

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



Université Saad Dahleb BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master 2 en Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Réduction des défauts d'oxyde d'étain dans le verre plat et introduction au verre pyrolytique

Présenté par :

- ❖ MERAH Hadil Nesrine
- ❖ LARIBI Khadidja

Encadré par :

- Dr : CHENOUF Zohra
- Mr : SEBAI Nouredine

2021/2022

ملخص:

يُسكب الزجاج المصهور فوق حمام من القصدير المصهور. يعتمد المبدأ على الاختلاف في كثافة المادتين الذي يسمح لأحدهما بالطفو على الآخر (كثافة الزجاج 2.5 والقصدير 7). تحت تأثير وزنه، يستقر الجليد في صفيحة متصلة ذات وجوه مسطحة. ثم يتحرك الشريط الزجاجي بعيداً على بكرات ناقلة باتجاه الفرن من أجل التلدين.

تتم عملية التشكيل في جو مختزل لتجنب أكسدة القصدير. العيوب السطحية المتعلقة بحمام القصدير هي إما التصاق خبث SnO_2 بالسطح السفلي للشريط، أو قطرات من قطرات ناتجة عن تبخر SnO والتي يمكن أن تلحق الضرر بالسطح العلوي.

كلمات مفاتيح:

حمام زجاجي - صهر - قصدير - تقليل الجو - أكسدة القصدير - عيوب السطح - خبث SnO_2 - تنقيط SnO -

Résumé :

Le verre en fusion est coulé sur un bain d'étain fondu. Le principe est basé sur la différence de densité des deux matières qui permet à l'une de flotter sur l'autre (densité du verre 2,5 et de l'étain 7). Sous l'effet de son propre poids, la glace se stabilise en une feuille continue aux faces planes. Le ruban de verre s'éloigne alors sur des rouleaux transporteurs vers l'étenderie pour la recuisson.

L'opération de formage est réalisée sous une atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation de l'étain. Les défauts de surface liés au bain d'étain sont soit l'adhérence de dross SnO_2 à la surface inférieure du ruban, soit des chutes de dripp issus de l'évaporation de SnO et qui peuvent éventuellement endommager la surface supérieure.

Mot clés :

Verre-fusion-bain d'étain- atmosphère réductrice- oxydation de l'étain- défauts de surface- dross SnO_2 - dripp SnO -

Summary:

The molten glass is poured over a bath of molten tin. The principle is based on the difference in density of the two materials which allows one to float on the other (density of glass 2.5 and tin 7). Under the effect of its own weight, the ice stabilizes in a continuous sheet with flat faces.

The glass ribbon then moves away on conveyor rollers towards the lehr for annealing.

The forming operation is carried out under a reducing atmosphere to avoid oxidation of the tin.

The surface defects related to the tin bath are either the adhesion of dross SnO_2 to the lower surface of the ribbon, or drops of dripp resulting from the evaporation of SnO and which can possibly damage the upper surface.

Keywords:

Glass-fusion-tin bath- reducing atmosphere- tin oxidation- surface defects- dross SnO_2 - dripp SnO -

REMERCIEMENT

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

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre gratitude à notre encadreur madame **CHENOUF Zohra** pour sa disponibilité, son aide précieux, son soutien tout au long de ce travail.*

*Un grand remerciement à nos promoteurs au Sien MFG Mr **SEBAI Noureddine** de nos avoir facilité notre travail dans la réalisation de ce projet, pour son encadrement, sa vaillance pour notre intégration dans la société, sa gentillesse dans les moments difficiles, son apport scientifique pendant lesquelles il nos orienté et nos donné des conseils qui ont illuminé dans notre choix méthodologique, et surtout pour nos avoir confié ce sujet.*

*Nous tenons remercie aussi Mme **Souhila DJILLALI**, Mr **Riad HAMAMOUCHE**, Mr **Djamel RABET**, Mr **Hamou RENNAI**, Mr **Ahmed MAD**, Mr **Mouloud MEKID**, Mr **Zoubir SEDIRI** et Mr **Mohamed HADJ-HAMDRI** ainsi que l'ensemble des ingénieurs « MFG » au niveau de la ligne Float et 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.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements aux enseignants d'université Saad **DAHLEB Blida 1** qui ont contribué, par leurs enseignements.*

Dans le souci de n'oublier personne, nous remercions vivement tous ceux qui Ont contribué de près ou de loin, à l'accomplissement de ce mémoire.

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que...

Je dédie ce travail ... ✍

*A mes très chers parents **Farouk** et **Kheira***

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

Les deux personnes qui ont toujours été présents pour me chérir, me protéger et me soutenir tant moralement que matériellement pour que je puisse atteindre mon but.

Vos bénédictions ont été pour moi le meilleur soutien durant ce long parcours.

Aucun mot ne saurait exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à votre égard,

Puisse ce mémoire symboliser le fruit de vos longues années de sacrifices consentis pour mes études et mon éducation.

Veillez trouver dans ce modeste travail la récompense de vos sacrifices et l'expression de mon amour et de mon attachement indéfectible.

Je t'aime PAPA je t'aime MAMA

Puisse mon dieu, le tout puissant, vous protège et vous accorde meilleure santé et longue vie.

*A mon chère frère **Haithem**,*

A tous les moments d'enfance passées avec toi mon frère, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Je vous souhaite un avenir fleurissant et une Vie pleine de Bonheur, de santé et de prospérité.

*A ma chère Sœur **Lina Ritadj***

*Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et ma gratitude de t'avoir
comme sœur.*

*je n'oublierais jamais ton encouragement et ton soutien le long de mes
études, je t'estime beaucoup et je t'aime beaucoup.*

*Je te souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie
et de bonheur.*

*A mes grands-parents... A mes tantes et mes oncles... A mes cousins et
cousines... A tout ma famille **MERAH** et **BENSOUDA**.*

À mes chères amies

*Meriem, Hadjer, Maria, Nawel, Fathia, Maroua, Nouha, Amina en
souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères
de réussite, bonheur, santé et de prospérité. Je souhaite de tout mon
cœur que notre amitié reste pour toute la vie.*

*En particulier à ma chère binôme Khadidja pour tous les souvenirs
pendant les années d'études ensemble qui a toujours veillé à me soutenir*

A tous ceux qui sont trop chers et que j'ai omis de citer

Hadil Nesrine

Dédicace

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

*À l'homme, mon précieux offre de dieu, qui doit ma vie, ma réussite celui qui s'est toujours sacrifié pour m'avoir réussite mon chère père **Slimane**.*

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

*À mes très chères sœurs (**Houda, Asmaa et Chaimaa**), et mes beaux-frères (**Khaled, Mohamed et Housseem**) qui n'ont pas cassé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*À mon adorable nièce **Ranim** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour tout la famille.*

*À tout la famille **LARIBI** et **BELLIT**, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*À tous mes amies (**Yasmine, Fathia, Maroua et Houda**) et tous les cousins et les voisins, Mercie pour ton amour et encouragement et je souhaite plus de succès.*

*Un spécial dédicace à **Mr. SEBAI Noureddine** pour tous les conseils qu'il a donné.*

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

Khadija

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Liste des figure

Liste des tableaux

Introduction générale 13

Chapitre I : Généralités sur le verre

I.1 Introduction 15

I.2 Historique du verre..... 15

I.3 Définition de verre 15

I.4 La transition vitreuse 16

I.5 Structure de verre 17

I.6 Composition du verre..... 18

I.7 Classification des verres..... 19

 a) Verre naturel..... 19

 b) Verre artificiel..... 20

I.8 Les type de verre 22

 a) Verres plats..... 22

 b) Verres creux..... 22

 c) Fibres de verre 22

I.9 Propriétés du verre 23

 I.9.1 Propriétés physiques et mécaniques 23

 I.9.2 Propriété thermique 24

 I.9.3 Propriétés chimiques 24

 I.9.4 Propriétés optiques 25

I.10 Notion sur les verres à couches 25

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

II.1 Introduction..... 27

II.2 Développement de verre plat..... 27

II.3 Présentation de l'entreprise 27

II.4 Les effectifs de MFG..... 28

II.5 Organisme de MFG..... 28

II.6 Les étapes de fabrication du verre plat	30
II.6.1 Traitement de sable	30
II.6.2 Composition chimique de verre et préparation du mélange	31
II.6.3 Le four	34
II.6.4 Bain d'étain	37
II.6.5 L' étenderie.....	39
II.6.6 Découpe du verre float	40
II.6.7 Contrôle	42
II.6.8 Stockage	43

Chapitre III : Problématique

III.1 PROBLEMATIQUE	45
III.2 Origine et types des défauts d'étain.....	46
III.2.1 Défauts de surface supérieure	46
III.2.2 Défauts de surface inférieure.....	48
III.3 Etudes des défaut des installation	48
III.3.1 Etanchéité du bain d'étain	49
III.3.2 Utilisation en continu du système venting	50
III.3.3 Etude des gaz de protection N2 + H2	51
III.3.4 Paramètres de sortie du ruban et dross box	54
III.3.5 Air comprimé	56
III.4 Analyse des pertes de production	57
III.4.1 Les pertes de bords	61
III.4.2 Les produits non conformes	61
III.4.3 Contrôle qualité.....	61
III.4.4 Les pertes dues aux travaux programmés	62
III.4.5 Les pertes dues aux changement d'épaisseur.....	62
III.4.6 Les pertes de maintenance	63
III.4.7 Les pertes dues à la mauvaise découpe et casses	63
III.4.8 Les pertes dues à la saturation.....	64
III.5 Verre à couche par pulvérisation pyrolytique.....	65
III.5.1 Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre...	66
III.5.2 Atomisation et pulvérisation pyrolytique	67
III.5.3 Préparation de Précurseur de Revêtement.....	68

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Introduction	71
IV.2 Caractérisation des défauts d'étain	71
IV.2.1 Microscope optique.....	71
IV.2.2 Fluorescence X.....	72
IV.3 Test de durabilité chimique résistant à l'Hydrate de Sodium du verre TITANÉ (pyrolytique).....	73

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Introduction	76
V.2Caractérisation des défauts d'étain	76
V.2.1 Par microscope électronique.....	76
V.2.2 Par fluorescence X.....	79
V.3 Analyse pyrolytique.....	81
CONCLUSION GENERALE.....	84
Recommandations générales.....	85
Annexe 1	88
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	91

Liste des figure

Figure I.1	Phénomène de transition vitreuse.....	16
Figure I. 2	Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de de coordinence N.C. suivant la valeur du rapport des rayons de cation et de l'anion.....	17
Figure I. 3	Schéma montrant la structure moléculaire de Crystal (gauche) et de Verre (droite).....	18
Figure I. 4	Les différents types d'obsidiennes.....	19
Figure II.1	Organigramme de l'entreprise.....	29
Figure II.2	Schéma illustratif du procédé float.....	30
Figure II.3	Tamis vibrant.....	31
Figure II. 4	Hydrocyclone de l'entreprise MFG.....	31
Figure II.5	Recette pour un batch.....	32
Figure II.6	Malaxeur de matière premières.....	33
Figure II.7	Chaine d'enfournement des matières premières.....	34
Figure II.8	Les Zones de four.....	35
Figure II.9	Schéma de principe d'un four à régénérateur à brûleur transversaux.....	36
Figure II.10	Chambre de fusion (Four industrielle MFG).	36
Figure II.11	Top rollers à l'extérieur et à l'intérieur du bain d'étain.....	38
Figure II.12	Les résistances.....	38
Figure II.13	Refroidisseurs de sortie.....	39
Figure II.14	Etenderie	40
Figure II.15	Découpe de verre.	41
Figure II.16	Test zébra.....	42
Figure II.17	Stockage de verre MFG.....	43
Figure III.1	Position d'étain dans la partie chaude et la partie froid.....	47
Figure III.2	La pression du bain d'étain.....	49
Figure III.3	Etanchéité du bain d'étain.....	50
Figure III.4	Venting.....	51

Figure III.5	Les réactions chimique d'étain dans le bain.....	52
Figure III.6	Variation de pression de N ₂ , H ₂ et les jours d'incident.....	53
Figure III.7	Variation de pression de N ₂ et H ₂	54
Figure III.8	La dross box.....	55
Figure III.9	Les rouleaux avant le nettoyage et après.....	55
FigureIII.10	Perte de production durant 4 mois.....	59
Figure III.11	Classement du produit non conforme par épaisseur.....	60
Figure III.12	Perte de bord.....	61
Figure III.13	L'angle de décollage du verre de bain d'étain.....	61
Figure III.14	Photos de l'automate de détection des défauts.....	62
Figure III.15	Photos de mauvaise découpe : coin(a), bec(b), outil de découpe(c), et origine: thermique(d).....	63
Figure III.16	Casse de Ruban à le recuit.....	64
Figure III.17	Outil de coupe et son usure.....	64
Figure III.18	Déclassement de verre (zone quarantaine).....	65
Figure III.19	Les types de verre à couches pyrolytique.....	66
Figure III.20	Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre.....	67
Figure III.21	Atomisation et pulvérisation pyrolytique.....	68
Figure III.22	Composant de la couche ambrée.....	68
Figure III.23	Principe de pulvérisation par pyrolytique.....	69
Figure IV.1	Microscope optique (LEICA DMP).....	71
Figure IV.2	Fluorescence X.....	72
Figure IV.3	L'emplacement des échantillons.....	72
Figure V.1	Tache d'étain Sn.....	76
Figure V.2	Pierre d'Oxyde d'étain en aiguille.....	77
Figure V.3	Pierre d'Oxyde d'étain en Corail.....	78
Figure V.4	La quantité d'étain dans un échantillon.....	80

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Les différentes catégories de verres oxydent.....	20
Tableau I.2	Les différents produits verriers utilisés dans des divers domaines.....	23
Tableau II.1	Consommation journalière et provenance des matières premières MFG.....	31
Tableau II.2	Dimensions de verre plat.....	41
Tableau III.1	Le cout de perte par rapport l'oxyde d'étain.....	45
Tableau III.2	Les propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stanneux...	46
Tableau III.3	Les propriétés physico-chimique d'oxyde d'étain stannique.....	47
Tableau III. 4	Les propriétés physico-chimiques du sulfure d'étain.....	48
Tableau III. 5	Analyse de production/pertes durant 04 mois.....	58
Tableau III. 6	Classement des produits non-conformes NC par épaisseur.....	60
Tableau III.7	Propriété physico-chimique de Acétylacétonate –Titanyl.....	69
Tableau V.1	La qualité du verre par rapport les composant.....	79
Tableau V.2	Les essais du pyrolytique.....	82

INTRODUCTION GENERALE

L'étain ou ses oxydes se trouvent à des concentrations plus ou moins élevées sur 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 avant le recuit (dépôt de couches). Des cristaux peuvent apparaître sur la surface du verre, dégradant l'aspect visuel du produit fini et par conséquent la qualité du dépôt de couche 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 [1].

Ces défauts sont engendrés par la pollution de l'enceinte du bain d'étain qui est un des problèmes importants au cours de fabrication du verre flottant, affectant principalement le rendement de la ligne du processus aussi bien que des équipements tels que les rouleaux de la dross-box. Des quantités croissantes de gaz de protection potentiellement contaminées sont transmises dans l'atmosphère du bain d'étain et entraînent des dommages importants aux éléments chauffants et les surfaces du ruban de verre. Le risque majeur du phénomène, réduction de la durée de vie de l'unité de fabrication [2].

C'est pourquoi, nous avons entrepris un travail consistant à analyser les défauts issus du bain d'étain et à examiner les différentes sections en interactions avec ces défauts. 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.
- Le **Chapitre III** : aborde la formation de l'oxydation de l'étain sur les différentes zones du bain d'étain, aussi de mieux comprendre les mécanismes d'interactions de certaines sections avec ces défauts, et l'introduction au dépôt de couches par pulvérisation, soit le procédé pyrolytique.
- Le **Chapitre VI** nous avons présenté les matériaux et les méthodes utilisées.
- Le **Chapitre V** 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

I.1 Introduction

Le verre est une substance qui théoriquement présente un nombre illimité de possibilités de compositions. C'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation [4].

I.2 Historique du verre

Le verre est la plus étonnante création de l'homme. Il a été inventé à l'âge de Bronze, bien que la nature l'ait créé depuis fort longtemps avec les verres issus des roches volcaniques. La localisation de la première production est encore indéterminée entre la Mésopotamie, l'Égypte et la Syrie. La découverte de ce matériau reste liée à des opérations de métallurgie ou de céramique. Les plus anciens verres découverts ont des compositions similaires à ceux d'aujourd'hui. Ces verres n'étaient pas transparents mais opaques et colorés par des métaux tels que le cuivre, le cobalt, le fer, l'antimoine ou l'étain [5].

En Ve et le Xe siècle est apparue la fabrication de verre plat soufflé, leur fabrication se faisait par deux techniques comme suit :

- Le soufflage en couronne : produit dans l'Ouest de la France et en Angleterre où sa production dura jusqu'au XIXe siècle.
Le verre plat ne prit son essor qu'à partir de l'invention de ce nouveau procédé. Il s'agit d'abord d'un vase soufflé à fond plat que l'on fait ensuite tourner face à l'ouverture d'un four [6].
- Le soufflage en manchon : Dans l'Est de la France et en Europe centrale. C'est un cylindre de verre obtenu par l'allongement de la paraison cueillie par le verrier, puis fendu, ramolli et aplati. Ces procédés furent utilisés durant tout le moyen âge pour la fabrication des vitraux [7].

I.3 Définition de verre

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [8]. C'est un matériau solide, mais contrairement aux matériaux cristallins, il n'a pas d'ordre atomique à longue distance. Il est généralement dur, fragile, souvent transparent et isolant électrique, imputrescible, ininflammable [9].

I.4 La transition vitreuse

Lorsqu'on refroidit un liquide, en général, son volume diminue. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si la température diminue encore, le volume diminue mais avec un coefficient de dilatation plus faible ; en d'autres termes, le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide (figure I.1.a).

La figure I.1 permet de comprendre la formation d'un verre [8]. Partant de la phase liquide à haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. À une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à une très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante.

Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g - plus exactement la température fictive - est définie comme l'intersection des courbes $V(T)$ extrapolées à partir du liquide et du verre solide. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure I.1.b).

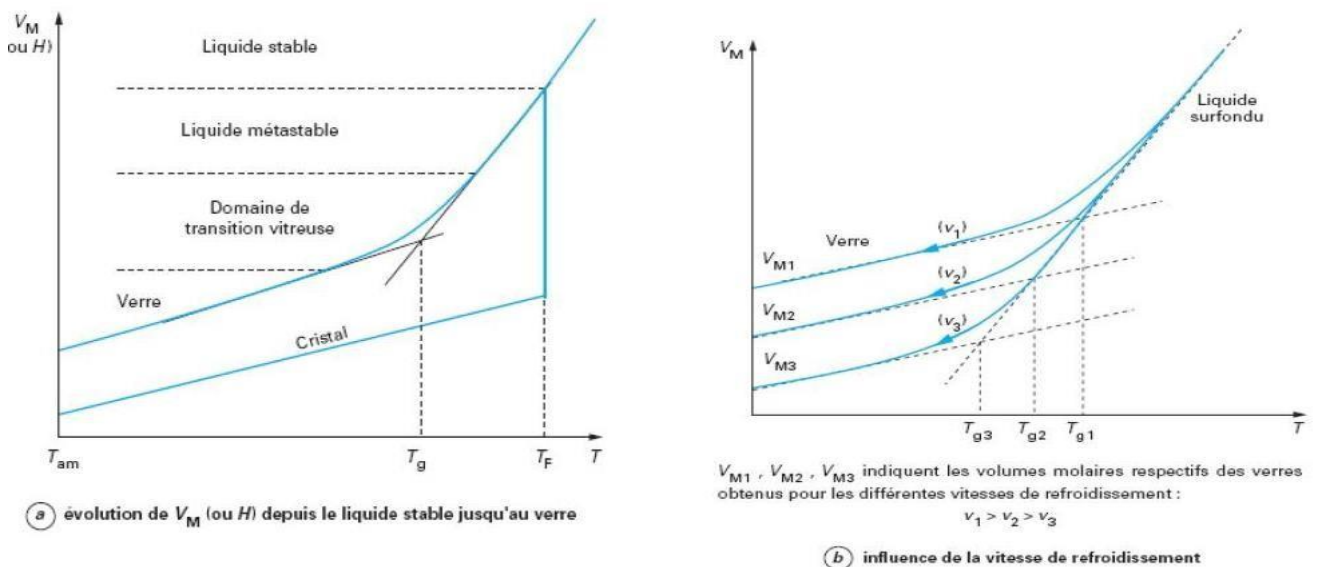


Figure I.1: Phénomène de transition vitreuse.

I.5 Structure de verre

Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées.

❖ Structure selon Goldschmidt

D'après ses recherches et études sur les cristaux, Goldschmidt postule qu'il existe des verres mono-oxydes en calculant la valeur du rapport des rayons cationiques et anioniques au rapport :

$$R_g = \frac{R_c}{R_a} \quad (0,4 < R_g < 0,2) \text{ (figure I.2) .}$$

- Si les valeurs de R_g sont élevées (supérieures à 0,40), la vitrification est difficile [10].

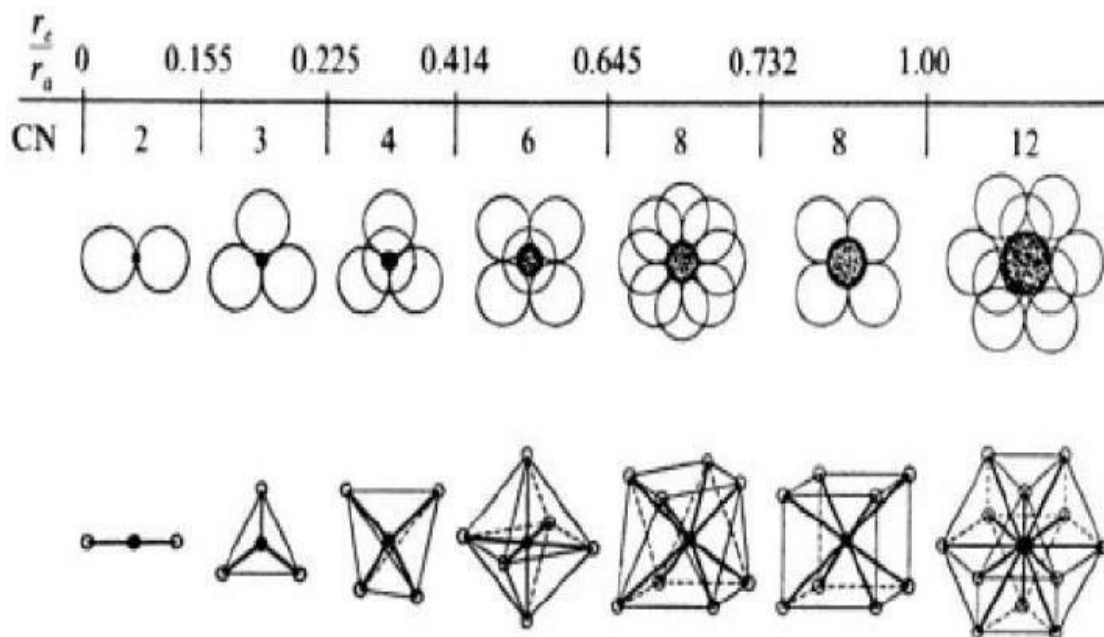


Figure I. 2: Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de de coordination N.C. suivant la valeur du rapport des rayons de cation et de l'anion.

❖ Structure selon Zachariasen

L'hypothèse de Zachariasen [11] repose sur le constat : la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition doit être faible. Considérons par exemple, le tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ dans les silicates. Dans le cristal ces tétraèdres sont ordonnés régulièrement (figure I.3.a), tandis que dans le verre ils forment un réseau désordonné (figure I.3.b). Après ce constat, Zachariasen a posé les quatre conditions suivantes de formation des verres d'oxydes :

- 1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygènes formant ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).

Chapitre I : Généralité sur le verre

- 2- Ces polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.
- 3- Un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations.
- 4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

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

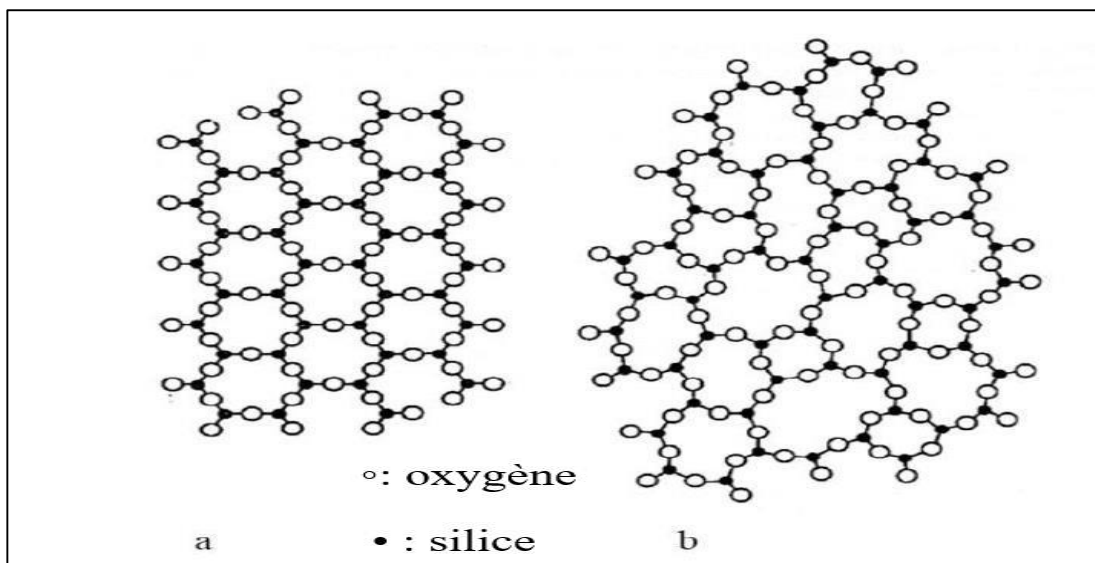


Figure I. 3: Schéma montrant la structure moléculaire de Crystal (gauche) et de Verre (droite).

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 [8] :

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

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

D'autres éléments, appelés additifs, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées [12] :

Chapitre I : Généralité sur le verre

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

I.7 Classification des verres

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

a) Verre naturel

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature se sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes (figure I.4) et les Pechstein [8].



Figure I. 5 : Les différents types d'obsidiennes.

Chapitre I : Généralité sur le verre

b) Verre artificiel

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

- **Verre d'oxyde**

Les verres domaines historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités. Les compositions typiques et domaines d'application des verres d'oxyde utilisés aujourd'hui sont représentés dans le tableau I.1 [13].

Tableau I.1 : Les différentes catégories de verres oxydes [9].

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodo-calcique	$\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	$\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Aluminosilicate	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3$	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	SiO_2	Fibres optiques
Verres fluorés	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

- **Verre métallique**

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique [9]. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales :

Chapitre I : Généralité sur le verre

Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

- a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.
- b) Alliage métal-métal : On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$.
On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion : C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion [14].

- **Verres chalcogénures**

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) [10]. On les appelle verres de chalcogénures. Ces verres sont également importants pour leur propriété optique dans l'IR (verre transparent jusqu'à $30\ \mu\text{m}$) et des réfractions linéaire et non linéaire les plus élevée [15].

- **Verres halogénures**

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme : ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_2 [16], ou d'autres verres halogénés comme : ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique.

- **Verre organique**

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de $2\ \mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\ \mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse [17].

I.8 Les type de verre

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

a) Verres plats

Les vitres étaient jadis fabriquées par étirage (procédé Pittsburgh), et les glaces par laminage, suivi d'un travail mécanique. Actuellement, on prépare les verres de vitrage par flottage sur un bain d'étain. Le verre s'aplatit sur ce bain et peut présenter toutes les épaisseurs comprises entre 3 et 18mm [18].

b) Verres creux

Les verres creux sont utilisés pour fabriquer les bouteilles, les flacons, les tubes, les ampoules, les briques et les pavés. La composition du verre est différente suivant le produit fabriqué. Pour un contenant de produits alimentaires, on emploie un verre sodo-calcique. Une quantité déterminée de verre fondu est introduite dans un moule et pressée vers 400-450°C. Les moules sont en acier spécial et leurs surfaces souvent chromées. Les presses à main permettent de fabriquer jusqu'à 300 pièces/heure et les presses automatiques (comportent une série de moules) jusqu'à 1000 pièces/heure. Le procédé primitif de soufflage à la bouche, encore pratiqué dans la verrerie d'art ou scientifique a été mécanisé pour augmenter les rendements [19].

c) Fibres de verre

Elles sont obtenues par l'étirage de verre fondu, jusqu'à ce qu'elle présente un diamètre compris entre 0,5 et 15 μm . Il est possible de fabriquer des fils longs, continus et multifilaires aussi bien que des fibres courtes de 25 à 30 cm de long. Tissées dans certains textiles, les fibres de verre constituent d'excellentes étoffes et de très bons matériaux d'ameublement grâce à leur stabilité chimique, leur solidité et leur résistance au feu et à l'eau.

Les fibres de verre seules, ou associées à des résines, forment d'excellents isolants électriques. En imprégnant les fibres de verre de plastique, on obtient une fibre de verre mixte qui allie la solidité et l'inertie du verre à la résistance aux chocs du plastique [20]. Le tableau I.2 résume les différents produits verriers dans les divers domaines.

Chapitre I : Généralité sur le verre

Tableau I.2 : Les différents produits verriers utilisés dans des divers domaines [21].

Produits de base	Produits de base spéciaux	Produits transformés
<ul style="list-style-type: none">• Float• Verre imprimé• Verre armé• Verre profilé• Verre étiré• Verre moulé• Verre soufflé	<ul style="list-style-type: none">• Verre borosilicate• Vitrocéramiques• Verre à haute teneur en plomb	<ul style="list-style-type: none">• Verre trempé thermiquement• Verre durci• Verre trempé chimiquement• Verre feuilleté• Verre à couches• Double vitrage• Verre bombé• Miroir• Verres de décoration• Vitrages chromogènes

I.9 Propriétés du verre

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 [22] :

I.9.1 Propriétés physiques et mécaniques

- **La transparence** : le verre peut être opaque « qui n'est pas transparent » ou opalescent « qui prend une teinte, un reflet d'opale ».
- **La dureté** : la dureté de verre est inférieure à celle du diamant, du carborundum et certain acier.
- **La densité** : la densité de verre dépend des composants, elle varie entre 2.5 à 6g /cm³.
- **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 (1cm³) de verre.
- **Comportements inélastique** : 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.

Chapitre I : Généralité sur le verre

- **La 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 ρ 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.
- **La fragilité :** Petite déformation, recuit et trempe.
- **La perméabilité :** La perméabilité de verre est nulle.

I.9.2 Propriété thermique

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.9.3 Propriétés chimiques

- **L'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.
- **L'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.

Chapitre I : Généralité sur le verre

- **L'action de la lumière :** expose aux ultraviolets certains verres se colorent où se décolorent.
- **L'action des acides :** les acides décomposent la silice, le plus rapide est l'acide fluorhydrique qui permet de graver en profondeur le verre plaque (donc le verre peut être dissout).

I.9.4 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.10 Notion sur les verres à couches

Les 'verres à couches' sont des produits verriers de types industriels très généralement des produits élaborés à partir de verre 'float' [23]. Il existe deux familles des verres à couches :

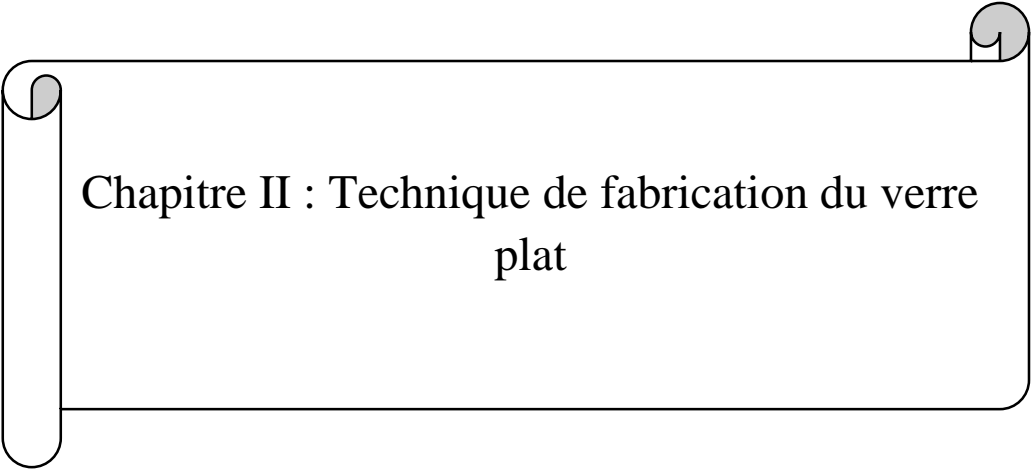
- Les verres à couches classe C :

La couche est déposée sous vide (dépôt PVD magnétron). Il s'agit d'une couche dite 'tendre'. Pour obtenir un vitrage de sécurité à faible émissivité, le verre est trempé mais la trempe doit avoir lieu avant le dépôt de la couche afin de ne pas détériorer celle-ci. Ces couches sont plus performantes en termes d'isolation thermique que les couches dites 'dures' mais elles doivent être utilisées uniquement en double vitrage car elles sont délicates [20].

- Les verres à couches classe A :

La couche est de type pyrolytique, déposée 'en ligne' à chaud pendant que la température du verre est encore au voisinage de 600°C. Ce dépôt est appelé couche 'dure'. Le verre peut être trempé après le dépôt de la couche.

La trempe thermique de ces verres classe A de type pyrolytique est plus délicate que celle de verres classiques non traités. En effet, la trempe thermique pose des problèmes engendrés par la dissymétrie de rayonnement des deux faces (revêtue et non revêtue). La chauffe symétrique nécessaire pour éviter une déformation du verre impose des consignes de chauffage différenciées sur les deux faces. De plus, pour ne pas dégrader la couche à faible émissivité, la température atteinte avant refroidissement ne doit pas dépasser 600°C (contre près de 650°C pour la trempe thermique d'un verre clair classique). Il en résulte qu'un refroidissement plus rapide s'impose pour obtenir un verre trempé [20].



Chapitre II : Technique de fabrication du verre
plat

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

II.1 Introduction

Bien que le verre soit connu depuis des milliers d'années, il n'est utilisé que pour sceller les ouvertures laissant passer la lumière. Puis on associe les verres à la notion de transparence (comportement optique).

Aujourd'hui, le verre a sa place dans la technologie des matériaux. C'est seulement nécessaire et pas très cher. Par conséquent, il a un large éventail d'applications dans divers domaines. La fabrication du verre plat a pris alors une grande place dans l'industrie mondiale. Dans notre pays la société MFG filière du grand groupe CEVITAL est leader dans ce domaine.

II.2 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. [24]

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 [25].

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.3 Présentation de l'entreprise

Méditerranéen Float Glass ou MFG par abréviation, est une entreprise algérienne qui a pour principale activité, la production et la transformation du verre flotté. C'est une filiale du premier groupe industriel privé en Algérie CEVITAL, crée en Avril 2007, en vue d'exploiter la plus grande ligne de production en Afrique et l'unique producteur de verre plat au niveau maghrébin, d'une capacité de 1400 tonnes par jour [26].

MFG est implantée au niveau du site de l'Arbaa dans la wilaya de Blida à 34 km du port d'Alger sur une superficie de 30 hectares Elle dispose aujourd'hui de :

- 2 Lignes de production du verre float, capacité 1400 tonne /jour.
- 1 Ligne de transformation du verre plat.
- 1 Ligne de production du verre feuilleté, capacité 400 Tonne /jour.
- 1 Ligne de production du verre à couches tendres, capacité de 300 tonnes par jour.
- 1 Ligne de production des produits électroménagers.

