

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

**Identification et élimination des défauts générés  
au niveau du bain d'étain**

**Présenté Par :**

❖ M<sup>lle</sup> KACI Anfel

**Encadré Par :**

- Pr. BOURAS Omar

- M. DAAS Mustapha

**Année Universitaire 2023/2024**

## *REMERCIEMENTS*

Tout d'abord nous remercions ALLAH le tout puissant, le miséricordieux qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour achever ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur, le professeur **Omar BOURAS**, pour sa disponibilité, ses aides précieuses, ses conseils judicieux et notamment ses critiques constructives qui m'ont permis d'évoluer et de mener à terme ce présent mémoire.

Je remercie tout particulièrement mon promoteur au sein de MFG, M. **Mustapha DAAS**. En tant que maîtres de stage, il m'a beaucoup appris et n'a pas hésité à partager ses connaissances avec moi. Je le remercie également pour avoir consacré son temps et ses efforts pour m'aider à bien mener mon travail, pour sa gentillesse dans les moments difficiles, son apport scientifique pendant lesquelles il m'orienté et me donné des conseils qui a illuminé dans mon choix méthodologique, et surtout pour m'avoir confié ce sujet.

je tiens à remercier aussi **M. Noureddine SEBAI, M. Djamel RABET, M. Abdlhamid LAZIZI, M. Mawloud MEKID, M. Zoubir SEDIRI, M. Touhami BOUTELBA**

Mme **Souhila DJILLALI** et l'ensemble des Ingénieurs « MFG » au niveau de la ligne FLOAT 1 ainsi que le laboratoire central de contrôle de qualité, pour la formation et les conseils, la patience et la gentillesse au cours de ces jours de stage.

# إهداء

من قال أنا لها ... نالها

وأنا لها وإن أبت رغماً عنها أتيت به.

نلتها وعانقت اليوم مجدا عظيما لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق سهلا ولكن ... وصلت الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا ، الحمد لله الذي بفضلته أدركت أسمى الغايات.

أهدي بكل حب مذكرة تخرجي

إلى نفسي العظيمة الفتية التي تحملت كل العثرات وأكملت رغم الصعوبات إلى أعظم أشخاص وأعز الناس على روحي، داعمي الأول ، سندي وملأذي بعد الله ، فخري واعتزازي ... أمي وأبي

إلى من دامت لي أيديها وقت ضعفي، إلى ضلعي الثابت وأمان قلبي .. أختي رحيل

إلى كل من ساعدانن ووقفن بجانبني في أعز الضغوط ، أولئك الذين يفرحهم فرحنا ويحزنهم فشلنا ، قلباً ودماً ووفاء (خالاتي)

إلى من واصلوا في تشجيعي دون كلل أو ملل إلى عائلتي (قاسي، بلغانم )

إلى الدكتور الذي ترك لي بصمة جميلة بأخلاقه وتعاونه إلى من ألهمني وحببني بالتخصص ، إلى من علمني الأخلاق قبل

الحروف إلى (دكاترة ماستر 2,1)

إلى جميع من أمدوني بالقوة والتوجيه وآمن بي ودعمني في الأوقات الصعبة لأصل إلى ما انا عليه الآن زملائي وزميلاتي كل

أساتذتي في مشواري الدراسي وفقهم الله

أهديكم جميعاً هذا العمل المتواضع وثمره جهدي والله ولي التوفيق.

## ملخص

يشرح هذا العمل من ناحية مراحل صناعة الزجاج من خلط المواد الخام إلى الحصول على المنتج المطلوب بما في ذلك عملية تصنيع الزجاج العائم. من ناحية أخرى، وفي سياق تحسين الأداء، أثناء إنتاج الزجاج، تتولد العديد من العيوب في منطقة الذوبان ومنطقة التشكيل، مما يؤثر على جودة المنتج. ومن أجل تقليل أو إزالة العيوب الناتجة عن حمام القصدير، قمنا بتحليل عدد قليل من العينات المكتشفة بواسطة جهاز الكشف ISRAVISION 5D، ثم تحليل متعمق على مستوى المعمل المركزي للتعرف على أنواع الخلل وتحديد نوع الخلل بدقة أصل هذا الأخير بعد التحليل المختبري، يمكننا تمييز عدة عوامل تسبب هذه العيوب، نذكر: سوء الختم، سوء جودة غاز التدريع، نظام التهوية والمحرك الخطي خارج الخدمة، تدهور جودة الخبث. الستائر الصندوقية، عدم الالتزام بجدول التنظيف الخاص بمعدات الحمام الصفيح.

## كلمات مفاتيح

حمام زجاجي - صهر - قصدير - تقليل الجو - أكسدة القصدير - عيوب السطح - خبث  $\text{SnO}_2$  - تنقيط  $\text{SnO}$

## Summary

This work dissects on the one hand the stages of the glass industry from the mixing of raw materials to obtaining the desired product including the manufacturing process of floating glass. on the other hand, and in the context of improving performance, during glass production many defects are generated in the melting zone and the forming zone, these affect the quality of the product. in order to reduce or eliminate the defects generated from the tin bath, we analyzed by a small number of samples detected by the ISRAVISION 5D detection device, then in-depth analysis at the central laboratory level to identify the types of defect and precisely the the origin of the latter. after the laboratory analysis, we can distinguish several factors which cause these defects, we cite: poor sealing, poor quality of shielding gas, the venting system and the linear motor are out of service, degradation the quality of the Dross Box curtains, non-compliance with the cleaning schedule for the tin bath equipment.

## Keywords

Glass-fusion-tin bath- reducing atmosphere- tin oxidation- surface defects- dross  $\text{SnO}_2$ - dripp -  $\text{SnO}$

## Résumé

Le présent travail décortique d'un coté les étapes de l'industrie du verre depuis le mélange des matières premières jusqu'à l'obtention du produit désiré y compris le processus de fabrication du verre flottant. D'un autre coté et afin d'améliorer le rendement, lors de la production du verre, beaucoup de défauts se génèrent au niveau de la zone du fusion et la zone de formage. Afin de réduire et/ou d'éliminer les défauts générés du bain d'étain, nous avons soumis plusieurs

échantillons à la détection approfondie par l'appareil ISRAVISION 5D et au niveau du laboratoire central pour identifier le types de défaut et précisément l'origine de ce dernier. Cette analyse a permis de distinguer plusieurs facteurs qui provoquent ces défaut liés à la mauvaise étanchéité, mauvaise qualité de gaz de protection, au système du venting et le moteur linéaire sont hors services, la dégradation de la qualité des rideaux du Dross Box et le non-respect du planning de nettoyage des équipements du bain d'étain.

**Mot clés :**

Verre; Bain d'étain; défauts de surface- dross  $\text{SnO}_2$ - dripp - $\text{SnO}$

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b>	Comparaison entre l'état cristallin et l'état vitreux pour un composé de type oxyde (Atomes d'oxygène en bleu , Atomes métalliques en jaune).....	04
<b>Figure I.2:</b>	Variation de volume spécifique avec la température.....	05
<b>Figure I.3:</b>	Représentation schématique d'un réseau cristallin de silice. ....	06
<b>Figure I.4:</b>	Représentation schématique de la structure de verre de silice.....	07
<b>Figure I.5:</b>	Substitution de deux molécules SiO <sub>2</sub> par une molécule Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontant) . ....	08
<b>Figure I.6:</b>	Photo montrant le verre plat. ....	09
<b>Figure I.7:</b>	Photos montrant le verre creux. ....	10
<b>Figure I.8:</b>	Photos montrant les fibres de verre. ....	10
<b>Figure I.9:</b>	Types d'obsidiennes. ....	13
<b>Figure II.1:</b>	Photo montrant les réseaux de distribution de MFG.....	17
<b>Figure II.2:</b>	Photo montrant organigramme de l'entreprise MFG. ....	18
<b>Figure II.3:</b>	Schéma illustratif du procédé FLOAT. ....	19
<b>Figure II.4:</b>	Tamis vibrant.....	20
<b>Figure II.5:</b>	Hydro-cyclone de l'entreprise MFG. ....	20
<b>Figure II.6:</b>	Recette pour un batch. ....	23
<b>Figure II.7:</b>	Schéma de transport des matières premières au malaxeur.....	24
<b>Figure II.8:</b>	Malaxeur de matière premières.....	24
<b>Figure II.9:</b>	Transport de mélange vers le four ....	25
<b>Figure II.10:</b>	Chaine d'enfournement des matières premières ....	26
<b>Figure II.11:</b>	Schéma de four « FLOAT » régénérateurs, bruleurs latéraux.....	26

<b>Figure II.12:</b>	Schéma des différentes zones du four. ....	27
<b>Figure II.13:</b>	Schéma de fonctionnement d'un four à régénérateurs.....	28
<b>Figure II.14:</b>	Brique d'empilage de la chambre régénératrice.....	29
<b>Figure II.15:</b>	Schéma de canal et spout-lip (a) canal (b) vue de haut spoutlip.....	31
<b>Figure II.16:</b>	Schéma d'un bain d'étain.....	31
<b>Figure II.17:</b>	Photo montrant top roll en contact avec le ruban de verre.....	32
<b>Figure II.18:</b>	Représentation top- rolls dans bain d'étain.....	32
<b>Figure II.19:</b>	Processus de contamination d'étain.....	34
<b>Figure II.20:</b>	Résistance électrique du bain d'étain (A): hors fonction ;( B): en fonction.....	34
<b>Figure II.21:</b>	Schéma représentatif des résistances électriques dans le bain d'étain et leur position.....	35
<b>Figure II.22:</b>	Coupe schématique de Dross Box. ....	36
<b>Figure II.23:</b>	Photo montrant la zone d'étenderie.....	37
<b>Figure II.24:</b>	Découpe de verre. ....	38
<b>Figure II.25:</b>	Test zébra.....	39
<b>Figure II.26:</b>	Contrôle de qualité en lumière latérale. ....	39
<b>Figure II.27:</b>	Stock de verre (MFG) ....	40
<b>Figure II.28:</b>	Position d'étain dans la partie chaude et la partie froid... ..	43
<b>Figure III.1:</b>	Photographie présentant un appareil d'inspection (ISRA vision).....	45
<b>Figure III.2:</b>	Photographie présentant un échantillon du défaut (à droite) et son prélèvement (à gauche).....	46
<b>Figure III.3:</b>	(a) Photo de Détecteur de face ; (b) la face supérieure ;(c) la face inférieur (PPN).....	46
<b>Figure III.4:</b>	Microscope optique (LEICA DMP).....	47
<b>Figure III.5 :</b>	Photo fluorescence X.....	47
<b>Figure III.6:</b>	(a) Photo de l'analyseur d'oxygène portable (PPN) ;( b) Station des gaz de	

	protection MFG.....	48
<b>Figure IV.01:</b>	Histogrammes de nombre des défauts pondent 10 jours.....	50
<b>Figure IV.02:</b>	Tâche d'étain Sn.....	51
<b>Figure IV.03:</b>	Pierre d'Oxyde d'étain en aiguille.....	52
<b>Figure IV.04:</b>	Pierre d'Oxyde d'étain en Corail.....	53
<b>Figure IV.05:</b>	Quantité d'étain dans un échantillon.....	54
<b>Figure IV.06:</b>	Pression du bain d'étain.....	55
<b>Figure IV.07:</b>	Etanchéité du bain d'étain.....	56
<b>Figure IV.08:</b>	Photo du système venting (PPN).....	57
<b>Figure IV. 09:</b>	nulation de SnO <sub>2</sub> (PPN).....	57
<b>Figure IV.10 :</b>	Photo de Moteur linéaire(PPN).....	58
<b>Figure IV.11 :</b>	Schéma montre l'injection du SO <sub>2</sub> au niveau du dross box.....	58
<b>Figure IV.12 :</b>	Rouleaux avant le nettoyage et après.....	59
<b>Figure IV.13 :</b>	Réactions chimique d'étain dans le bain.....	60
<b>Figure IV.14 :</b>	Courbe de la pression de H <sub>2</sub> (PPN).....	61
<b>Figure IV.15:</b>	Courbe de la pression de N <sub>2</sub> (PPN).....	62
<b>Figure IV.16 :</b>	Photo des zones de bain d'étain .....	63
<b>Figure IV.17:</b>	Photo représente la pression de bain d'étain donc les 3 zones (PPN).....	63
<b>Figure IV.18 :</b>	Courbe de la variation de pression bain dans les trois régions.....	64



# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b>	Types de verres industriels.....	13
<b>Tableau II.1:</b>	Consommation journalière et provenance des matières premières MFG.....	22
<b>Tableau II.2:</b>	Température de fusion des oxydes d'étain.....	33
<b>Tableau II.3:</b>	Dimensions de verre plat.....	38
<b>Tableau II.4:</b>	Propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stanneux. ....	41
<b>Tableau II.5:</b>	Propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stannique. ....	42
<b>Tableau II.6:</b>	Propriétés physico-chimiques du sulfure d'étain. ....	44
<b>Tableau IV.1:</b>	Types et nombre du défaut identifiés par microscopie électronique.....	46
<b>Tableau IV.2:</b>	Proportions des composant dans un échantillon du verre. ....	53
<b>Tableau IV.03</b>	Analyse de la puretés des gaz de protection. ....	64



## **LISTE DES ABREVIATIONS**

<b>AZS-41#</b>	Briques (Alumine, silice et 41% zirconium )
<b>AZS-36#</b>	Briques (Alumine, silice et 36% zirconium )
<b>AZS-33#</b>	Briques (Alumine, silice et 33% zirconium )
<b>DB</b>	Dross Box
<b>DLF</b>	Dimensions largeur de fabrication
<b>DDLf</b>	Demi dimensions largeur de fabrication
<b>J-C</b>	Jésus-Christ
<b>MFG</b>	Méditerranéen FLOAT Glass.
<b>PLF</b>	Plateaux largeur de fabrication
<b>PPN</b>	Photo prise par nous
<b>T<sub>g</sub></b>	Transition vitreuse
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion

# TABLE DES MATIERES

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : Généralités sur le verre

Introduction.....	03
I.1. Historique du verre. ....	03
I.2. Définition de verre. ....	03
I.2.1 Définition opérationnelle du verre. ....	03
I.2.2 Définition structurale du verre. ....	03
I.3. Etat vitreux. ....	04
I.4. Phénomène de la transition vitreuse . ....	05
I.5. Structure du verre. ....	06
I.5.1. Oxydes formateurs (Formateurs de réseau). ....	06
I.5.1.1. Description de la molécule de silice. ....	06
I.5.2. Oxydes modificateurs (Modificateurs de réseau). ....	07
I.5.3. Oxydes intermédiaires.....	07
I.6. Composition du verre.....	08
I.7. Types de verre. ....	09
I.7.1. Verres plat . ....	09
I.7.2. Verres creux. ....	09
I.7.3. Fibres de verre . ....	10
I.8. Propriétés du verre . ....	10
I.8.1. Propriétés physiques et mécaniques .....	11
I.8.2. Propriétés thermiques. ....	11

I.8.3. Propriétés chimiques. ....	12
I.8.4. Propriétés optique. ....	12
I.9. Classification de verre. ....	12
I.9.1. Verre naturel. ....	12
I.9.2. Verres artificiels. ....	12

## **CHAPITRE II : Techniques de fabrication du verre plat MGF**

Introduction.....	15
II.1.Développement de verre plat.....	15
II.2.Présentation du lieu de stage .....	15
II.2.1.Vision de MFG.....	16
II.2.2.Distribution .....	17
II.2.3.Organigramme général de la société MFG.....	17
II.3.Etapes de fabrication du verre plat .....	18
II.3.1.Traitement de sable. ....	19
II.3.2.Composition chimique de verre et préparation du mélange.....	20
II.3.3. four de fusion (régénérateur).....	26
II.3.3.1.Conception du four.....	27
A. Zone de fusion.....	28
B. Zone d'affinage.....	30
C. Gorge.....	30
D. Conditionnement.....	30
II.3.4.Bain d'étain.....	31
II.3.4.1.Principaux composants du bain d'étain.....	31
A. Canal d'écoulement.....	31
B. Top Rolls.....	32
C. Refroidisseurs.....	35
D. Dross-Box.....	36

II.3.5.Etenderie.....	36
II.3.6. Découpe du verre float .....	37
II.3.7. Salle de contrôle .....	39
II.3.8. Stockage .....	40
II.4.Classification des défauts de verre flottant.....	40
II.4.1.Défauts de verre flottant ont été divisés en six grandes catégories suivant laposition de formage.....	40
A. Défauts des matières premières .....	40
B. Défauts de fusion .....	40
C. Défauts de matériaux réfractaires .....	40
D.Défauts de formage .....	40
E.Défauts de recuit .....	40
F.Défauts de transformation et de stockage de verre froid .....	40
II.4.1.1.Défaut causé au cours de formage .....	41.
II.5.Origine et types des défauts d'étain .....	41
II.5.1.Défauts de surface supérieure .....	41
II.5.2.Défauts de surface inférieure .....	43

### **CHAPITRE III : Matériel et méthodes expérimentales**

Introduction.....	45
III.1.Appareil d'inspection (ISRA vision) .....	45
III.2.Prélèvement de l'échantillon. ....	45
III.3.1.Caractérisation des défauts d'étain.....	46
III.3.1.Détecteur de face.....	46
III.3.2.Microscopie optique.....	47
III.3.3.Fluorescence X.....	47
III.3.4.Analyseur d'oxygène.....	48

### **CHAPITRE IV: Résultats et discussion**

Introduction.....	49
IV.1. Identification des défauts.....	49
IV.1.1. Identification par microscopie électronique.....	49
IV.1.2. Identification par fluorescence X.....	53
IV.2. Caractérisation des défauts et leurs sources d'origine.....	54
A. Etanchéité du bain d'étain.....	54
B. Utilisation en continu du système venting.....	56
C. Moteur linéaire.....	57
D. Paramètres de sortie du ruban et Dross Box.....	58
E. Etude des gaz de protection $N_2 + H_2$ .....	60
Conclusion générale.....	66
Recommandations générales.....	66
Annexes	
Références bibliographiques	





## INTRODUCTION GENERALE

Les concentrations de l'étain ou de ses oxydes varient selon la surface des verres industriels plats obtenus par le procédé FLOAT. L'étain –constituant principal de la section formage- ne diffuse pas en profondeur dans le verre mais sa concentration est suffisante pour modifier le comportement physique et chimique de la surface du verre.

Cet étain et/ou oxydes d'étain peuvent également présenter un problème quand le verre est soumis à un traitement ultérieure.

Des cristaux peuvent apparaître sur la surface du verre, dégradant l'aspect visuel du produit fini et par conséquence sa qualité engendrant un déclassement simple et pur du produit. Ce phénomène s'aggrave si le problème se crée dans la zone chaude du bain d'étain qui entrainerait aussi une perte importante de la quantité d'étain présentée dans le bain à long terme [1].

Les défauts qui sont causés par la pollution de l'enceinte du bain d'étain sont considérés comme des problèmes majeurs lors de la production de verre flottant. Cela affecte principalement le rendement de la ligne de production ainsi que des équipements tels que les rouleaux de la dross-box.

De plus, des quantités croissantes de gaz de protection potentiellement contaminés sont diffusées dans l'atmosphère du bain d'étain, ce qui entraîne des dommages importants aux éléments chauffants et aux surfaces du ruban de verre.

Ce phénomène présente donc un risque important puisqu'il réduit la durée de vie de l'unité de fabrication [2].

C'est pourquoi, nous avons entrepris un travail qui a pour but d'analyser les défauts issus du bain d'étain et à examiner les différentes sections en interactions avec leurs défections .

Ce travail a été structuré en quatre chapitres :

- Le **Chapitre I** décrit simplement la théorie sur le verre et ses propriétés utilisées.
- Le **Chapitre II** présente le processus d'obtention du verre plat par la méthode de flottage sur le bain d'étain. Il aborde la formation de l'oxydation de l'étain sur les différentes zones du bain d'étain
- Dans le **Chapitre III**, nous avons présenté les matériels et les méthodes utilisées.
- Le **Chapitre IV** est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

L'ensemble de ce travail devrait permettre de dégager des conclusions et des recommandations sur les moyens à fournir - à courts et moyens termes- pour la réduction des défauts d'oxydes d'étain au processus et augmenter ainsi les rendements de production [3].

# **Chapitre I**

## **Généralités sur le verre**

## **Introduction**

Le verre est une matière qui offre théoriquement une infinité de possibilités de composition. C'est la raison pour laquelle ses caractéristiques sont aussi très variées, ce qui lui a permis d'explorer de nombreux domaines d'application [4].

### **I.1. Historique du verre**

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens connus par l'humanité [5]. À l'époque préhistorique, les obsidiennes étaient déjà employées pour fabriquer des couteaux, des pointes de flèches... etc. Ce verre de qualité naturelle provient des îles grecques de Mélos et de Théra. Les objets en verre les plus anciens, fabriqués par l'homme, ont été trouvés en Égypte.

Ils datent d'environ 300 ans avant Jésus-Christ, cependant il est probable que la technique d'obtention du verre ait été découverte auparavant en Mésopotamie vers 4500 ans avant J-C [6]. Ce sont des verres silico-sodo-calciques, qui étaient similaires aux verres industriels actuels, qui étaient obtenus en combinant le sable avec des "flux" alcalins provenant des cendres des végétaux marins ou de certains minerais. tels que le natron.

### **I.2. Définition du verre**

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision.

Donc, pour définir un verre, on a le choix entre une définition opérationnelle et une définition structurale [5].

#### **I.2.1 Définition opérationnelle du verre**

« Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cette définition restreint le terme verre aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

#### **I.2.2 Définition structurale du verre**

« Le verre est un solide non cristallin ». Suivant cette voie, les termes : « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. En réalité, ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. La définition structurale bien que simple en apparence est très générale. Si le verre est bien un solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre.

Les verres classiques sont caractérisés par une absence de cristallinité, et par leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la *transition vitreuse*. L'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Cette propriété fondamentale dans les applications techniques. On peut alors adopter la définition suivante:

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

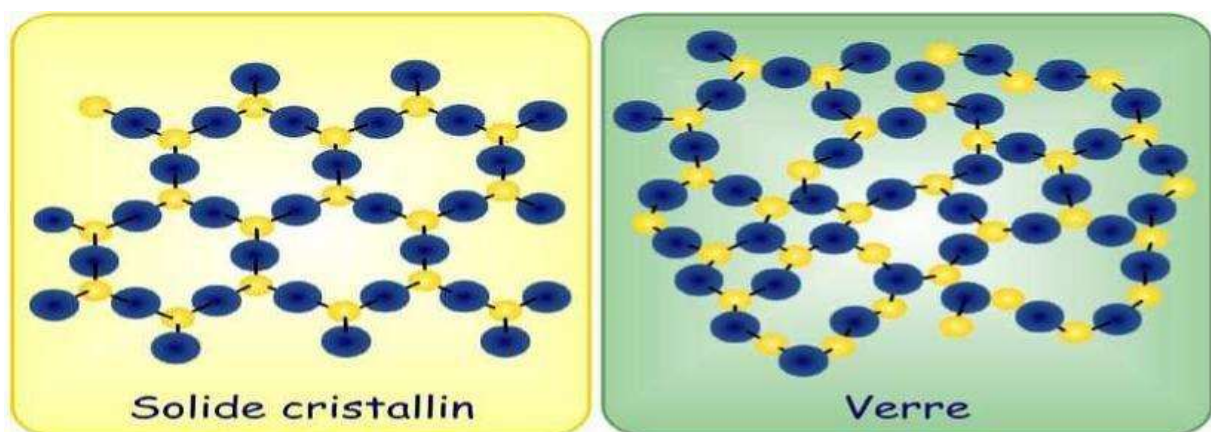
Selon Zachariasen, on définit également le verre comme un matériau inorganique non cristallin produit par fusion et qui se solidifie sans cristalliser.

