les chevalets sont ensuite expédiés vers l'entrepôt, où les piles de verre sont stockées par épaisseur, série de verre, avant expédition [12].



Figure II.9 : Le magasin de stockage de verre MFG.

II.5 Notions sur les verres à couches pyrolytiques

II.5.1 Pulvérisation pyrolytique

La technologie de pulvérisation pyrolytique est une méthode de dépôt de couche optique mince sur verre à chaud. Ce revêtement de pulvérisation pyrolytique est fondamentalement un processus de dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**). Par conséquent, le point de départ est un précurseur métallo-organique qui vise le verre à chaud (**600 °C**). La chaleur du verre provoque le précurseur à se décomposer, les métaux de précurseur s'oxydent en même temps et se lient à la surface de verre.

Deux types de revêtement spécifique sont étudiés en détail : un produit de verre revêtu d'Oxyde de Cobalt-Fer-Chrome (Co-Fe-Cr-O, ci-après dénommé verre Argenté) et un produit d'Oxyde de Titane (Ti-O, ci-après dénommé verre Titané).

Le procédé de pulvérisation pyrolytique du verre Argenté est fabriqué en déposant une très mince couche optique sur verre flotté pendant le processus de fabrication de verre.

Le revêtement est un mélange de trois oxydes métalliques spécialement choisis pour former une structure spinelle qui offre un haut degré de durabilité chimique.

Les trois métaux sont de Cobalt, de Chrome et de Fer, et le mélange de spinelle est souvent désigné comme Co-Fe-Cr-O.

Le verre Argenté réfléchit jusqu'à 30 % ~ 40 % des rayons infrarouges du soleil, réfléchit aussi environ 35 % de la lumière visible incidente et absorbe UV (rayons Ultra-Violets) jusqu'à 80%.

Le verre Argenté, comme un produit de modification de la surface de verre plat, avec des fonctionnalités telles que des ombres, réflexions, infrarouge, UV (Ultra-Violets), en même temps, qui peut assurer la bonne transmission de lumière, l'effet remarquable de l'économie d'énergie et la quantité de la demande de marché, occupe une place importante dans l'industrie de construction.

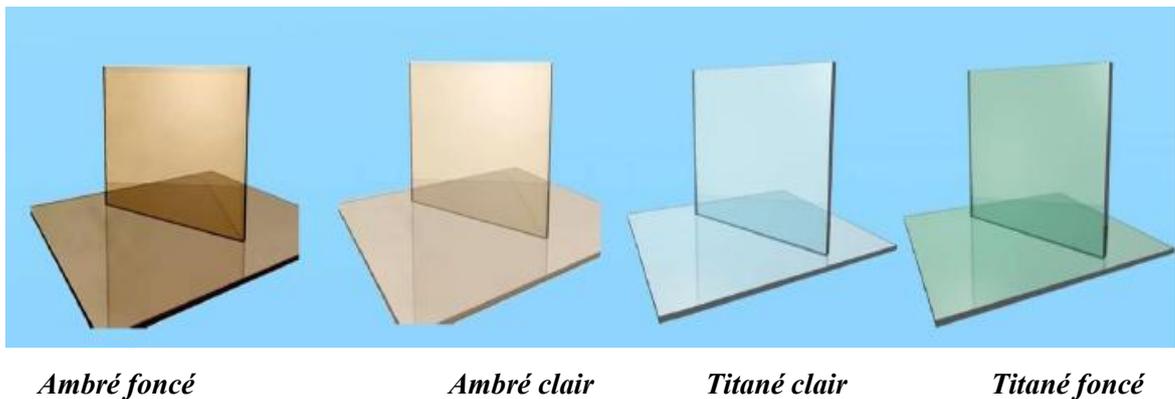


Figure II.10 : Types de verre à couches pyrolytiques.

Le second produit usiné par le procédé de pulvérisation pyrolytique est le verre Titané fabriqué par le même procédé utilisé pour faire du verre Argenté mais implique une composition de revêtement différent - TiO_2 - résultant en esthétique de revêtement différent.

La plus grande différence est que la couche de verre Titané n'absorbe pas la lumière visible mais la reflète seulement.

L'épaisseur de la couche de verre Titané est optimisé pour qu'il reflète environ 29 % de la lumière incidente et visible de la surface revêtue, sans pour autant contribuer à une importante quantité de couleur.

Autrement dit, la couleur réfléchi du verre Titané est neutre ou argenté en apparence alors que le verre Argenté a une couleur ambre réfléchi et contribue à un composant transmis ambre-brun foncé sur le verre [15].

II.5.2 Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre

Le procédé de pulvérisation pyrolytique utilise la chaleur présente déjà dans le verre car il est produit sur la ligne de verre.

L'appareil de pulvérisation est positionné à la sortie du bain de formage et juste devant l'entrée de l'étenderie.

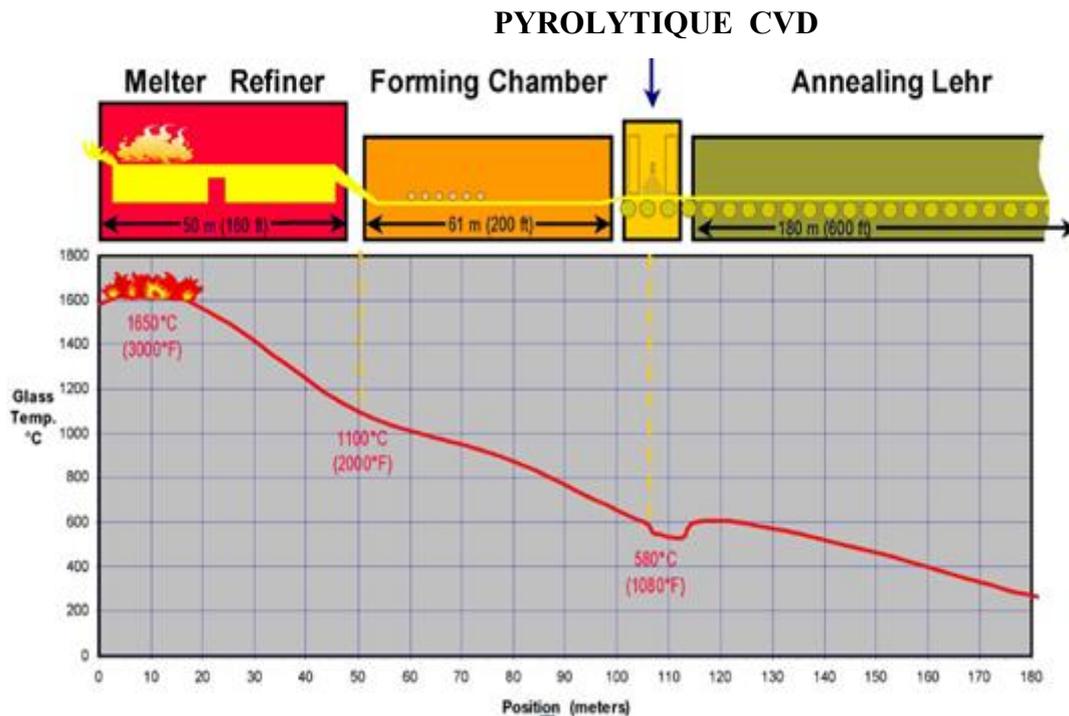


Figure II.11 : Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre.