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

II.4 Les effectifs de MFG

MFG compte actuellement plus de 991 salariés qui mettent en pratique leurs compétences dans différents métiers afin de fournir un produit de choix et un service de qualité. Motivés par l'excellence, tous partagent le même esprit de performance et les mêmes principes fondamentaux d'écoute, d'échange et d'innovation pour générer de la valeur et créer de la richesse pour toutes les parties prenantes : actionnaires, collaborateur, clients et société civile [26].

II.5 Organisme de MFG

MFG SPA est constituée de différents organes qui composent l'entreprise (figure II.1), le lien existant entre les différentes structures ainsi que la hiérarchie existante au sein de cette société [26].

MACROSTRUCTURE MFG SPA



Effectif: 991

		Validé par :	
Nom & prénom	Fonction	Signature	Date
Jean Luc MORABITO	Directeur Général		19 DEC 2021



Figure II.1: Organigramme de l'entreprise.

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

II.6 Les étapes de fabrication du verre plat

L'élaboration est l'ensemble des opérations au cours desquelles le mélange vitrifiable des matières premières est transformé en une masse liquide homogène de viscosité convenable pour être ensuite mise en forme [9]. La chaîne de production de verre plat se compose de plusieurs étapes (figure II.2), qui peuvent être exprimées comme suit :

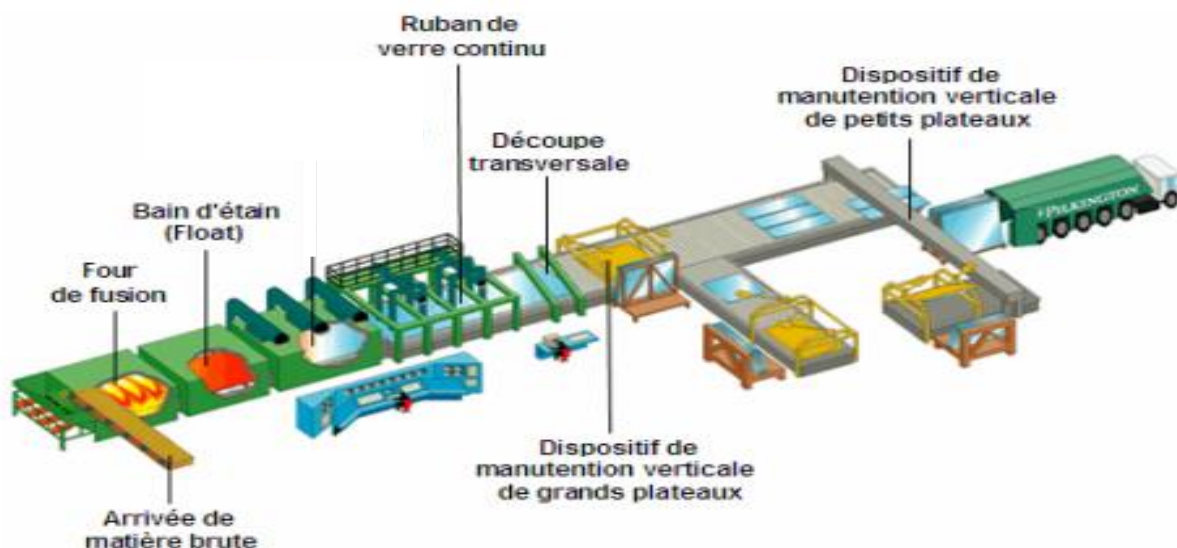


Figure II 2 : Schéma illustratif du procédé float.

II.6.1 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 (SiO_2) qui est l'oxyde formateur du réseau de verre, avant toute utilisation de sable brut celui-ci est soumis à une série de traitements. Pour assurer un sable conforme, MFG veille à traiter son sable elle-même, en prévenance de AIN OUSSERA le sable est acheminé dans des camions sous sa forme brute et stocké dans des dépôts prêts pour des traitements ultérieurs.

Le premier traitement subi par le sable est le tamisage, celui-ci est acheminé de puis son lieu de stockage sur des tapis mobiles en suite il est déversé sur un tamis d'ouverture de 5mm supporter sur un dispositif vibrons (figure II.3) (pour accélérer le passage de grains inférieur a 5mm), une quantité d'eau bien déterminé vient s'ajouter à cette procédure afin d'éviter l'entassement du sable au fond du dispositif. Dans cette première opération il y'a lieu d'éliminer tout gros caillou, du bois et autre impuretés.

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

Dans le second processus de traitement, le sable va subir une attrition (l'attrition consiste à brasser très énergétiquement le sable par voie humide afin de détacher toutes particules fines collées au sable tel que l'oxyde de fer et la boue.). Cette étape d'agitation intense imposée aux particules requiert, en sortie, une étape d'hydro-cyclonage afin d'éliminer la fraction libérée. Ensuite le sable subira un deuxième tamisage dans lequel, il passe à travers des mailles de 0,5mm.

L'hydro-cyclonage est un procédé de séparation, son principe repose sur l'injection tangentielle, sous pression, d'un mélange de sable et d'un liquide dans la partie cylindrique de l'hydrocyclone (figure II.4).

C'est la force centrifuge appliquée à ce mélange qui induit une séparation entre les particules dans les parties cylindrique et conique de l'hydrocyclone. Les particules les plus grossières et les plus denses sont évacuées vers le bas sous versé (le fond du cylindre), tandis que les plus fines et les moins denses sont évacuées en surversé (vers le haut de l'hydrocyclone).

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 rotationnel 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. Et pour perfectionner l'opération, des aimants sont placés en aval de l'installation pour un bon captage des oxydes [27].

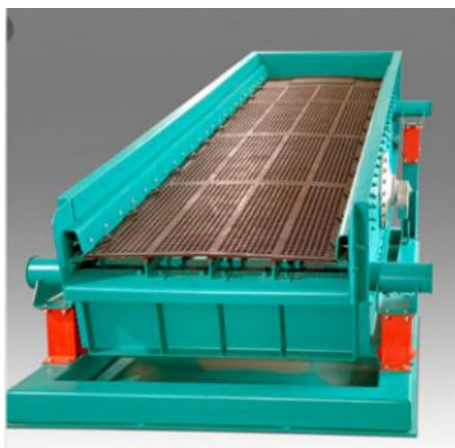


Figure II.3 : Tamis vibrant.



Figure II.4 : Hydrocyclone de l'entreprise MFG.

II.6.2 Composition chimique de verre et préparation du mélange

- **Composition chimique de verre**

La composition chimique du verre dépend essentiellement toujours des propriétés recherchées et l'abondance des matières premières. Généralement les minerais composant le verre float sont

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

le sable, le carbonate de soude, le calcaire et la dolomie [18]. Le tableau II.1 représente la consommation journalière des MP dans l'entreprise.

Tableau II.1 : Consommation journalière et provenance des matières premières MFG.

Désignation	Teneur %	Humidité %	Consommation journalière		Provenance
Sable siliceux	56,29%	5,50%	845,32	Tonne	Ain Oussara/ Tebessa/ Tlemcen
Carbonate de sodium	18,46%	0,10%	263,01	Tonne	Espagne/ USA
Dolomie	17,13%	0,10%	244,12	Tonne	Ain M'lila
calcaire	3,18%	0,10%	45,23	Tonne	El-Khroub- Constantine
Feldspath	4,13%	0,10%	58,78	Tonne	Espagne
Sulfate de sodium	0,76%	0,50%	10,84	Tonne	Espagne
Charbon	0,03%	0,50%	457,74	Kg	Espagne
Oxyde de fer	0,02%	0,10%	236,51	Kg	Espagne
Calcin	20,00%	0,00%	290,00	Tonne	100% interne- MFG

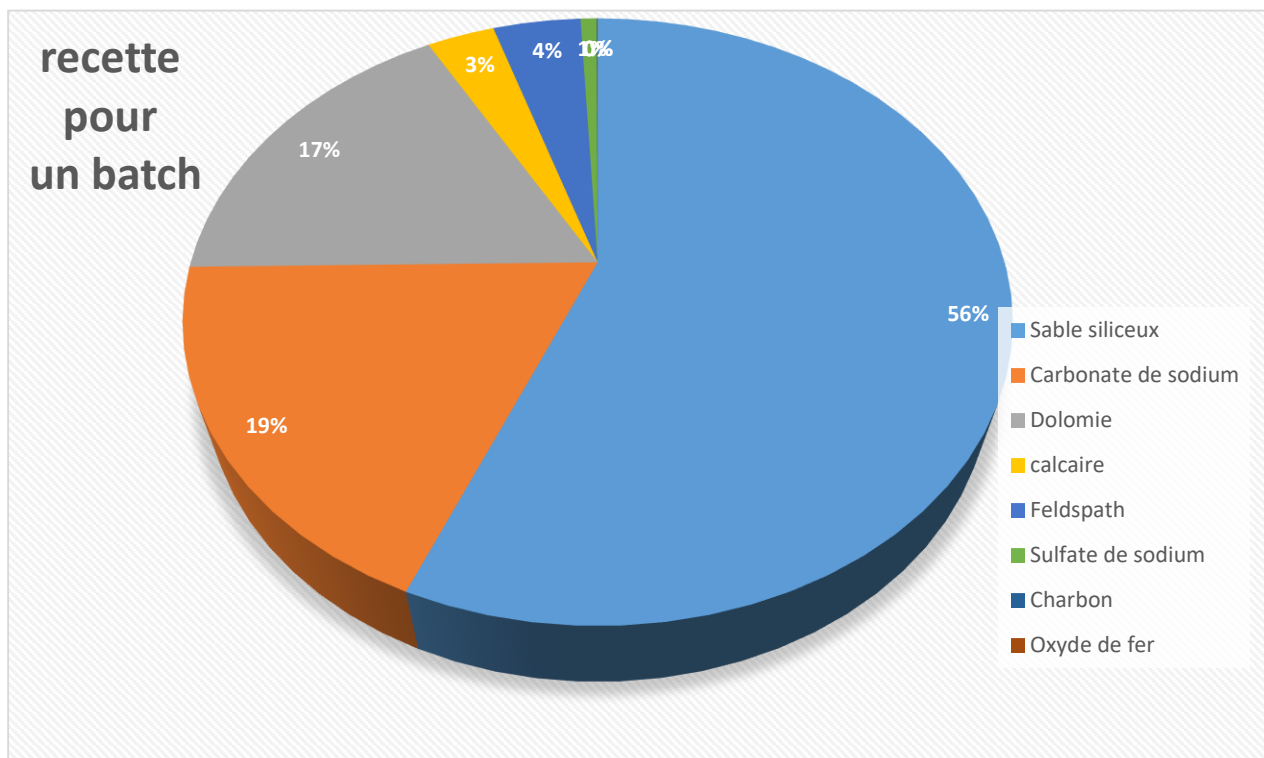


Figure II.5 : Recette pour un batch.

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

• Préparation du mélange verrier

Les matières premières sont stockées dans des silos conditionnés de telle manière qu'aucune pollution ni transformation (hydratation) ne soit possible. Les matières sont reprises puis pesées pour constituer le mélange vitrifiable, appelé « batch » [27].

Les poids tiennent compte du degré d'humidité des matières premières pour que les poids des différents oxydes soient constants. En ce qui concerne le sable dont l'humidité est variable, la teneur en eau est mesurée au niveau de la bascule à l'aide d'une sonde neutronique.

L'indication est transmise au calculateur qui détermine le poids nécessaire. Une fois pesées, les matières premières sont acheminées vers un malaxeur (figure II.6) pour obtenir une masse homogène constituant le mélange vitrifiable [27].

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.6 : Malaxeur de matière 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 [27].

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 décahydrate, 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.

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

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[27]. 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).

- **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.7) [28].

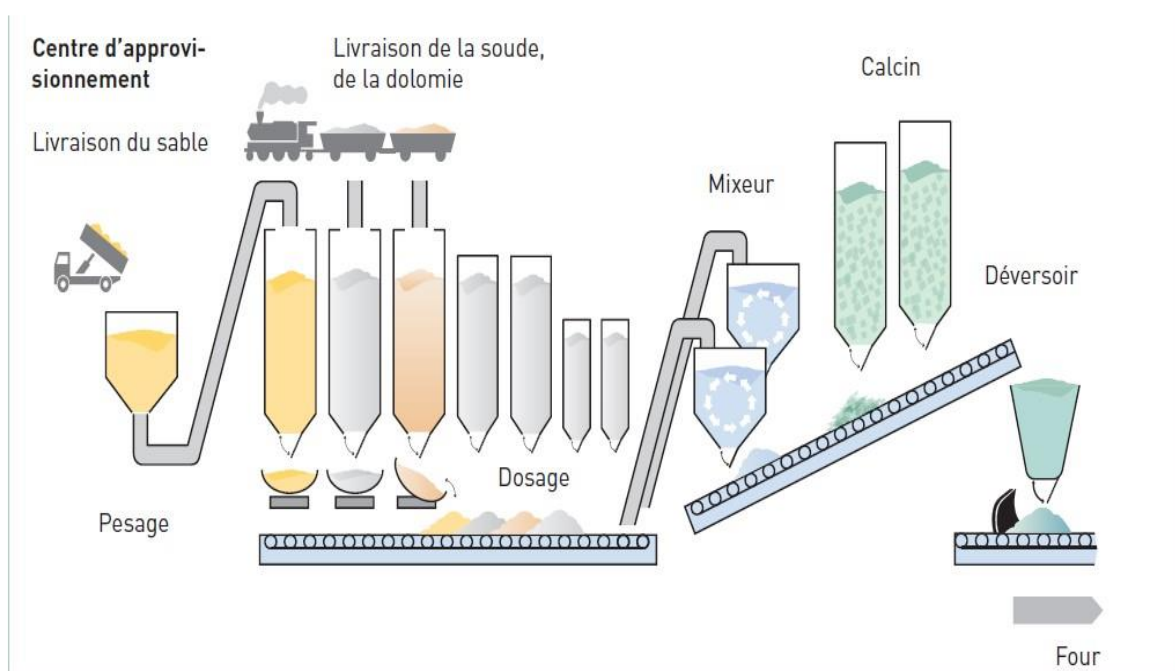


Figure II.7 : Chaîne d'enfournement des matières premières.

II.6.3 Le four

Le 1^{er} four de fusion de MFG est un four à régénérateurs à flammes transversales (figure II.8) d'une longueur de 63m et de 30 m, avec une capacité de fusion de 600 tonnes/jour. Il comporte 06 brûleurs transversaux en utilisant le gaz naturel comme combustible principal. Les brûleurs fonctionnent d'une façon alternative, après chaque vingt (20) minute le système est inversé (figure II.9) et l'air de combustion passe à travers la chambre préalablement chauffée (figure II.10).

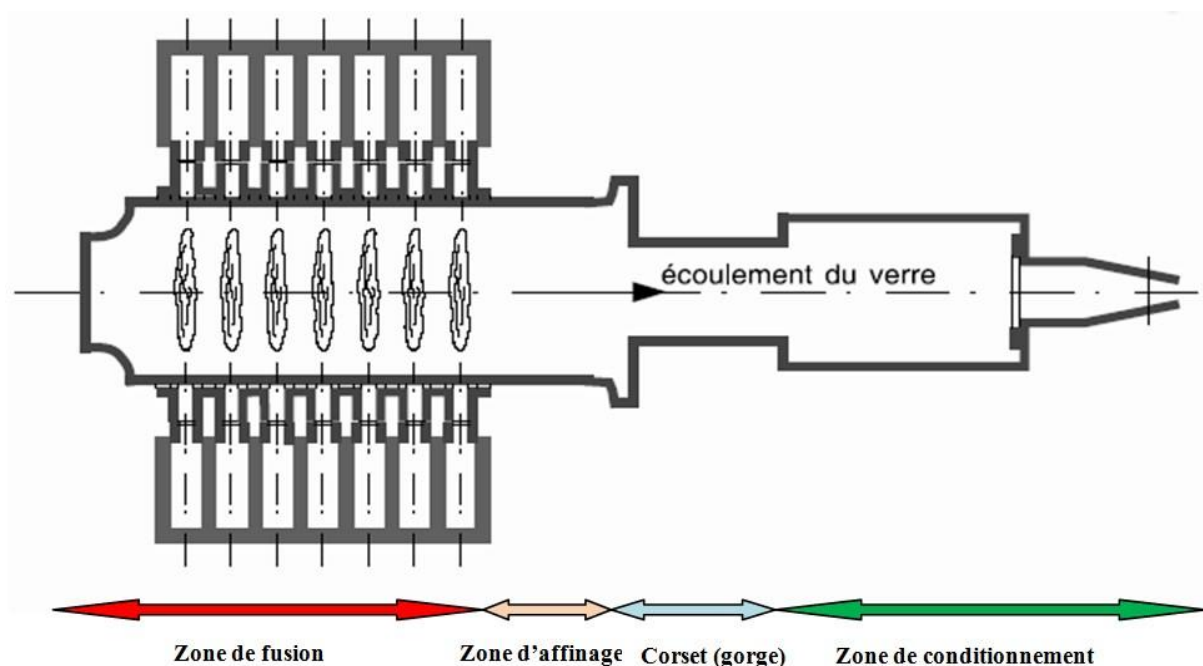
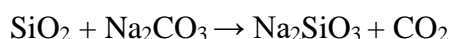


Figure II.8 : Les zones du four.

II.6.3.1 Étape de fusion

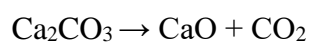
Au cours de la fusion, le mélange vitrifiable est transformé en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins miscibles, c'est-à-dire les plus riches en SiO_2 et pauvres en Na_2O [29].

Le carbonate de sodium fond, lorsqu'il est seul, à 850°C . Mais dès 775°C , il commence à réagir avec les grains de sable :



Chaque grain de sable dégage des bulles de dioxyde de carbone dans un liquide qui devient de plus en plus visqueux à mesure que le carbonate se transforme en silicate.

Quant aux grains de calcaire, ils ne fondent pas mais perdent leur CO_2 en se transformant en chaux :



La dolomie se décompose de manière analogue, puis CaO et MgO se dissolvent dans la phase liquide dont la composition devient très proche de la composition finale.