Ainsi, dans le modèle de Zachariasen (1932), le verre est formé par un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, semblables à ceux d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé (Figure I.1).

Le verre est une substance instable qui tend inexorablement à se cristalliser on dit que le verre est métastable [7].

### I.3. Etat vitreux

L'état vitreux d'une matière dont la distribution est désordonnée est observée pour voir si ses molécules constituantes sont toutes identiques.



**Figure I.1** Comparaison entre l'état cristallin et l'état vitreux pour un composé de type oxyde (Atomes d'oxygène en bleu, Atomes métalliques en jaune) [7].

Il en va de même pour le verre où chaque molécule de silice est la même (tétraèdre), mais où l'organisation des unes et des autres est absente. Située entre celle des solides (ordonnée, donc

crystallisée) et celle des liquides (en mouvement, donc amorphe), cette fausse organisation se trouve.

L'état vitreux correspond à cet état solide amorphe (non cristallisé) qui se distingue par la dispersion désordonnée des molécules, tout en maintenant des distances constantes entre elles [8].

#### I.4. Phénomène de la transition vitreuse

On peut observer clairement le phénomène de la transition vitreuse que le volume spécifique varie selon la température.

Afin de prévenir la cristallisation, il est nécessaire de refroidir rapidement le liquide fondu au-dessus de sa température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi, nous avons une phase liquide surfondue, qui est à une température inférieure à sa température de fusion ( $T_f$ ).

En continuant le processus de refroidissement, la viscosité du liquide surfondu continue de croître jusqu'à ce qu'il se transforme en une phase solide amorphe appelée verre.

La température où le liquide surfondu se transforme en solide est connue sous le nom de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [9].

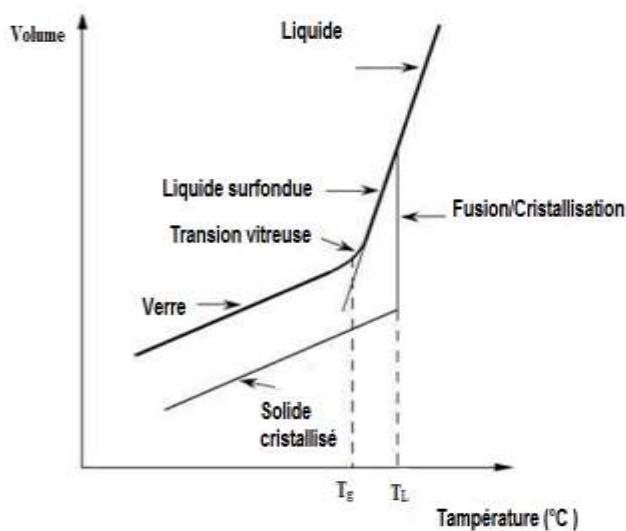


Figure I.2: Variation de volume spécifique avec la température [10].

## I.5. Structure du verre

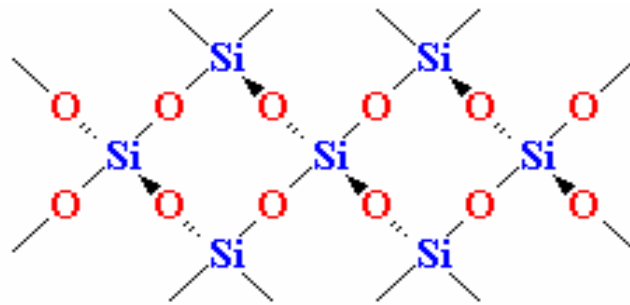
### I.5.1. Oxydes Formateurs (Formateurs de réseau)

L'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est le meilleur oxyde formateur dans l'industrie verrière, car il se trouve abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz). Ces composés ayant des caractéristiques covalentes, tels qu'oxydes ou sulfures de silicium, de bore, de phosphore ou de germanium...

Les sables utilisés dans l'industrie verrière contiennent plus de 99% de  $\text{SiO}_2$  avec un taux d'impuretés inférieur à 0,2% [11].

#### I.5.1.1 Description de la molécule de silice

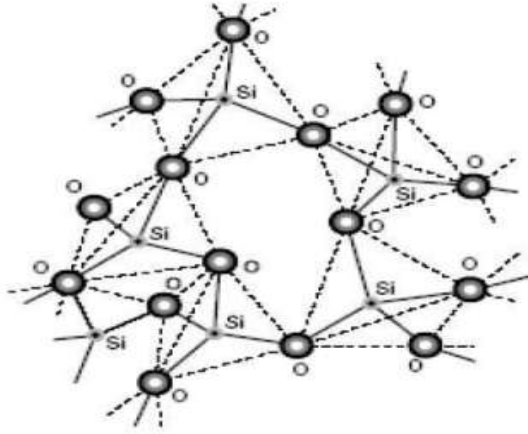
Chaque atome de silicium est placé au centre d'un tétraèdre et lié à quatre atomes d'oxygène (Figure I.3). Ces tétraèdres sont liés ensemble par le sommet de telle sorte que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium.



**Figure I.3:** Représentation schématique d'un réseau cristallin de silice [10]

C'est le cas du verre où chaque molécule de silice est identique (tétraèdre) mais où l'organisation des unes et des autres est inexistante (Figure I.4). Cette fausse organisation se situe entre celle des solides (ordonnée donc cristallisée) et celles des liquides (en mouvement donc amorphe).

L'état vitreux est cet état solide amorphe (non cristallisé) caractérisé par la distribution désordonnée des molécules qui conservent néanmoins des distances fixes entre elles.



**Figure I.4:** Représentation schématique de la structure de verre de silice [13].

### I.5.2. Oxydes modificateurs (modificateurs de réseau)

Pour abaisser de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice des oxydes alcalins comme le sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  et le potassium  $\text{K}_2\text{O}$ , appelés en industrie « **soude** » et « **potasse** », sont introduits sous forme de « **fondants** ».

Les compositions sont essentiellement à base de carbonate de sodium.

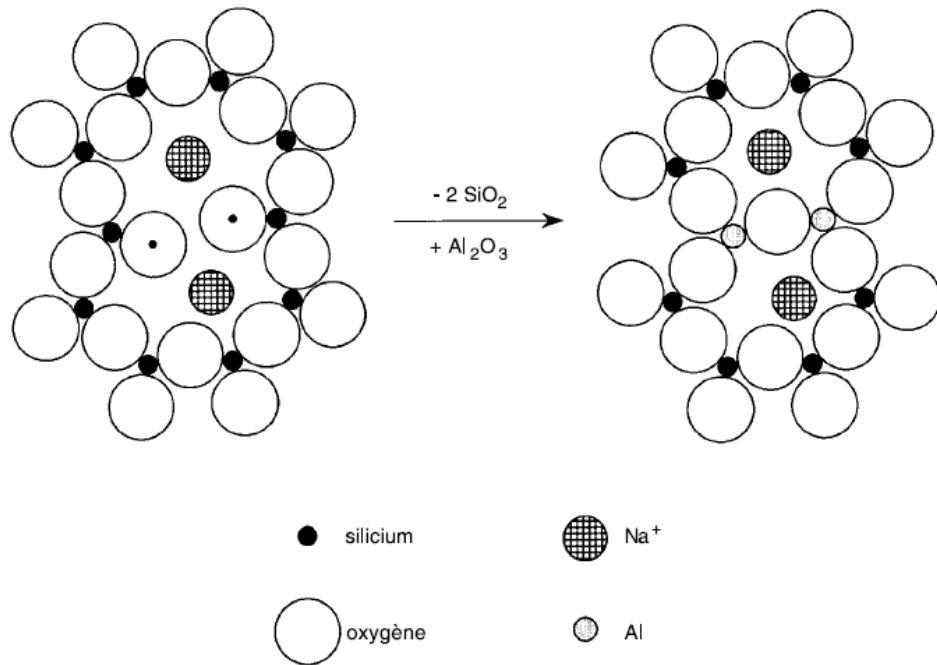
Une partie de  $\text{Na}_2\text{O}$  est introduite sous forme de sulfate : le sulfate de sodium se décompose à haute température libérant des bulles de  $\text{SO}_2$  qui facilitent l'affinage. Le nitrate  $\text{NO}_3$  est ajouté pour ses propriétés oxydantes. L'oxyde  $\text{K}_2\text{O}$ , plus cher, est utilisé dans les verres au plomb

La chaux  $\text{CaO}$  est un composant important qui assure la stabilité des verres courants. Elle est introduite sous forme de carbonate de calcium, les calcaires, ou associée à la magnésie  $\text{MgO}$  dans la dolomie.

### I.5.3. Oxydes intermédiaires

Il existe une autre catégorie d'oxydes entre les formateurs et les modificateurs dont la fonction est moins nettement définis et qui peuvent jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateur ou de modificateur. On les appelle oxydes intermédiaires.





**Figure I.5:** Substitution de deux molécules  $\text{SiO}_2$  par une molécule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontant) [13].

## I.6. 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 [5] :

- **Oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ )** ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux.
  - **Oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ )**, appelé fondant, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique.
  - **Oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ )**, appelé stabilisant, issu de la décomposition de  $\text{CaCO}_3$ .
- 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:

- **Oxyde d'alumine** pour accroître la résistance hydrolytique.
- **Oxyde de plomb** pour accroître la densité, l'indice de réfraction et la brillance du verre.
- **Oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$**  formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique.

- **Oxydes métalliques** des éléments de transition ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , etc.) et certains lanthanides ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ...) pour colorer le verre ou le décolorer.
- **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 ( $\text{SO}_3$ ) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant [14].

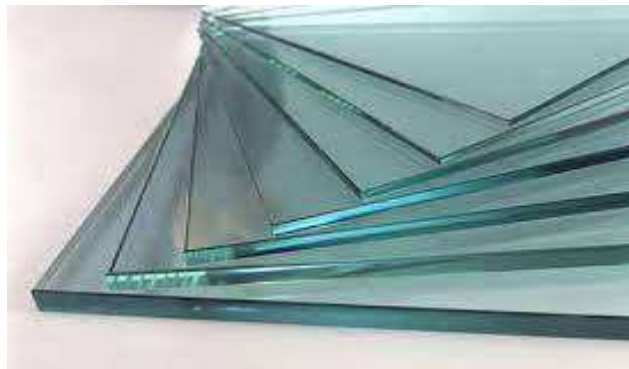
## I.7. Types de verre

Les utilisations du verre sont extrêmement diverses, allant de l'usage quotidien à la technologie avancée. Ils engendrent une production considérable.

### I.7.1. Verres plats

Les vitres étaient autrefois produites par étirage (technique Pittsburgh), tandis que les glaces étaient fabriquées par laminage, suivi d'un processus mécanique.

À l'heure actuelle, les verres de vitrage sont fabriqués par flottage sur un bain d'étain. Le verre s'aplatit sur ce bain et peut avoir différentes épaisseurs, allant de 3 à 18 mm [15].



**Figure I.6:** Photo montrant le verre plat

### I.7.2. Verres creux

Les bouteilles, les flacons, les tubes, les ampoules, les briques et les pavés sont réalisés à partir de verres creux. La composition du verre varie en fonction de la matière première utilisée. Pour un emballage de nourriture, on utilise un verre sodocalcique.

Une quantité spécifique de verre fondu est versée dans un moule et chauffée à une température de 400 à 450 °C [16].



**Figure I.7:** Photos montrant Le verre creux

### **I.7.2. Fibres de verre**

On obtient celles-ci en étirant du verre fondu jusqu'à ce qu'elles aient un diamètre de 0,5 à 15  $\mu\text{m}$ . Des fils longs, continus et multifilaires peuvent être produits, ainsi que des fibres courtes de 25 à 30 cm de long.

Les fibres sont tissées dans certains textiles. Elles sont des matériaux d'ameublement exceptionnels qui se distinguent par leur stabilité chimique, leur solidité et leur résistance au feu et à l'eau [17].



**Figure I.8:** Photos montrant Les fibres de verre

## **I.8. Propriétés des verres**

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconques tout en conservant sa transparence. Le verre ne possède pas de propriété réellement introuvable dans les autres matières. Son intérêt vient plutôt du fait qu'on parvient à y rassembler des caractéristiques impossibles à réunir en dehors des verres, parmi ces propriétés on a [18]:

### I.8.1. Propriétés physiques et mécaniques

- **Transparence** : le verre peut être opaque « qui n'est pas transparent » ou opalescent « qui prend une teinte, un reflet d'opale ».
- **Dureté** : la dureté de verre est inférieure à celle du diamant, du carborundum et certain acier.
- **Densité** : la densité de verre dépend des composants, elle varie entre 2.5 à 6.
- **Elasticité et résistance** : Le comportement élastique d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité **E**, la cassure de verre est liée à sa réflexion et à sa résistance au choc. Il casse là où le métal se tord ; contrairement sa résistance à la compression est importante donc il faut une pression de 10 tonnes pour briser un centimètre cube ( $1\text{cm}^3$ ) de verre.
- **Comportements inélastiques** : Bien que le verre soit considéré comme le prototype des solides élastiques et fragile, il est possible de mettre en évidence son comportement inélastique dans diverses circonstances.
- **Masse volumique** : La masse est une propriété remarquable aussi au plan technologique de scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour le contrôle de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux. A partir de la masse volumique  $\rho$  d'une substance, on peut calculer le volume  $V$  occupé par une mole.
- **Viscosité** : La mesure de viscosité s'effectue par des méthodes qui varient selon le domaine concerné.
- **Résistance mécanique** : La résistance mécanique des objets en verre est très dispersée ; elle est principalement déterminée par l'état de la surface de l'objet, c'est-à-dire les dommages qu'a subis cette surface.
- **Fragilité** : Petite déformation, recuit et trempe.
- **Perméabilité** : La perméabilité de verre est nulle.

### I.8.2. Propriétés thermiques

La fabrication du verre est un procédé beaucoup plus thermique, généralement le verre ne se trouve pas en équilibre thermodynamique, ce qui rend la maîtrise et la connaissance de certaines propriétés thermiques indispensable.

- **Chaleur spécifique** : la chaleur spécifique représente la quantité de chaleur absorbée par une unité de masse du verre quand il s'échauffe d'un degré.

- **Conductibilité thermique** : C'est le pouvoir ou la capacité d'un matériau de transmettre à travers son épaisseur un flux thermique résultant d'une différence entre la température qui régit entre les surfaces d'un échantillon.

- **Dilatation thermique** : La dilatation thermique est une propriété aussi importante que la viscosité et d'une importance majeure qui se produit surtout lors du refroidissement de la fonte chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique, lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules.

### **I.8.3. Propriétés chimiques**

- **Action de l'eau** : L'eau agit sur les silicates qui, en se décomposant, forment un dépôt en surface qui devient peu à peu opaque, le verre perd de sa transparence.

- **Action de l'air** : Les silicates alcalins se combinent avec l'action carbonique contenue dans l'air ce qui donne un dépôt blanchâtre à la surface du verre.

- **Action de la lumière** : exposés aux ultraviolets certains verres se colorent ou se décolorent.

- **Action des acides** : les acides décomposent la silice, le plus rapide est l'acide fluorhydrique qui permet de graver en profondeur le verre plaqué (donc le verre peut être dissout).

### **I.8.4. Propriétés optiques**

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction aussi que toutes les notions de transmission et réflexion qui en découlent, certains composants du verre peuvent absorber sélectivement une ou plusieurs longueurs d'ondes de la lumière blanche

## **I.9. Classification des verres**

On distingue, selon le domaine d'applications, deux groupes fondamentaux :

### **I.9.1. Verre naturel**

Il existe rarement dans la nature des substances à l'état vitreux, principalement des verres volcaniques.

La vitrification se produit lorsque la lave fondue atteint la surface de la croûte terrestre et subit un refroidissement par brèves. Parmi ces verres, on retrouve notamment Les Obsidiennes (Figure I.9) et les Pechstein sont des exemples.



**Figure I.9:** Différents types d'obsidiennes.

### I.9.2. Verres artificiels

Les compositions verrières sont adaptées à leur utilisation, en prenant en compte à la fois les résultats obtenus et les coûts de production.

On peut identifier plusieurs grandes familles en fonction du domaine d'application[5].

**Tableau I.1:** Différents types des verres industriels [5].

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	$\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$	Fibres de renforcement
Verre au plomb	$\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}$ , $\text{K}_2\text{O}$	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	$\text{SiO}_2$	Fibres optiques
Zircone	$\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$	Renforcement du ciment
Bioverres	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$	Médicales
Verres fluorés	$\text{ZrF}_4$ combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Culinaires Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge
Métallique	Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayons atomiques différents	Renforcement béton Industrie électrique

La famille la plus fréquemment utilisée est la famille sodocalcique. Elle constitue actuellement plus de 90 % des verres fabriqués. Les plus anciens verres. Il faut donc déterminer le verre sodocalcique.

➤ Le verre sodocalcique.

Le verre sodocalcique est nommé en référence à la soude, qui est son deuxième composant principal. C'est la famille de verre la plus ancienne créée avant J.-C. et la plus couramment utilisée, représentant 90 % du verre produit.

La majorité des verres de fabrication industrielle sont composés de ce matériau pour des raisons économiques : une température modérée pour la fabrication et un coût bas des matières premières car ils peuvent également être réutilisés [5].





# **Chapitre II**

## **Techniques de fabrication du verre plat MFG**

## Chapitre II: Techniques de fabrication du verre plat MFG

### Introduction

Même s'il est connu depuis des milliers d'années, le verre n'est employé que pour fermer les ouvertures permettant la lumière de passer. Ensuite, les verres sont liés à l'idée de transparence(Comportement optique).

Le verre joue un rôle essentiel dans la technologie des matériaux de nos jours. Cela n'est qu'indispensable et pas très coûteux. Ainsi, il trouve de nombreuses applications dans différents secteurs. La production de verre plat s'est ainsi imposée dans l'industrie mondiale. Dans notre pays, la société MFG, filiale du groupe CEVITAL, occupe une position de premier plan dans ce secteur.

### II.1. Développement de verre plat

Le processus de verre flotté est également connu d'après le fabricant britannique Sir Alastair PILKINGTON qui a développé la technique dans les années 1950 [10] .

Le verre FLOAT est un type de verre fabriqué par flottage sur un lit de métal fondu, (Généralement l'étain). Cette méthode donne à la feuille du verre une épaisseur uniforme et une surface très plane et un polissage ultérieur est inutile [19].

Actuellement le procédé FLOAT est le plus utilisé pour produire du verre plat de haute - qualité au niveau mondial, il remplace quasi intégralement les techniques d'étirages.

### II.2. Présentation du lieu de stage [20,21]

Méditerranéen FLOAT Glass (**MFG SPA**) est une filiale du groupe **CEVITAL**. Créé en 2007 premier groupe industriel privé en Algérie, est le plus grand producteur de verre plat en Afrique, avec capacité de production de **600 tonnes/jour**, animée par des équipes de jeunes talents au service des acteurs du progrès et du développement.

**MFG** se classe aujourd'hui parmi les premiers producteurs africains de verre. Son siège social et son usine sont implantés à L'ARBAA, Wilaya de Blida, à 32 km du port d'Alger, sur une superficie de 30 hectares.

**MFG** diversifie sa gamme, en lançant en 2009 une ligne du verre feuilleté d'une capacité de **400 tonnes/jour**, et une usine de transformation des produits verriers, lancée début octobre 2010.

**MFG** s'est rapidement imposée dans le monde verrier, faisant passer l'Algérie, dès sa première année d'existence, du stade d'importateur de verre plat exclusif à celui d'exportateur.

Tout en répondant à la demande locale dont elle couvre à plus de 90%, MFG exporte 70% de sa production essentiellement en Europe occidentale (Italie, Espagne, France, Portugal...). Mais aussi vers la Tunisie, le Maroc et d'autres pays.

L'activité d'export connaît à partir de 2017, avec le lancement d'une deuxième ligne FLOAT, un essor certain accompagné d'une extension sur d'autres destinations. Orientée vers un axe majeur, le bâtiment, MFG compte aujourd'hui parmi les leaders dans la production de verre plat en Afrique et l'unique au Maghreb.

L'entreprise s'est développée rapidement au cours de ces dix dernières années. Son effectif est passé de 700 en 2010 à 900 en 2020.

Cinq autres lignes de production de verre ont été mises en place:

- 2009 ligne verre feuilleté 235Tonnes/Jour;
- 2010 ligne verre transformé, affiliée à ALSEV aujourd'hui;
- 2011 ligne verre à couches 6 millions m<sup>2</sup> ;
- 2016 ligne verre électroménager 9 millions de pièces/an, affiliée à ALSEV aujourd'hui.
- Le 28 mars 2016 MFG a inauguré la deuxième ligne FLOAT **800 tonnes/jour**, de plus avec la première ligne la production globale de verre FLOAT atteint les **1400 tonnes/jour**.

En perspective (Projets futur) :

- Unité verre creux.
- Unité verre de laboratoire.
- Unité de verre automobile.

### **II.2.1 Vision de MFG**

**MFG** est le précurseur développant des produits verriers en Algérie ; le verre étant un produit incontournable et omniprésent au quotidien, il se présente dorénavant comme une solution moderne.

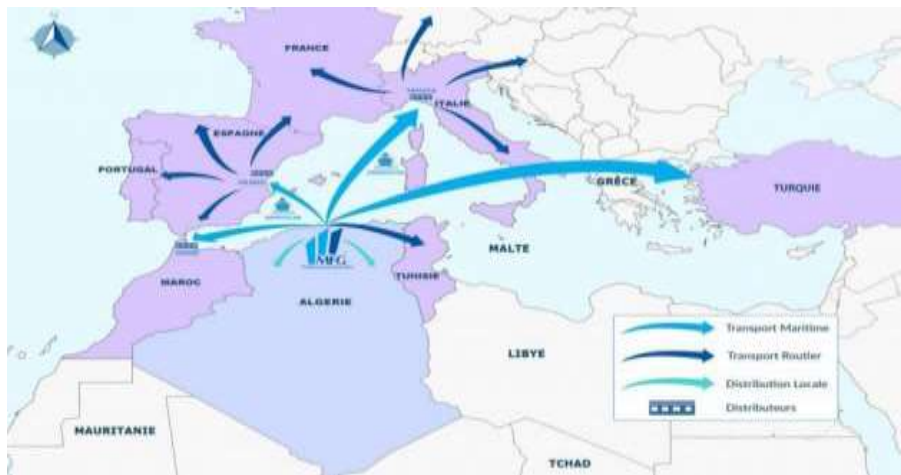
MFG révolutionne le marché Algérien à travers les innombrables choix d'applications qu'elle propose comme solution à ses clients, elle fait donc transiter le domaine du verre d'une utilisation

rudimentaire vers les applications les plus avancées. Sa stratégie se traduit par une dynamique exemplaire et une longueur d'avance.