Pour produire un revêtement de pulvérisation pyrolytique, le précurseur de coating est atomisé en très petites gouttelettes et dirigé vers le verre chaud [15].

II.5.3 Préparation du Précurseur de Revêtement

Afin de déposer les couches optiques minces sur un verre flotté via la pulvérisation pyrolytique, un précurseur chimique liquide est nécessaire.

Ce précurseur doit avoir certaines propriétés physiques et thermodynamiques. Les meilleurs précurseurs métallo-organiques de pulvérisation pyrolytique appartiennent à la famille des chélates– acétylacétonates métalliques.

Ces composés qui sont généralement solides, à température ambiante, doivent être convertis en forme liquide avant de servir à la pyrolyse de pulvérisation.

Initialement, ces produits ont été accompli en dissolvant les acétylacétonates dans les solvants organiques adéquats . Ces solutions ont été pulvérisées ensuite au verre à chaud pour former les verres enduits souhaités.

Au fil du temps, la nécessité de réduire les dangers associés avec les matériaux de pulvérisation et organiques volatils a entraîné l'élimination des solvants organiques du système qui a conduit, par la suite, à la méthode actuelle de vaporisation aqueuse.

Les acétylacétonates qui sont presque t insolubles dans l'eau, et sont donc préparés sous forme de suspensions aqueuses comme par exemple les suspensions aqueuses de peinture au latex à base d'eau [15].

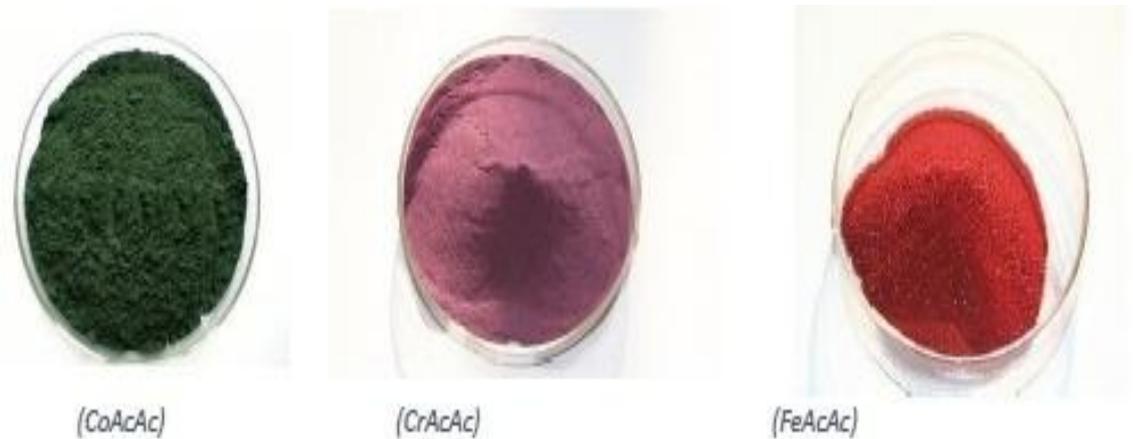


Figure II.12 : Composants utilisés dans la préparation de la couche ambrée.

II.5.4 Le précurseur de revêtement argenté

Le précurseur de revêtement Argenté (Co-Fe-Cr-O) se compose d'un mélange de trois Acétylacétonate obtenus auprès du fournisseur de produits chimiques, généralement dans des seaux de **100 kg**, sous forme de poudre sèche afin qu'ils peuvent être combinés à la composition correcte pour produire le revêtement désiré.

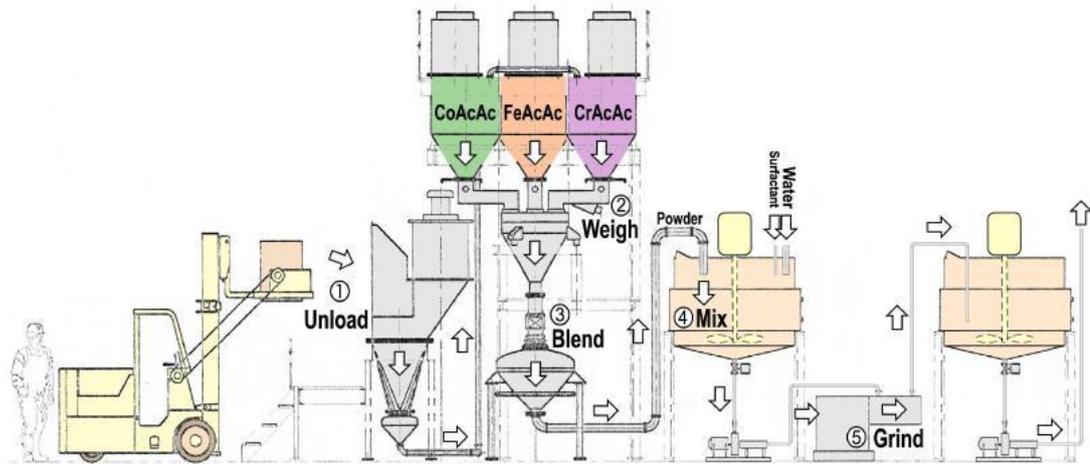


Figure II.13 : Schéma montrant les étapes de préparation du précurseur Co-Fe-Cr-O.

Les étapes principales pour la préparation du précurseur destiné à faire le verre argenté sont :

a) **Décharges**

Les poudres sèches des Acétylacétonates métalliques sont déchargées à l'aide du chariot élévateur dans des bacs de stockage pneumatique (**Figure II.20**). L'aspirateur est utilisé pour rassembler les poudres déversées.



Figure II.14 : Les Bacs de Stockage Pneumatique.

b) Dosage et mélange

Les trois poudres d'AcAc sont alimentées successivement par l'alimentateur vibrant d'intermédiaire dans une trémie de pesage commun selon la recettesuivante (Indiquée dans le **Tableau II.2**)

Tableau II.2 : Teneur métallique des acétylacétonates métalliques.

Poudre	Poids cible	
Ac Ac Cobaltique	62.95 % en poids	103.78 Kg
Ac Ac Ferrique	15.75 % en poids	25.93 Kg
Ac Ac Chromique	21.32 % en poids	35.15 Kg
Total	100.00 % en poids	164.86 Kg

La trémie de pesage contient maintenant un lot de poudres Co-Fe-Cr-O, prêts pour le transfert dans lemixeur / transporteur pour être mélangées ensemble pendant **30 minutes**. Une fois les poudres sont complètement mélangées, le lot est prêt à être acheminé vers la cuve à poudre.

c) Mélanges dans l'eau

Dès lors que les trois Acétylacétonates sont pesés, mélangés puis malaxer dans l'eau.