On appelle chaleur de fusion, la chaleur à fournir pour obtenir un kilogramme de verre à partir du mélange vitrifiable. Pour la composition sodo-calcique, elle vaut environ $0,73\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

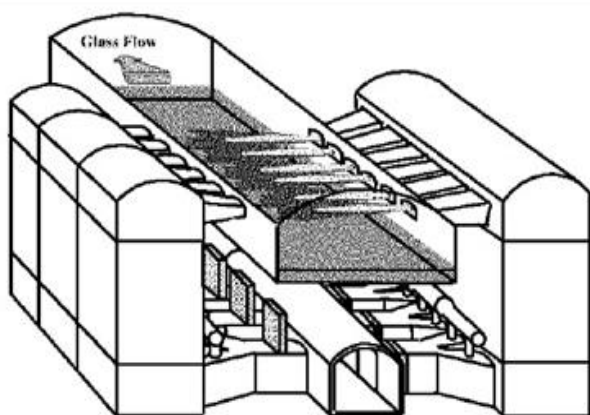


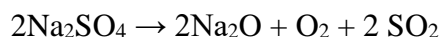
Figure II.9 : Schéma de principe d'un four à régénérateur à brûleur transversaux



Figure II.10 : Chambre de fusion (Four industrielle MFG).

II.6.3.2 Etape 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. Sa décomposition peut s'écrire :



Une élévation de la température entre 1450°C et 1530°C (pour diminuer la viscosité du verre fondu) et parfois une agitation mécanique ou l'insufflation d'air [30].

Le gonflage des bulles se fait donc avec un mélange de SO_2 et O_2 [30].

II.6.3.3 La Gorge

C'est une zone intermédiaire entre l'affinage et le conditionnement. Elle est considérée comme un barrage pour stopper les impuretés qui flottent sur la surface du verre grâce à des barres en acier introduits à la sortie de cette zone. Elle permet aussi de régler le débit du verre. Elle contient environ sept (07) malaxeurs qui assurent l'homogénéisation du liquide. Cette homogénéisation est assurée aussi par le courant de convection naturel et l'ascension des bulles (affinage) [31].

II.6.3.4 Etape de conditionnement thermique

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, au

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

environ de 1100°C [32]. Parmi les bénéfices de cette opération est la stabilité de régime thermique dans le four, soit la diminution des défauts et l'augmentation de rendement [32].

II.6.4 Bain d'étain

Le principe de base du float du verre consiste à verser le verre en fusion sur un bain d'étain en fusion, en formant un ruban, dont les surfaces supérieure et inférieure deviennent parallèle, en vertu de la force de gravité et de la tension de surface.

Le canal qui doit assurer la connexion avec le four et le bain d'étain doit être compacte, afin que le liquide de verre ne puisse pas s'échapper [33].

Le bain ou cuve de float est constitué d'un tube en acier, soutenu par un châssis en acier, et intérieurement revêtu de blocs de matériau réfractaire, contenant l'étain fondu. Le bain est étanche et une atmosphère légèrement réduite est maintenue à l'intérieur de celui-ci, par l'injection d'un mélange d'azote et d'hydrogène. Ceci est essentiel, afin d'éviter l'oxydation de la surface de l'étain, qui pourrait endommager le contact de surface extrêmement important entre le verre et l'étain. L'étain est utilisé en tant que liquide car c'est la seule substance qui reste à l'état liquide, sans produire une pression de vapeur excessive, dans la plage de température requise [34].

Le verre en fusion coule du four, à travers une goulotte revêtue de matériau réfractaire, qui peut être réchauffée, pour maintenir le verre à la bonne température. Arrivé au bout de la goulotte, le verre fondu se déverse sur le bain d'étain, à travers une lèvre de coulée réfractaire spéciale, qui assure une bonne répartition du verre. Le flux de verre est contrôlé, à l'intérieur de la goulotte, par le biais d'un volet réglable suspendu, en matériau réfractaire, la tuile régulatrice. Lorsque le verre entre en contact pour la première fois avec l'étain, la température d'environ 1000°C, et elle baisse ensuite jusqu'à 600°C à la sortie du bain. En passant sur la surface du bain, le verre adopte une épaisseur uniforme et devient presque aussi parfaitement plat que l'étain fondu [34].

- **A l'entrée du bain**

A l'intérieur de la cuve de float il y a plusieurs couples de top-rollers (figure II.11), refroidis à l'eau, dont l'orientation, la hauteur, la pénétration et l'angle sont réglables. Ces rouleaux saisissent la feuille de verre, par les deux bords, à l'aide de roues dentées, en l'étirant ensuite en longueur et en largeur. La vitesse d'écoulement du verre et les vitesses de rotation des cylindres contribuent à régler l'épaisseur du verre [34].



Figure II.11 : Top rollers à l'extérieur et à l'intérieur du bain d'étain.

Le verre possède une épaisseur naturelle de 6,9mm en écoulement libre sur la surface de l'étain. Des barrières de graphite peuvent être introduites, pour la production de verres plus épais. Le bain d'étain est chauffé électriquement par des résistances (figure II.12) pour éviter la contamination d'étain. 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 [33].



Figure II.12 : Les résistances.

- **A la sortie du bain :**

A la sortie du bain de float, le ruban de verre est saisi par des rouleaux extracteurs qui l'introduisent dans un tunnel à température contrôlée. Pour extraire la chaleur du verre dans le bain, on utilise des refroidisseurs d'eau (figure II.13).



Figure II.13 : Refroidisseurs de sortie.

Ces trois rouleaux installés à différentes hauteurs s'appellent : Dross-Box, servant à faire sortir le ruban de verre du bain vers la zone de recuit. La Dross-Box contient aussi quatre rideaux en inox situés en haut qui assurent l'isolation du bain d'étain en arrêtant la pénétration de l'oxygène dans le bain [33].

Le SO_2 y est vaporisé sur la face inférieure du ruban. Ce traitement de surface doit protéger le verre, pendant le contact avec les rouleaux.

II.6.5 L'étenderie (recuit)

Après le bain d'étain, le ruban de verre passe dans un couloir de refroidissement appelé étenderie (figure II.14) dont la longueur dépasse 119,25 mètres. Il y est refroidi d'environ 600 à 60°C. Ce refroidissement lent et contrôlé évite toute formation de tensions internes. C'est un élément important dont dépend la qualité du traitement ultérieur [35].

Le four du recuits (étenderie) est divisé en deux zones, chaque zone est constituée de plusieurs sections [29] :

- La zone isolante (A_0 , A, B_1 , B_2 , C) : le mode de refroidissement utilisé dans cette zone est le processus de radiation thermique, il est assuré au moyen des tubes disposés tout au long de la zone. L'air n'est pas en contact avec le verre.
- La zone de refroidissement (D_1 , D_2 , E, F_1 , F_2 , F_3) : le processus de refroidissement utilisé est celui de la convection forcée, soit le verre est en contact avec l'air [29].

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

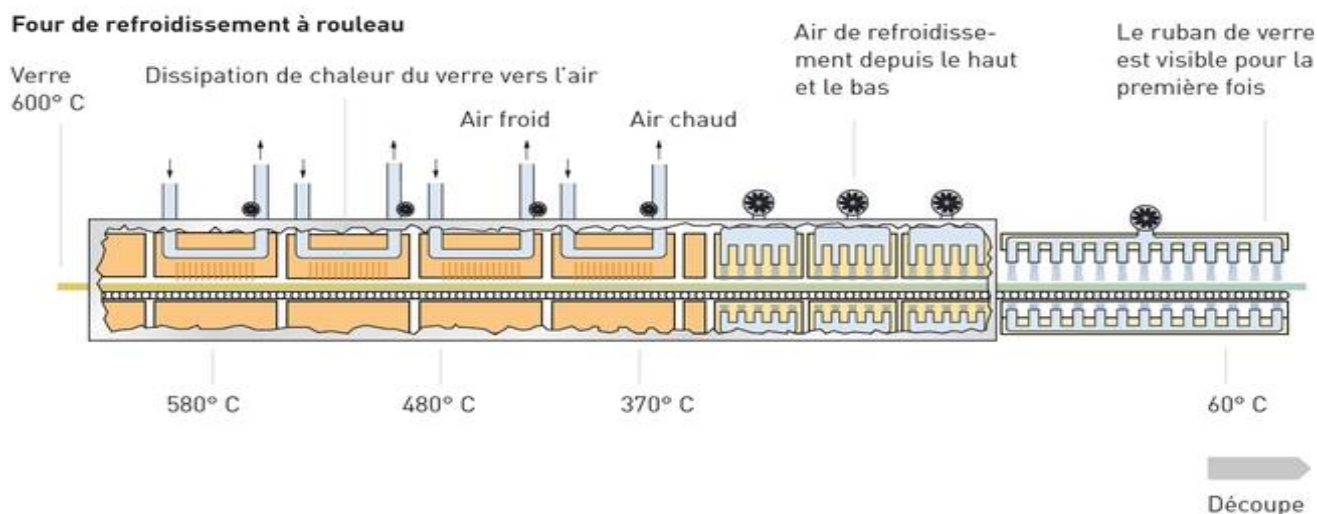
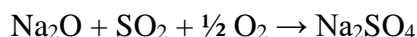


Figure II.14 : étenderie

Des résistances et des ventilateurs permettent un contrôle précis de la température dans le sens longitudinal et transversal du ruban :

- Les résistances électriques sont installées dans les bords des deux côtés de l'étenderie.
- La ventilation est assurée par 11 ventilateurs :
 - ✓ 6 ventilateurs dans la zone isolante (deux dans chaque section)
 - ✓ 5 ventilateurs dans la zone de refroidissement (un dans chaque section)

Pendant le temps de résidence du verre dans l'étenderie, du SO₂ peut être vaporisé sur la sous-surface du ruban :



Ce traitement sert à protéger le verre pendant le contact avec les rouleaux et augmenter la durabilité du verre en milieu acide ou neutre [29].

II.6.6 Découpe du verre float

La dernière section de production est appelée « bout froid ». Le ruban de verre refroidi est ensuite coupé (figure II.15), 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

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

également être directement préparé aux dimensions souhaitées par le client à l'aide d'une ligne de coupe séparée [36].



Figure II.15 : Découpe de verre.

Le verre est découpé selon 3 formats comme montré dans le tableau 2 :

- **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.2 : Dimensions de verre plat

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

Chapitre II : Technique de fabrication du verre plat

II.6.7 Contrôle

On effectue les différents tests afin de détecter, classer et dimensionner les différents défauts, on vérifie ainsi la conformité du verre aux normes de consommation. Au niveau de MFG, on effectue les tests suivants [29] :

- Le test zébra : pour déterminer l'angle de déformation optique (la norme internationale EN/NF 572 est de 50°) (figure II.16).

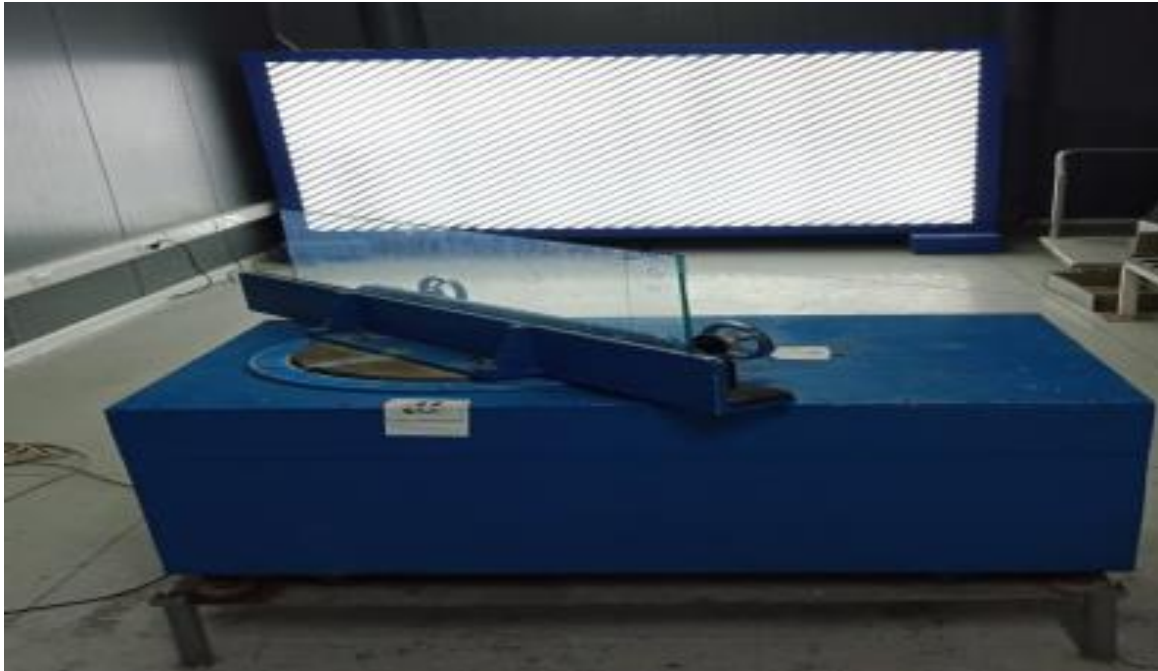


Figure II.16: Test zébra

- Le test de la lumière latérale : l'échantillon est latéralement traversé par une lumière blanche, ça permet de bien visualiser les défauts (taches ou rayures occupant une surface ou une longueur importante).
- Le test de pupitre lumineux : la surface de l'échantillon est exposée à la lumière blanche afin de localiser les défauts.
- Pour une vérification approfondie, une examination de l'échantillon du verre est effectuée à l'aide de microscope optique.
- Des essais de découpage manuel sont effectués pour contrôler le comportement du verre vis-à-vis l'outil coupant.

II.6.8 Stockage

La phase de stockage (figure II.17) 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. Ainsi les verres sont soumis à des cycles de condensation évaporation qui provoquent une détérioration des deux plaques adjacentes sur les hydroxydes formés à partir de Na^+ et Ca^{+2}). Parfois l'altération est très importante car le rapport surface de verre/solution altérante est élevée des piqûres se forment [33].



Figure II.17 : Stockage de verre MFG.



Chapitre III : Problématique

Chapitre III : Problématique

III.1 PROBLEMATIQUE

L'étude est portée sur les propriétés du verre à couches dures obtenu par pulvérisation (procédé pyrolytique) et les solutions aux problèmes rencontrés. Malheureusement, la production a été retardée en raison de défauts d'étain sur les faces du verre. Ces défauts réduisent la qualité du verre, rendant impossible la production de verre pyrolytique.

L'apparition de défauts d'étain entraîne une consommation excessive d'étain. En pratique, la perte théorique moyenne de pollution est calculée par la formule suivante :

$$P_{\text{étain th}} = \frac{S}{d} \times C_p \times Q_{\text{é}} \times \frac{P_1}{P_2} \times D_{\text{gaz}} \times J$$

Où :

- $P_{\text{étain th}}$: perte théorique moyenne par contamination en tonne
- C_p : capacité d'étalement de l'étain, 0.35~0.40 T/m²
- S : surface totale du bain d'étain, 420 m²
- P_1 : masse molaire de l'étain Sn, 118,5 g/mole
- P_2 : masse molaire de d'oxyde d'étain SnO₂, 150,71 g/mole
- J : nombre de jour de production
- D_{gaz} : débit des gaz de protection utilisés en 24 h
- $Q_{\text{é}}$: quantité d'oxyde d'étain dans l'atmosphère du bain = 0.008g/jour
- d : densité du verre 2,5 Kg/m³

Ainsi, 127 jours se sont écoulés depuis l'introduction de l'étain dans le bain, le 25 novembre 2021, jusqu'au jour où nous avons commencé le thème, le 1er avril 2022. Par conséquent, la perte théorique d'étain due à la pollution est de 2,20 tonnes, soit 6,60 tonnes par an. Cette perte est prise en compte dans l'exploitation et budgétisée. Malheureusement, 16 tonnes d'étain ont été ajoutées depuis le début. (Annexe)

Tableau III.1 : Le cout de perte par rapport l'oxyde d'étain.

	Perte th / 4 mois	Perte th / annuel	ajout réel 4 mois	ajout estimé/an
Ajout étain	2,2	6,6	16	48
Prix 1 kg d'étain = 2500DZD	4 400 000,00 DZD	13 200 000,00 DZD	32 000 000,00 DZD	96 000 000,00 DZD
Écart monétaire/ 4 mois			27 600 000,00 DZD	
Écart monétaire/ an				82 800 000,00 DZD

Chapitre III : Problématique

Cette perte ne tient pas compte du manque à gagner dû à la non-production de verre coloré réfléchissant (coloré dans la masse et réfléchissant par revêtement par pulvérisation) et de la perte de production quotidienne due aux défauts.

Il est donc normal de se pencher sur ce type de défauts, le comprendre et essayer de contribuer à la réduction du phénomène.

Dans la fabrication du verre flotté, une fois les défauts détectés, la reconnaissance du type de défaut est importante pour l'ajustement des conditions de traitement. La classification des défauts indique l'origine du défaut, à cet effet nous avons :

1. Les défauts issus des matières premières.
2. Les défauts issus de la fusion.
3. Les défauts issus du bain d'étain.

C'est ce dernier type que nous allons discuter dans ce qui suit.

III.2 Origine et types des défauts d'étain

III.2.1 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 : $2\text{Sn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SnO}$

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 III.2 : Les propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stanneux.

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

Si l'infiltration de l'oxygène augmente, le mono-oxyde d'étain se transforme en dioxyde d'étain, SnO₂ ou oxyde stannique, selon la réaction suivante :

Chapitre III : Problématique

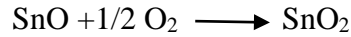
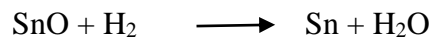


Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques d'oxyde d'étain stannique

Oxyde d'étain stannique	
• Formule	SnO ₂
• Masse molaire	150,71 g/mol
• Densité	6,95
• Température de fusion	1630 °C
• Aspect	poudre 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 (figure III.1.a).

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 III.1.b).