De par son essor dans le domaine verrier, sa position sur le marché ainsi que la place importante qu'elle occupe dans le tissu industriel Algérien.

## II.2.2 Distribution

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



**Figure II.1:** Photo montrant les réseaux de distribution de MFG.

Au-delà d'une véritable proximité, le réseau de distribution de MFG assure la synergie des équipes pour garantir la qualité des réponses, le suivi des approvisionnements et la régularité des fabrications.

Le circuit de distribution de MFG Algérie se définit comme suit :

- **Vente directe** : Pour les transformateurs (Miroiteries, façadiers, double vitrage et aluminium, entreprise des bâtiments)
- **Vente indirecte** : Pour les grossistes qui s'organisent en deux groupes (Le 1<sup>er</sup> groupe s'occupe des régions centre et sud et le 2<sup>ème</sup> groupe des régions est ouest).

## II.2.3. Organigramme général de la société MFG

Pour un meilleur fonctionnement, la société est structurée comme suit:

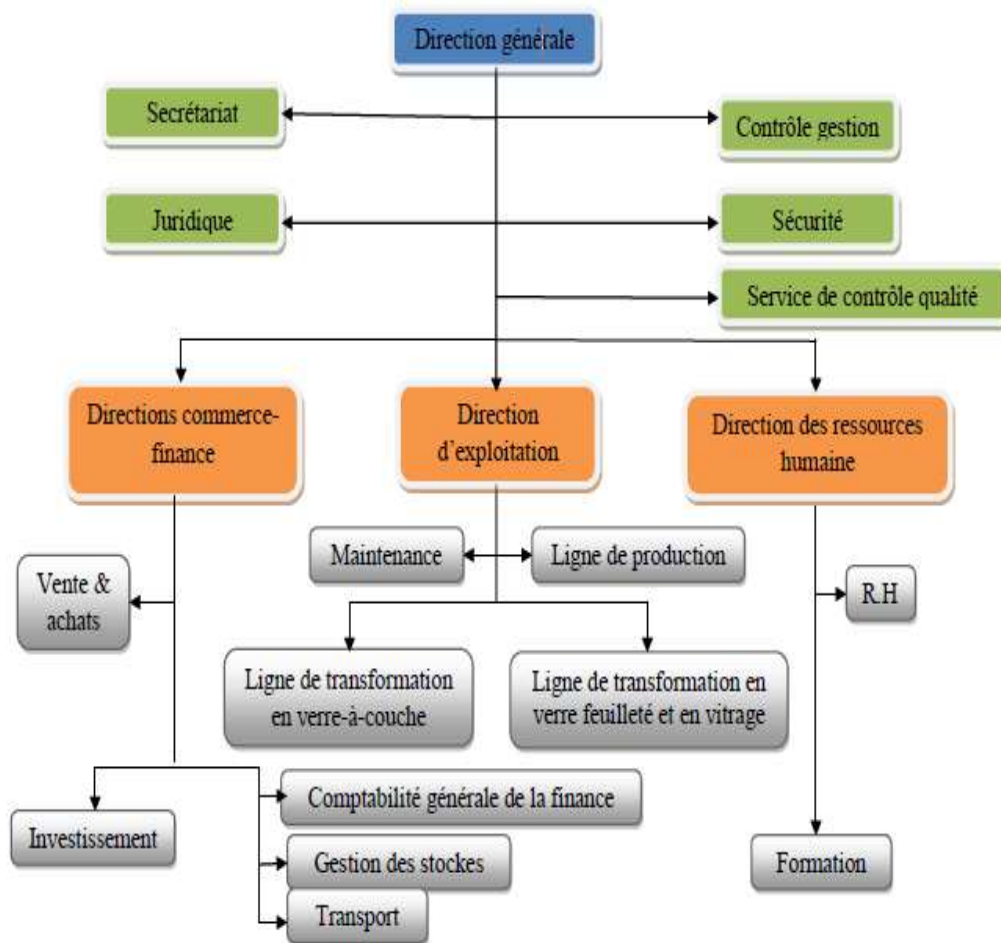
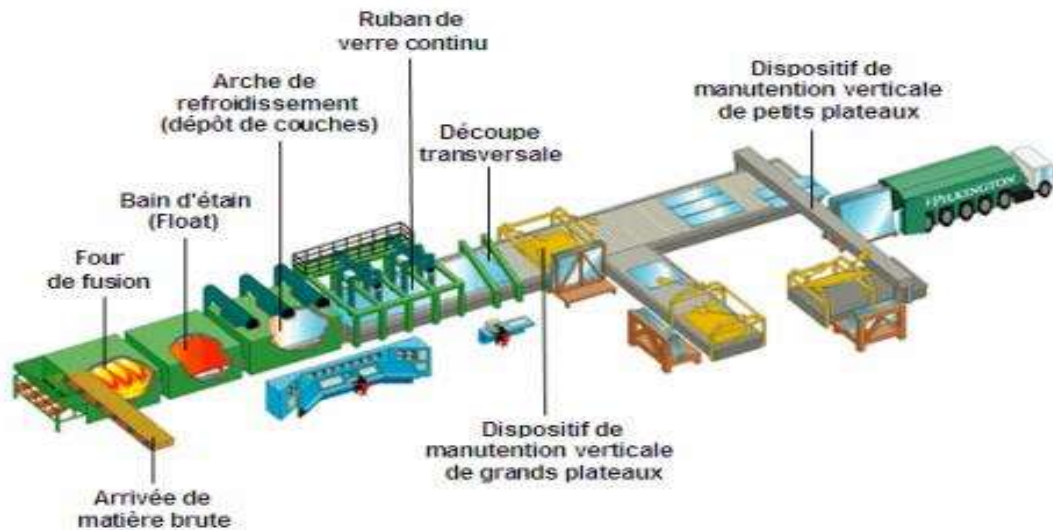


Figure II.2 : Photo montrant l'organigramme de l'entreprise MFG

### II.3. Etapes de fabrication du verre plat

L'élaboration englobe toutes les étapes où le mélange vitrifiable des matières premières est converti en une masse liquide homogène de viscosité adéquate pour être ensuite formée [10]. La production de verre plat se divise en différentes étapes (Figure II.3), qui peuvent être représentées de la manière suivante :



**Figure II.3:** Schéma illustratif du procédé FLOAT.

### II.3.1. Traitement de sable

Le sable est le constituant majoritaire dans la composition du verre à des proportions massiques avoisinant les 60% en masse de la composition globale du mélange vitrifiable. Il doit contenir au moins 99,30% en silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui est l'oxyde formateur du réseau de verre.

Avant d'utiliser du sable brut, il est soumis à une série de procédés de traitement. Afin de garantir un sable conforme, MFG s'assure de traiter son propre sable en prévention de l'inondation d'AIN OUSSERA. Le sable est transporté en camions sous sa forme brute et stocké dans des dépôts prêts à être traités ultérieurement.

Le sable subit d'abord un traitement de tamisage depuis son lieu de stockage. Il est ensuite transporté sur des tapis mobiles, puis déversé sur un tamis d'ouverture de 5mm soutenu par un dispositif vibrant (Figure II.4).

Pour accélérer le passage des grains inférieurs à 5mm, une quantité d'eau spécifique est ajoutée à cette procédure afin d'éviter la ségrégation. Dans cette première étape, il est nécessaire de retirer tout caillou lourd, du bois et autres impuretés.

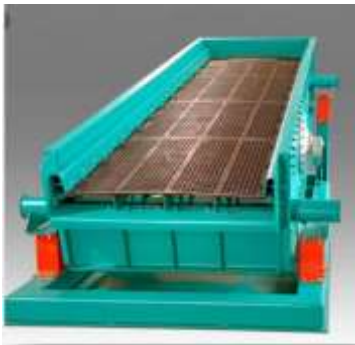
Au cours du deuxième processus de traitement, le sable sera soumis à une attrition (l'attrition implique de détacher énergiquement toutes les particules fines qui se sont fixées au sable, comme l'oxyde de fer et la boue).

Une fois que les particules sont soumises à cette intense agitation, il est nécessaire de passer par une étape d'hydro-cyclonage pour éliminer la fraction libérée. Par la suite, le sable sera soumis à un second tamisage où il est passé à travers des émailles de 0,5 mm.

Comme le montre la Figure II.5, l'hydro-cyclonage est une méthode de séparation qui consiste à injecter sous pression un mélange de sable et de liquide dans la partie cylindrique de la séparation. C'est la force centrifuge appliquée à ce mélange qui induit une séparation entre les particules dans les parties cylindrique et conique de l'hydro-cyclone.

Les particules les plus grossières et les plus denses sont évacuées vers le fond du cylindre, tandis que les plus fines et les moins denses sont évacuées vers le haut de l'hydro-cyclone.

Pour un dernier traitement, qui est celui d'éliminer les oxydes de fer, le sable est forcé à travers des canaux appelés « Spirale » dans un mouvement rotationnelle descendant. Les grains de sable pur continuent de descendre vers le bas du dispositif, tandis que les oxydes de fer ont tendance à se diriger vers le centre de celui-ci et ils y seront piégés. Pour perfectionner l'opération, des aimants sont placés en aval de l'installation pour un bon captage des oxydes [22].



**Figure II.4:** Tamis vibrant.



**Figure II.5 :** Hydro cyclone de l'entreprise MFG.

### **II.3.2 Composition chimique de verre et préparation du mélange**

#### **❖ Matière première utilisée pour la fabrication du verre sodocalcique**

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées [10].

L'ingrédient de base est la silice, issue du sable, du quartz ou du feldspath. La carbonate de soude, la dolomie, le calcaire et d'autres matières sont ajoutées pour obtenir les propriétés souhaitées du verre.

- **Sable**

Le sable est la principale matière première 70% de la masse totale du verre, intervenant dans la fabrication du verre. Il constitue la plus importante source de  $\text{SiO}_2$ .

Il s'agit d'une substance naturelle et courante. Le point de fusion du sable est trop élevé. Pour que la fusion soit économique, il faut ajouter un fondant, tel que l'oxyde de sodium, pour réduire la température de fusion [23].

- **Carbonate de soude**

C'est la source principale d'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , qui est l'alcalin le plus employé comme un oxyde modificateur, qui dépolymérise le réseau des oxydes formateurs, abaisse la température de fusion, augmente le coefficient de dilatation, et la conductivité électrique [24].

- **Dolomie**

Il s'agit de roches sédimentaires, se sont des carbonates doubles de calcium et de magnésium ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Leur utilisation en verrerie permet d'amener dans la composition vitrifiable l'oxyde de magnésium (16 à 23%). En fonction de leur teneur en magnésium, elles peuvent encore être calcaire magnésien (<5 %  $\text{MgO}$ ) ou calcaire dolomitique (5% <  $\text{MgO}$  < 10%).

L'ajout d'oxyde de magnésium dans le verre permet d'améliorer sa durabilité chimique et notamment sa résistance aux agents atmosphériques [24].

- **Calcaire**

Le calcaire, roche constituée de carbonate de calcium, permet d'ajuster la teneur en calcium du verre produit. Les exigences qualité sont sensiblement les mêmes que pour la dolomie en ce qui concerne la granulométrie: minimum de grains supérieurs à 2 mm et minimum de fines < 100 p.

- **Feldspath**

Silicate hexa-silicique d'aluminium, Le feldspath est une matière première difficilement fusible. La granulométrie doit être inférieure à 600  $\mu\text{m}$  pour éviter tout problème de qualité du produit fini. Il est ajouté afin d'améliorer la résistance chimique et d'augmenter la viscosité à basse température.

- **Sulfate de soude**

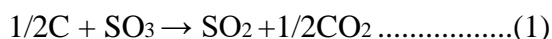
Il constituait dans le passé la source première d'oxyde de sodium dans l'industrie du verre. Il a été remplacé par le carbonate de sodium depuis la fabrication de ce dernier par



le procédé SOLVAY. Toutefois, il est encore présent dans la composition en petite quantité compte-tenu de son rôle dans les phénomènes de fusion et d'affinage.

- **Charbon**

Le charbon était utilisé comme réducteur intervenant dans les phénomènes de fusion par réaction avec le sulfate de sodium



- **Oxyde de fer**

C'est un stabilisant et un colorant souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou une couleur marron (FeO).

- **Calcin**

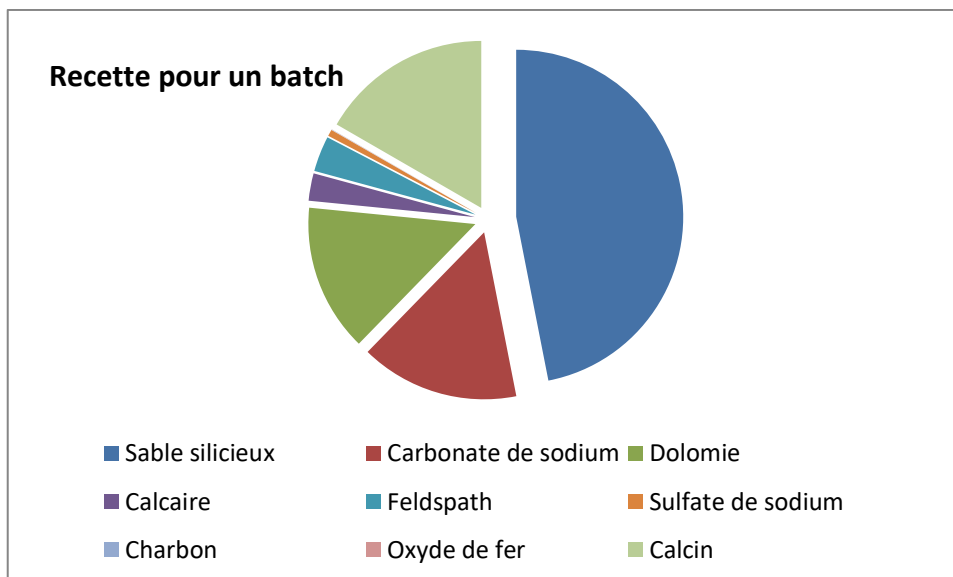
Le calcin est du verre de récupération qu'on emploie comme matière première. On emploie le calcin ménager pour deux raisons. D'une part, pour l'aspect non polluant et recyclable qu'il présente.

D'autre part, la fusion du calcin consomme moins d'énergie que le mélange vitrifiable [10].

Le tableau II.1 représente la consommation journalière des MP dans l'entreprise.

**Tableau II.1** : Consommation journalière et provenance des matières premières MFG [25].

Désignation	Teneur %	Humidité %	Consommation journalière		Provenance
Sable silicieux	56,29	5,5	<b>845,32</b>	<b>Tonnes</b>	Ain Ouassara/Tebessa/Tlemcen
Carbonate de sodium	18,46	0,1	<b>263,01</b>	<b>Tonnes</b>	Espagne/USA
Dolomie	17,13	0,1	<b>244,12</b>	<b>Tonnes</b>	Ain Mlila
Calcaire	3,18	0,1	<b>45,23</b>	<b>Tonnes</b>	El Kheroub-Constantine
Feldspath	4,13	0,1	<b>58,78</b>	<b>Tonnes</b>	Espagne
Sulfate de sodium	0,76	0,5	<b>10,84</b>	<b>Tonnes</b>	Espagne
Charbon	0,03	0,5	<b>457,74</b>	<b>Kg</b>	Espagne
Oxyde de fer	0,02	0,1	<b>236,51</b>	<b>Kg</b>	Espagne
Calcin	20	0	<b>290</b>	<b>Tonnes</b>	100% Interne-MFG



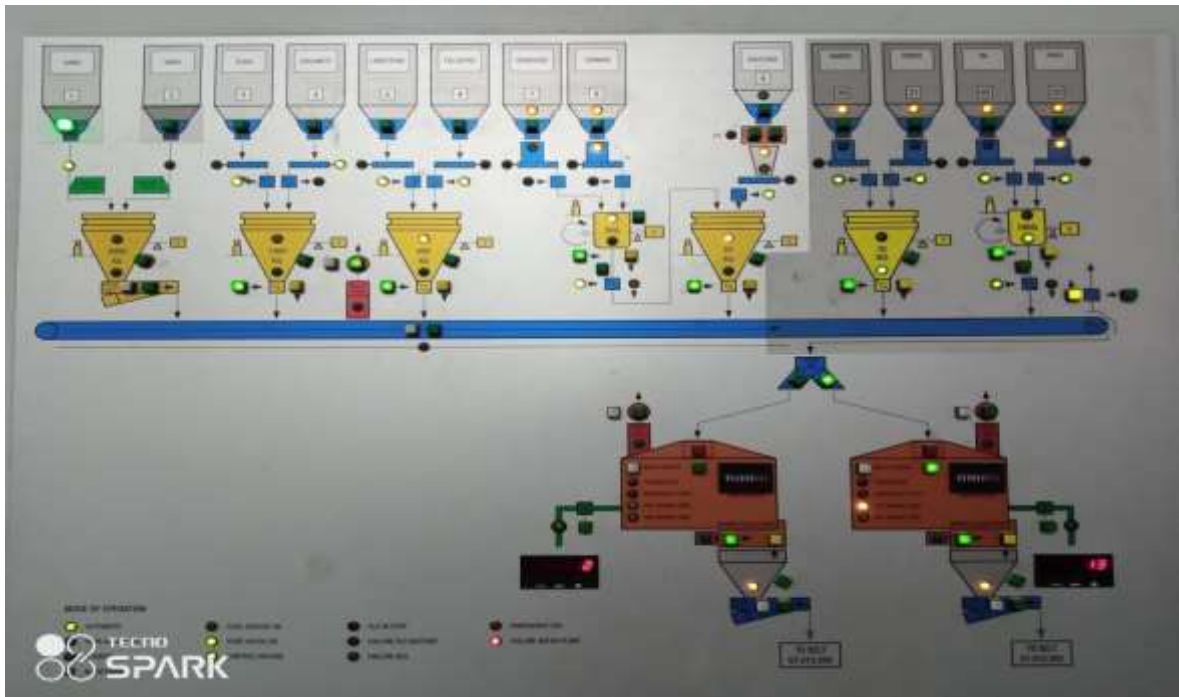
**Figure II.6** : Recette pour un batch [25].

### ❖ Préparation du mélange verrier

Les matières premières sont stockées dans des silos sécurisés de manière à éviter toute pollution ou transformation (Hydratation). On reprend les matières puis on les pèse afin de créer le mélange vitrifiable, connu sous le nom de « batch » [26].

Les poids prennent en considération l'humidité des matières premières afin de maintenir une constante des poids des différents oxydes.

Quant à l'humidité variable du sable, on mesure la teneur en eau au niveau de la bascule à l'aide d'une sonde neutronique. L'indication est transmise au calculateur qui détermine le poids nécessaire (Figure II.7).



**Figure II.7 :** Schéma de transport des matières premières au malaxeur [27].

Une fois pesées, les matières premières sont acheminées vers un malaxeur (Figure II.8) pour obtenir une masse homogène constituant le mélange vitrifiable [26].

Le but de l'homogénéisation est de faciliter les réactions chimiques intervenant au niveau de la fusion, d'accélérer ainsi cette dernière et de permettre l'obtention d'un produit final lui aussi homogène.



**Figure II.8:** Malaxeur des matières premières.

Le mélange s'effectue en deux temps :

- ✚ Mélange des matières par voie sèche.
- ✚ Mélange des matières par voie humide.

En effet, une addition d'eau chaud est nécessaire pour éviter une ségrégation (ou séparation des grains) du mélange vitrifiable en particulier lors du transport de ce dernier vers le four [26].

Toutefois, des précautions sont à prendre compte-tenu de la présence de carbonate de sodium, pour être efficace l'eau doit être libre ; or le carbonate réagit avec cette dernière pour former des hydrates dont la constitution est fonction de la température.

Il faut donc éviter la formation de l'heptahydrate et du déca-hydrate, et par conséquent travailler à des températures supérieures à 35,5 °C. Dans la pratique et par mesure de sécurité, MFG opère à environ 38 - 40°C. Ceci est obtenu par addition de vapeur pendant la phase de mélange humide.

Dans le cas où cette température minimum n'est pas respectée, l'homogénéité de la composition se dégradera pendant le transport. Il ne faut pas pour autant oublier la géométrie des transporteurs, la multiplication des jetées (Chute des produits) affectant elle aussi l'homogénéité.

Le taux d'humidité retenu doit être voisin de 4 %.

Les temps de mélange sec et humide doivent être déterminés en fonction du malaxeur, sachant qu'il existe un temps optimum pour lequel l'homogénéité obtenue est la meilleure [26].

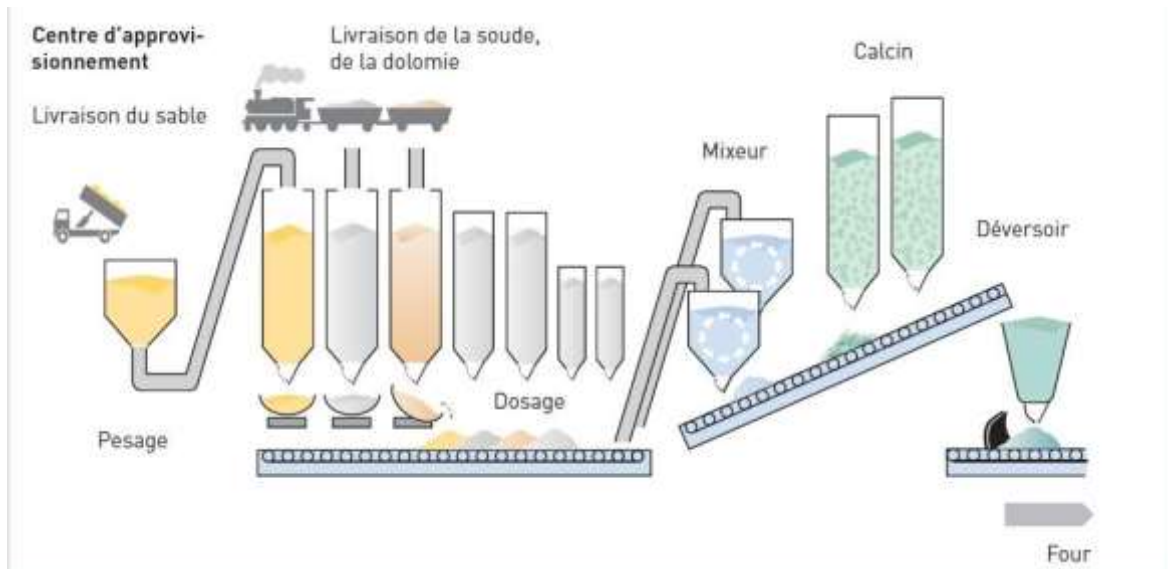
L'ajout du calcin s'effectue au niveau de la trémie d'enfournement pour être ensuite enfourné dans le four de fusion à l'aide des enfourneuses (Figure II.9)



**Figure II.9 :** Transport de mélange vers le four [27].

### ❖ **Enfournement**

Le mélange est pesé et enfourné grâce à un système entièrement automatisé. Suivant les dimensions de la cuve, jusqu'à 12 000 tonnes de matières premières sont ainsi enfournées chaque jour (Figure II.10) [28].