Les étapes impliquées sont :

- Comptage de l'eau déminéralisée refroidie dans la cuve de mélange.
- L'ajout, manuellement, d'un agent tensioactif pour faciliter la dispersion des poudres dans l'eauL'ajout des poudres sèches AcAc Métallique.
- Agitation durant une période de temps.

Une fois que cette étape est achevée, la cuve de mélange contient un lot de boue de Co-Fe-Cr-Omixte, prêt pour le meulage.

Voici quelques unes des compositions de lot clés, poids et volumes de liquide qu'on utilise pour les précurseurs de pulvérisation argenté :

Tableau II.3 : Composition du lot de précurseur du verre argenté en suspension aqueuse.

Composition (comme une suspension aqueuse)		
Ac Ac Cobaltique	12.05 wt%	103.78 Kg
Ac Ac Ferrique	3.01 wt%	25.93 Kg
Ac Ac Chromique	4.08 wt%	35.15 Kg
Agent Tensio-Actif	0.16 wt%	1.42 Kg
Eau	80.70 wt%	694.90 Kg
Total	100.00 wt%	861.18 Kg

d) Meulage et broyage

La boue mélangée est pompée à travers le Moulin de médias horizontale pour mouder les particules à la taille de particule finale, généralement **0.1 à 6 μm** .

Le broyage s'effectue avec de nombreux disques rotatifs. La chambre est aussi refroidie à l'eau pour éviter que le précurseur se dégrade thermiquement en raison de la chaleur générée par le frottement de meulage. L'opération s'effectue en gardant la chambre cool contrôle également la viscosité de la suspension pendant le broyage - un facteur important pour obtenir des tailles de particules fines.

II.5.5 Test de suspension avant utilisation

Avant d'utiliser un lot de précurseur de suspension aqueuse, il doit être testé pour s'assurer que la suspension a été broyée selon les exigences de qualité acceptable.

Pour éviter qu'il y'ait de l'air suspendu dans le lot qui compliquera l'analyse de ses propriétés.

Le lot préparé doit être transféré dans un réservoir de retenue et autorisé à l'état pendant environ 24 heures. Le lot final pourra être analysé pour vérifier la qualité de broyage.

Un simple appareil de mesure en-usine est disponible sous la forme de la Jauge de broyage de finesse de Hegmen et elle peut être utilisée pour détecter les particules trop grandes dans des lots de suspensions aqueuses.

La suspension à tester est placée dans l'extrémité profonde des canaux et un grattoir à tranchant rectiligne outil trempé est attiré sur les échantillons pour former un coin de suspension sur chaque canal.

En regardant la Jauge en bonne lumière à un angle oblique, les particules grossières sont visibles qui percent la surface du film lisse. Le cas échéant, très peu de particules doivent être considérées pour des suspensions aqueuses de bonne qualité.

Les suspensions inacceptables auront des particules facilement observables à une concentration élevée à une profondeur d'environ **70 μm** et en dessous doivent être rejetées [15].



Figure II.15 : L'appareil de contrôle la conformité de suspension « Jauge de Hegman ».

II.6 Classification des verres à couches dans le bâtiment

Selon la méthode de dépôt des couches, la durabilité et résistance mécanique de celles-ci seront plus ou moins grandes. Par exemple, un dépôt pyrolytique (souvent appelé dépôt **CVD** pour Chemical Vapor Deposition) qui présente une plus grande durabilité, pourra être placé en face externe.

Par contre une face traitée par un dépôt obtenu par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique (souvent appelé **PVD** pour Physical Vapor Deposition), qui présente de meilleures performances mais aussi une résistance moindre aux agressions devra être placée en face interne d'un double vitrage.

Un tel dépôt demande aussi d'être manipulé avec précaution. C'est pourquoi, en fonction de la nature des dépôts, les vitrages pour bâtiments sont classés suivant différentes catégories.

- **Classe A** : La surface revêtue peut être placée en surface interne ou externe
- **Classe B** : La vitre revêtue peut être utilisée pour un vitrage simple mais la surface revêtue doit être placée à l'intérieur (Face 2 d'un vitrage simple).
- **Classe C** : Le verre revêtu doit être utilisé uniquement pour des vitrages double (ou multiples) scellés et la surface revêtue doit être située à l'intérieur de la cavité (Faces 2 ou 3 pour un double vitrage).
- **Classe D** : Le verre revêtu doit être incorporé dans des ensembles scellés, avec la face revêtue placée à l'intérieur de la cavité (Faces 2 ou 3 pour un double vitrage) immédiatement après élaboration de la couche. Ces verres ne sont pas utilisables pour des simples vitrages.
- **Classe S** : La couche revêtue du verre peut être positionnée sur la face interne ou externe du bâtiment, mais ces types de verres revêtus sont seulement employés pour des applications spécifiques [16].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

III.1 Matériel

L'objet de mesure consiste en un verre fournis par le fabricant **AGC** (Belgique) dénommé stopsol classic bronze.

Les caractéristiques techniques relatives aux fonctionnalités du verre utilisé sont sa composition, son type de couches, ainsi que la technique du dépôt qui sont décrites dans le **Tableau III.1** suivant :

Tableau III.1 : Description technique du stopsol classic bronze.

Fournisseur	Nomination Commerciale	Types			Fonctionnalité
		Substrat	Couches	Technique du dépôt	
AGC	Stopsol classic bronze	Verre float coloré	ND (à définir)	CVD / Pyrolytique (à chaud)	Réfléchissant - contrôle solaire

AGC :Asahi Glass Co

III.2 Méthodes

- **Plan échantillonnage :**

Pour la réalisation des essais de la partie expérimentale -sous indique- nous avons réalisé le plan d'échantillonnage récapitulé dans le **Tableau III.2** -ci dessous-

- **Essais**

Les essais effectués sont le suivants :

- Durabilité chimique accélérée (Immersion au bain téflonisé).
- Résistance de condensation a vapeur d'eau.
- Résistance au brouillard salin neutre (au moyen de mesureur de colorimétrie\ stéréoscope, ...).
- Résistance a l'abrasion (Brosse Erichsen).

Tableau III.2 : Plan échantillonnage (essais durabilité).

Plan Échantillonnage				
Objet	Type de test	Dimension (mm²)	Effet (Nombre de pièce)	Épaisseur (mm)
Verre Réfléchissant Pyrolytique	Durabilité chimique accélérée	100×200	(×1)	5
	Résistance au Brouillard salin neutre	100×100	(×2)	5
	Résistance a la condensation à vapeur d'eau	120 ×400	(×2)	5
	Résistance à l'abrasion	120 ×400	(×1)	6

III.2.1 Test de durabilité chimique accélérée résistant à l'acide sulfurique du verre à couche C-Fe-O

Comme le verre Co-Fe-Cr-O peut être installé avec la couche orientée vers l'extérieur, cette dernière doit être suffisamment robuste pour répondre aux exigences d'exposition en plein air pendant de nombreuses années

Pour ce type de verre, l'essai de durabilité chimique accélérée est un test d'immersion dans de l'acide sulfurique (10N H₂SO₄ à 52 °C) pendant 30 minutes d'immersion.

a- Dispositif

- L'équipement utilisé pour ce test est un bain d'immersion téflonisé d'une capacité de 10 L et d'une profondeur, longueur et largeur appropriées pour maintenir les échantillons.
- Solution d'Acide Sulfurique 98% (EMSURE - 10 Normale de l'eau).
- Un minuteur capable de mesurer 30min de temps en secondes.
- Une solution de nettoyage (Un mélange d'isopropanol et d'eau distillée).
- Un Thermomètre de laboratoire (Digital thermocouple de préférence).
- Analyseur de transmittance pour mesurer la transmission lumineuse.