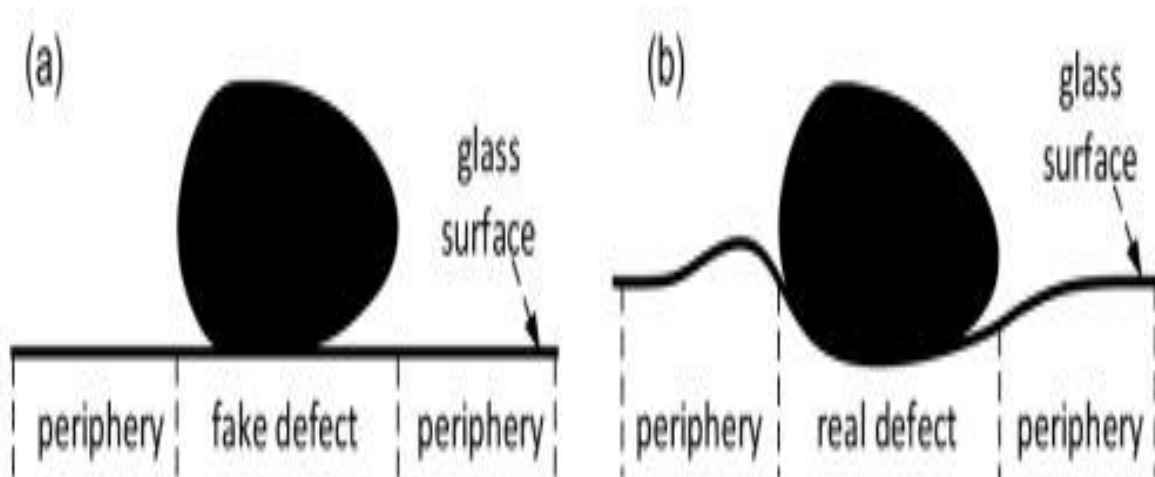


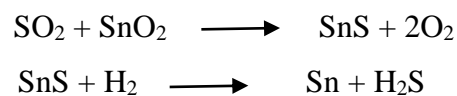
Figure III.1 : Position d'étain dans la partie chaude et la partie froide.

Chapitre III : Problématique

III.2.2 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 (SnO₂) 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 SO₂. 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 III.4 : Les propriétés physico-chimiques du sulfure d'étain.

sulfure d'étain	
• Formule	SnS
• Masse molaire	150,76 g/mol
• Densité	5,22
• Température de fusion	882 °C
• Aspect	poudre grise

III.3 Etudes des défauts des installations

III.3.1 Etanchéité du bain d'étain

Pour éviter l'entrée d'oxygène pendant le fonctionnement, l'étanchéité du bain d'étain doit être maintenue à un niveau élevé. La cible de pression du bain est de 35 Pa ou plus. L'intégrité du joint de ciment doit être maintenue en bon état en tout temps. Durant les travaux programmés dans le bain d'étain, des joints en laine de verre doivent être utilisés pour réduire temporairement les ouvertures au minimum.

Chapitre III : Problématique

Malheureusement, lors de notre séjour, nous avons remarqué que la pression du bain d'étain ne dépassait pas 20 Pa, (figure III.2).

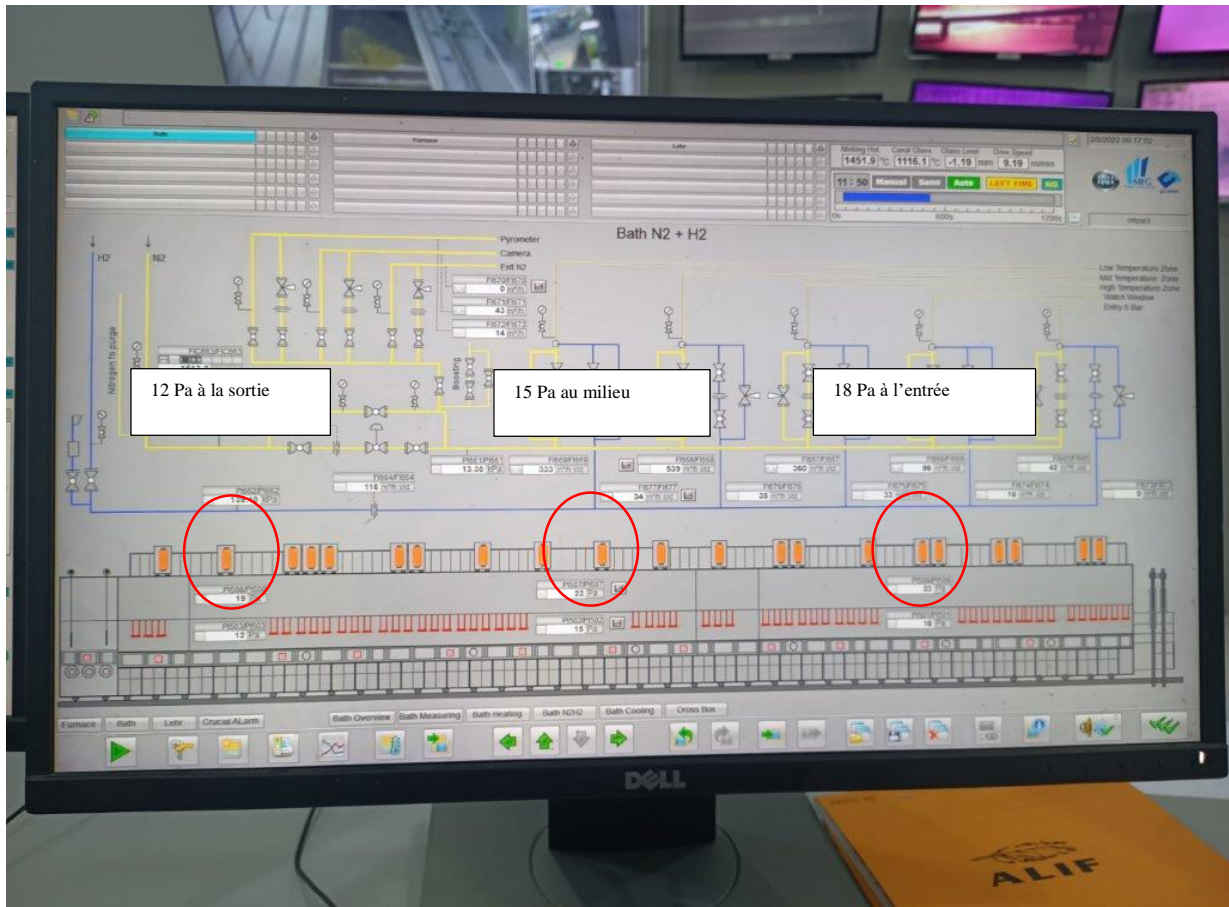


Figure III.2 : La pression du bain d'étain.

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 III.3).

Chapitre III : Problématique



- a) Mauvaise étanchéité, sortie de flamme
- b) Mauvaise étanchéité dans les endroits cachés



- c) Logis de refroidisseur mal étanché
- d) Refroidisseur en fonctionnement, bonne étanchéité du logis



Figure III.3 : Etanchéité du bain d'étain.

III.3.2 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 III.4).

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

Chapitre III : Problématique

l'atmosphère du bain d'étain se voit diminué : au lieu de 1600m³/h d'azote et 100m³/h d'hydrogène requis, le volume commun réel utilisé sera moins de 1200m³/h.

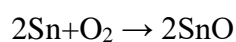
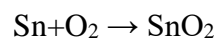


Figure III.4 : Venting.

Cette utilisation après quatre (04) mois de démarrage stipule que le problème réel se trouve au niveau des gaz de protection, car étant nouvelle installation, la durée n'est pas assez longue pour avoir une dégradation accentuée du bain.

III.3.3 Etude des gaz de protection N₂ + H₂

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 III.5), car l'étain est très facile à réagir avec l'oxygène à des températures élevées comme suit :



Chapitre III : Problématique

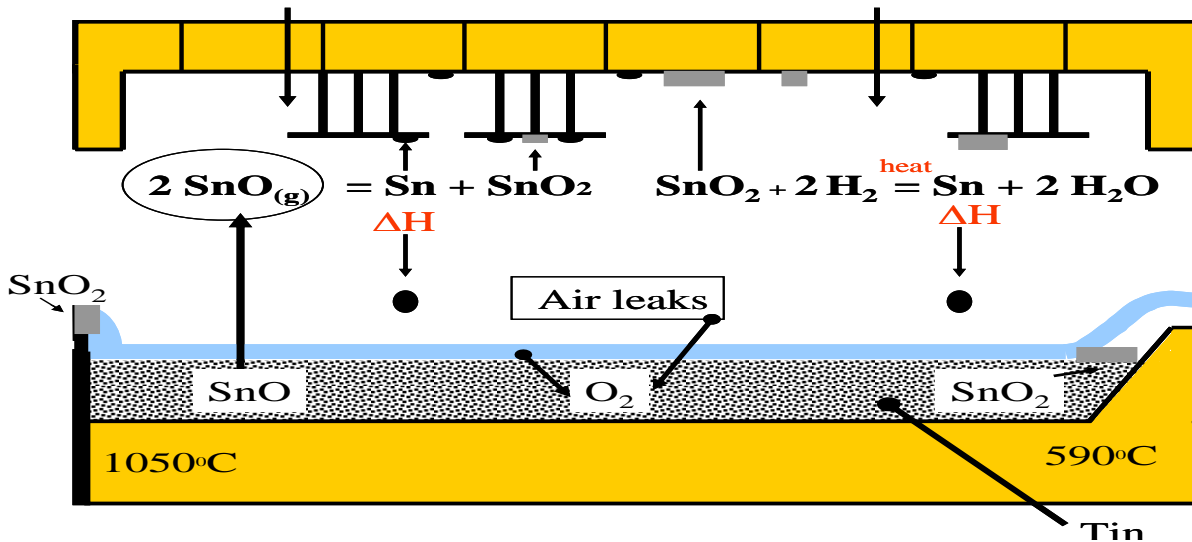


Figure III.5 : Les réactions chimique d'étain dans le bain.

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 N₂ et H₂ :

1. La teneur en oxygène est inférieure à 5 ppm
2. La pureté des gaz arrive à 99,99%,
3. Le point de rosée est -60 ± -5 °C au niveau de la salle de mélange
4. La teneur en H₂ est 4~8%.

Le gaz de protection est partagé en trois zones : avant, milieu et arrière du bain d'étain. La proportion de N₂ et H₂ 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 1600m³/h d'azote + 4% d'hydrogène (100m³/h). A noter que le pourcentage d'H₂ est compris entre 4 à 8% et ne doit pas dépasser les 10% d'azote en cas de perturbation.

La concentration maximale est calculée par la formule suivante :

$$\text{Concentration maximale de sécurité H}_2 \text{ \%} = \frac{\text{température maximale}}{100} - 2$$

Chapitre III : Problématique

La température maximale du bain d'étain est 1000°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 des pressions

Concernant la pression du gaz de protection, après examen des dossiers de l'entreprise depuis la première injection de l'azote et de l'hydrogène sur la ligne, soit le 15 novembre 2021 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.

❖ Jours des arrêts de gaz

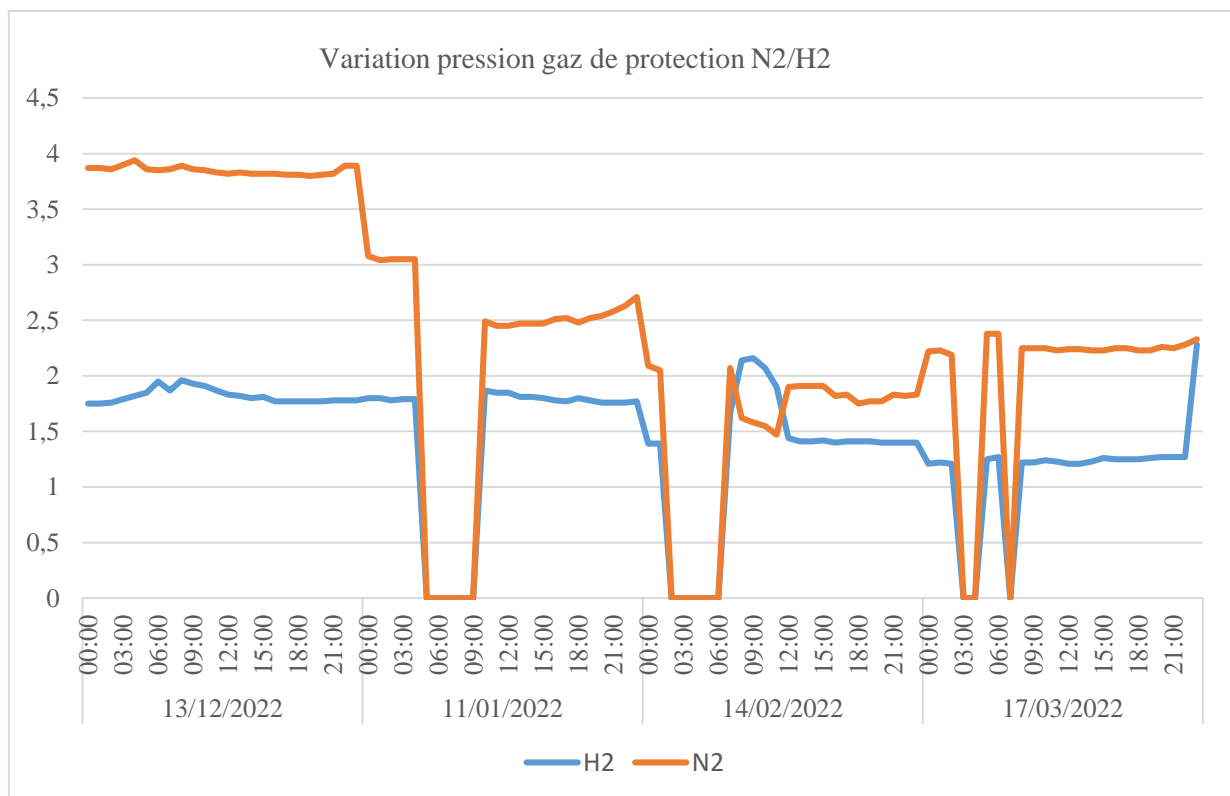


Figure III.6 : Variation de pression de N₂, H₂ et les jours d'incident.

On voit clairement que la pression d'azote a été considérablement réduite de près de moitié depuis le démarrage. Cette baisse s'est produite les jours 11 janvier, 14 février et 17 mars. La

Chapitre III : Problématique

valeur zéro est le temps pendant lequel l'opérateur a été en intervention lors de l'incident et n'a pas relevé les paramètres sur les journaux de bords, (figure III.6).

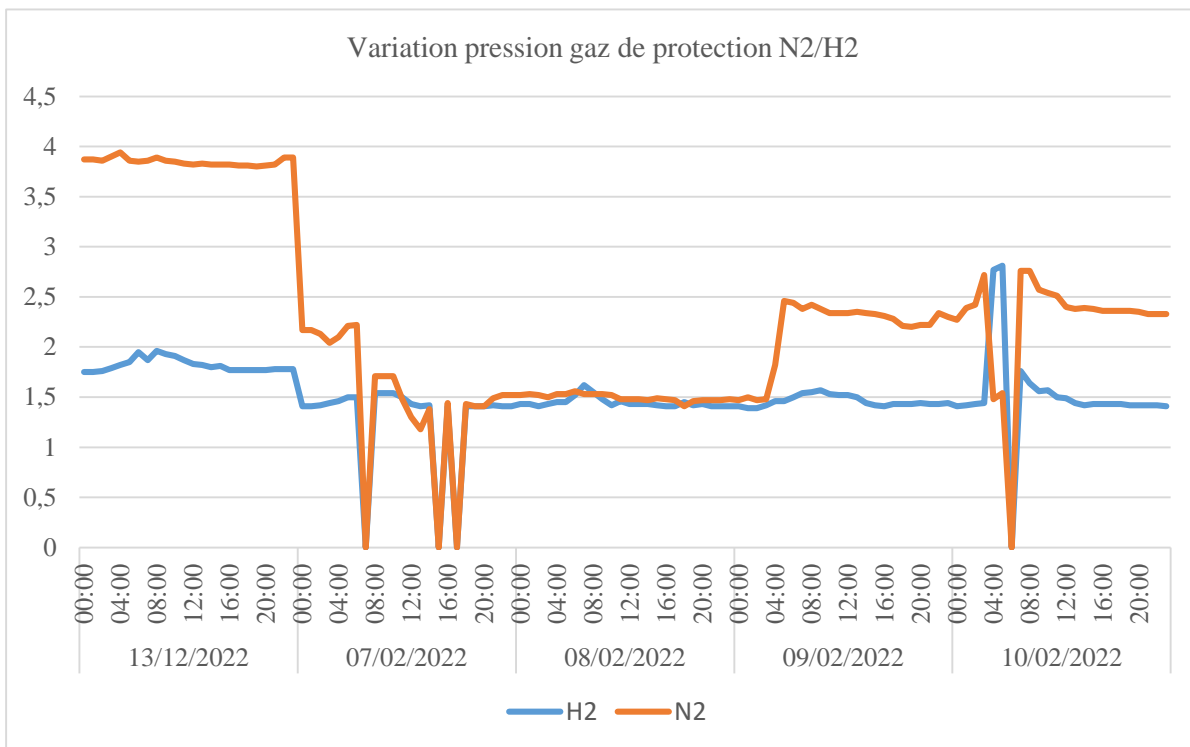


Figure III.7 : Variation de pression de N₂ et H₂.

Ce dernier relevé indique la perturbation des gaz de protection qui a été enregistrée durant quatre jours consécutifs, soit du 07/02 au 10/02. On voit clairement que la pression d'azote est perturbée atteignant une valeur moindre que celle de l'hydrogène à plusieurs reprises.

Suite à notre visite dans la zone d'énergie, la pression d'envoi de gaz est de 5 bars et reste stable depuis le démarrage (figure III.7).