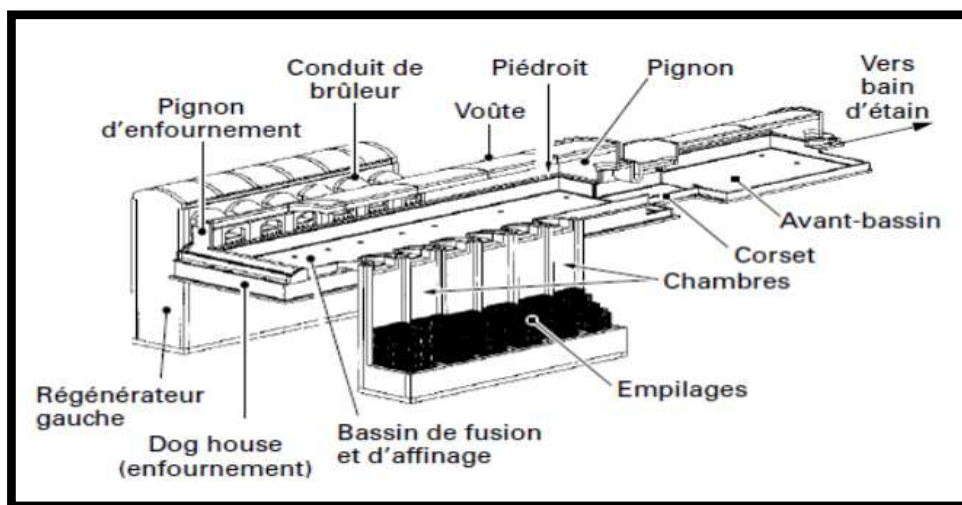


**Figure II.10** : Chaîne d'enfournement des matières premières.

### II.3.3. Four de fusion (régénérateur)

Il existe plusieurs types de fours verriers (Electrique, régénérateur, récupérateur...etc.). Ils sont considérés comme étant la base des lignes de production du verre. Afin de préserver et maintenir sa durée de vie (10ans), toute une équipe composée de plusieurs membres est mobilisée.

Le four utilisé au sein de MFG est de type régénérateur à flamme transversale dont sa structure assure le maintien de température entre 1500 et 1600°C afin d'éviter toute détérioration du verre ou du four (Figure II.11)

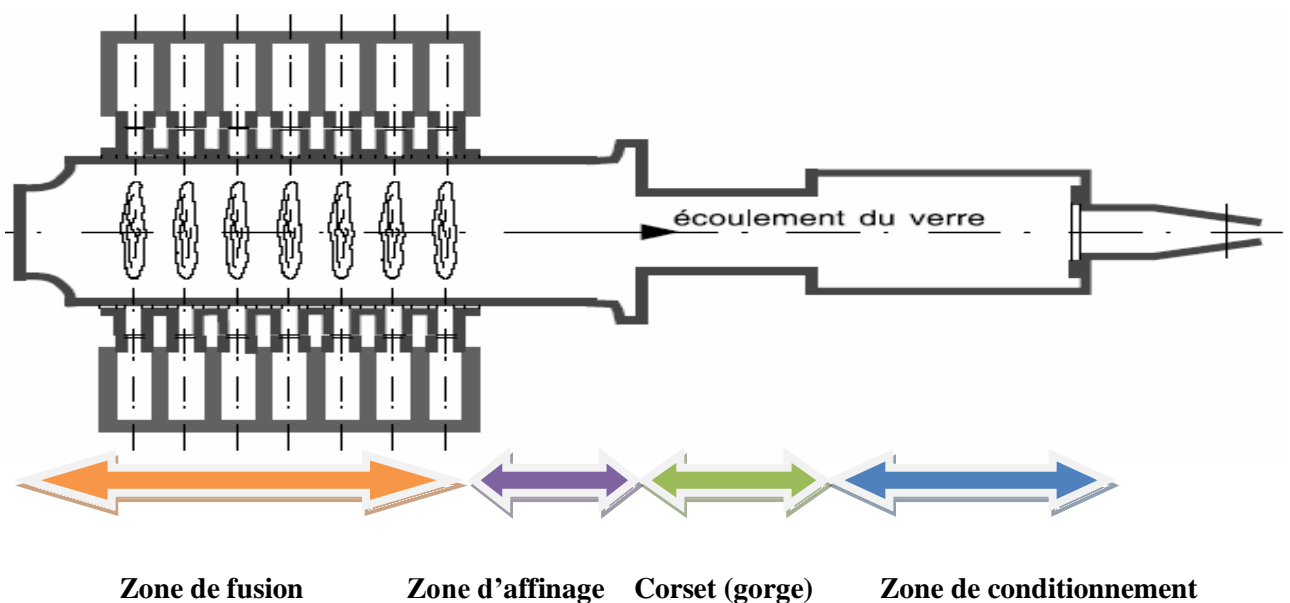


**Figure II.11** : Schéma de four « FLOAT » régénérateurs, bruleurs latéraux [29].

### II.3.3.1. Conception du four

Le four de fusion du Méditerranéen FLOAT Glass(MFG) est un four à régénérateurs à flamme transversale avec une capacité de fusion de 600 tonnes/jour (Voir annexe A).

Il comporte 06 brûleurs transversaux en utilisant le gaz naturel comme combustible principal. Cette conception répond aux différentes étapes d'élaboration du verre, qui se décompose en différentes phases (Fusion, affinage et conditionnement) aux quelles correspondent différentes zones : une zone d'enfournement, une zone de fusion, une zone d'affinage, la gorge (Le barrage, le malaxeur) et une zone de conditionnement (Figure II.12).



**Figure II.12 :** Schéma des différentes zones du four [27].

Le four à régénérateurs à brûleurs transversaux est constitué essentiellement des briques réfractaires qui résistent à la chaleur, avec une couche externe des briques d'alumine qui minimisent les pertes de chaleur et soutenu à l'aide d'une structure en acier refroidie en permanence.

Ces dispositifs permettent de recycler efficacement l'énergie de combustion amené par les gaz brûlés (D'où son nom régénérateur).

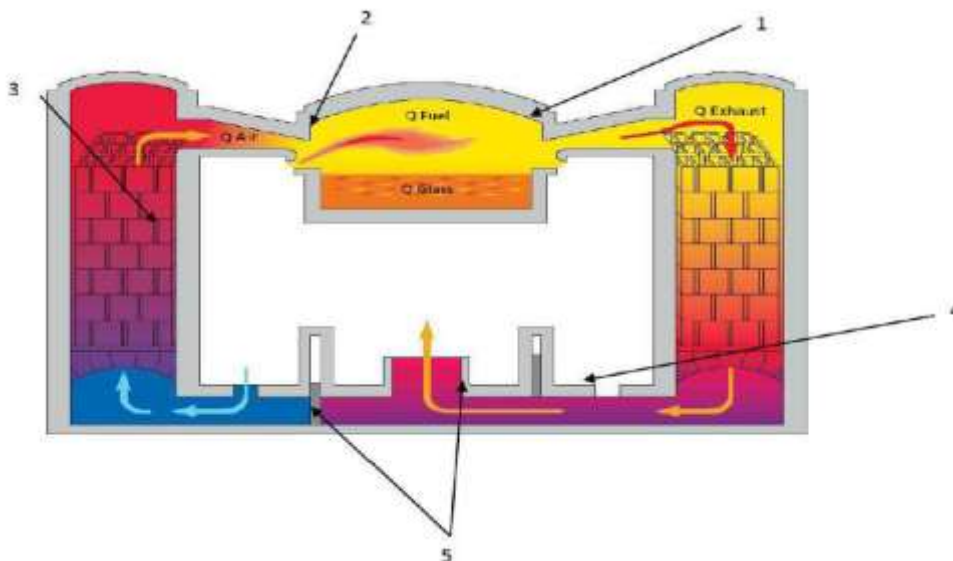
Cette conception répond aux différentes étapes d'élaboration du verre, qui se décompose en différentes phases (Fusion, Affinage, Conditionnement) aux quelles correspondre différentes zones :

## A. Zone de fusion

La zone de fusion permet, comme son nom l'indique, de transformer la matière première en verre fondu. Elle se compose essentiellement d'un bassin en réfractaire, de bouillonneurs et parfois d'électrodes de fusion afin de contribuer au bon mélange des matières premières par l'intensification des courants de convection du verre.

Cette partie du four est notamment caractérisée par des dégagements gazeux et par la formation de bulles dans le verre, provoquées par les impuretés contenues dans les silicates d'alcalins et les silicates de calcium [30].

Elle comporte plusieurs parties complémentaires entre elles (Corps de fusion, colliers brûleurs, chambres régénératrices, système d'inversion, canaux principal et secondaires) (Figure II.13)



**Figure II.13** : Schéma de fonctionnement d'un four à régénérateurs

1. Corps du four.
2. Colliers de brûleurs.
3. Chambres régénératrices.
4. Système d'inversion.
5. Carneau principal et les carneaux secondaires.

- **Corps de fusion**

C'est un bassin où se trouve le volume du verre généralement appelée paroi de cuve. Elle est constituée en briques AZS-41#, sur-plantée par une voûte en briques de silice. Sur chaque côté

il y a sept chambres de régénération où ports, avec 03 injecteurs à flamme horizontale et à haute pression. Sauf le dernier port, il en a deux.

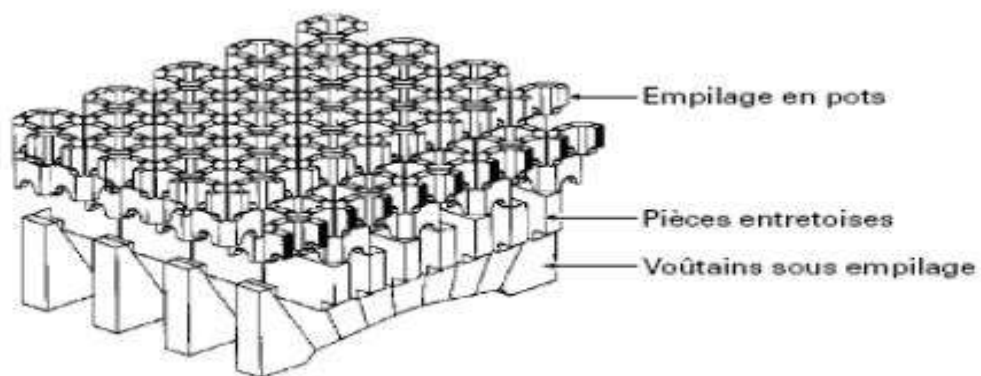
Ces injecteurs permettent l'introduction du gaz  $\text{CH}_4$  pour l'allumage des flammes qui peuvent atteindre une longueur de 8m, soit  $\frac{3}{4}$  de la longueur du four.

- **Chambres régénératrices** (Voir annexe B)

Les chambres de régénération sont reliées au four par les colliers de brûleurs, qui sont conçus d'une couche interne de brique en silice et d'une couche externe de brique en aluminium.

Les colliers permettent la circulation de l'air ( $\text{O}_2$ ) et l'évacuation des fumées vers l'extérieur. Les chambres de régénération sont conçues en briques d'empilage (Figure II.14) à l'intérieur qui supportent des températures atteignant les  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Elles fonctionnent suivant l'allumage de la flamme, elle permet l'alimentation de la flamme en  $\text{O}_2$  d'un côté, et permet d'évacuer la fumée et maintenir la brique chaude par la chaleur de l'autre côté d'où le terme de régénérateur.

L'inversion est assurée par un système mécanique qui permet d'inverser la flamme de part et d'autre chaque 20 min. Les fumées sont évacuées dans un long couloir appelé carneau principal vers une cheminée d'une longueur de 82.5 mètres (Voir annexe C).



**Figure II.14:** Brique d'empilage de la chambre régénératrice [29].



## **B. Zone d'affinage**

Dans le mélange vitrifiable en fusion, il est nécessaire d'expulser les bulles de gaz provenant des différentes réactions chimiques mais également de l'air situé entre les matières premières et de l'évaporation de l'eau.

Cette étape nécessite la présence d'agents affinant tel que du sulfate de sodium dans le mélange de départ. Une élévation de la température entre 1450 et 1530 °C (Pour diminuer la viscosité du verre fondu) et parfois une agitation mécanique ou l'insufflation d'air [31].

## **C. Gorge**

C'est une réduction intermédiaire entre la zone d'affinage et la zone de conditionnement. Elle permet le réglage du débit du verre. Elle comporte un barrage, pour stopper les impuretés qui flottent sur la surface du verre et 07 malaxeurs qui assurent l'homogénéisation du liquide. Les briques de paroi sont en AZS-36# (Voir annexe D) [32].

## **D. Conditionnement**

Une zone de travail ou de conditionnement thermique permet ensuite le refroidissement du mélange jusqu'à une température où la viscosité du verre sera adaptée à sa mise en forme (Typiquement entre 1300 et 1200 °C). Cette partie est composée de canaux de distribution ou « Feeders » qui servent à l'approvisionnement en verre des machines et assurent son homogénéité thermique [33]. Les briques de paroi sont en corindon.

### **II.3.4. Bain d'étain**

Le verre fondu homogénéisé sort du four et se déverse dans le bain d'étain. Du fait qu'il est moins dense que l'étain, le verre « Flotte » sur ce dernier (à 1100 °C la densité du verre de 2,3~2,5 et celle de l'étain est de 6,5~7,3) et forme un ruban dont l'épaisseur naturel est de 6 mm.

Les capacités journalières des lignes de production varient de **50 à 1000 tonnes/jour**. Il est possible de fabriquer du verre flotté dans la gamme d'épaisseurs de 0,55mm à 25 mm Afin d'éviter la contamination de l'étain, les fabricants proposent une solution pour isoler le bain d'étain qui est un système étanche avec une atmosphère contrôlée composée d'azote et d'hydrogène dont la consommation est respectivement 1800m<sup>3</sup>/h et 130m<sup>3</sup>/h

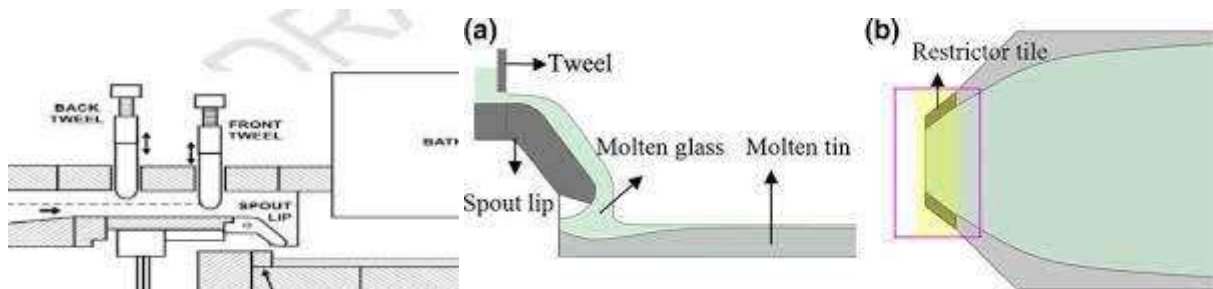
### II.3.4.1 Principaux composants du bain d'étain (Voir annexe E)

#### A. Canal d'écoulement

Le canal est une structure composée de briques en corindon  $\alpha$ - $\beta$  électro fondu. Il doit assurer :

- La connexion avec le four et le bain d'étain (Figure II.15) doit être compacte, afin que le liquide de verre ne puisse pas s'échapper.
- Empêcher l'atmosphère du four de pénétrer dans le bain d'étain et d'affecter la qualité du verre.
- Réduire au minimum l'échappement du gaz protecteur du bain d'étain [30].

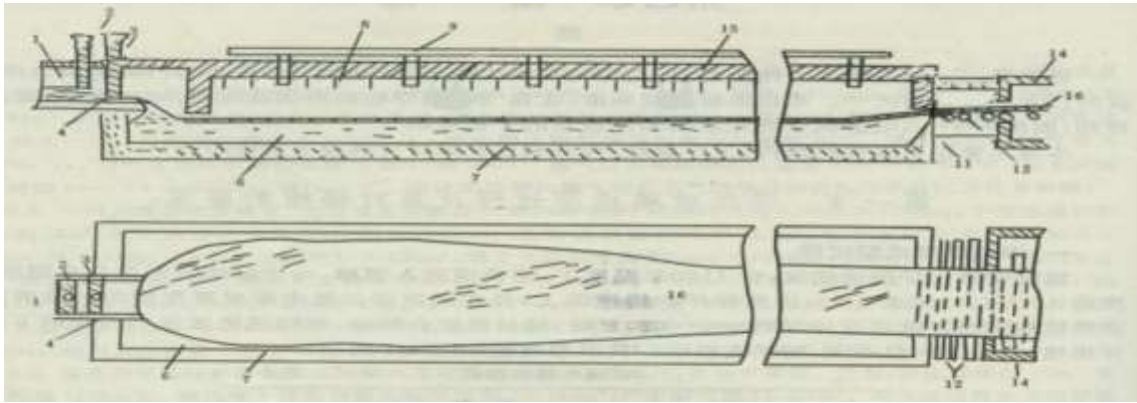
La température d'entrée du verre liquide est de l'ordre de 1100 °C.



**Figure II .15:** Schéma de canal et spout-lip (a) canal (b) vue de haut spout-lip [30]

Le bain d'étain se compose d'une enveloppe métallique supérieure et une autre enveloppe métallique inférieure, protégée de l'étain par des réfractaires spéciaux qui sont fixés dans les structures métalliques. Il mesure environ 60 m de long sur 8 m de large et contient près de 200 tonnes d'étain pur, fondu à une température moyenne de 800 °C.

Un système de contrôle de la température du ruban de verre et du formage est minutieusement vérifié pour garantir une maîtrise optimale du ruban de verre (Voir annexe F).

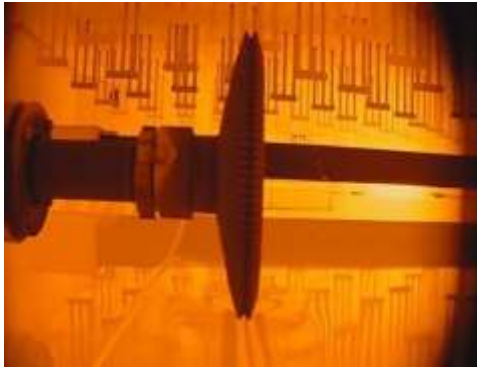


**Figure II.16** : schéma d'un bain d'étain [30]

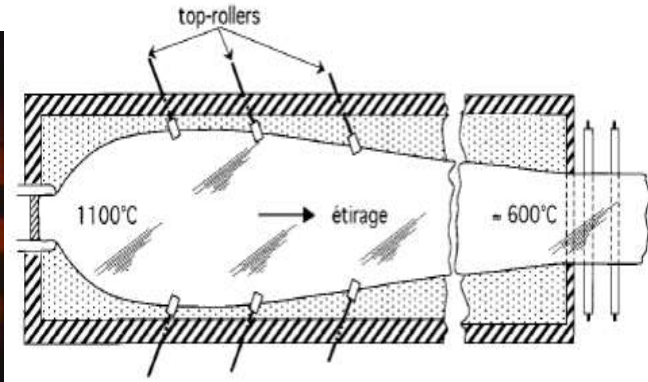
- 1- Canal.
- 2- Tweel obturatrice.
- 3- Tweel régulatrice.
- 4- Spout-lip.
- 5- Liquide d'étain.
- 6- Sole du bain d'étain.
- 7- Réchauffage électrique supérieur du bain d'étain.
- 8- Tuyauterie de gaz de protection.
- 9- Sortie du bain d'étain.
- 10- Rouleau t'entraînement de lift Out Rolls.
- 11- Etenderie.
- 12- Couvercle du bain d'étain.
- 13- Ruban de verre.

### **B. Top -Rolls**

Ce sont des roues dentées en acier (Figure II.17 et II.18) refroidies à l'eau et animées d'un mouvement de rotation. Elles sont enfoncées dans le verre, près des bords du ruban. Leurs axes de rotation sont horizontaux mais font un angle avec la direction transversale du ruban ce qui tend à produire l'élargissement de la feuille et par conséquent son amincissement. Comme elles ne touchent que la surface supérieure du verre, on les nomme en anglais Top-Rolls



**Figure II.17:** Photo montrant top roll en contact avec le ruban de verre



**Figure II.18 :** Représentation top- rolls dans le bain d'étain

Leur mise en œuvre est maintenant bien maîtrisée ; elles sont universellement utilisées, même pour obtenir du verre épais. Pour un débit de verre fixé et une largeur imposée de la feuille, son épaisseur est déterminée par les Top Rolls avec les mouvements suivants :

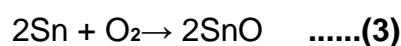
- a. Un mouvement transversal pour déterminer la pénétration.
- b. Un mouvement rotatif pour déterminer la vitesse d'écoulement du verre.
- c. Un mouvement latéral pour déterminer les ongles horizontaux.
- d. Un mouvement vertical pour déterminer l'impression [4].

- **Gaz de protection**

L'introduction d'un mélange gazeux azote / hydrogène dans le bain d'étain pendant la fabrication de verre plat peut aider à empêcher la formation des défauts dans le verre et à protéger les chambres / équipements dans lesquels le verre est mis en forme.

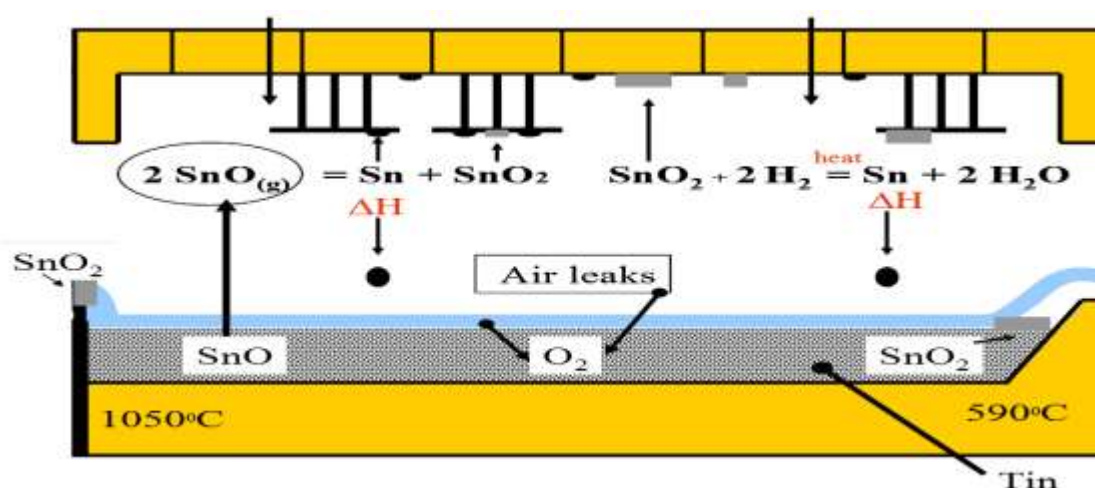
Une cuve de flottage consomme en moyenne de 1400 à 1600 m<sup>3</sup>/h d'azote haute pureté, et de 80 à 130 m<sup>3</sup>/h d'hydrogène haute pureté pour constituer l'atmosphère réductrice, soit une concentration de 4 à 7%.