Figure III.1 : Le bain téflonisé utilisé dans ce test.

b- Démarche

Elle consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Remplissage du bain d'immersion par la solution d'acide sulfurique 10N (Environ 8 cm de la hauteur).
- Mise en marche le bain d'immersion afin que la solution acide soit chauffée et maintenu à 52 ± 1 °C.

- Réception échantillon du verre pyrolytique (d'une longueur d'environ 20cm).
- Nettoyage et séchage de l'échantillon du verre pyrolytique avec la solution de nettoyage.
- Immersion verticale de l'échantillon dans le bain (environ 8 cm de la longueur de 20 cm de l'échantillon est immersion dans la solution acide) puis déclenchage du minuteur.
- Retire échantillon à l'aide des gants antiacides, on les immerge dans une eau fraîche pour un rinçage initial ensuite, les nettoyés à fond avec de l'eau du robinet puis les nettoyés avec la solution de nettoyage ensuite les séchés [17].
- Mesure des transmissions lumineuses pour l'échantillon en commençant par la zone non traitée puis traitée (Immergée dans l'acide).
- La variation de la transmission lumineuse est la différence entre la lecture de la zone non traitée et de la zone traitée de l'échantillon .
 - Le calcul du taux de perte de la couche (ΔTL) s'effectue par la formule suivante:

$$(\Delta TL) = \frac{(LT2 - LT1) * 100}{(LT3 - LT1)} \%$$

Avec :

- **LT1** : Le taux de transmission de lumière visible pour la zone non traitée de l'échantillon à couche.
- **LT2** : Le taux de transmission de lumière visible pour la zone traitée de l'échantillon à couche.
- **LT3** : Le taux de transmission de lumière visible pour le verre original (sans couche) est toujours 90.

Du point de vue technique, cette différence doit être inférieur à 15%

$$(\Delta TL) < 15\% .$$

III.2.2 Test de Résistance au brouillard salin neutre-NSS

Le principe de cet essai est d'évaluer la résistance à la corrosion de matériaux métalliques c'est-à-dire la décoloration de la surface.

L'essai au brouillard salin neutre NSS est la méthode d'essai dans laquelle une solution de chlorure de sodium NaCl à 5 % dans une gamme du pH de 6,5 à 7,2 est pulvérisée dans un environnement contrôlé.



Figure III.2 : Le brouillard salin neutre-NSS utilisé dans ce test.

2.2.1 Préparation de la solution saline de chlorure de sodium :

Dissoudre une masse suffisante de chlorure de sodium dans de l'eau distillée ou déionisée ayant une conductivité inférieure ou égale à $20 \mu\text{s}/\text{cm}$ à $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ pour obtenir une concentration de 50,5 g/L.

La solution peut être mélangée dans le réservoir (210 L de volume).

La connexion à l'appareil d'essai de corrosion se fait via un tube transparent inséré dans l'insert derrière l'appareil dans l'orifice 3.

La concentration de chlorure de sodium dans la solution pulvérisée recueillie doit être de 50,5 g/L. La densité relative d'une solution à 50,5 g/L est comprise entre 1,029 et 1,036 à 25 °C.

2.2.2 Préparation des échantillons

Les conditions de préparation sont les suivantes:

- Le matériau ou le revêtement de toutes les pièces entrant en contact avec le brouillard ou la solution d'essai doivent résister à la corrosion de la solution pulvérisée et ne doivent pas agir sur la corrosivité des solutions d'essai pulvérisées.

- Les éprouvettes doivent être découpées à la dimension requise de 100 × 100 mm et stockés dans des conditions ambiantes pendant une durée inférieure à 24 h avant les essais.

- Les éprouvettes doivent être protégés avant de procéder aux essais.
- Aucune huile de coupe n'est utilisée pour couper les échantillons.
- Les éprouvettes à essai doivent être placées dans le porte échantillon.
- Les éprouvettes doivent être placées dans la chambre de façon à ne pas se trouver sur le trajet direct du brouillard pulvérisé.
- L'angle sous lequel la surface de l'éprouvette est exposée dans la chambre d'essai doit être très important.

L'éprouvette doit en principe être plane et placée dans la chambre de pulvérisation, avec le revêtement orienté vers le haut, en formant, par rapport à la verticale, un angle qui se rapproche le plus possible de 20° (et angle doit, dans tous les cas, être compris entre 15° et 25°).

- Les éprouvettes doivent être rangées de manière à ne pas entrer en contact avec la chambre, les surfaces d'essai étant exposées à la libre circulation du brouillard. Les éprouvettes peuvent être placées à différents niveaux dans la chambre de pulvérisation, à condition que la solution ne ruisselle pas des éprouvettes ou des supports situés à un niveau donné sur les éprouvettes situées à des niveaux inférieurs.

La durée d'essai est sans limitation pour notre étude, l'objectif étant de définir le point de dégradation et l'évolution (accélération dégradation).

Un cycle de T = 504 h (équivalent 21 jours) est recommandé pour l'évaluation de la conformité de cette catégorie de verre, ce qui garantit la durabilité équivalente à **10 ans** chez le client final après utilisation dans le vitrage architectural.

- Le calcul de l'indice de la variation de couleur (**dE**) s'effectue par la formule suivante:

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

Du point de vue technique, cette différence ne doit pas dépasser la valeur de 2,5

($dE \leq 2,5$).

III.2.3 Test de résistance à corrosion de condensation à vapeur d'eau

Ce test est effectué dans le but d'évaluer la résistance à la corrosion des couches lorsque le verre est soumis à une atmosphère saturée en humidité à température constante. La formation continue de condensation sur les échantillons est à l'origine des dégradations apparaissant à la surface.



Figure III.3 : Dispositif expérimental de test de corrosion.

Equipements :

- Enceinte de condensation LIEBISCH.
- Stéréo-microscope optique Leica.

Le test de corrosion est réalisé selon les étapes suivantes :

a) Préparation de l'échantillon :

- Le test est effectué sur des échantillons de dimension de $12 \times 40 \text{ cm}^2$.
- Nettoyer soigneusement l'échantillon avec l'air comprimé.

b) Exécution du Test :

- Vérification que l'équipement est bien alimenté.
- Remplissage le récipient avec 5 L d'eau déminéralisée de **conductivité $< 30\mu\text{s/cm}$ (pH = 5,5-6)**.
- Mise les échantillons sur le support, et fermer le couvercle.
- Réglage de thermostat à une température de **T= (50 \pm 1.5) °C**
- Fin du test retirer les échantillons les nettoyer avec de l'eau déminéralisée et les sécher avec de l'air comprimé [17].