❖ La qualité des gaz de protection

Après une visite de la production de gaz de protection de MFG, nous avons constaté qu'il y a un système de contrôle en ligne de la pureté du gaz dans les installations de production d'azote et d'hydrogène. Cependant, les opérateurs de production de verre float ne peuvent pas contrôler et vérifier la qualité du gaz qu'ils reçoivent.

III.3.4 Paramètres de sortie du ruban et dross box

A la sortie du verre du bain d'étain et avant de pénétrer pour le recuit, ce dernier passe à travers une dross box. Le verre flottant sur l'étain est soulevé par trois rouleaux motorisés et transféré

Chapitre III : Problématique

vers l'étenderie. La dross box a également la tâche importante de sceller le bain d'étain à l'atmosphère. Cela se fait au moyen d'un pressage au graphite sous les rouleaux entraînés et de rideaux au-dessus du verre (figure III.8).

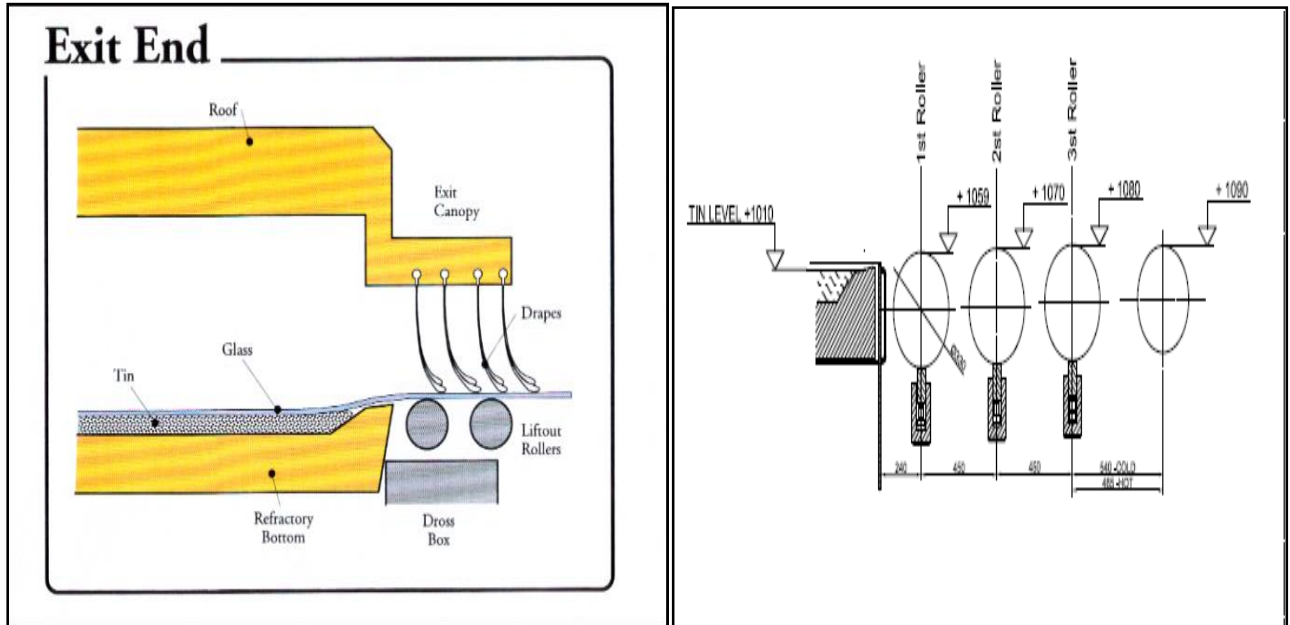


Figure III. 8 : La dross box.

Concernant les charbons utilisés, ils ont été retiré au niveau du 1^{er} rouleau suite à la dégradation de ces derniers comme le montre dans (figure III.9).



Figure III.9 : Les rouleaux avant le nettoyage et après.

Chapitre III : Problématique

Le travail du charbon est de gratter l'oxyde d'étain déposé sur les rouleaux par le verre chaud. La photo montre une forte dégradation du charbon retiré. Deuxième photo, oxyde d'étain déposé sur les rouleaux. Ce sont ceux-ci qui seront imprimés sur la surface inférieure du verre fini, provoquant l'un des nombreux défauts suivants :

- Des rayures linéaires continus et/ou discontinus sur le verre. Les défauts discontinus apparaissent sur des distances de 1004mm, 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.

III.3.5 Air comprimé

La présence d'eau sous forme liquide dans les réseaux d'air comprimé est un phénomène naturel qui peut perturber la production et la qualité d'air comprimé. L'eau peut provoquer de la corrosion dans un réseau air comprimé. Selon la matière de la tuyauterie, la présence d'eau sous forme liquide est une source potentielle d'oxydation. Les particules solides créées par la corrosion qui circulent à travers le réseau d'air comprimé sont à l'origine de sa contamination et peuvent créer un bouchage des équipements tels que les électrovannes, les distributeurs et l'instrumentation qui supportent mal la présence d'eau et d'humidité.

La présence de particules de corrosion au niveau des équipements pneumatiques peut être la cause de leur usure prématurée, générant ainsi dysfonctionnements, réductions de performances et durée de vie.

La corrosion augmente le risque de fuite d'air comprimé du réseau. L'augmentation de pression nécessaire pour compenser les pertes de charge amplifie les fuites d'air. La combinaison de ces deux phénomènes se traduit par une perte d'efficacité et par une augmentation de la consommation électrique. On estime qu'augmenter la pression de service de 1 bar augmente la consommation électrique de 7%.

L'air comprimé étant le lien principal entre la zone d'énergie et la station de gaz (alimentation des électrovannes, distributeurs et instrumentation), il a été judicieux de vérifier cette section. La vérification a donné lieu que l'air comprimé était contaminé par l'eau. A noter que l'installation n'a pas subi de rénovation car elle fonctionnait pour les autres unités.

Chapitre III : Problématique

III.4 Analyse des pertes de production

MFG dispose d'un système pour déclasser automatiquement les produits non conformes, les données sont stockées automatiquement et classées par famille, et il est facile d'analyser les baisses de productivité pour prioriser les actions d'amélioration des performances. Il appartient parfois au service qualité de se prononcer sur la conformité du produit selon la norme verre plat EN/AF 572 lorsque l'automate ne prend pas en compte les défauts (comme les rayures linéaires ou les déformations optiques).

Certaines pertes par famille sont inévitables dans le processus et ne peuvent pas être éliminées comme les pertes de bords et les changements d'épaisseur. Des recherches sont réalisées et des procédures sont installées pour en réduire l'impact. D'autres pertes de famille sont de plus en plus difficiles à éliminer et nécessitent un respect strict des paramètres et des instructions et des consignes de processus. Plus les pertes sont réduites, plus les rendements sont élevés, et inversement.

Dans le tableau ci-dessous, nous analysons la production et les pertes pendant la période d'exploitation de 04 mois après la rénovation :

Chapitre III : Problématique

Tableau III.5 : Analyse de production/pertes durant 04 mois

Période	Tirée Brute	Produit Fini conforme	Pertes de bords	Produit NC (quarantaine)	Perte de Qualité	Perte de Travaux Programme	Perte de Changement d'épaisseur	Pertes de Maintenance	Autres pertes (incidents, ...)	Perte de Mauvaise découpe	Perte de Saturation	Perte de Casses
	tonnes	Tonnes	tonnes	tonnes	Tonnes	tonnes	tonnes	Tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
janv-22	16 673,412	12 051,387	1 937,450	605,400	761,975	263,440	275,111	241,764	238,430	70,028	75,030	153,395
févr-22	15 382,108	10 809,728	1 773,557	1 227,935	436,852	363,018	189,200	174,193	193,815	96,907	84,602	32,302
mars-22	17 677,990	13 191,535	1 990,754	878,066	472,002	121,978	336,282	153,799	118,231	150,425	127,282	137,638
avr-22	16 091,082	11 726,324	1 837,602	644,500	394,232	614,679	424,805	149,647	0,000	164,129	94,937	40,228
Total	65 824,592	47 778,973	7 539,363	3 355,901	2 065,061	1 363,115	1 225,397	719,403	550,475	481,490	381,851	363,563
		72,59%	11,45%	5,10%	3,14%	2,07%	1,86%	1,09%	0,84%	0,73%	0,58%	0,55%

Chapitre III : Problématique

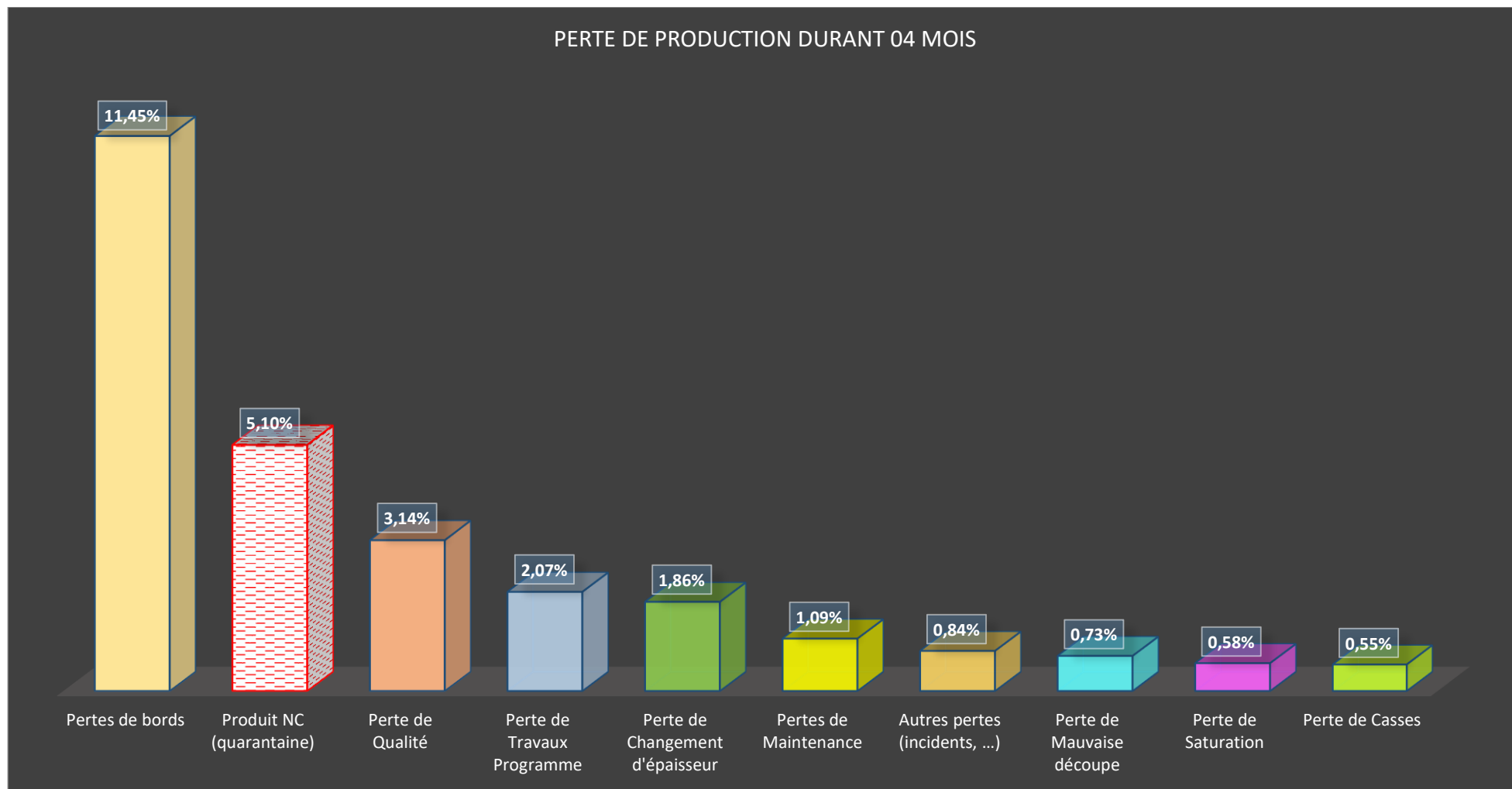
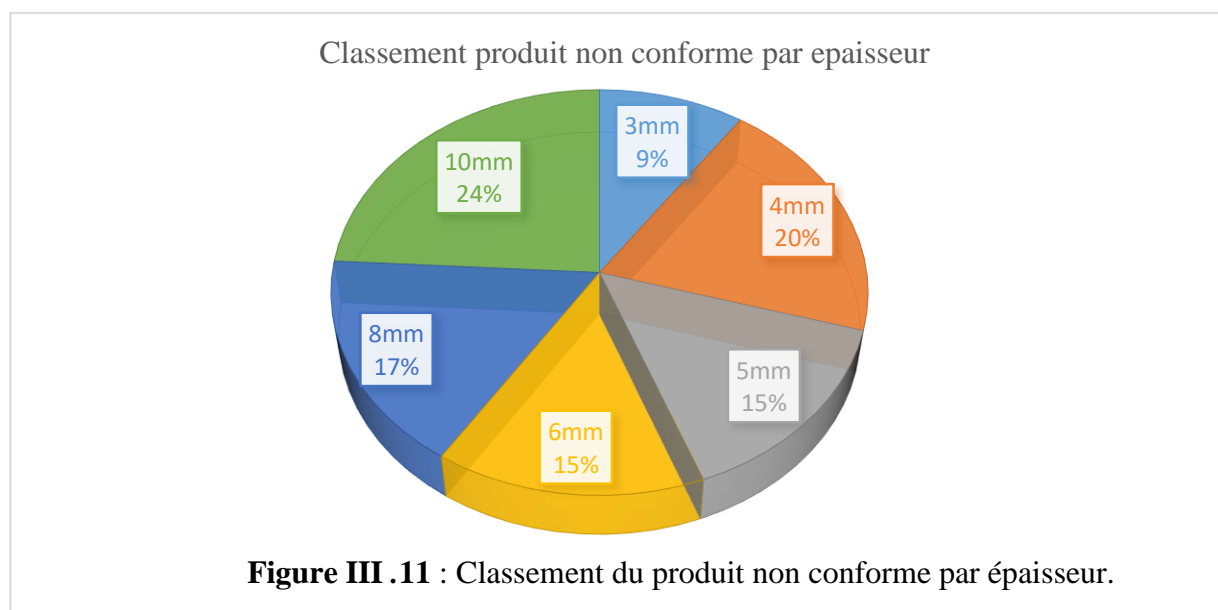


Figure III .10 : Perte de production durant 4 mois.

Chapitre III : Problématique

Tableau III.6: Classement des produits non-conformes NC par épaisseur

Epaisseur	Quantité de caisses/piles NC par mois				Total caisses/piles NC	Poids moyen par épaisseur tonne	Quantité totale en tonnes
	janv-22	févr-22	mars-22	avr-22			
3mm	0	51	50	25	126	2,612	329,112
4mm	39	56	107	57	259	2,523	653,457
5mm	49	31	17	95	192	2,547	489,024
6mm	57	47	13	77	194	2,512	487,328
8mm	92	78	49	0	219	2,598	568,962
10mm	0	210	104	0	314	2,637	828,018
Total	237	473	340	254	1304	3355,901 tonnes	
Prix une tonne de verre	76 000,00 DZD			Total perte produit NC		255 048 476,00 DZD	



Chapitre III : Problématique

III.4.1 Les pertes de bords

Les pertes de bord sont tout simplement les extrémités droites et gauches de la feuille de verre qui contient des traces laissées par les Top-Rollers lors du formage de l'épaisseur au niveau du bain d'étain. Ces extrémités présentent une énorme quantité de défauts optiques qui ne sont pas tolérés par les normes de fabrication (figure III.12). Ces pertes sont inévitables car elles sont liées au processus et les bords sont broyés et recyclés au niveau de la découpe.



Figure III.12 : Perte de bord.

III.4.2 Les produits non conformes

Un produit est dit non conforme s'il ne correspond pas au descriptif qui accompagne le produit ou s'il présente un défaut de fabrication (figure III.13).

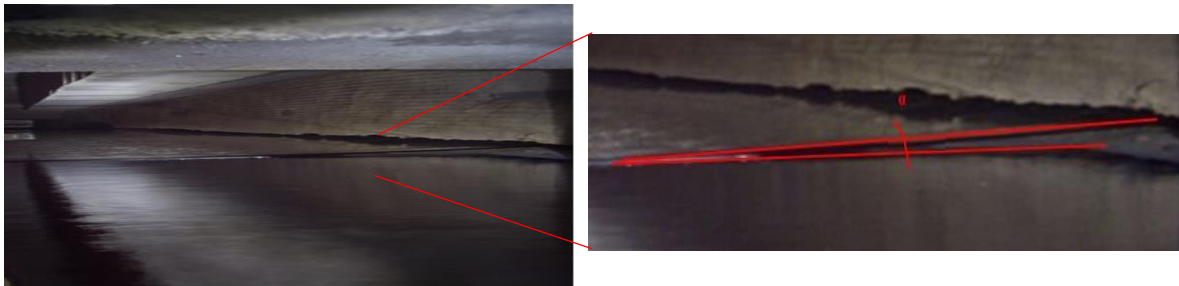


Figure III.13 : L'angle de décollage du verre de bain d'étain.

III.4.3 Contrôle qualité

La présence des défauts à l'intérieur du verre se présentant comme des inclusions solides (pierre) et/ou gazeuses (bulle d'air, larme) ou sous forme de déformations optiques. Ces défauts sont le résultat de la mauvaise fusion des matières premières et la grande viscosité du verre qui les empêche d'être évacuer et éliminer à temps.

Nous avons suivi ce contrôle à l'aide d'un automate dédié à cela. La figure III .14 donne une vision réelle et instantanée des défauts détectés pendant la journée.