L'effet de l'entrée du gaz protecteur dans la cuve d'étain empêche l'oxydation de ce dernier, car l'étain est facilement réactif avec l'oxygène à haute température.



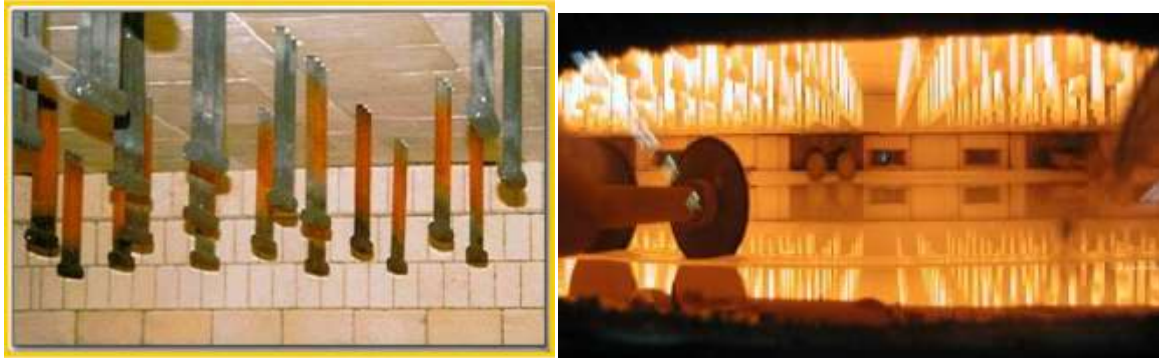
**Tableau II. 2 :** Température de fusion des oxydes d'étain

Nom du composé	Etain pur	Monoxyde d'étain	Dioxyde d'étain
Formule chimique	Sn	SnO	SnO <sub>2</sub>
Température de fusion (°C)	232	1129	1630



**Figure II.19 :** Processus de contamination d'étain.

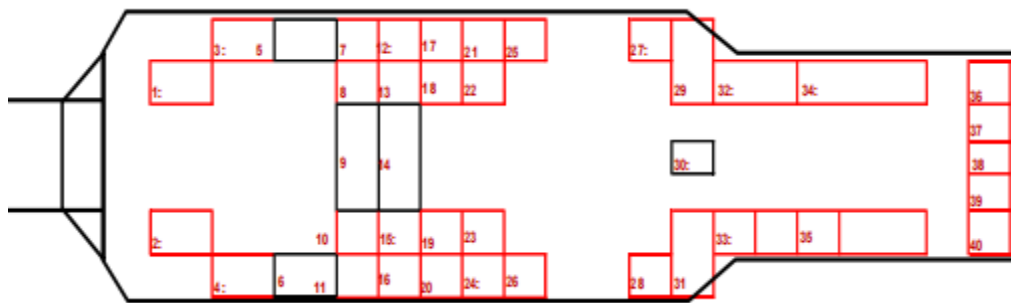
C'est pour éviter la contamination que le bain d'étain est chauffé électriquement par des résistances (Figure II.20). Donc pas d'introduction de flamme et par conséquent pas d'oxygène. En fonction des exigences de chaque zone de formage du verre, la puissance de chauffage électrique et la zone de contrôle de la température sont raisonnablement disposées le long du bain.



(A)

(B)

**Figure II.20:** Résistance électrique du bain d'étain (A): hors fonction ;( B): en fonction .



**Figure II.21 :** Schéma représentatif des résistances électriques dans le bain d'étain et leur position.

### C. Refroidisseurs

Les refroidisseurs dans le bain d'étain servent principalement à extraire la chaleur du verre dans ce dernier. Cette extraction peut s'effectuer sur la base de deux principes physiques différents : le refroidissement par rayonnement, effectué à l'aide d'éléments de refroidissement situés au-dessus du ruban de verre, et le refroidissement par convection indirect, réalisé par des refroidisseurs au sein du bain d'étain.

Habituellement, ces éléments de refroidissement sont utilisés par paires de part et d'autre du bain d'étain.

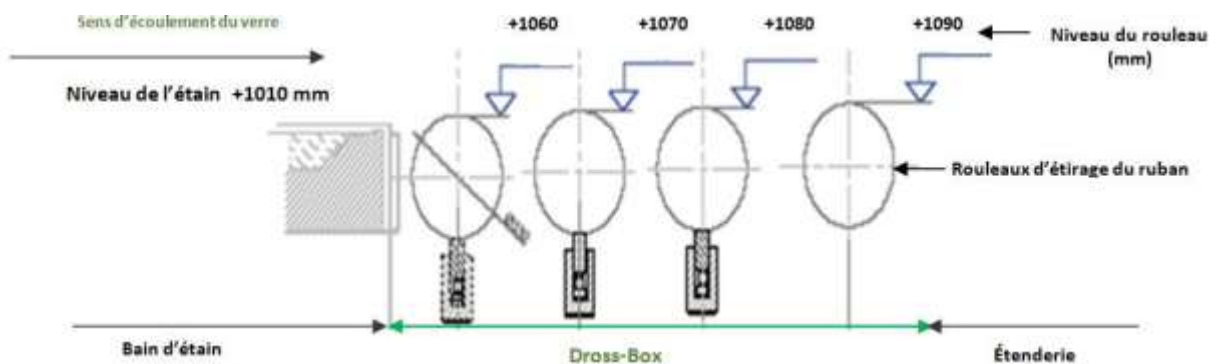
La température du ruban de verre dans le bain d'étain peut être contrôlée au moyen d'une grande variété de refroidisseurs. La température de sortie est environ 600 °C [20].

## D. Dross-Box

La Dross-Box est située à l'extrémité du bain d'étain composée de 03 rouleaux inclinés, servant à faire sortir le ruban de verre du bain vers la zone de recuit (étenderie) en évitant la perte d'étain lors du mouvement du ruban du verre. Elle est appelée aussi exit-lip ou LOR (Lift Out Rolls, rouleaux de sortie).

La Dross-Box contient aussi quatre 04 rideaux en inox situés en haut qui assurent l'isolation du bain d'étain en arrêtant la pénétration de l'oxygène dans le bain et augmenter la pression (Voir annexe G).

A ce niveau aussi, le dioxyde de soufre  $SO_2$  s'injecte au-dessous des rouleaux en créant une couche tout autour de ce dernier afin d'éliminer l'oxyde d'étain de la partie inférieure du ruban et l'empêcher de se coller et salir le rouleau (Voir annexe H )

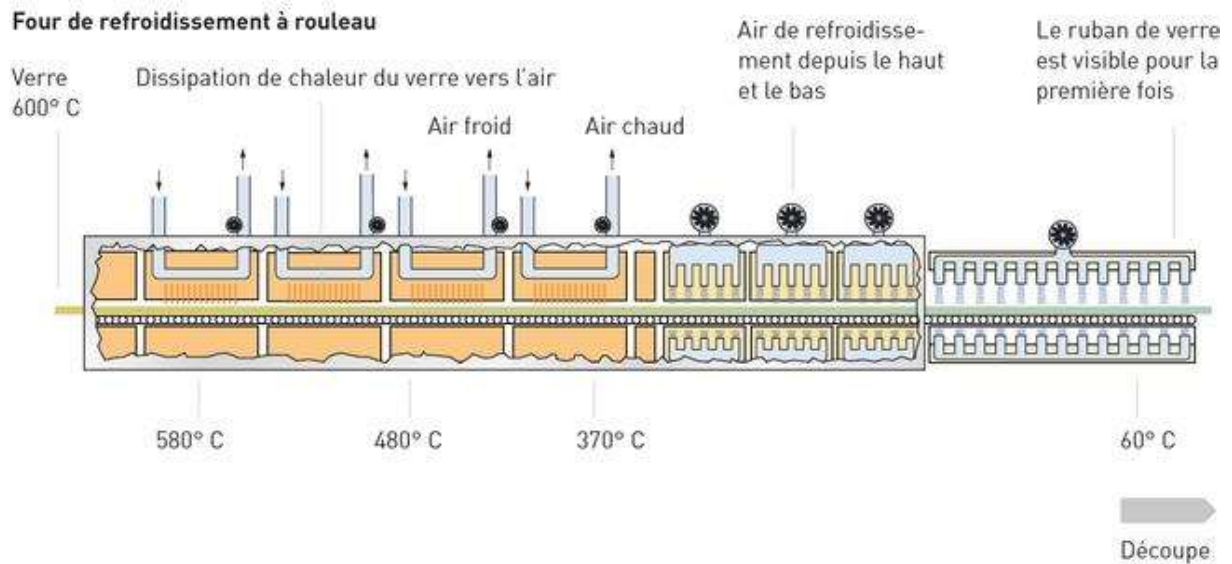


**Figure II.22 :** Coupe schématique de Dross Box.

### II.3.5. Etenderie

A la sortie de bain d'étain, le ruban de verre devenue rigide passe par l'étenderie qui est un tunnel de refroidissement dont la longueur d'environ 120 m. Le verre est introduit à 600 °C, ainsi il refroidit sous contrôle jusqu'à la température ambiante.

Ce processus de recuit évite la formation de défaut mécaniques dus aux tensions subies par le verre pendant le refroidissement , donc il permet de libérer le verre de toutes les contraintes interne qui provoqueraient sa casse lors de la découpe [27,36].



**Figure II.23:** Schéma montrant la zone d'étenderie

### II.3.6. Découpe du verre FLOAT

La dernière section de production est appelée « bout froid ». Le ruban de verre refroidi est ensuite coupé (Figure II.24), sur la chaîne de production, par un dispositif de découpage mobile, l'angle de la lame, par rapport à la ligne, dépendant de la vitesse de la ligne.

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'œil nu les zones qui ne répondent pas aux exigences de qualité.

Le verre est ensuite débité et empilé, en plaques standards. Les bords du ruban, qui portent des traces de top-rollers, sont coupés et recyclés, dans le four en tant que calcin. Le verre peut également être directement préparé aux dimensions souhaitées par le client à l'aide d'une ligne de coupe séparée [37].





**Figure II.24** : Découpe de verre.

Le verre est découpé selon 3 formats comme montré dans le tableau II.3 :

- **PLF** « Plateau Large fabrication » : La largeur est la largeur de la ligne, soit 3210mm
- **DLF** « Dimension Largeur Fabrication » : La longueur est la largeur de la ligne, soit 3210mm. La largeur de DLF se situe entre 1000~2550mm.
  - **DDL** « demi DLF » : C'est des DLF coupé en deux morceaux égaux, soit la largeur est de 1605mm.

**Tableau II.3** : Dimensions de verre plat.

<b>Format</b>	<b>PLF</b>	<b>DLF</b>	<b>DDL</b>
<b>Dimension ( mm )</b>	6000 x <b>3210</b>	2000 x <b>3210</b>	2000 x <b>1605</b>
	5100 x <b>3210</b>	2150 x <b>3210</b>	2150 x <b>1605</b>
	4500 x <b>3210</b>	2250 x <b>3210</b>	2250 x <b>1605</b>
		2400 x <b>3210</b>	2400 x <b>1605</b>
		2500 x <b>3210</b>	2500 x <b>1605</b>
		2600 x <b>3210</b>	2600 x <b>1605</b>

### II.3.7. Salle de contrôle

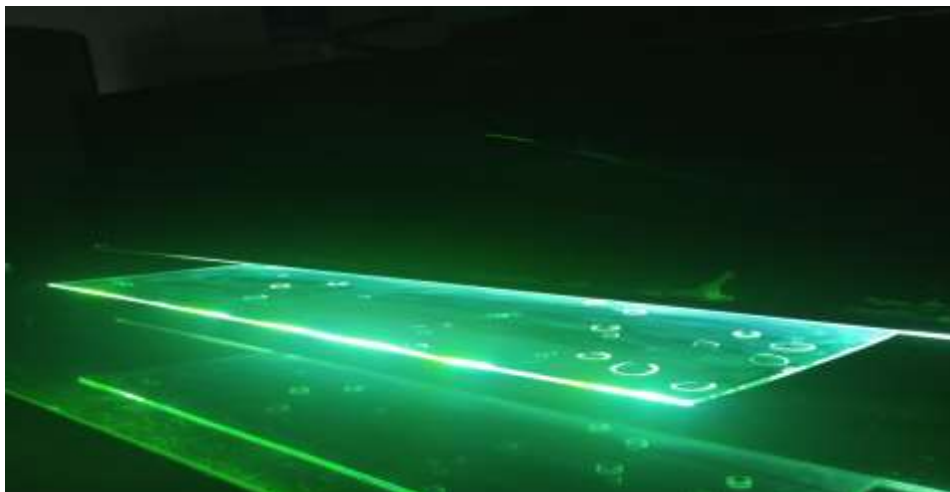
Ensuite, le suivi de toute la ligne se fait à ce niveau via la détection des défauts en automatique, le contrôle de l'épaisseur et des contraintes de verre ainsi que l'optimisation des différents formats de verre.

- Le test zébra : pour déterminer l'angle de déformation optique (La norme internationale est de  $45^\circ$ )



**Figure II.25 :** Test zébra (PPN).

- La lumière latérale : l'échantillon est latéralement traversé par une lumière blanche, ça permet de bien visualiser les défauts ; Inclusions, bulles, bavures, tâches: Superficie de la feuille  $> 1 \text{ m}^2$  : max 4 défauts  $< \text{Ø } 3$  Superficie de la feuille  $\leq 1 \text{ m}^2$  : max 1 défauts  $< \text{Ø } 3$  du bord  
Impuretés plates: noires/blanc-grises ou transparentes - max 1 défaut  $\leq 3 \text{ cm}^2$ .



**Figure II.26 :** Contrôle de qualité de lumière latérale (PPN)

### II.3.8. Stockage

La phase de stockage (Figure II.27) est la plus délicate de la « Vie » d'un verre FLOAT. Les différentes plaques de verre sont séparées à l'aide de poudres intercalaires puis emballées et laissées en attente avant la commercialisation.

Dans la majorité des cas les magasins ne sont pas pourvus d'un système de contrôle de la température et de l'humidité relative.



**Figure II.27:** Stock de verre MFG (PPN).

## II.4. Classification des défauts de verre flottant

### II.4.1. Défauts de verre flottant ont été divisés en six grandes catégories suivant la position de formage

- A.** Défauts des matières premières : défauts entraînés par la qualité de propres matières premières et les impuretés extérieurs à cause de raison différente.
- B.** Défauts de fusion : Défauts résultant de mauvaise fusion à la partie/section de fusion.
- C.** Défauts de matériaux réfractaires : défauts résultant d'érosion fondue de matériaux réfractaires et d'attaque de matériaux réfractaires par l'autre mode.
- D.** Défauts de formage : défauts formé à la position de formage.
- E.** Défauts de recuit : défauts résultant de non convenable de régime de recuit ou d'accident au cours de recuit.
- F.** Défauts de transformation et de stockage de verre froid : défauts résultant au cours de découpage ,d'emballage et de stockage de verre.

### II.4.1.1 Défaut causé au cours de formage

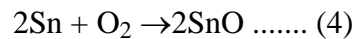
Suivant la particularité spéciale de formage de verre flottant, les défauts causés possible au cours de formage se divisent en trois catégories :

- A. Inclusion solide : désigner principalement SnO<sub>2</sub>, SnO, SnS, Sn, Ils se répartissent à la partie supérieure, milieu et inférieure de la plaque de verre avec le mode différent .
- B. Inclusion gazeuse : bulle d'air.
- C. Déformation optique : Déformation au bord causé par TOPROLLER.

## II.5. Origine et types des défauts d'étain

### II.5.1. Défauts de surface supérieure

Les défauts de surface supérieure, appelés **dripp** d'étain sont le résultat direct d'un processus d'oxydation. En effet, la réactivité de l'étain est très élevée dans la partie chaude du bain et la pénétration de l'oxygène donne lieu à la formation du mono-oxyde d'étain ou oxyde d'étain stanneux :

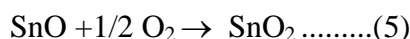


Ce dernier, le SnO est très volatil et se condense sur les parties les plus froides de la superstructure (Refroidisseurs...) et/ou sur la toiture. Ces condensats accumulés finiront par se détacher et s'égoutter sur la feuille de verre, provoquant un défaut ponctuel de face supérieure.

**Tableau II.4 :** Propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stanneux.

Oxyde d'étain stanneux	
• Formule	SnO
• Masse molaire (g/mol)	150,71
• Densité	6,95
• Température de fusion (°C)	1129
• Aspect poudre	Blanche

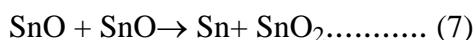
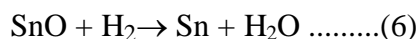
Si l'infiltration de l'oxygène augmente, le mono-oxyde d'étain se transforme en dioxyde d'étain, SnO<sub>2</sub> ou oxyde stannique, selon la réaction suivante :



**Tableau II.5:** Propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stannique.

<b>Oxyde d'étain stannique</b>	
<b>• Formule</b>	SnO <sub>2</sub>
<b>• Masse molaire (g/mol)</b>	150,71
<b>• Densité</b>	6,95
<b>• Température de fusion (°C)</b>	1630
<b>• Aspect poudre</b>	Blanche

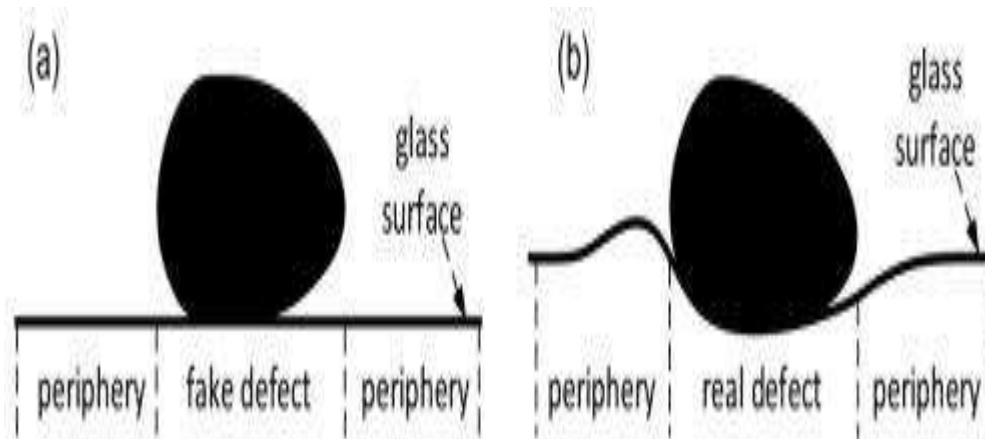
A des niveaux d'hydrogène particulièrement élevés (Début et sortie du bain), la réduction de l'oxygène atmosphérique se produit engendrant la réduction des condensats d'oxyde d'étain de la toiture selon la réaction :



Si l'étain se dépose sur la feuille du verre, il en résulte alors un défaut indésirable.

A noter que pour ces défauts, si les réactions se passent dans la partie chaude, la température est avoisinante à 1000 °C, il y a risque d'avoir un défaut incrusté dans le verre et va déformer la surface supérieure du verre. Dans ce cas le problème est grave et conduit au déclassement du produit fini.

Si les réactions sont localisées à la fin du bain d'étain ou la température est proche de 600 °C, le défaut se dépose sur le ruban sans impact négatif et sera éliminer par lavage du verre (Figure II.28)

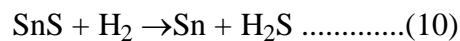


**Figure II.28 :** Position d'étain dans la partie chaude et la partie froid.

### II.5.2. Défauts de surface inférieure

Lorsque l'étain liquide s'écoule avec la feuille de verre dans la direction des sections les plus froides près de l'extrémité de sortie (600-500 °C), la solubilité en oxygène diminue considérablement. Il en résulte l'oxyde d'étain sous forme de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) flottant sur l'étain, appelé dross. Ces défauts peuvent facilement adhérer à la surface inférieure du ruban aussi bien que se solidifier sur les premiers rouleaux de levage du verre, causant encore plus de dommages à la surface inférieure du ruban.

A ce niveau (Dross-box) est injecté un gaz de réduction, le SO<sub>2</sub>. A forte concentration, il peut induire à la création des défauts de dross, sous forme de sulfure d'étain selon la réaction suivante:



La concentration et la distribution de l'hydrogène sont essentielles pour contrôler cette réaction.

Le plus grand défaut causé par les dross est le « BLOOM », c'est un défaut invisible lors de la production mais au cours d'un traitement ultérieur, comme la trempe, la partie du verre comportant d'oxydes/sulfure d'étain va changer de couleur localement vers le gris et apparaît comme un défaut dans le produit fini.

**Tableau II.6 :** Propriétés physico-chimiques du sulfure d'étain.

<b>Sulfure d'étain</b>	
<b>• Formule</b>	SnS
<b>• Masse molaire (g/mol)</b>	150,76
<b>• Densité</b>	5,22
<b>• Température de fusion (°C)</b>	882
<b>• Aspect poudre</b>	Grise

## **Chapitre III**

### **Matériel et méthodes expérimentales**



## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents tests utilisés pour détecter les défauts dû aux oxydes d'étain.

### III.1. Appareil d'inspection (ISRA vision)

Les systèmes d'inspection **ISRA** inspectent de manière précise et fiable la ligne de verre flotté, du côté chaud au côté froid. Ils mesurent à la fois les déformations et la planéité du verre en détectant immédiatement tout défaut dans le verre ou tout changement dans l'épaisseur ainsi que la tension (voir l'annexe I).



**Figure III.1:** Photographie présentant un appareil d'inspection (ISRA vision).

### III.2. Prélèvement de l'échantillon

Les prélèvements des différents échantillons sont effectués toutes les heures allant de 8h à 16h afin de lancer l'analyse dans la journée.



**Figure III.2:** Photo présentant un échantillon du défaut (à droite) et son prélèvement (à gauche).

### III.3. Caractérisation des défauts d'étain

Au niveau de laboratoire centrale (MFG), on utilise deux méthodes : analyse par microscope optique (LEICA DMP) et analyse par Fluorescence X.

#### III.3.1. Détecteur de face

En matière de fabrication moderne du verre, la production s'effectue principalement dans un procédé float. Pendant le processus de fabrication, on distingue le côté placé sur le bain d'étain et le côté atmosphérique de ce verre. Pour différentes applications en matière de transformation du verre, il est important de connaître le côté du verre qui était en contact avec le bain d'étain pendant le Processus de fabrication.

Le nouvel appareil de mesure Tin Check reconnaît rapidement et de manière simple et absolument sur le côté du bain d'étain d'un verre float.

Le Tin Check peut afficher le bon résultat sur l'écran graphique, dès la première mesure [27].



(a)

(b)

(c)

**Figure III.3 :** (a) Photo de Détecteur de face ;

(b) Face supérieure ;(c) Face inférieure (PPN)

### III.3.2. Microscopie optique

Le microscope optique (figure III.4) est un instrument qui permet d'examiner des objets ou des éléments invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu grâce à ses deux lentilles.

Cette méthode permet d'identifier et de déterminer la composition du défaut notamment ceux de l'oxyde d'étain en les comparant avec les photos de référence, (voir l'annexe J).