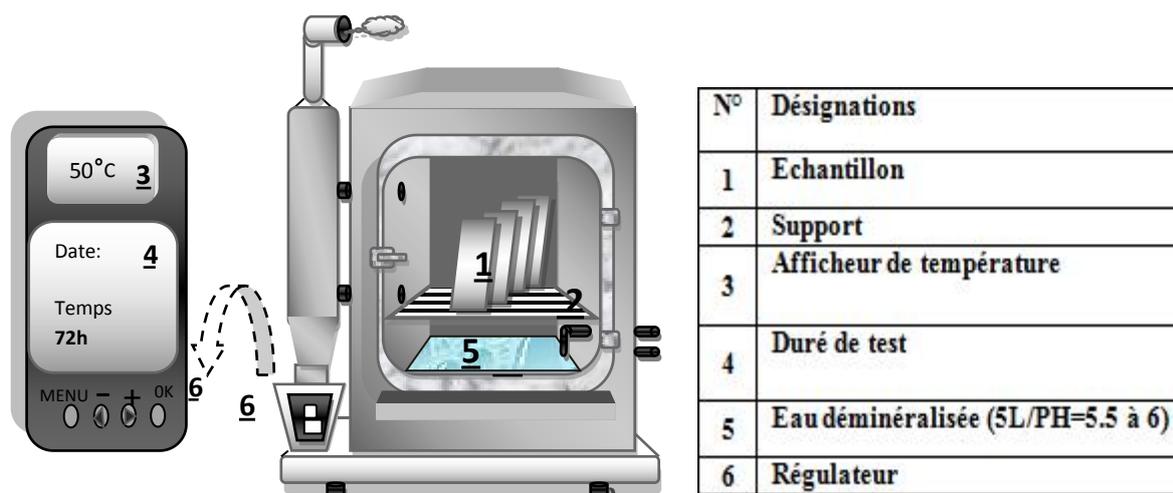


Figure III.4 : Représentation schématique de la chambre de corrosion.

III.2.4 Test de résistance à l'abrasion

L'objectif est de déterminer la dureté des couches par la mesure de la résistance après le test d'abrasion (Caractérisation de la dureté des couches).

Les résistances superficielles élevées correspondent à une dureté des couches assez faible. On utilise pour ce test l'appareil de contrôle d'abrasion **Erichsen modèle 494**. C'est un appareil muni d'une brosse en plastique.

L'endommagement des couches est déterminé après dix coups de brosse [17].



Figure III.5 : L'appareil de contrôle de la dureté et de l'abrasion Erichsen modèle 494.



Figure III.6 : Brosse Erichsen modèle 494.

Le test de corrosion est réalisé selon les étapes suivantes :

Préparation de l'échantillon :

- Le test est effectué sur des échantillons de dimension de $12 \times 40 \text{ cm}^2$.
- Nettoyage de l'échantillon avec l'air comprimé.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV.1 Résultats et discussion

Après les expériences de pulvérisation effectuées sur le verre, nous avons réalisés plusieurs tests de conformité afin d'examiner les changements des caractéristiques optiques introduites.

IV.1.1 Test de durabilité chimique accélérée résistant à l'acide sulfurique du verre à couche C-Fe-O

Les résultats relatifs aux tests de durabilité chimique accélérée et aux pourcentages de la transmission lumineuse qui sont mesurés par un analyseur de transmittance, sans couche, avant et après le test dans des zones différentes (Zone traitée et la zone non traitée) sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

Le taux de perte de la couche est déterminé comme suit :

$$(\Delta TL) = \frac{(LT2-LT1)*100}{(LT3-LT1)}$$

$$\text{AN : } (\Delta TL) = \frac{(23,84-22,99)*100}{(90-22,99)}$$

$$\Delta TL = 1,27 \%$$

Tableau IV.1 : Résultat d'analyse du test de la durabilité chimique.

	Transmission de la lumière (%)				Exigence $\Delta TL < 15\%$
	TL1	TL2	TL3	ΔTL	
N° de l'échantillon	Zone non traitée	Zone traitée	verre original clair	Taux de perte de la couche	
Échantillon 1	22,99	23,84	90	1,27	

Ce paramètre ΔTL est largement inférieur à la norme et aux exigences recommandées ($\Delta TL \leq 15 \%$).

La photographie de la **Figure IV.1** illustre clairement la différence entre les deux zones (traitée et non traitée).

L'examen de ce verre a montré une bonne résistance à la corrosion et n'a pas subi de dégradation qualitative susceptible d'affecter ses propriétés puisque le test de durabilité à l'acide sulfurique et la diffusion est presque négligeable.

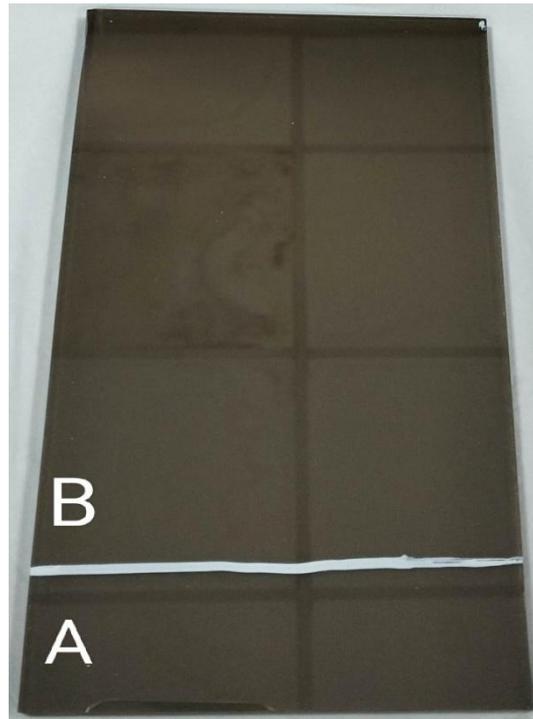


Figure IV.1 : Le test de durabilité chimique de l'échantillon à étudier, A : Zone traitée ; B : Zone non traitée.

IV.1.2 Test de résistance au brouillard salin neutre-NSS

Les résultats obtenus par le test de de résistance au brouillard salin neutre-NSS sont rassemblés dans les tableaux IV.2 suivants :

Tableau IV.2 : Résultats d'analyse du test de résistance au brouillard salin neutre, dans 5, 12, 17 , 21, 28 et 33 jours.