Chapitre III : Problématique

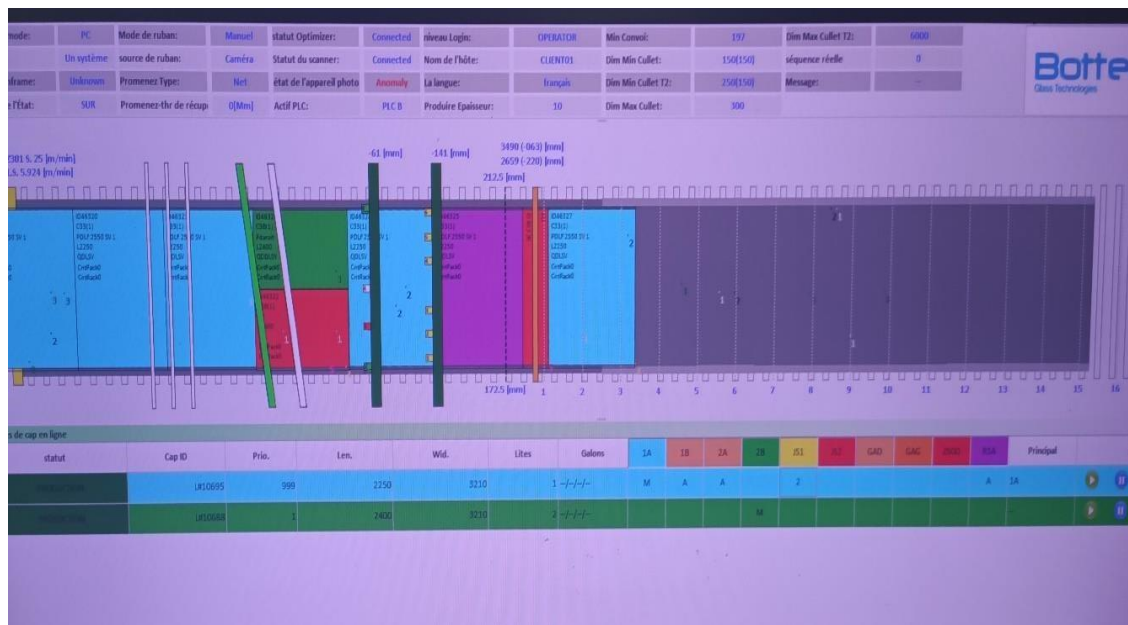


Figure III.14 : Photos de l'automate de détection des défauts.

Les feuilles en rouge veulent dire que l'automate a détecté un cumul de défauts dans cette partie de surface du verre, ou que le défaut dépasse la norme qualité, soit de taille supérieure. La surface est automatiquement envoyée vers le broyeur et considérée comme calcin. L'autre côté en vert foncé est optimisé en dimensions largeur de fabrication livrée.

III.4.4 Les pertes dues aux travaux programmés

Avec la mise en service de la ligne de production, plusieurs équipements ont été installés les uns après les autres. L'équipement doit être installé après attempage du four, du bain et du four de recuit selon les besoins de production, comme les guidons.... Parfois il y aura des pertes de production suite à manipulation lors des installations ou mise en service de ces équipements. Ce taux élevé de pertes est plus ou moins temporaire.

III.4.5 Les pertes dues aux changements d'épaisseur

Pour tester les capacités et les optimisations de la ligne de production, des changements d'épaisseur sont programmés tous les 2 à 4 jours. Parfois, ces changements sont également liés aux travaux programmés. Après stabilisation des paramètres, le nombre de changements par mois est de 3 à 4 fois, donc le taux sera réduit d'au moins la moitié. Ce taux augmente le mois d'avril suite au essais du verre pyrolytique en charge.

Chapitre III : Problématique

III.4.6 Les pertes de maintenance

Ces pannes diverses exigeant une maintenance corrective entraînent une indisponibilité immédiate ou à très brève échéance des matériels affectés.

Les arrêts enregistrés sont principalement dus au arrêts des automates programmables, ce qui est normal car la ligne est remise en service après rénovation. Le taux standard des pertes dues aux problèmes de maintenance est limité à 1%.

III.4.7 Les pertes dues à la mauvaise découpe et casses

Les pertes de mauvaise découpe (figure III.15) se caractérisent par les « becs et coins cassés » qui sont des défauts correspondant respectivement à des excès ou manques de matières dans les coins des feuilles de verre. Ils sont tous les deux dus à une déviation de la fracture en dehors du traçage ou trait de découpe.

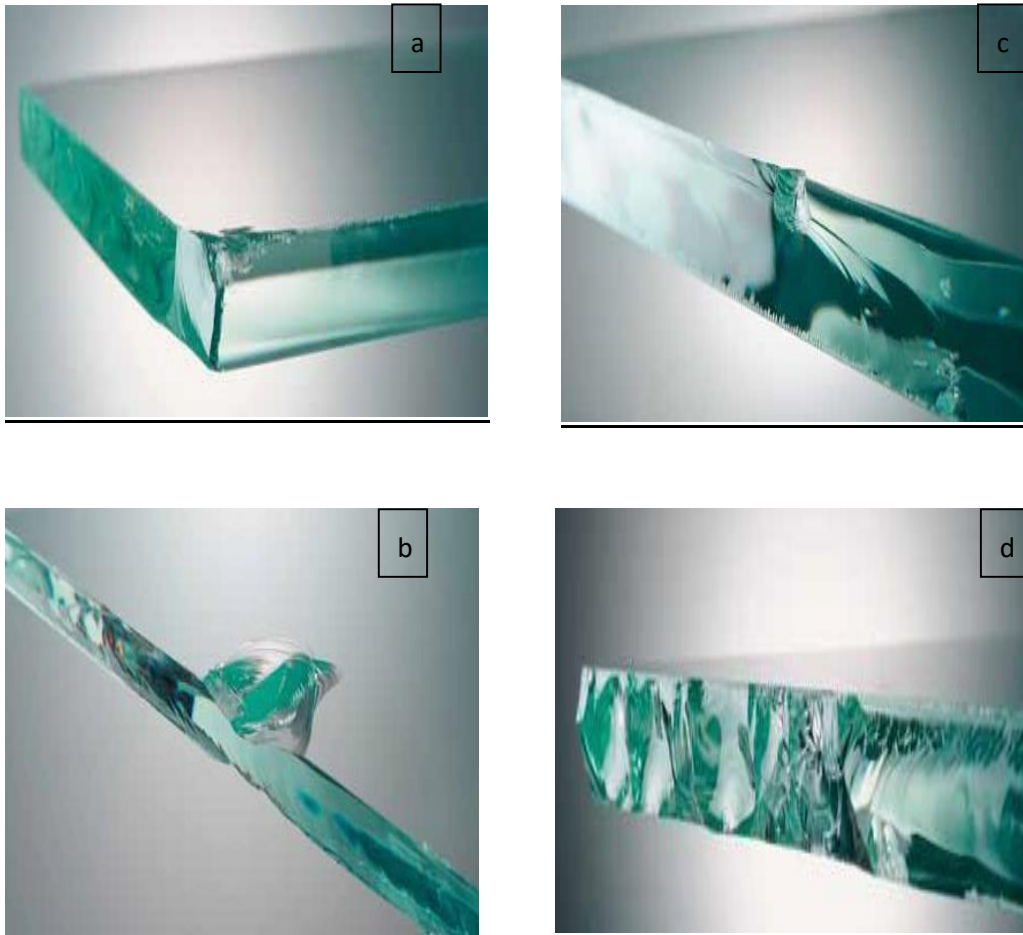


Figure III .15 : Photos de mauvaise découpe : coin(a), bec(b), outil de découpe(c), et origine thermique(d).

Chapitre III : Problématique

La mauvaise découpe et casses peut être d'origine thermique au niveau de l'étenderie (mauvais recuit) (figure III.16) et causée par les outils de découpe (figure III.17).



Figure III.16: Casse de Ruban à le recuit.



Figure III.17 : Outil de coupe et son usure.

III.4.8 Les pertes dues à la saturation

Les pertes de saturation, c'est le broyage et recyclage des plaques de verre conformes afin d'éviter l'encombrement de la ligne qui pourrait engendrer l'interruption du ruban continu du verre (problème plus grave) (figure III.18). La saturation est causée par les faits suivants séparés ou cumulés :

- Retard d'enlèvement de la part de l'équipe d'emballage.
- Arrêt des équipements d'évacuation (hubtex).
- Non production de PLF (plateau large format, de longueur de 6000mm).



Figure III 18 : Déclassement de verre (zone quarantaine).

Après avoir appliqué les solutions proposées, nous avons remarqué une diminution d'oxyde d'étain sur le verre MFG. Donc, nous avons pu lancer le projet de verre à couche par pulvérisation pyrolytique.

III.5 Verre à couche par pulvérisation pyrolytique

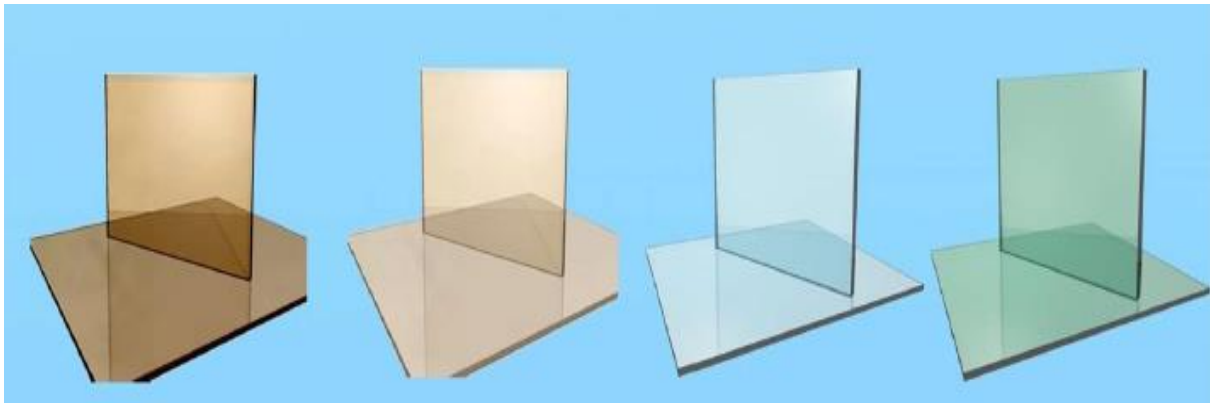
La technologie de pulvérisation pyrolytique est une méthode de dépôt de couche optique mince sur verre à chaud. Revêtement de pulvérisation pyrolytique est fondamentalement un processus de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD). Par conséquent, le point de départ est un précurseur métallo-organique qui vise le verre à chaud (600°C). La chaleur du verre provoque le précurseur à se décomposer, les métaux de précurseur s'oxydent en même temps et se lient à la surface de verre [37].

Deux types de revêtement spécifique sont étudiés en détail : un produit de verre revêtu d'oxyde de Cobalt-Fer-Chrome (Co-Fe-Cr-O, ci-après dénommé verre Argenté) et un produit d'Oxyde de Titane (Ti-O, ci-après dénommé verre Titané) [37].

Le procédé de pulvérisation pyrolytique du verre Argenté est fabriqué en déposant une très mince couche optique sur verre flotté pendant le processus de fabrication de verre. Le revêtement est un mélange de trois oxydes métalliques spécialement choisis pour former une structure spinelle qui offre un haut degré de durabilité chimique (figure III.19). Les trois

Chapitre III : Problématique

métaux sont de Cobalt, de Chrome et de Fer, et le mélange de spinelle est souvent désigné comme Co-Fe-Cr-O. Le verre Argenté réfléchit jusqu'à 30 % ~ 40 % des rayons infrarouges du soleil, réfléchit aussi environ 35 % de la lumière visible incidente et absorbe UV (rayons Ultra-Violets) jusqu'à 80%. Le verre Argenté, comme un produit de modification de la surface de verre plat, avec des fonctionnalités telles que des ombres, réflexions, infrarouge, UV (ultra-violets), en même temps, qui peut assurer la bonne transmission de lumière, l'effet remarquable de l'économie d'énergie et la quantité de la demande de marché, occupe une place importante dans l'industrie de construction [37].



Ambré foncé

ambré clair

titané clair

titané foncé

Figure III.19 : Les types de verre à couches pyrolytiques.

Le second produit usiné par le procédé de pulvérisation pyrolytique est le verre Titané, le même procédé de fabrication utilisé pour faire du verre Argenté mais implique une composition de revêtement différent - TiO_2 - résultant en esthétique de revêtement différent. La plus grande différence est que la couche de verre Titané n'absorbe pas la lumière visible, il la reflète seulement. L'épaisseur de la couche de verre Titané est optimisée pour qu'il reflète environ 29 % de la lumière incidente et visible de la surface revêtue, sans pour autant contribuer à une importante quantité de couleur. Autrement dit, la couleur réfléchie du verre Titané est neutre ou argenté en apparence. Et le verre Argenté a une couleur ambre réfléchie et contribue à un composant transmis ambre-brun foncé sur le verre [37].

III.5.1 Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre

Le procédé de pulvérisation pyrolytique utilise la chaleur présente déjà dans le verre car il est produit sur la ligne de verre. L'appareil de pulvérisation est positionné à la sortie du bain de formage et juste devant l'entrée de l'étenderie [37].

Chapitre III : Problématique

Étant donné que le verre produit est sous la forme d'un ruban continu, le procédé de revêtement peut fonctionner pendant la longue durée sans interruption. Cela permet au procédé de revêtement de profiter de ces économies d'échelle pour produire de grands volumes de verre à très faible coût (figure III.20) [37].

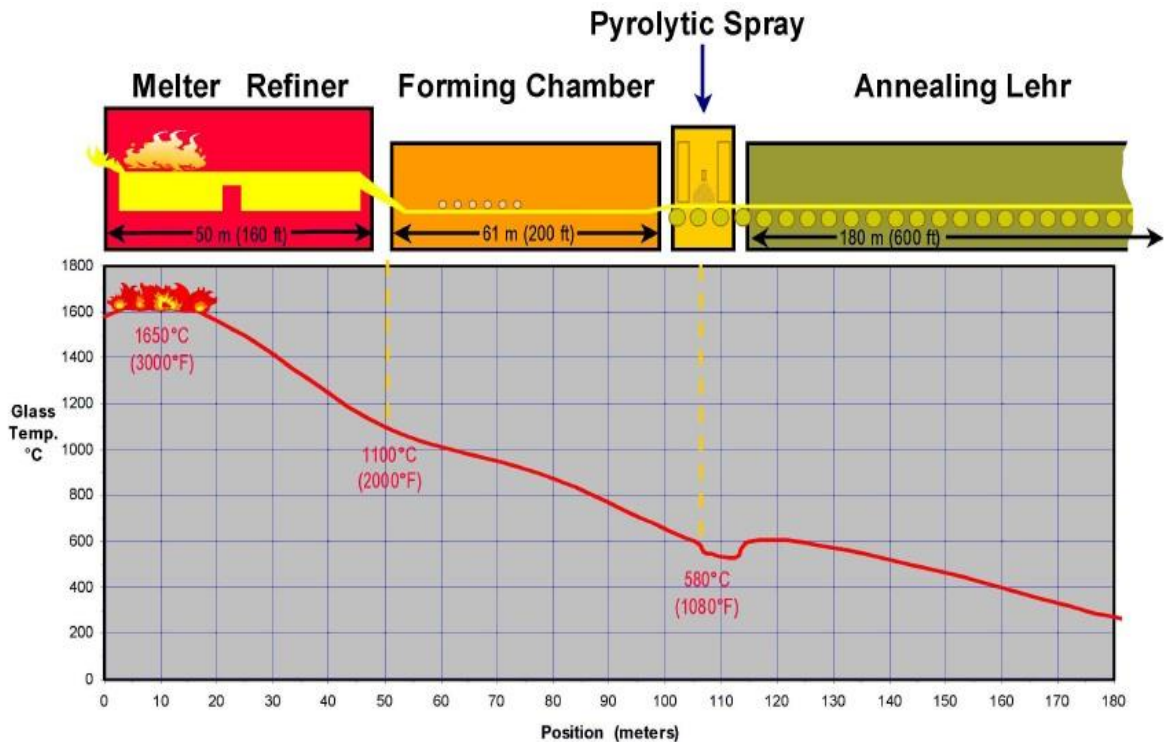


Figure III. 20 : Processus de pulvérisation pyrolytique et de fabrication du verre.

III.5.2 Atomisation et pulvérisation pyrolytique

Pour déposer les couches par pulvérisation pyrolytique, le Précurseur peut être un liquide ou un matériau solide. Pour les revêtements de pulvérisation pyrolytique aqueuse, le précurseur préféré est un solide finement divisé métallo-organiques dispersé dans l'eau. L'eau agit seulement comme un support pour le précurseur. Au moment du dépôt, le précurseur finement divisé est orienté vers le substrat chaud. La chaleur de substrat provoque Vaporisation ou sublimation, puis la décomposition du précurseur. Les formages de revêtement sont de la phase de vapeur (figure III .21) [37].