**Figure III.4 :** Photo montrant microscope optique (LEICA DMP).

### III.3.3. Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse chimique (Voir l'annexe K).



**Figure III.5 :**Photo montrant Fluorescence X

### III.3.4. Analyseur d'oxygène

L'EC92DIS est un analyseur d'oxygène portable, fabriqué par Systech Illinois. Il convient à une utilisation dans les usines chimiques, l'industrie pétrochimique, les usines d'hydrogène, les usines pharmaceutiques et autres environnements dangereux (avec certification ATEX).

Il est conçu pour mesurer et détecter des niveaux d'oxygène aussi bas que 1 ppm, jusqu'à des niveaux d'oxygène élevés en pourcentage.

La pile à combustible de l'analyseur ne nécessite pas d'entretien régulier et l'analyseur lui-même peut être facilement étalonné à l'aide d'échantillons d'air ambiant ou d'échantillons étalons. [27].



(a)



(b)

**Figure III.6 :** (a) Photo de l'analyseur d'oxygène portable (*PPN*) ;

( b ) Station des gaz de protection MFG.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

## Introduction

La qualité du verre dépend essentiellement toujours des propriétés recherchées. Notre travail consiste à faire des analyses sur l'laboratoire centrale pour interpréter les résultats obtenus.

### IV.1. Identification des défauts

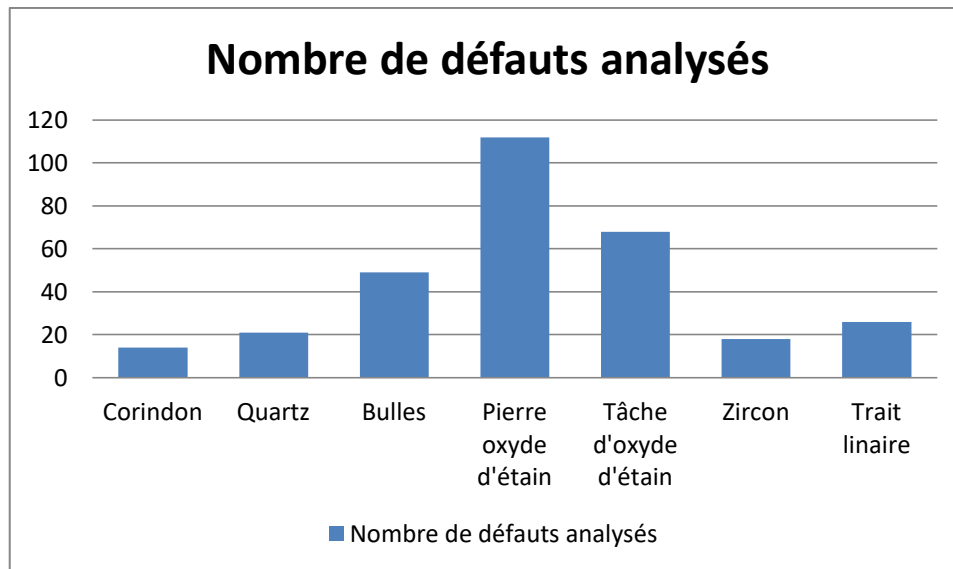
#### IV.1.1. Identification par microscopie électronique

Après l'analyse de 308 échantillons dans le laboratoire central de MFG de la date durant de 10 jours, nous avons pu identifier clairement sept types de défauts issus du bain d'étain et Iz four avec une totalité de défauts estimée à 181, dont les échantillons étudiés sont représentés dans le Tableau IV.1).

**Tableau IV.1:** Types et nombre du défaut identifiés par microscopie électronique

Type de défaut	Nombre de défauts analysés
Corindon	14
Quartz	21
Bulles	49
Pierre oxyde d'étain	<b>112</b>
Tâche d'oxyde d'étain	<b>69</b>
Zircon	18
Trait linaire	26

L'histogramme correspondant présenté sur la Figure IV.01 permet de réaliser une étude d'un grand nombre de défauts lors la fabrication du verre FLOAT.



**Figure IV.01** : Histogrammes de nombre des défauts pondent 10 jours.

Ces histogrammes montrent que pendant les 10 jours d'études :

- Une présence de sept types de défauts repères.
- Les défauts sont souvent des pierres et/ou des taches d'oxyde d'étain
- Les défauts des sources de formage sont plus nombreux par rapport aux autres types.

Dans cette partie, nous sommes proposées d'identifier les défauts d'origine du bain d'étain.

Les défauts décrits dans cette section ne couvrent que ceux générés dans le bain dû à des interactions dans le système « verre - étain – atmosphère ». Les défauts générés par le four ne sont pas couverts.

Les analyses qualitatives des défauts élémentaires des différents solides se fait par étude comparative à l'aide du microscope par rapport aux standards internationaux. L'expérience des employés joue un rôle très décisif dans l'approbation rapide de la qualité des défauts.

Dans notre étude, nous avons rencontré trois (03) types de défauts d'oxyde d'étain dans les 181 échantillons récupérés :

#### ❖ Tâche d'étain Sn

Le sulfure d'étain SnS et le monoxyde d'étain SnO sont réduits au contact de l'hydrogène H<sub>2</sub> dans le bain d'étain pour former de l'étain pur Sn.

La microstructure (forme et influence des dripp ) dépend de la température de la zone de réaction de réduction et de la vitesse du mouvement du ruban.

L'adhérence du défaut se produit sur la surface supérieure du ruban de verre si le courant des gaz ( $N_2 + H_2$ ) fluctue avec l'augmentation ou la diminution du gaz de protection, l'augmentation de la température (utilisation d'éléments chauffants pour résoudre les problèmes techniques). Les incidents enregistrés de coupure de gaz et la manipulation d'urgence du ruban de verre sont les incidences directes à ce phénomène.



**Figure IV.02 : Tâches d'étain Sn.**

Les perturbations des gaz de protection, la manipulation brutale d'éléments tels que les régulateurs de débit de verre à l'entrée du bain d'étain et les rideaux à la sortie doivent être évités. Il faut principalement avoir une bonne étanchéité de l'ensemble du bain d'étain pour éviter une contamination continue de l'étain.

#### ❖ **Pierre d'Oxyde d'étain en aiguilles**

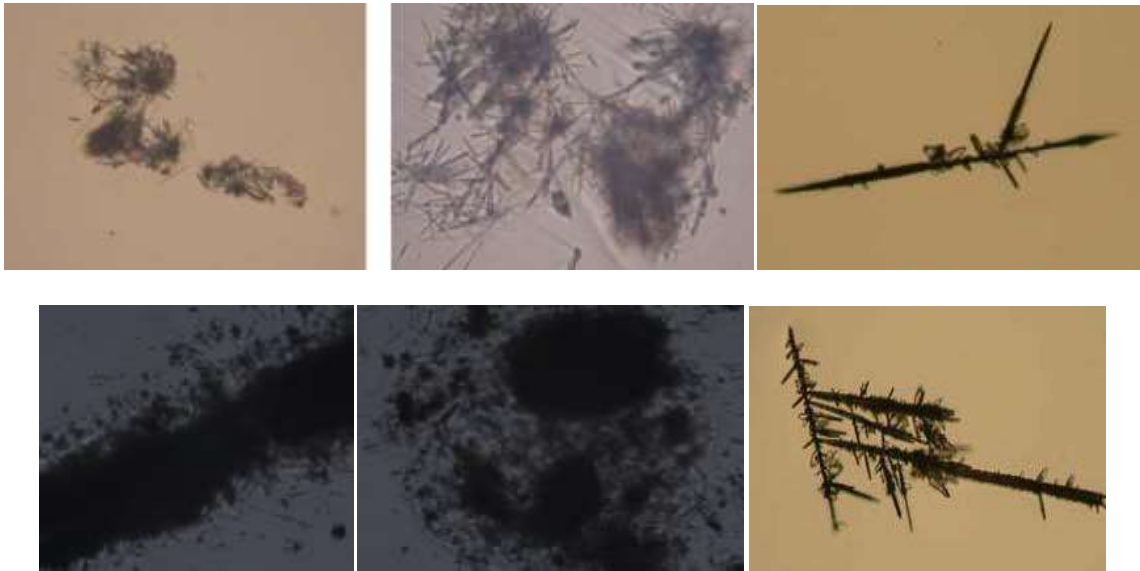
Le défaut est incrusté dans le verre, c'est-à-dire à l'intérieur de l'épaisseur. Il est produit après recyclage du verre contaminé par des défauts d'étain.

Le verre non conforme est rejeté et renvoyé dans le silo à calcin. Il est réintroduit dans le four à mesure de l'enfournement des matières premières.

Si la taille du défaut est importante, l'oxyde d'étain ne sera pas totalement fusionné et sortira dans le ruban comme un défaut incrusté.

Il faut éviter l'introduction du calcin contaminé dans le silo calcin et vérifier la sensibilité des détecteurs de métaux non ferreux.





**Figure IV.03** : Pierre d'Oxyde d'étain en aiguilles.

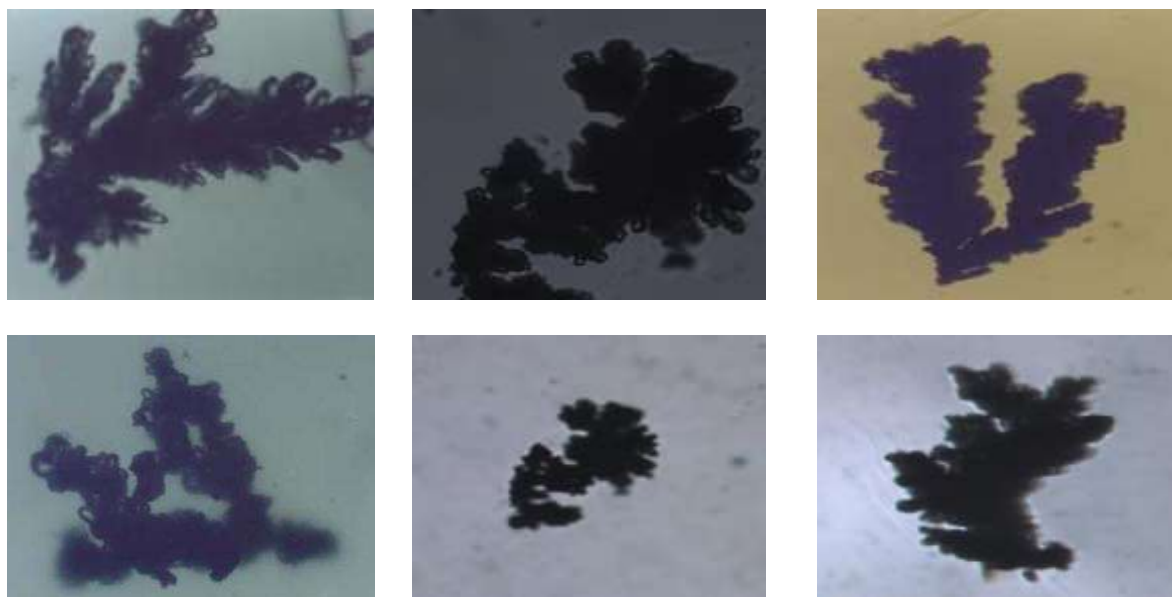
#### ❖ Pierre d'oxyde d'étain en Corail

C'est un défaut qui se trouve sur la surface inférieure de ruban de verre. Si les rouleaux de la dross-box et de l'étenderie sont contaminés par l'oxyde d'étain, ce dernier va s'imprimer au verre et va coller à la face inférieure du ruban.

Ce phénomène va s'aggraver si l'épaisseur est plus importante du fait du poids du verre et la pression exercée sur les rouleaux.

Du fait de différence de zone de température le long du processus, l'adhésion du défaut au verre change proportionnellement. Elle est plus importante au niveau de la dross-box et moins présente vers le milieu de l'étenderie.

Ce problème existe pas à la fin de l'étenderie. Il faut prévoir le remplacement et/ou le nettoyage des rouleaux.



**Figure IV.04 :** Pierre d'Oxyde d'étain en Corail.

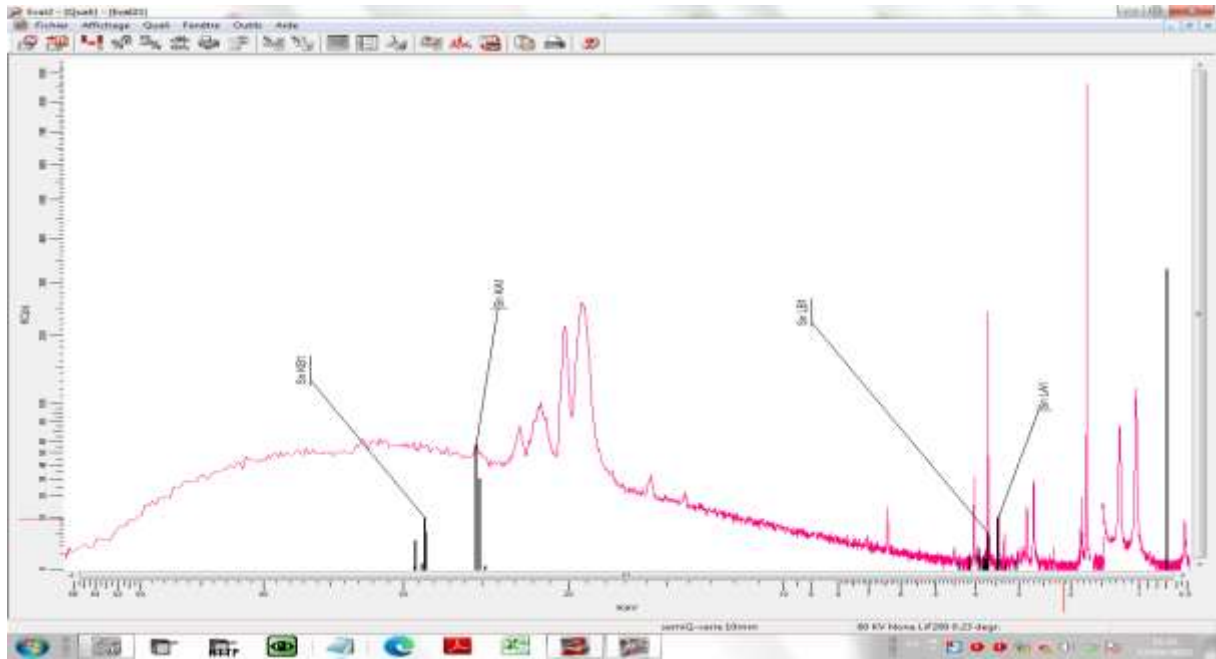
#### IV.1.2. Identification par fluorescence X

Si la qualité des défauts analysés par microscopie est incertaine, une deuxième analyse est effectuée. Il s'agit d'une analyse par fluorescence X, qui donne un compte rendu plus détaillé de la nature du défaut en obtenant le pourcentage en masse des composants du défaut.

Les résultats sont représentés dans le tableau IV.2 et sur la figure IV.05

**Tableau IV.2 :** Proportions des composants dans un échantillon du verre.

Symbole	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SrO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(PPM)	(PPM)
<b>Verre 10 mm</b>	62,47	15,06	8,48	4,39	0,4	0,16	0,08	0	0,06	<b>0,02</b>	46	28



**Figure IV.05 :** Quantité d'étain dans un échantillon.

Le pourcentage de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est de 0.02 % qui est considéré comme étant une valeur assez importante qui influe sur la qualité du produit.

Généralement, un produit contenant ce pourcentage est considéré comme un produit indésirable, ce qui entraîne des rendements décroissants.

Comme l'objectif est de connaître les raisons de l'apparition de ces défauts dans le produit final, nous nous sommes proposées de suivre et d'étudier toutes les raisons à l'origine de cet événement.

## IV.2. Caractérisation des défauts et leurs sources d'origine

### A. Etanchéité du bain d'étain

Pour éviter le problème d'oxydation de l'étain ou cours de travail, les équipements d'étanchéité du bain d'étain doit être on bonne fonctionnement.

Le débit de pression du bain est de  $30 \text{ Pa} < P < 35 \text{ Pa}$ . L'intégrité du joint de ciment doit être maintenue en bon état tout le temps.

Des joints en laine de verre doivent être utilisés pour réduire temporairement les ouvertures au minimum.

Malheureusement, lors de notre séjour, nous avons remarqué que la pression du bain d'étain ne dépassait pas 21 Pa, (Figure IV.06).



**Figure IV.6:** Pression du bain d'étain.

Les raisons de ce manque de pression sont :

❖ **Mauvaise étanchéité du bain d'étain**

L'étanchéité du bain d'étain est assurée par un ciment réfractaire renforcé par un adhésif résistant à des températures jusqu'à 300 °C. La température maximale pour la boîte métallique en bain d'étain est de 260 °C (Figure IV.07).



(a) Logis de refroidisseur mal étanché



(b) Refroidisseur en fonctionnement, bonne étanchéité du logis



(c) Mauvaise étanchéité, sortie de flamme



(d) Mauvaise étanchéité, perte de pression

**Figure IV.07 :** Etanchéité du bain d'étain.

### **B. Utilisation en continu du système venting**

La ventilation (**venting**) est utilisée pour l'élimination en temps opportun des composants volatils de l'étain ou des contaminants qui en résultent. Il n'est pas forcément obligatoire dans un bain d'étain, mais il contribue certainement à son efficacité.

Lorsque l'étain volatil revient de l'état gazeux à l'état métallique dans les régions plus froides, des particules métalliques (gouttelettes d'étain) contaminent la surface supérieure du verre et provoquent des défauts. Ceci peut être évité en dirigeant le flux de l'atmosphère loin de l'extrémité de sortie à travers le tuyau d'aération (**venting**).

Le système de ventilation est caractérisé par une extraction contrôlée, de sorte qu'il n'y a pas d'impact négatif sur les conditions de pression sensibles dans le bain d'étain (Figure IV.08).

Actuellement, le venting est utilisé à 30% de sa capacité, soit une extraction de 30% du volume de gaz de protection introduits dans le bain d'étain.

Donc le volume réel effectif dans l'atmosphère du bain d'étain se voit diminué : au lieu de 1600m<sup>3</sup>/h d'azote et 100m<sup>3</sup>/h d'hydrogène requis, le volume commun réel utilisé sera moins de 1200m<sup>3</sup>/h.



**Figure IV. 08 :** Photo du système venting (PPN).

L'accumulation d'oxydes d'étain dans le **venting** créé un blocage dû aux impuretés dans le bain d'étain.



**Figure IV. 09:** Photo de l'accumulation de SnO<sub>2</sub> (PPN).

### C. Moteur linéaire

Utilise des forces électromagnétiques pour se déplacer électriquement matériaux conducteurs dans une direction parallèle à son axe, son utilisation dans le bain flottant doit fournir un moyen de circulation de l'étain fondu.



A partir du 20 mars jusqu'à la mi-mai, l'actionneur linéaire n'était pas relié au bain car il était en dommage.

L'absence d'un moteur linéaire qui joue un rôle important dans l'élimination de l'étain et de l'oxyde d'étain, ce qui a conduit à sa cohérence avec le verre et à son apparition sous forme de défauts dans le produit final.

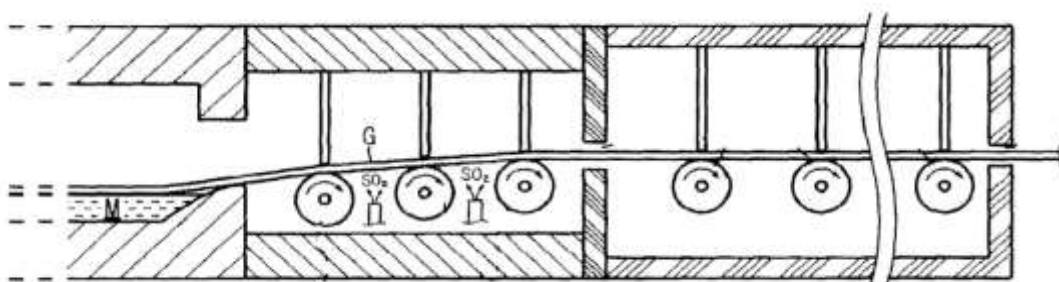


**Figure IV.10 :** Photo de Moteur linéaire(PPN)

#### **D. Paramètres de sortie du ruban et Dross Box**

A la sortie du verre du bain d'étain et avant le début de l'étape de recuit, ce dernier passe à travers la Dross Box(voir l'annexe) . Le verre flottant sur l'étain est soulevé par trois rouleaux motorisés et transféré vers l'étenderie.

Généralement, lorsque l'étain s'oxyde et le verre passe au-dessus, il s'y colle, et des défauts apparaissent dans ce dernier.



**Figure IV.11 :** Schéma montre l'injection du SO<sub>2</sub> au niveau du dross box.

En cas de contamination du bain, du gaz  $\text{SO}_2$  doit être ajouté périodiquement (au niveau du Dross Box), ce qui crée à son tour une couche isolante sous le ruban du verre pour empêcher l'oxyde d'étain d'y adhérer.

De plus, le processus de nettoyage du convoyeur doit être effectué de temps en temps (Figure IV.12).



**Figure IV.12 :** Les rouleaux avant le nettoyage et après

Concernant le graphite utilisé, il est retiré au niveau du premier rouleau suite à la dégradation de ce dernier. Son rôle est de gratter le rouleau de l'oxyde d'étain déposé sur sa surface. La photo montre une forte dégradation du graphite retiré. Ce sont ceux-ci qui seront imprimés sur la surface inférieure du verre fini, provoquant l'un des nombreux défauts suivants :

- Des rayures linéaires continues et/ou discontinues sur le verre. Les défauts discontinus apparaissent sur des distances de 1004 mm, représentant la circonférence d'un rouleau de diamètre 330 mm, soit  $330 \times 3,14 = 1036$  mm.
- Des défauts ponctuels d'oxyde d'étain.
- Des défauts dits « bloom » qui apparaissent lors de la trempe du verre.

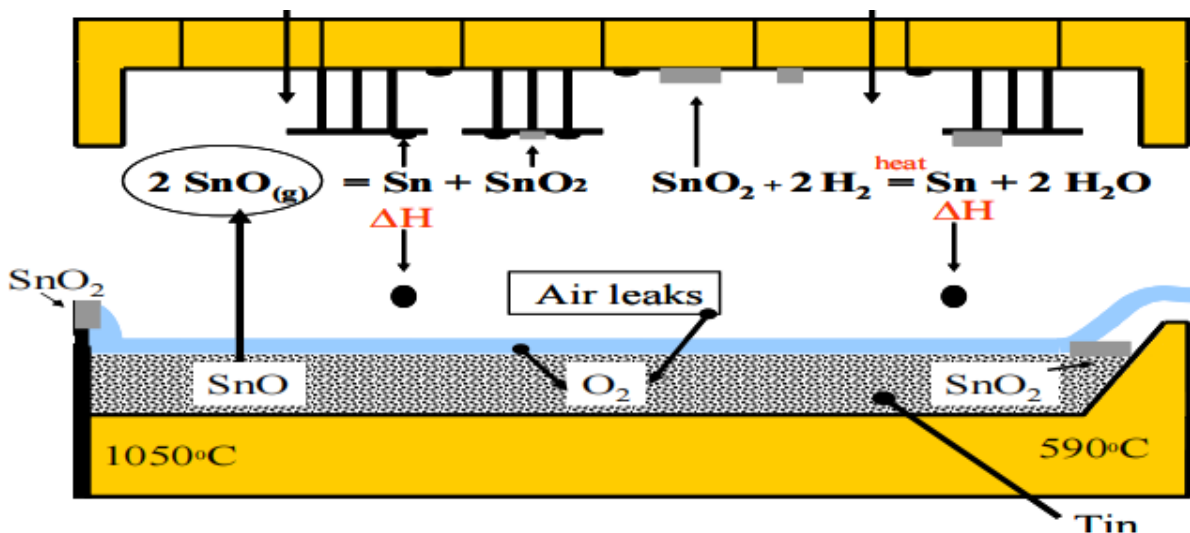
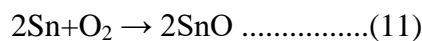
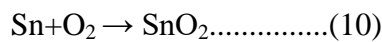
il se trouve quatre (4) rideaux au niveau de la Dross Box au-dessus des rouleaux. Son rôle principal est d'empêcher la pénétration de l'oxygène et de garder la pression élevée dans le bain. Aussi, il faut le nettoyer de temps en temps car l'oxyde d'étain se colle au-dessus lors de la contamination de l'atmosphère.