Nombre d'échantillon	Identification du produit	Transmission				Réflexion glass				Réflexion film			
		L*	a*	b*	dE	L*	a*	b*	dE	L*	a*	b*	dE
1	Avant 5 jours	56,2	4,6	12	0,08	41,4	0,1	5,6	0,1	63,2	-2,5	2,6	0,5
	Après 5 jours	56,2	4,6	12		41,3	0,1	5,7		63,2	-2,6	2,1	
2	Avant 5 jours	55,8	4,5	11	0,3	42,1	0,2	5,9	0,5	63,6	-2,5	3,6	0,88
	Après 5 jours	55,6	4,6	11		41,6	0,1	5,9		63,7	-2,6	2,8	

1	Avant 12 jours	56,2	4,6	11,5	0.10	41,4	0,1	5,6	0.25	63,2	-2,5	2,6	0.20
	Après 12 jours	56,3	4,6	11,5		41,2	0,1	5,7		63,4	-2,6	2,4	
2	Avant 12 jours	55,8	4,5	11,2	0.21	42,1	0,2	5,9	0.62	63,6	-2,5	3,6	0.85
	Après 12 jours	55,6	4,6	11,2		41,8	0,2	6		63,6	-2,5	3,3	

1	Avant 17jours	56,2	4,6	11,5	0.31	41,4	0,1	5,6	0.23	63,2	-2,5	2,6	0.03
	Après 17jours	56,5	4,6	11,4		41,4	0,1	5,8		63,2	-2,6	2,6	
2	Avant 17jours	55,8	4,5	11,2	0.75	42,1	0,2	5,9	0.31	63,6	-2,5	3,6	1.89
	Après 17jours	56,3	4,4	10,7		42	0,26	6,2		62,5	-2,5	5,2	

Nombre d'échantillon	Identification du produit	Transmission				Réflexion glass				Réflexion film			
		L*	a*	b*	dE	L*	a*	b*	dE	L*	a*	b*	dE
1	Avant 21jours	56,2	4,6	11,5	0.14	41,4	0,1	5,6	0.3	63,2	-2,5	2,6	0.32
	Après 21jours	56,3	4,5	11,4		41,6	0	5,8		63,2	-2,6	2,7	
2	Avant 21jours	55,8	4,5	11,2	0.72	42,1	0,2	5,9	0.54	63,6	-2,5	3,6	1.08
	Après 21jours	56,5	4,6	11,4		41,6	0	5,7		63,2	-2,7	2,6	

1	Avant 28jours	56,2	4,6	12	0.37	41,4	0,1	5,6	0.46	63,2	-2,5	2,6	0.8
	Après 28jours	56,3	4,6	11		41,7	0,2	5,9		63,3	-2,5	3,4	
2	Avant 28jours	55,8	4,5	11	0.82	42,1	0,2	5,9	0.36	63,6	-2,5	3,6	0.72
	Après 28jours	56,6	4,6	11		41,7	0,1	5,8		62,9	-2,6	3,7	

1	Avant 33jours	56,2	4,6	11,5	0.72	41,4	0,1	5,6	0.57	63,2	-2,5	2,6	1.1
	Après 33jours	56,5	4,5	10,9		41,8	0,2	6		63	-2,6	3,6	
2	Avant 33jours	55,8	4,5	11,2	0.47	42,1	0,2	5,9	0.38	63,6	-2,5	3,6	2.49
	Après 33jours	56,3	4,5	11,1		41,7	0,1	5,8		62,7	-2,7	4	

Après le test de résistance au brouillard salin neutre-NSS, on reprend à nouveau la mesure des indices de couleur, ce qui nous intéresse dans ce cas c'est le côté couche (Côté film).

L'indice de variation de couleur **dE** est déterminé comme suivant:

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

Avec $\Delta L^2 = (L2 - L1)^2$

Après avoir effectué les tests de résistance au brouillard salin neutre sur les échantillons 1 et 2, nous tirons les conclusions suivantes :

- Aucun signe de dégradation ou de changement de couleur n'a été observé.
- Selon la norme (Limite acceptable est de **dE < 2.5**), les échantillons 1 et 2 ont des valeurs inférieures à **2.5** qui signifient que le changement de couleur de la couche est acceptable, que la couche de CoFeCrO est dure et que le verre étudié est conforme.
- La durée de vie estimée de ce produit est d'environ **10 ans**.

(A)



(B)



Figure IV.2 : La variation de l'indice de couleur après 21 jours de test, A : coté film ; B : coté glass.

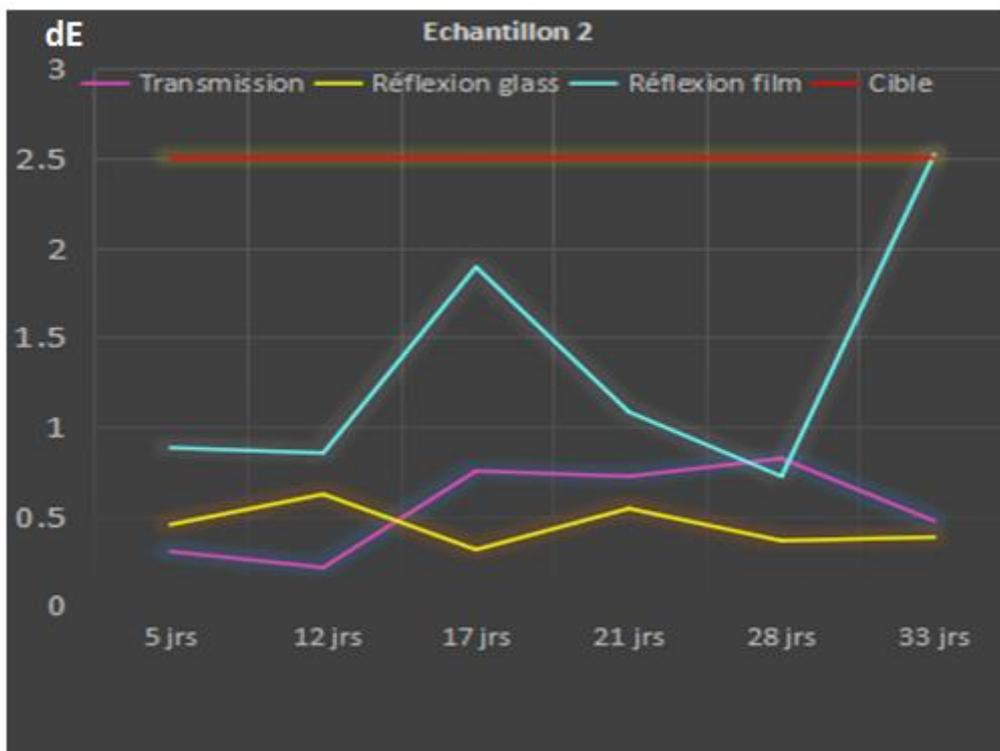
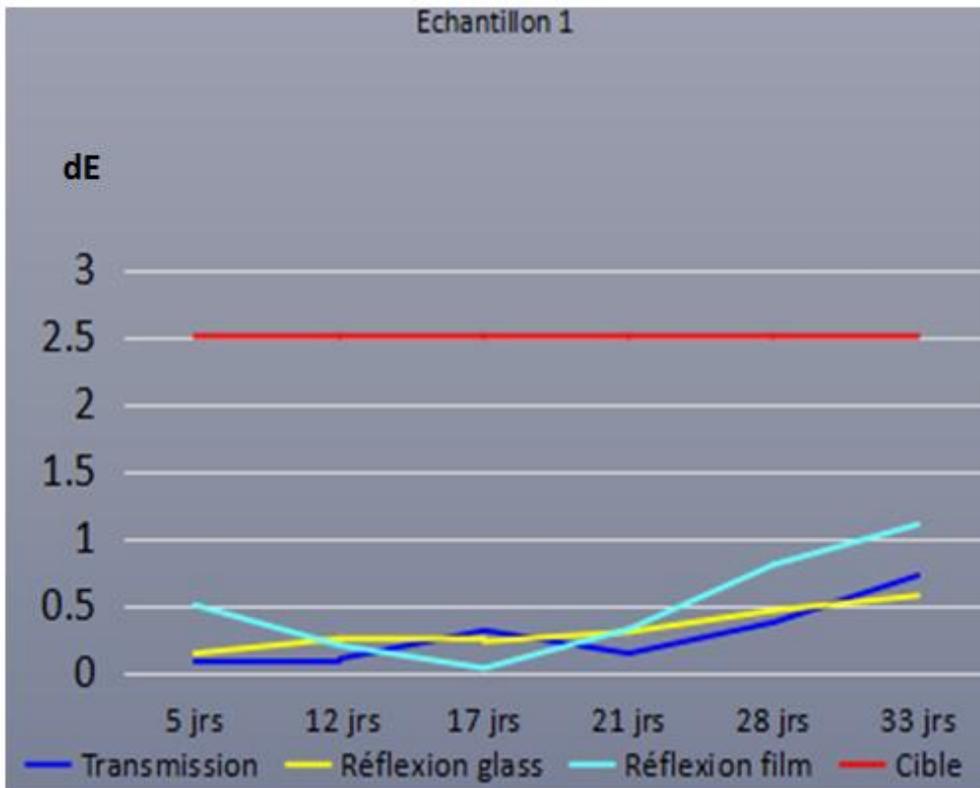