### E. Etude des gaz de protection N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

Le gaz protecteur est composé de la plupart de l'azote et d'une petite quantité de composants réducteurs tels que l'hydrogène, en outre, il existe des traces d'oxygène, de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone et d'autres composants oxygénés.

L'introduction de gaz protecteur dans le bain d'étain a pour effet de réduire l'oxygène qui se diffuse dans le bain d'étain pour empêcher le liquide d'étain d'être oxydé (Figure IV.13), car l'étain est très facile à réagir avec l'oxygène à des températures élevées comme suit :



**Figure IV.13 :** Réactions chimiques d'étain dans le bain.

Les composés d'étain sont très défavorables au moulage du verre et peuvent former des défauts tels que des dripp, des taches d'étain et des abrasions.

L'effet principal de gaz de protection est la protection contre l'oxydation de liquide d'étain sous la température élevée, sa composition est un gaz mélangé de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> :

1. La teneur en oxygène est inférieure à 5 ppm
2. La pureté des gaz de l'ordre de 99,99%,
3. Le point de rosée est -60 ± - 5 °C au niveau de la salle de mélange
4. La teneur en H<sub>2</sub> est 4~8%.

Le gaz de protection est partagé en trois zones : avant, milieu et arrière du bain d'étain. La

proportion de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> de trois zones et la pression de gaz mélangés doit être contrôlée en permanence.

#### Variation des débits

Les débits de gaz sont donnés dans les proportions du processus, soit 1800m<sup>3</sup>/h d'azote + 4% d'hydrogène (97m<sup>3</sup>/h). A noter que le pourcentage d'H<sub>2</sub> est compris entre 4 à 8% et ne doit pas dépasser les 10% d'azote en cas de perturbation.

$$\begin{aligned} \text{Concentration maximale de sécurité H}_2 \text{ \%} &= \frac{\text{température maximale}}{100} - 2 \\ &= \frac{1030^\circ\text{C}}{100} - 2 \\ &= 10 - 2 \\ &= 8\% \end{aligned}$$



**Figure IV.14** : Courbe de la pression de H<sub>2</sub> (PPN)



**Figure IV.15:** Courbe de la pression de N<sub>2</sub> (PPN)

Ce dernier relevé indique la variation de pression des gaz de protection H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à l'intérieur de bain d'étain durant la période d'étude le 22/05/2024 au 28/05/2024.

La température maximale du bain d'étain est 1030 °C, donc la concentration maximale de l'hydrogène dans le bain d'étain est de 8%. La concentration maximale peut atteindre les 10% dans des cas particuliers lors des incidents.

#### **Variation de pression**

Pour assurer la stabilisation de pression ou niveau du bain d'étain tout d'abord il faut garder les débits des gaz de protection constant.

La pression est calculée par la formule suivante :

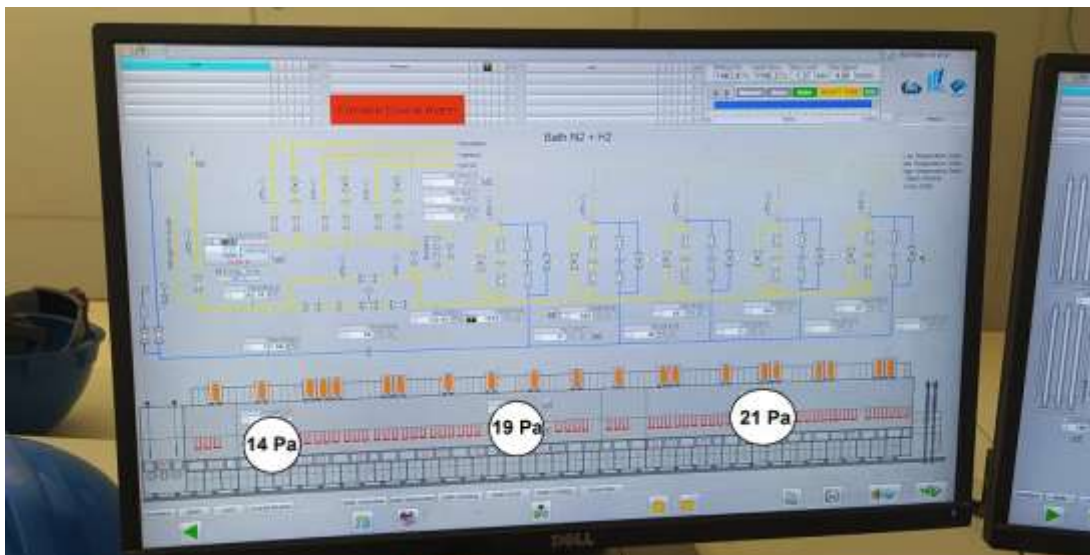
$$\text{pression du bain d'étain (mbar)} = \frac{\text{débit total des gaz de protection } (\frac{m^3}{h})}{\text{surface total du bain d'étain}(m^2)} \pm 0.02 \dots \dots \dots (12)$$



**Figure IV.16 :** Photo des zones de bain d'étain [27]

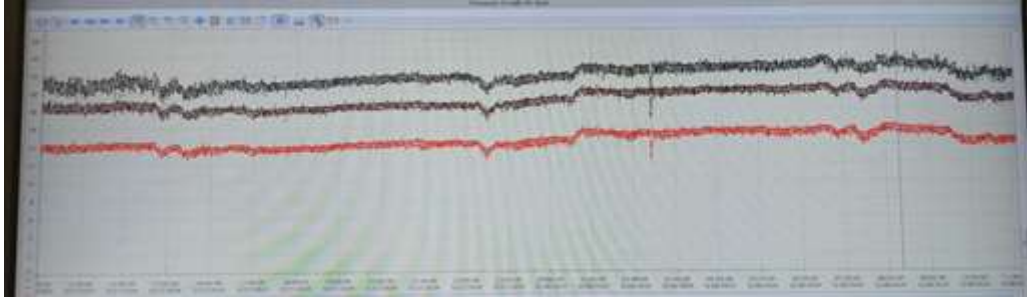
Après examen des dossiers de l'entreprise depuis la première injection de l'azote et de l'hydrogène sur la ligne, soit le 28 mai 2023 au jour de notre stage, nous avons constaté ce qui suit :

- L'usine a enregistré plusieurs pannes de gaz naturel, qui ont coïncidé avec une perturbation des données de gaz de protection.
- Plusieurs perturbations du gaz de protection pendant le fonctionnement normal.



**Figure IV.17:** Photo représente la pression de bain d'étain donc les 3 zones (PPN)

La pression à l'intérieur du bassin dans ses différentes régions est directement liée à la température  $P=f(T)$ .



**Figure IV.18 :** Courbe de la variation de pression bain dans les trois régions.

En raison aussi d'un changement de l'épaisseur du verre de 10 mm à 4 mm au cours de ce processus, un plus grand nombre des TOP ROLLES Cela entraîne une fuite de gaz.

#### **Qualité des gaz de protection**

Avant l'injection des gaz de protection, il faut vérifier la pureté de ces derniers. Pour cela, on utilise un analyseur d'oxygène

**Tableau IV.03 :** Analyse de la pureté des gaz de protection.

Temps (h)	0	1	2	3	4	5
Pureté N <sub>2</sub> (ppm)	5.81	4.92	1.10	0.91	0.82	0.68
Pureté H <sub>2</sub> (ppm)	1.60	1.21	1.13	1.02	0.09	0.07

Pour un bon processus d'injection de ces gaz dans le bassin, la quantité d'oxygène dans les gaz doit être < 5ppm. Plus on se rapproche de cette valeur plus le gaz se considère comme contaminé, et vice versa.

Comme nous pouvons le voir sur les résultats du tableau IV.06 pour les deux gaz, la valeur est plutôt élevée. Bien que la valeur soit dans l'intervalle acceptable, elle est sans aucun doute affectée négativement et contribue à l'oxydation de l'étain au lieu de le réduire.

D'autres facteurs sont responsables aussi de l'oxydation du bain d'étain:

- l'entretien des équipement du bain: comme les refroidisseurs, TOP ROLL et caméras, ces équipements se contaminent en créant une couche de l'oxyde d'étain autour de leurs surface qui peut tomber au-dessous du ruban, pour cela il faut un nettoyage périodique.
- les fuites d'eau: la molécule d'eau  $H_2O$  se décompose sous l'effet de la haute température, l'oxygène se réagit avec l'étain pour oxyder ce dernier, il faut toujours contrôler les équipements refroidis à eau en cas de fuite comme les caméras, les pyromètres, les guidons et les refroidisseurs.
- les éléments chauffants: l'oxyde d'étain cherche toujours la zone froide pour se coller dessus, les éléments chauffants sont parmi les meilleurs en droits pour y faire, l'accumulation de l'oxyde d'étain sur les éléments chauffants crée des pierres d'oxyde d'étain sur le ruban, de temps en temps il faut allumer les éléments chauffants pour se débarrasser de l'accumulation citée au-dessus, ca se considère comme une opération de nettoyage.

## CONCLUSION GENERALE

- L'étain pur avec ces propriétés physico-chimiques représente un matériau de choix dans la fabrication du verre plat par flottage.
- L'oxydation de celui-ci entraîne de nombreux problèmes, tels que la qualité du produit fini et la diminution de ses applications futures, ainsi que la durée de vie du bain d'étain et de l'unité de production.
- Durant la période de notre stage, la production a été principalement entravée par l'oxydation de l'étain.
- Une étude approfondie a été réalisée afin d'analyser et d'identifier l'origine des défauts et des sections afin de diminuer, voire éliminer, les oxydes d'étain produits.
- Il a été montré qu'en augmentant la quantité d'oxygène dans le bain d'étain, la réactivité de l'étain augmente, ce qui entraîne la formation de SnO/SnO<sub>2</sub>. La mauvaise étanchéité est le principal facteur induisant à ce phénomène.

## Recommandations générales

L'objet du présent rapport est de présenter les voies et moyens omis pour éliminer le produit non conforme causé par le défauts d'oxyde d'étain et d'optimiser ainsi les ressources financières de l'usine. Une autre mesure liée aux efforts des effectifs opérants sur les équipements est primordiale pour libérer les espaces de stockage et préserver l'image de l'entreprise.

- La première tâche du personnel travaillant dans la section de formage est:

- d'empêcher l'entrée d'oxygène et de limiter la réaction d'oxydation de l'étain
- Accorder plus d'attention au travail des agents qui veillent à l'étanchéité du bain d'étain
- Utiliser de la résine résistante à la température (rouge) dans tout le bain.
- En raison de la température élevée du bain d'étain (environ 200°C, mesurée sur site), le ciment peut laisser des fissures lors de son application.
- Envisager de modifier le ciment s'il n'atteint pas la satisfaction souhaitée
- Réduire le temps de fonctionnement du système de ventilation.

Le principal paramètre à prendre en considération c'est les gaz de protection. ses



qualités et quantités ont des incidences directes sur la qualité du produit fini et sur la longévité de l'équipement.

Même si des actions sont réalisées chaque jour, il n'empêche de procéder ce qui suit :

- Des analyseurs de gaz portables sont nécessaires en production pour pouvoir contrôler la qualité des gaz de protection des gaz de protection N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>
- Vérifier toutes les vanneries dans la salle de distribution des gaz de protection
- Utiliser le système d'aération venting par intermittence, plutôt que de façon continue, pour maintenir une pression N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> adéquate

A la sortie du processus de formage, il ne faut pas oublier de procéder à des vérifications et à des achats permettant l'amélioration de la qualité du produit fini.

- Utiliser un graphite plus dur que celui utilisé actuellement afin de s'assurer que le grattage des rouleaux s'opère bien et augmenter la longévité des graphite
- Remplacez le rouleau de levage n° 1 (établir une périodicité si nécessaire, tous les 4 mois)
- Maintenir le bon profil de levage (plusieurs courbes ont été testées)
- Stabiliser la profondeur d'étain
- Contrôler la température de sortie du verre



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Q. Zhang, Z. Chen, Z. Li, « Simulation of tin penetration in the float glass process (float glass tin penetration) », *Applied Thermal Engineering* 31 (2011).
- [2] S. Tekeda, R. Akiyama, H. Hosono, paper 3, « Effect of oxygen diffusion from the atmosphere on Sn depth profile of float glass at temperature above  $T_g$  », AGC, ASAHI GLASS CO, LTD.
- [3] M. Benslimane, « Etude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse », thèse de magistère de l'Université Constantine mention : Cristallographie ,2009.
- [4] A. Bachiri, M. Legouira, S. Tlili « Synthèse nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine  $Sb_2O_3$ -» mémoire, décembre 2017.
- [5] J. Zarzyski, « les verres et l'état vitreux », Ed. Masson, Paris 1982..
- [6] R.W. Douglas and Frank, *History of Glass Making*, Ed. Foulis, London, 1972.
- [7] A . Djeridi, «Élaboration de matériaux à base de verres à réseau mixte pour la vitrification des déchets nucléaires» Thèse de Doctoratde l'UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.2019
- [8] C. Mazières « Les solides non cristallins » Presses universitaires de France 1978.
- [9] V.FASCIO."étude de la microstructure de verre par l'étincelage assisté par une attaque chimique :une approche électrochimique". thèse doctorat Lausanne EPEL2003
- [10] J.Barton, C. Guillemet, « le verre,Science et technologie», France (2005).
- [11] H. Satha, J. Simons, M. Remram, Alternative to lead crystal glass: study of a lead free composition, **Revue Verre**, Vol. 3,N°1, PP.27-31,**1997**.
- [12] J. Phalippou, “Verres - Propriétés et applications,” *Tech. l'ingénieur*, vol. af3601, p. 19, **2001**.
- [13] H. Scholze « Le verre » Institut du Verre, Paris, **1974**.
- [14] G. Pajeau, Une petite encyclopédie du verre, vol 13N°5 octobre 2007.
- [15] R. Boulmerka., « Etude du rendement thermique (débit spécifique) de la 1ere ligne float et l'amélioration a apportée pour optimiser la consommation énergétique du gaz », Mémoire,

ENSMM-Annaba ,2016.

[16] Yourgalss, « Le verre QUID », Articiel-2007.

[17] J. F. Nye, « Physical Properties of Crystals », Clarendon Press, Oxford, 1957

[18] H. Bahiani, « rapport de stage », ENSMM-Annaba.

[19] A. Iratni, « cours verre -MCQ » 2012-2013

[20] Le site officiel de l'entreprise MFG CEVITAL <http://www.mfg.dz>

[21] Documentation interne « présentation de l'entreprise MFG CEVITAL ».

[22] A. Khelfa, R. Boudjemia, « Etude physico-chimique de la durabilité des verres », diplôme master, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, 2018/2019.

[23] J. GRYNBERG, Thèse doctorat « Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange  $\text{SiO}_2$ -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  », Université Pierre et Marie Curie, 2012.

[24] BOULMERKA Rihane, Mémoire de fin d'étude « étude du rendement thermique (débit spécifique) de la 1er ligne float et l'amélioration a apportée pour optimiser la consommation énergie du gaz », École Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juin 2016.

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

[26] K. Atamnia, S. Satha, H. Satha, M. Gonon, Synthesis, structural and thermal characterization of silica glasses containing BaO, SrO and ZnO, **Mater. Res. Express**, Volume 8 **2021**, 015201.

[27] Documentation interne de MFG.

[28] Glas Trosch Holding AG, Conseil, Bützberg «Le verre et ses applications» 4ème édition, **2013**.

[29] Jacques Fourment et Jean Fromentin, « Fours de verreries », BE8949, 2000.

[30] Documentation interne du l'usine MFG (CLFG : China Luoyang Float Glass):unité de production verre float.

[31] Hamid zeroub et Mohamed larbi, Mémoire de fin d'étude « le verre de bâtiment », Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2000.

[32] BENSALÉM Nabil, Mémoire de fin d'étude, « Étude de l'influence de la température sur la qualité du verre Float », École Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juin 2016

[33] L.MASSARD, Thèse doctorat « Étude du fluage de réfractaires électro-fondus du système alumine-zircone-silice », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.

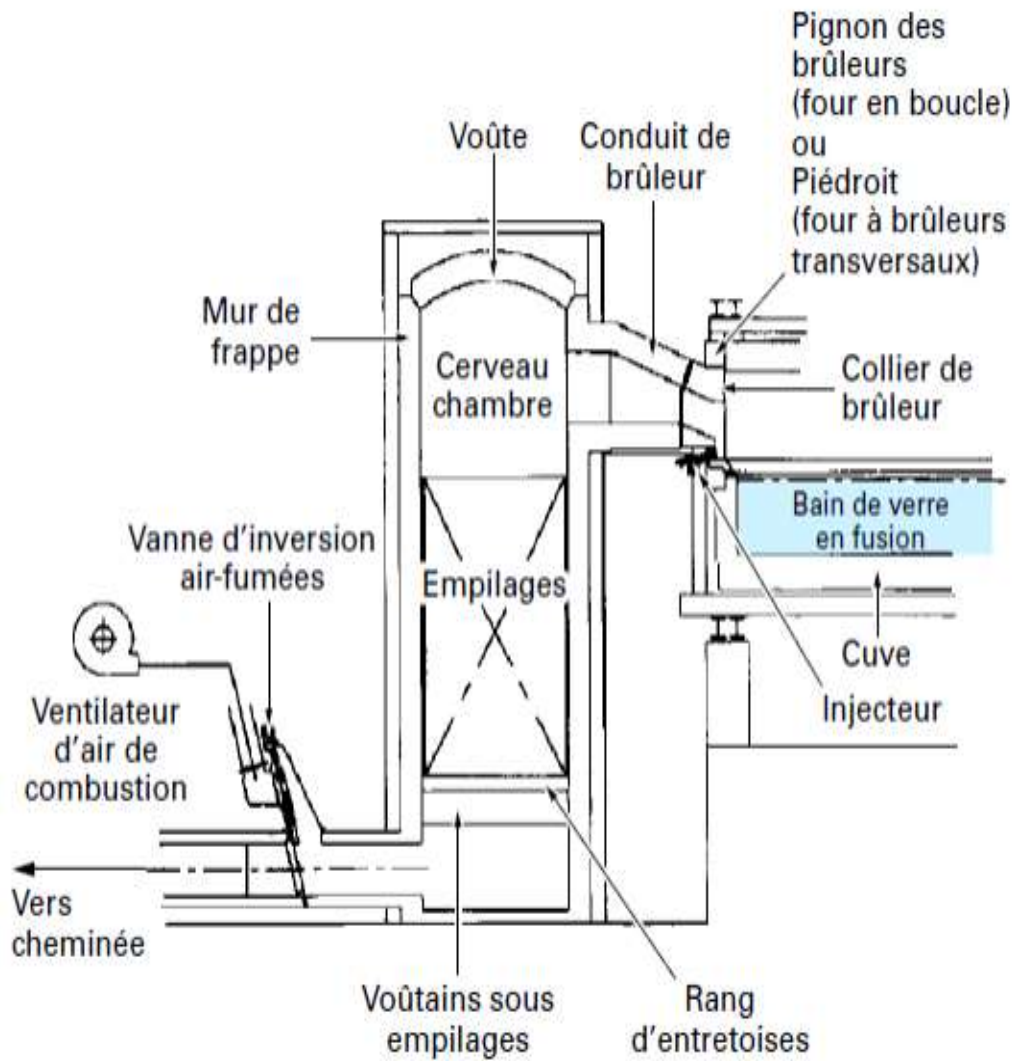
[34] Litim Akram et Drissi Bilel, Mémoire de fin d'étude, « Caractérisation et modélisation des verres multicouches », Ecole Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juillet 2017

[36] M.Ouendi. Rapport de stage de master sciences, technologies, sante, Université Paris-Est Créteil Val de Marne, 2018.

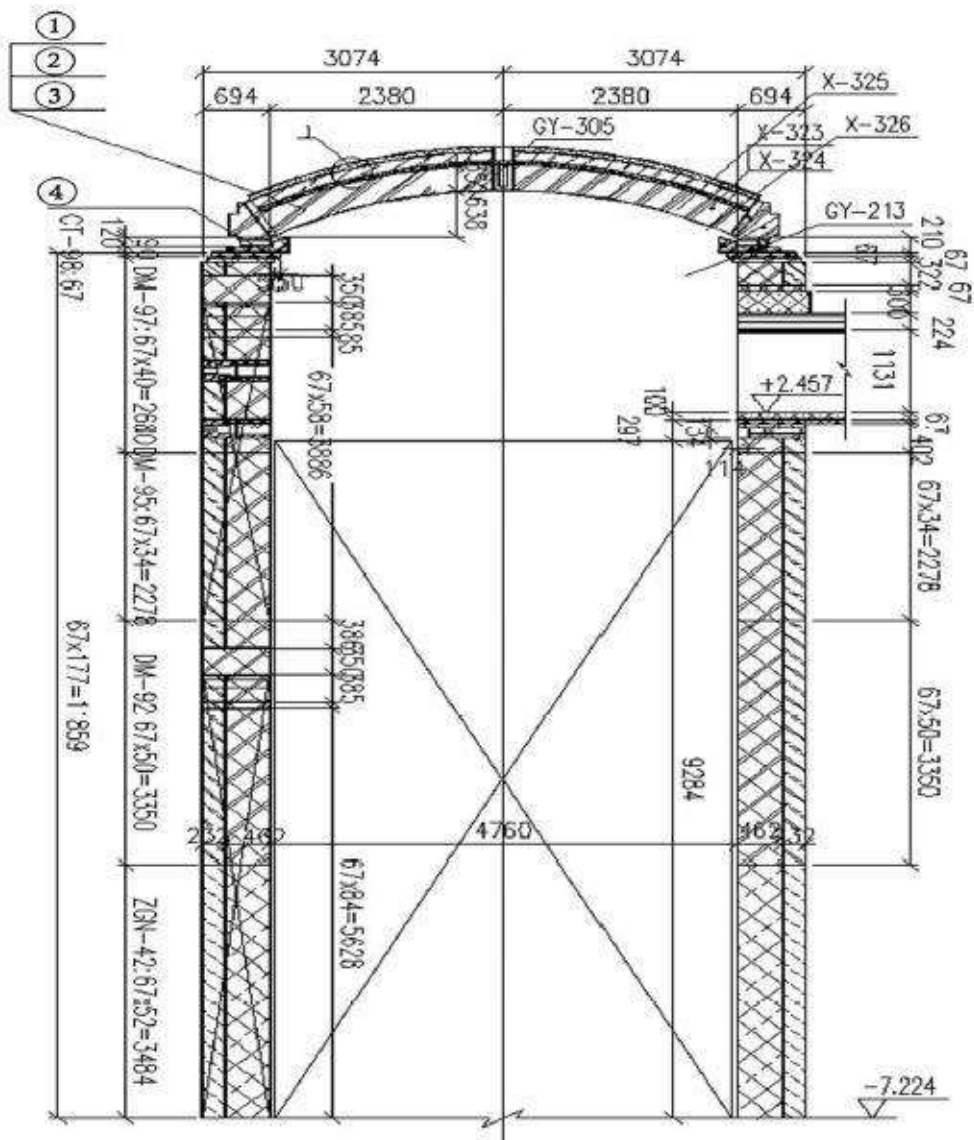
[37] M. Yamane et Y. Asahara, « Glasses for Photonics » Press Cambridge University 2000.