Figure IV.3 : Courbes montrant l'évolution du paramètre **dE** en fonction du **temps** (jours), au brouillard salin pour le verre « STOPSOL ».

Ces courbes montrent que le verre pyrolytique se caractérise par une bonne réflexion de la lumière avec une faible émission de chaleur. Elles montrent aussi une très bonne transmission de la lumière permettant d'avoir une très bonne visibilité à travers le verre.

Il est à noter que le test a dépassé la durée normalisée de 21 jours et les résultats apparaissent conformes à la norme exigée et la durée de vie de l'échantillon 2 est moindre par rapport au 1er.

IV.1.3 Test de corrosion à la condensation à vapeur d'eau

Les résultats du test de corrosion à la condensation à vapeur d'eau sont résumés dans le tableau IV.3 suivant :

Tableau IV.3 : Valeurs de l'indice de variation de couleur après différents temps

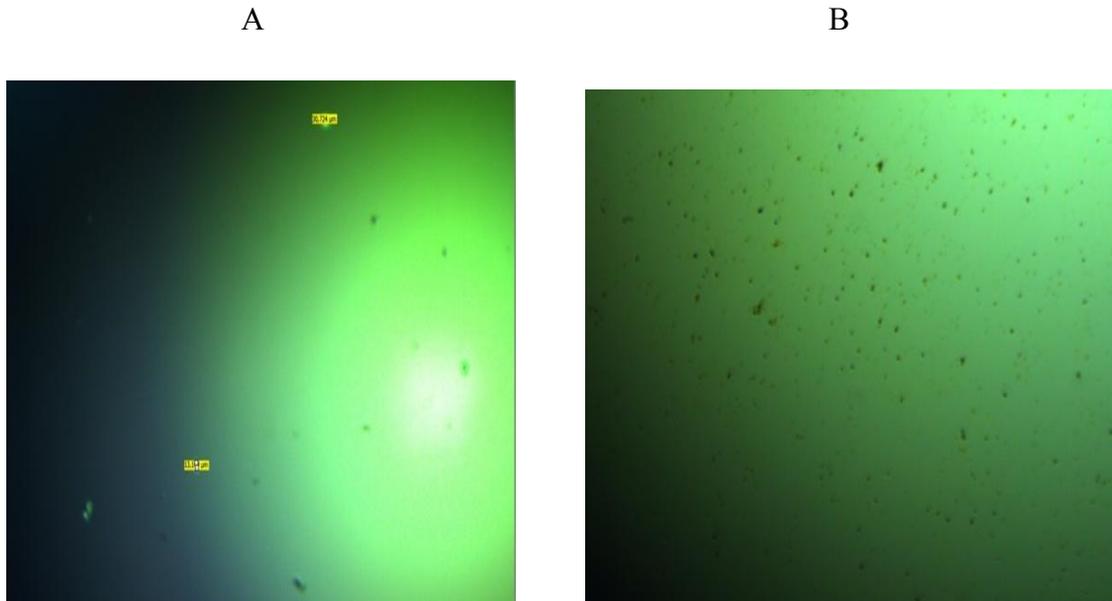
N d'échantillon	Identification du produit	Réflexion film RF			
		L*	a*	b*	DE
1	Avant corrosion	63,3	-2,5	4,5	2,22
	Après 8 jours	63,9	-2,6	2,4	
2	Avant corrosion	63,3	-2,8	2,1	0,09
	Après 8 jours	63,3	2,78	2,1	
1	Avant corrosion	63.32	-2.5	4.52	2.01
	Après 21 jours	63.85	-2.55	2.58	
2	Avant corrosion	63.3	-2.76	2.14	0.15
	Après 21 jours	63.41	-2.83	2.21	

Les résultats après le test de corrosion étalent que l'indice de variation de couleur **dE** dans le côté couche (côté film) des échantillons est inférieur à **2.5**.

IV.2.3.1 Observation microscopique après le test de corrosion

Les différentes micrographies obtenues par observation au microscope optique de type « Leica » sont illustrés dans les Figures IV.4 suivants :