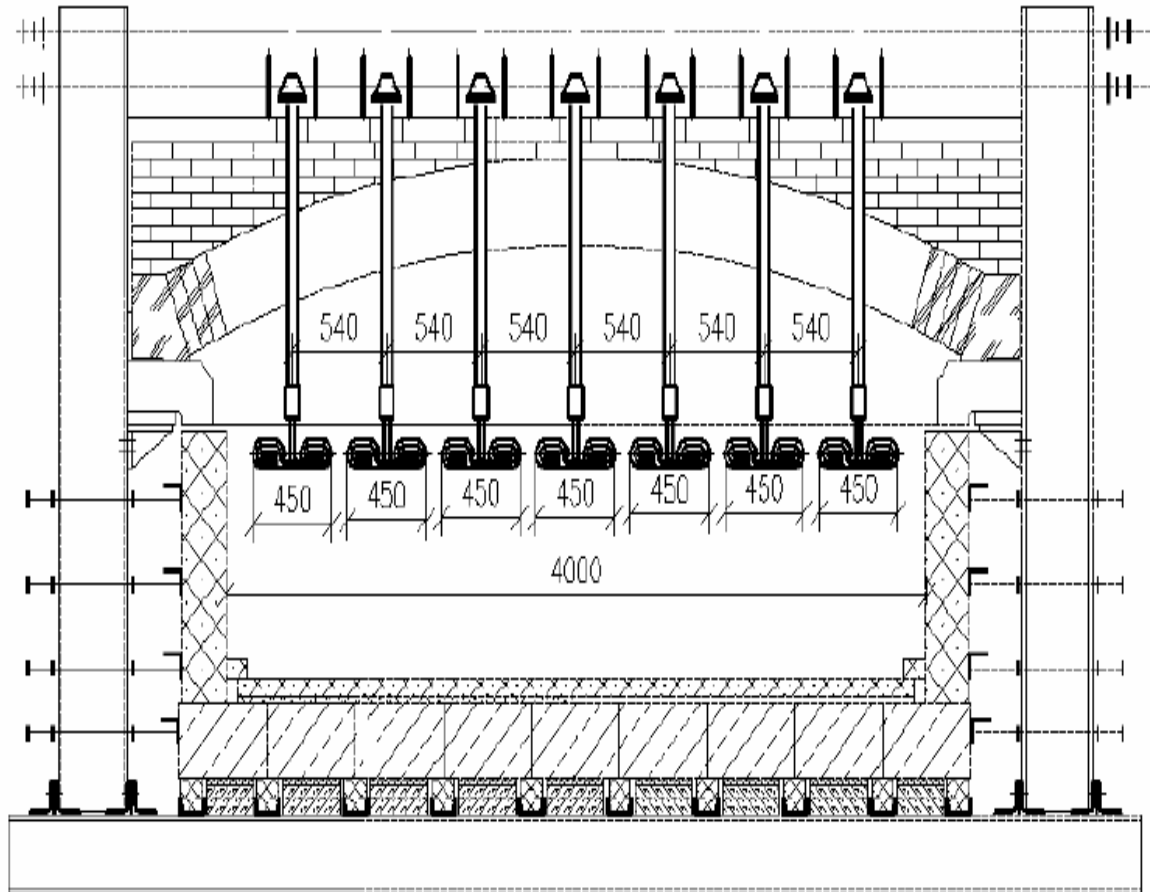
## ANNEXE B : Chambre de régénérateur



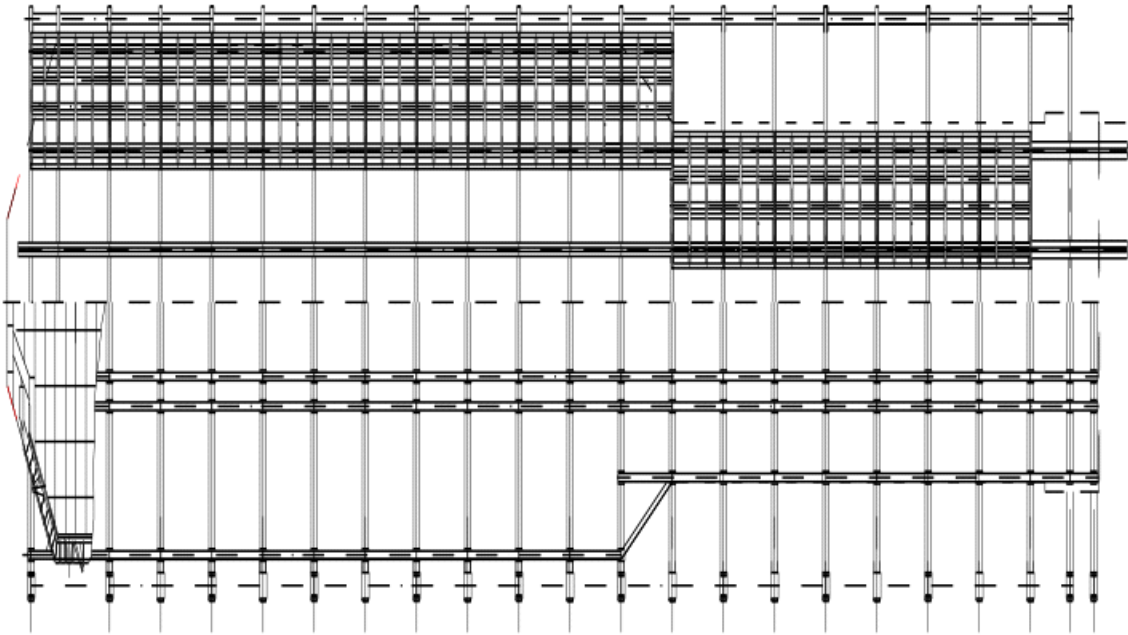
## ANNEXE C : Coupe de la chambre de régénération



## ANNEXE D : Coupe de la gorge

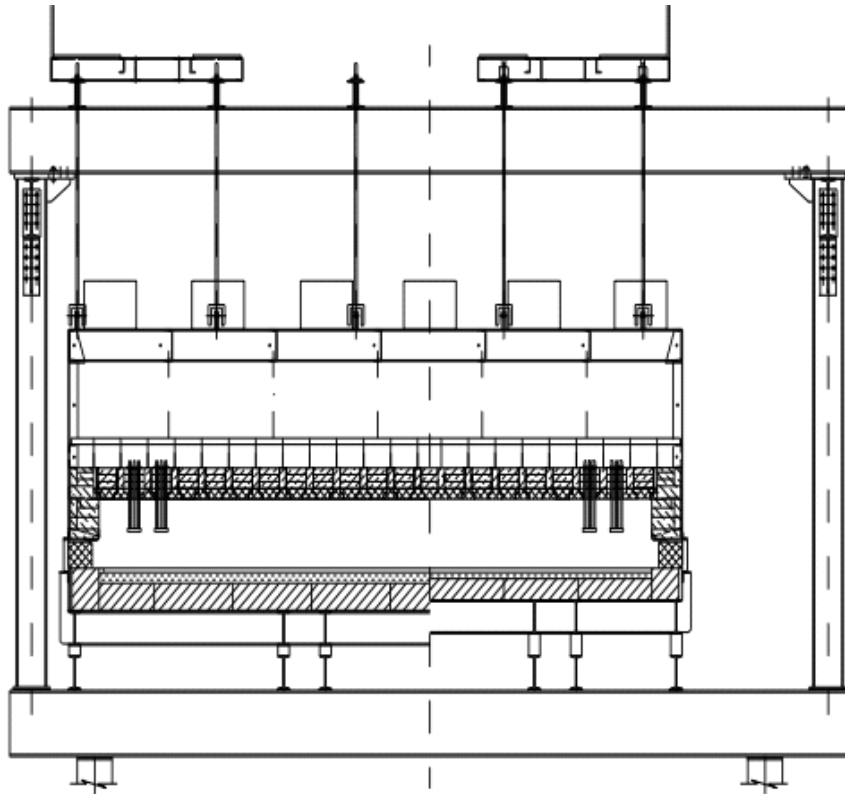


**ANNEXE E : Vue en plan (a) et la vue en coupe transversale(b) du bain d'étain.**



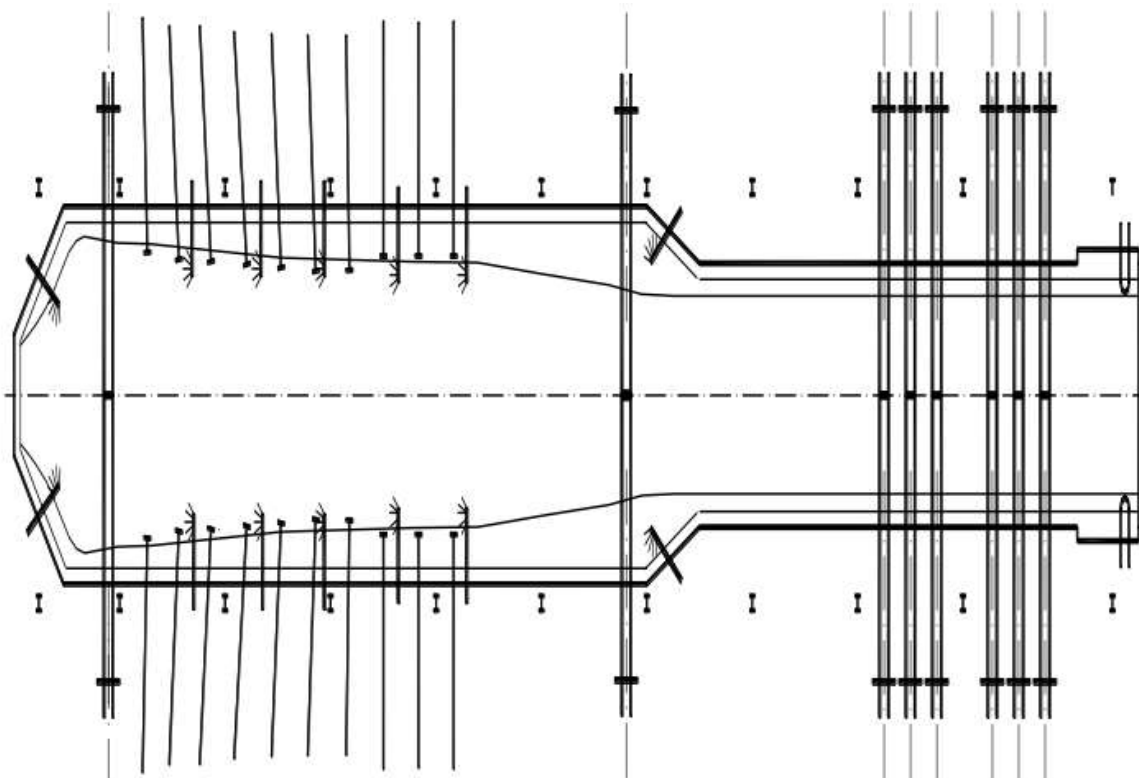
a)



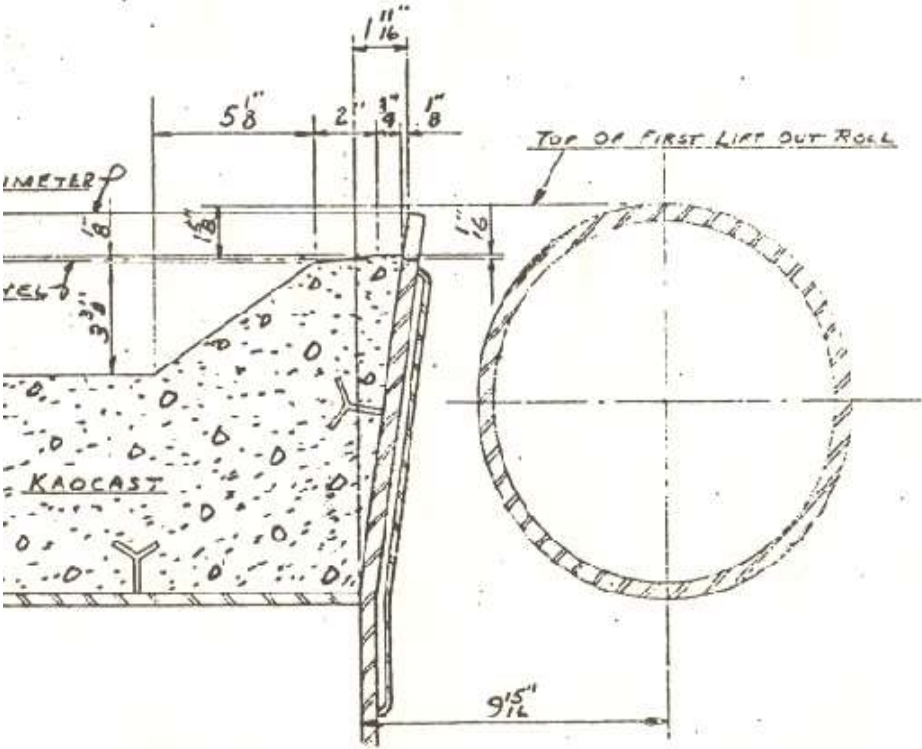
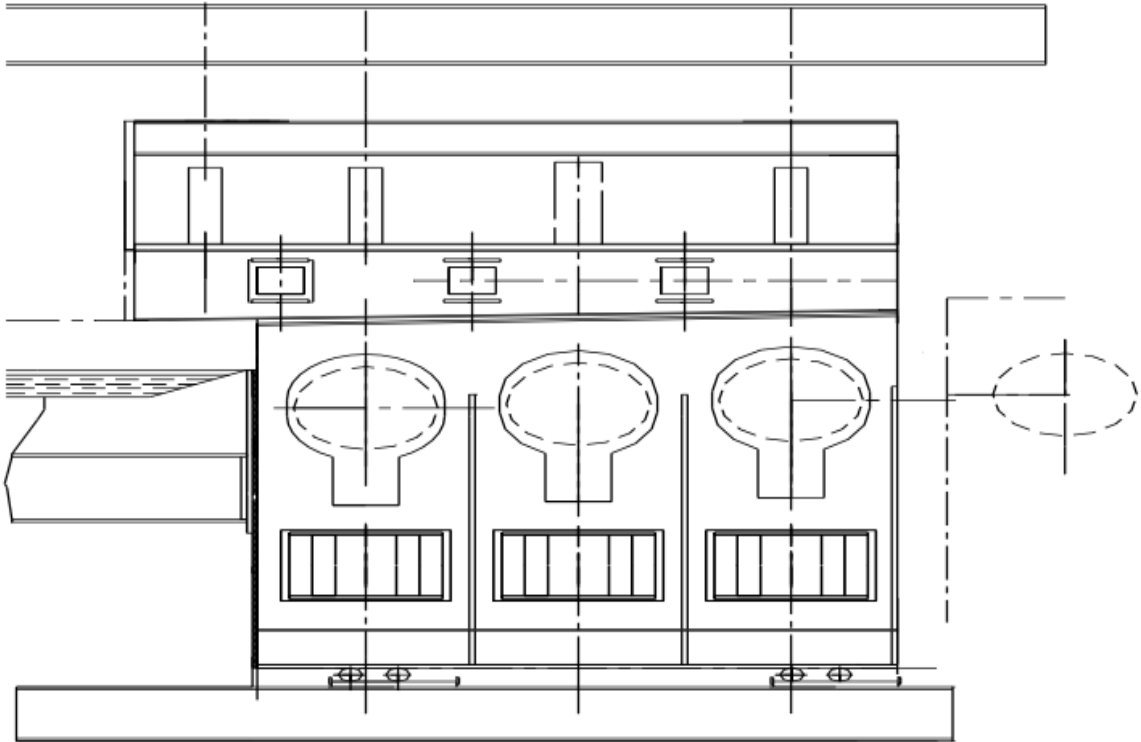


b)

### Annexe F: Disposition technologique du bain d'étain



Annexe G : Structure de dross-Box



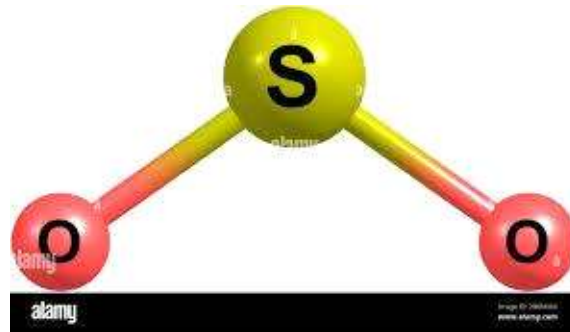
## Annexe H : Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

Le dioxyde de soufre, également appelé anhydride sulfureux (nom qui n'est plus employé en chimie), est un composé chimique de formule SO<sub>2</sub>. Il s'agit d'un gaz incolore, dense et toxique, dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans et par de nombreux procédés industriels, ainsi que par la combustion de certains charbons, pétroles et gaz naturels non désulfurés. L'oxydation du dioxyde de soufre, le plus souvent en présence de catalyseurs tels que le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, conduit au trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> et à l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d'où la formation de pluies acides.

[28]

Elle a pour conséquence une inflammation de l'appareil respiratoire.

Le dioxyde de soufre est utilisé comme désinfectant, antiseptique, antibactérien, gaz réfrigérant, agent de blanchiment, gaz catalyseur pour les noyaux de fonderie dans le procédé Ashland et comme conservateur de produits alimentaires, notamment pour les fruits secs, dans la production de boissons alcoolisées et dans l'élaboration du vin. [29]



## Annexe I : Appareil d'inspection (ISRA vision)

ISRA VISION est l'un des principaux fournisseurs de technologies pour le traitement industriel de l'image (vision industrielle).

Afin de rendre la production à la fois plus durable et plus rentable pour les clients du monde entier, l'appareil aide à détecter les défauts à un stade précoce grâce à l'inspection de surface, à garantir la qualité et à garantir ainsi l'avantage concurrentiel de ces clients.

Solutions d'inspection pour l'industrie du verre

- Détection de défauts à 100 % sur le verre flotté et traité

- Inspection exceptionnelle à pleine vitesse de production avec une classification fiable en temps réel
- Surveillance complète du processus
- Optimisation du rendement

Par exemple, les bulles d'air ou les impuretés dans les matières premières utilisées pour la fusion et l'affinage peuvent entraîner des défauts dans le verre. De même, des problèmes lors de la phase de formage, tels que des inclusions, des bulles et des stries, peuvent entraîner une épaisseur inégale ou des irrégularités de surface.

Tout au long du processus de production, les systèmes d'inspection ISRA VISION garantissent la qualité du verre flotté, du refroidissement du ruban de verre à la découpe de la plaque de verre finie. Nos systèmes automatisés détectent et classent même les plus petits défauts ou anomalies du verre. Cela permet d'éviter les problèmes en premier lieu et de garantir que le produit final répond aux normes de qualité nécessaires.

## **Annexe J : Microscope optique**

Le microscope en lumière polarisée est un microscope optique dont la technologie repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (des ondes vibrant dans un seul plan). Pour assurer la polarisation de la lumière, un polarisateur est placé après la source de lumière, avant l'échantillon.

Le deuxième polarisateur, appelé l'analyseur, est placé perpendiculairement au premier et ne peut donc pas laisser passer la lumière premièrement polarisée.

Par contre, un échantillon placé entre les deux polarisateurs perturbe le faisceau lumineux qui va adopter de nouvelles vibrations dont certaines vont pouvoir traverser l'analyseur.

Suivant la particularité de la lumière reçue, il est possible d'identifier et de

Déterminer la composition du défaut observé en comparant avec des photos de référence

- Mode opératoire

- Allumer le microscope optique en appuyant sur le bouton de fonctionnement de l'appareil (bouton rouge).
- Placer le défaut et analyser sur le platine porte-échantillon mobil (rotatif) ce qui permet de balayer l'échantillon et de sélectionner la partie observée.
- Régler l'intensité lumineuse avec potentiomètre (une lumière trop puissante fatigue les yeux) ainsi qu'on avec un diaphragme de champ que l'on ferme plus ou moins, pour ajuster le diamètre de la zone éclairée au diamètre de la partie visible de la préparation (champ de microscope).
- Enregistrer et analyser l'image par photomicrographie.
- Une caméra liée avec un écran d'ordinateur ouvre la possibilité de prendre des images numériques tout en continuant l'observation binoculaire de l'objet que l'on photographie, ce qui facilite le cadrage, la mise au point et le traitement d'image comme suit :
  - Double clic sur logiciel IM500 afin de l'ouvrir
  - Cliquer respectivement sur :
    - Acquisition d'image
    - Paramètre la source
    - Acquérir
    - Enregistrer

## **Annexe K : Fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, bien établie pour la détermination de la composition élémentaire des matériaux solides. Sa rapidité, sa fiabilité et sa précision le rendent extrêmement utile pour le développement / contrôle de processus et l'optimisation de processus et ainsi pour l'analyse chimique des particules étrangères incorporées dans le verre.

En fluorescence X, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire depuis un tube à rayons X provoque l'émission de rayons X fluorescents dotés d'énergies discrètes

caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

- Principes physiques

Cette l'analyse est basée sur le principe suivant :

Nous excitons l'échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon. [23]

- Mode opératoire de la préparation de la pastille de l'échantillon

La méthode consiste à effectuer les opérations suivantes :

- 10 g de fondants spéciaux sont mélangés avec 1 g d'une matière première (sable, calcaire,

dolomie, ...) dans un petit four appelé Mini Fuse chauffé à 1000 °C pendant 5 mn pour abaisser la température de fusion.

- Après refroidissement, la perle est enlevée
- l'échantillon est soumis à un polissage pour lui donner une forme ronde (4 cm de diamètre)

à l'aide une polisseuse.

- l'analyse est effectuée par fluorescence X
- la composition chimique de l'échantillon analysé est déterminée grâce au logiciel

approprié.



**Figure 01:**Photo d'un MiniFuse



**Figure 02:** Image de la mis en forme de perle



**Figure 03:**Photo Fluorescence X  
(PPN)



**Figure 04:**Vue d'emplacement d'échantillons  
(PPN)