Après 8 jours



Après 21 jours

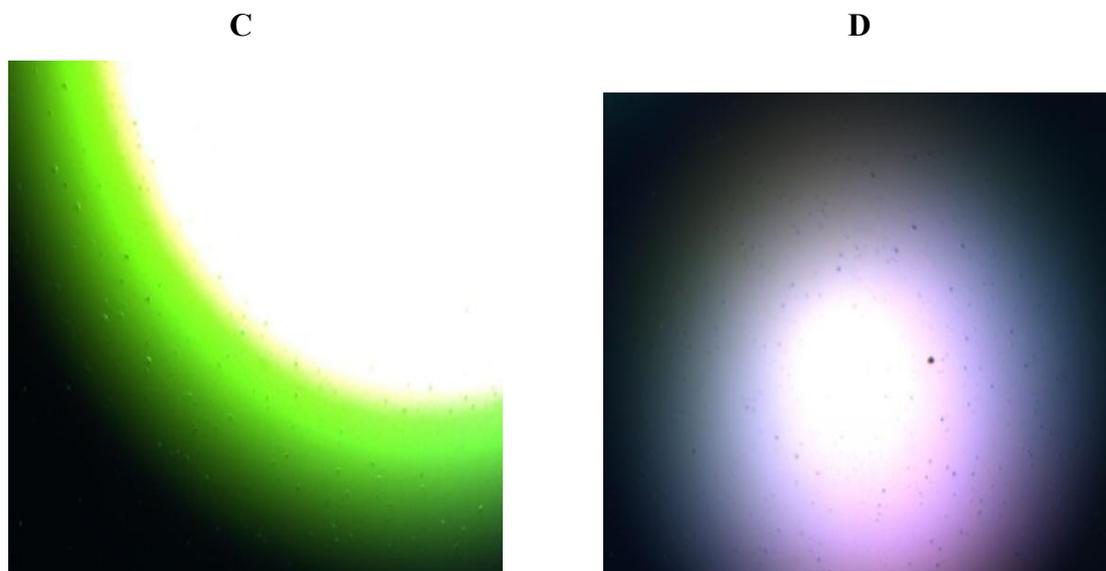


Figure IV.4 : Micrographies des échantillons étudiés " côté glass" ; A, C : échantillon 1 ; B, D : échantillon 2.

L'examen de ces micrographies nous permettent de tirer les phénomènes suivants:

- Apparition des points de corrosion sur les faces glass -non revêtus dans toutes les échantillons.
- Absence des rayures et/ou taches.

Les points de corrosion observés sont dues, à la fois, à la présence des poudres intercalaires entre les plateaux du verre et aussi aux irisations du stockage prolongé inadéquat sous l'effet de l'humidité et de la chaleur.

En conclusion, les échantillons étudiés verre de type pyrolytique présentent une très bonne résistance à la condensation et sont donc conformes aux exigences.

IV.1.4 Test de résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion est une propriété de la surface permettant de résister à l'usure par le frottement et/ou aux rayures.

Les résultats du test de dureté avant et après sont résumés comme suit :

- l'état de surface de l'échantillon étudié (Stopsol classic bronze) est resté intact après le test à l'abrasion et n'a subi aucun endommagement
- L'état de surface de la couche sus-jacente de l'échantillon n'a subi aucune transformation traduisant ainsi sa forte résistance mécanique et sa grande dureté.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur l'évolution des caractéristiques optiques du verre réfléchissant pyrolytique bronze exposés aux essais de résistance à la corrosion, durabilité obtenu par divers techniques telle que la durabilité chimique, le test de résistance au brouillard salin, le test de corrosion et au test de résistance à l'abrasion.

Au terme de notre travail, nous pouvons donc avancer les conclusions suivantes :

- Les résultats du test de durabilité chimique accélérée ont montré une bonne résistance à la corrosion de l'échantillon du verre **STOPSOL** classic bronze et $\Delta LT < 15 \%$, on n'avait pas dégradation de la couche.
- Les résultats du test de résistance au brouillard salin neutre, ont donné un $dE < 2.5$ pour nos deux échantillons du verre, ce qui prouve que le changement de couleur de la couche est dure.
- Les résultats du test de corrosion, le produit **STOPSOL** classic bronze ont une très bonne résistance à la corrosion des couches, seulement les tests de corrosion exécutés, ont montré que la surface de nos produits a été recouverte de taches de corrosion. nous avons attribué ce résultat à la présence de porosités en surface de nos produits engendrés par les irisations du stockage prolonge inadéquat sous effet d'humidité et chaleur.
- Concernant le test de résistance à l'abrasion, ce dernier a montré une bonne résistance à l'abrasion de votre échantillon de verre et c'est une couche qui est caractérisée par sa forte résistance mécanique, qui a montré l'absence de rayures ou de décollement de la couche.

D'après les tests appliqués sur le verre pyrolytique on a fait des expériences de durabilité sur plusieurs échantillons du verre à couches pyrolytique issus par une pulvérisation.

De ce fait, on a obtenu plusieurs résultats qu'on a exploité afin d'étudier la conformité à la norme standard d'utilisation du verre produit.

L'ensemble de tous ces résultats rapportés dans ce mémoire souligne un intérêt technologique et très encourageant des verres à couches pyrolytiques et leur possibilité d'application dans des domaines différents sachant que le verre produit est de:

- **Classe A** : La surface revêtue peut être placée en surface interne ou externe c'est le cas pour le verre bronze (à couches Co-Fe-Cr-O) qui est dédié aux

applications externes comme les bâtiments, les fenêtres, les plateaux et les tablettes, car ce type de verre a des caractéristiques optiques très élevées et réfléchit jusqu'à 30 % ~ 40 % des rayons infrarouges du soleil, réfléchit aussi environ 35 % de la lumière visible incidente et absorbe UV (rayons Ultra-Violets) jusqu'à 80%.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Site <https://infovitrail.com/index.php/fr/le-verre>.
- [2] Site https://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_du_verre.
- [3] Site <http://chimiedrsahar.blogspot.com/2014/08/generalites-sur-les-verres>.
- [4] JAMES BARTON et CLAUDE GUILLEMET, " Le verre : Science et technologie ", EDP, 2005.
- [5] SAADAOUI Adra « Étude comparative des propriétés thermiques et optiques des verres de type pyrex et de type cristal », Mémoire de master université 08 mai 45 Guelma, 2019.
- [6] G. PAJEAU, Une petite encyclopédie du verre, Vol. 13N°5 octobre 2007.
- [7] LARIBI Khaled et ZAOUI Abderrahmane « Étude les paramètres de production et les défauts de verre de 3 mm et proposées des solutions pour augmenter le rendement.», Mémoire de master, Université Yahia Fares Medéa, 2020/2021.
- [8] AMEUR Abderraouf et BENDIAB Meziane; « Caractérisations physico-chimiques de la dégradation des verre à couches », Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira (Béjaïa); 2021.
- [9] KHELFA Amir et BOUDJEMIA Redouadne « Étude physique-chimique de la durabilité des verres », Mémoire de master; Université Abderrahmane Mira (Béjaïa) 2018/2019.
- [10] J. Phalippou « Verres : Propriétés et application » Technique de l'ingénieur 2006.
- [11] J. GRYNBERG, Thèse doctorat « Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange SiO_2 - Na_2CO_3 », Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [12] BENARBIA Achouak ; « Le verre pyrolytique » Rapport de stage, Ecole Nationale Polytechnique 2021/2022.
- [13] BELABED Tayeb et BEKAKRIA Thebet « Elaboration et étude des propriétés physico-chimiques du verre sodocalcique de l'industrie du verre MFG Algérie », Mémoire de master , Université 8 Mai 1945 Guelma, 2022.
- [14] AMIROUCHE Ahmed Razik, « Étude du verre Float de l'industrie verrière Méditerranéen Float Glass "MFG" Algérie », Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020/2021.

[15] Document technique de l'entreprise, société HBK, Chine.

[16] Les verres à couches, 1ère partie Serge Étienne, Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy Pôle Verrier/ Cerfav, janvier 2009.

[17] Documentation interne de l'entreprise.