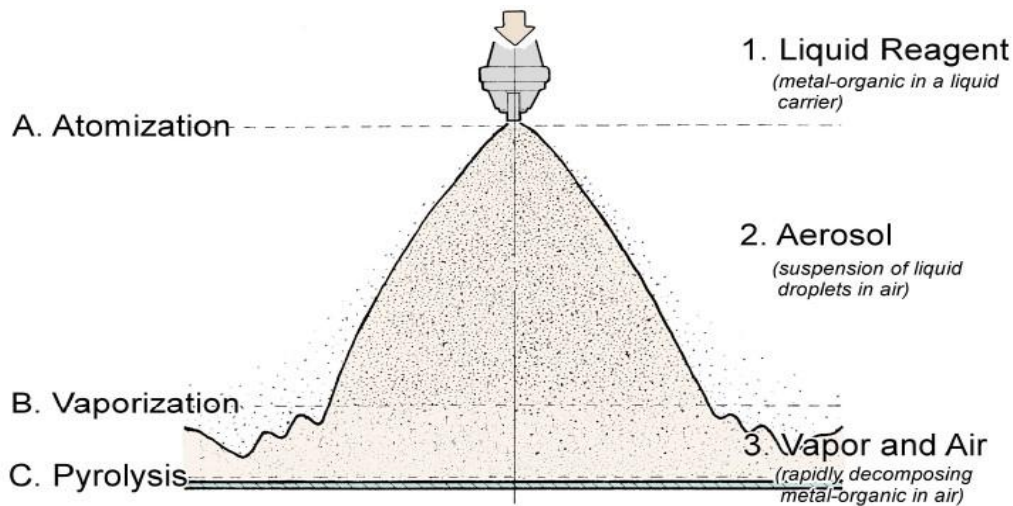


Figure III .21 : Atomisation et pulvérisation pyrolytique

III.5.3 Préparation de Précurseur de Revêtement

Afin de déposer les couches optiques minces sur verre flotté via la pulvérisation pyrolytique, un précurseur chimique liquide est nécessaire. Le précurseur doit avoir certaines propriétés physiques et thermodynamiques. Sans doute les meilleurs précurseurs métallo-organiques de pulvérisation pyrolytique sont une famille de chélates– acétylacétonates métalliques (figure III .23). Ces composés sont généralement solides à température ambiante – par conséquent, ils doivent être convertis en forme liquide avant de servir à la pyrolyse de pulvérisation. Dans les premières années, qui a été accompli en dissolvant les acétylacétonates dans les solvants organiques qui conviennent. Ces solutions ont été pulvérisées ensuite au verre à chaud pour former les verres enduits souhaités. Au fil du temps, la nécessité de réduire les dangers associés avec les matériaux de pulvérisation et organiques volatils a entraîné l'élimination des solvants organiques du système. Cela conduit à la méthode actuelle de vaporisation aqueuse. Acétylacétonates sont presque complètement insolubles dans l'eau, une solution aqueuse n'est pas possible. Alors, au lieu d'une solution aqueuse, une suspension aqueuse est prête. Un exemple courant d'une suspension aqueuse est une peinture au latex à base d'eau [37].

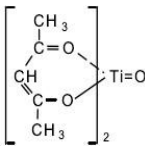


Figure III .22 : Composant de la couche ambrée.

Chapitre III : Problématique

Le Précurseur de revêtement de verre Titané se compose seulement d'un unique Composé Acétylacétonate -Titanyl. Pour faciliter la manipulation de ce composé, il est habituellement acheté auprès du fournisseur chimique comme une Suspension Aqueuse ou de boue dans des fûts de 220 litres [37].

Tableau III.7 : Propriété physico-chimique de Acétylacétonate -Titanyl

Nom	Formule	Poids de Formule	Point d'Ébullition	Point de Fusion	Solubilité dans H ₂ O	Teneur Métallique	Gravité Spécifique
Titanyl Acétylacétonate TiO(C ₅ H ₇ O ₂) ₂		262,1	Se décompose	Se décompose à 184°C (363°F)	Soluble légèrement	18,1- 19	0,39

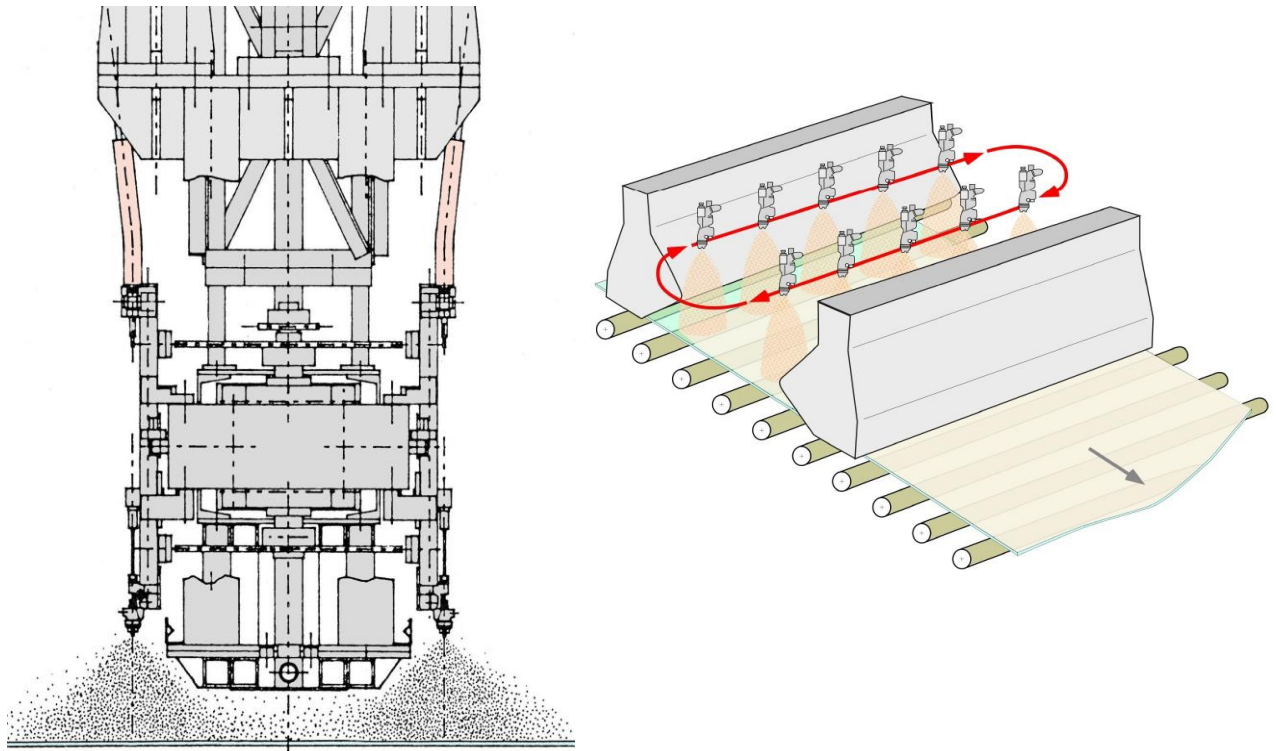


Figure III.23 : Principe de pulvérisation par pyrolytique.



Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons faire des tests à savoir les défauts d'oxydes d'étain et les analyses de durabilité .

IV.2 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.

IV.2.1 Microscope optique

Le microscope optique (figure IV.1) est un instrument qui permet d'examiner des objets ou des éléments invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu grâce à lentille.

Cette méthode pour identifier et déterminer la composition du défaut observé en comparant avec les photos de référence, parmi ces défauts l'oxyde d'étain.



Figure IV.1 : Microscope optique (LEICA DMP).

❖ 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 sélectionné 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)

Chapitre IV : Matériel et méthode

- 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

N.B : appuyer sur le bouton noir pour passer de la lumière transmise à la lumière réfléchie.

IV.2.2 Fluorescence X

La fluorescence X (figure IV.2) est une technique analytique 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 (figure IV.3). L'irradiation d'un défaut de verre par un faisceau de rayons X entraînera l'émission de rayons X secondaires spécifiques à l'élément. La composition du matériau noyé peut être vérifiée par comparaison du spectre du défaut de verre avec la matrice de verre environnante. Sur la base de ces informations, l'origine peut être déterminée



Figure IV.2 : Fluorescence X



Figure IV.3 : L'emplacement des échantillons

Chapitre IV : Matériel et méthode

❖ Mode opératoire de la préparation de la pastille de l'échantillon :

- ✓ 10 g de fondants spéciaux utilisés pour abaisser la température de fusion avec 1 g d'une matière première (sable, calcaire, dolomie, ...) sont mélangé dans un petit four appelé MiniFuse chauffé à 1000°C pendant 5 mn.
- ✓ Après refroidissement, enlever la perle.
- ✓ Polissage de l'échantillon pour lui donner une forme ronde (4 cm de diamètre) à l'aide une polisseuse.
- ✓ L'introduit dans la machine de fluorescence et effectuer l'analyse.
- ✓ À partir d'un logiciel, la composition chimique de l'échantillon à analyser est déterminer.

IV.3 Test de durabilité chimique résistant à l'Hydrate de Sodium du verre TITANÉ (pyrolytique)

La couche du verre TITANÉ n'est pas aussi résistant aux produits chimiques que celle du verre ARGENTÉ. À cause de cette différence, le produit est limité aux applications d'installation avec la couche orientée vers l'intérieur (surface #2). L'intégrité du coating doit encore être vérifiée par des essais périodiques. Pour le verre TITANÉ, l'essai de durabilité chimique accélérée utilisée pour la vérification en usine de l'intégrité de coating est un test de Hydroxyde de Sodium. Ce test consiste à :

Le matériel suivant est nécessaire pour le test :

30 minutes d'immersion dans 5N (20%) de NaOH à 43°C

- Un Bain d'huile minéral sous température contrôlée avec capuchon pour maintenir la solution Alcaline à 52°C
- Un Bassin pratique avec couvercle, en polyéthylène haute densité, est nécessaire pour maintenir la solution alcaline (12cm de profondeur et de longueur et largeur appropriées pour maintenir les échantillons)
- Un Thermomètre de laboratoire (thermocouple numérique de préférence)
- L'huile minérale pour le Bain
- Solution de NaOH - 5 Normale de l'eau
- Solution de nettoyage de 1 partie d'Isopropanol et 1 partie d'eau
- Spectrophotomètre pour mesurer la couleur réfléchiée des échantillons

Chapitre IV : Matériel et méthode

- Une Minuterie capable de mesurer 30 minutes de temps en secondes

Le Bassin alcalin est placé à l'intérieur du Bain d'huile minérale à température contrôlée.

La hauteur totale du Bain à température contrôlée doit être adaptée pour répondre aux 20 cm (8") des échantillons élevés ainsi que contient le bassin alcalin. Le couvercle du bassin alcalin doit être fendu pour permettre l'introduction des échantillons, limiter en même temps l'évaporation de la solution alcaline. Une plaque plate pour couvrir les fentes du couvercle du bassin alcalin est également nécessaire pour minimiser l'évaporation pendant les périodes où les essais ne se déroulent pas.

❖ Mode opératoire

La solution de NaOH 5 Normal est placée dans le bassin alcalin à un niveau d'environ 8cm (3¼") et muni du couvercle à fentes. La solution alcaline est chauffée et maintenue à $43 \pm 1^\circ\text{C}$ ($111 \pm 2^\circ\text{F}$) dans le bain minéral sous température contrôlée avec le niveau de l'huile minérale à une hauteur qui va « couvrir » le niveau alcalin.

Les échantillons d'épreuve prélevés à travers le ruban 6 cm x 20 cm (2½ "x 8") le long du ruban sont nettoyés avec la solution d'Isopropanol et séchés. Les échantillons sont ensuite insérés verticalement dans le couvercle fendu du bassin alcalin pour immerger environ 8cm de la longueur de 20 cm de l'échantillon dans la Solution Alcaline. Le chronomètre est démarré à partir de la période d'exposition de 30 minutes. Le capot ou le couvercle est placé sur le bain à température constante pour aider à maintenir le contrôle de la température. À la fin de l'exposition de 30 minutes, les échantillons sont retirés du bain (premier entré / premier sorti) et immergé dans de l'eau douce pour un rinçage initial. Les échantillons sont ensuite nettoyés à fond dans l'eau du robinet et séchés.

À la suite de l'exposition de 30 minutes, les lectures de couleurs réfléchies sont ensuite effectuées à l'aide du Spectrophotomètre sur les échantillons exposés, tout d'abord la zone non traitée, puis la zone traitée (extrémité immergée) de l'échantillon. La variation de la couleur réfléchie est la différence entre la lecture de la zone non traitée et la zone traitée à l'alcali de l'échantillon. Cette différence ne doit pas dépasser une ΔECMC (1,5 : 1) de **2,5**.



Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Introduction

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

V.2 Caractérisation des défauts d'étain

V.2.1 Par microscope électronique

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 40 échantillons récupérés :

❖ Tâche d'étain Sn

Le sulfure d'étain SnS et le monoxyde d'étain SnO sont réduits au contact de l'hydrogène H₂ dans le bain d'étain pour former de l'étain pur Sn. La microstructure (force 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 (N₂ + H₂) 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.

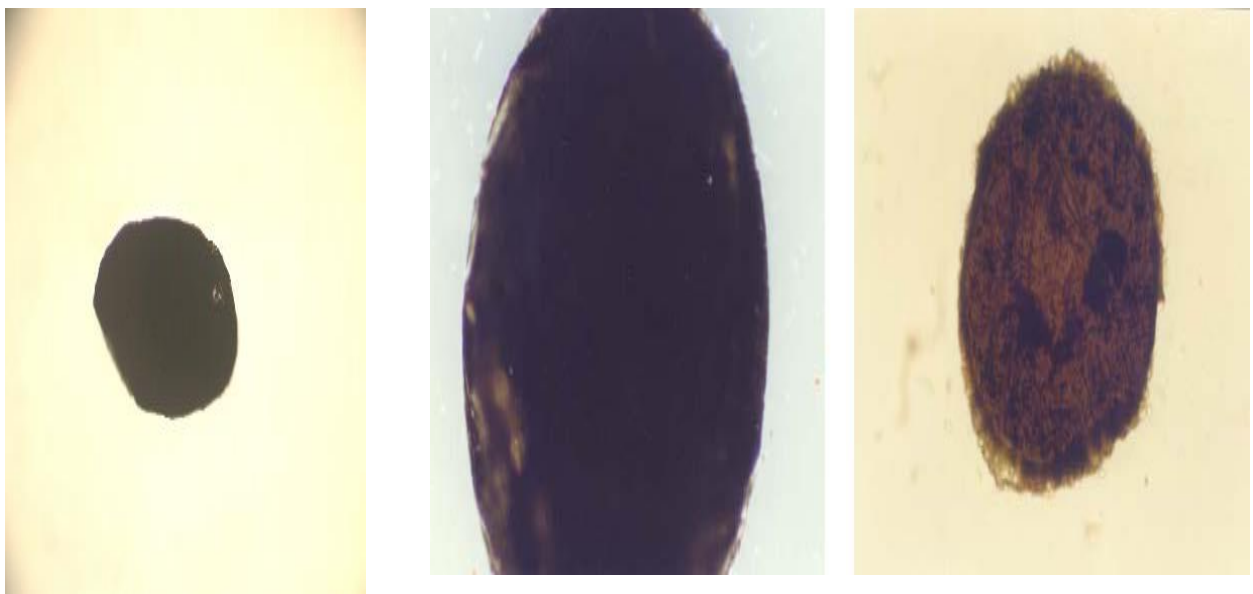


Figure V.1: Tache d'étain Sn.

Chapitre V : Résultats et discussions

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 aiguille

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 au fur et 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.

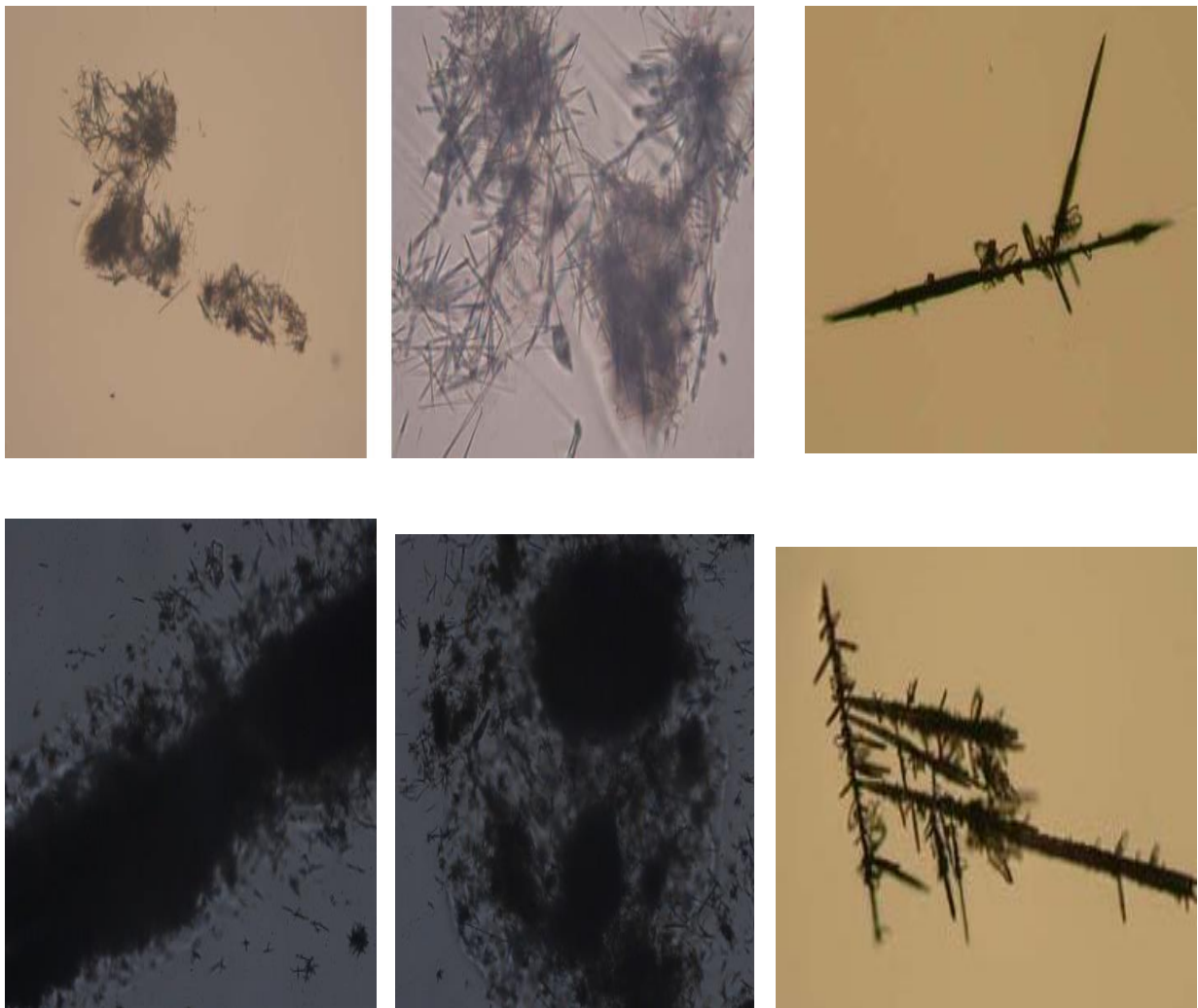


Figure V.2 : Pierre d'Oxyde d'étain en aiguille.

Chapitre V : Résultats et discussions

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

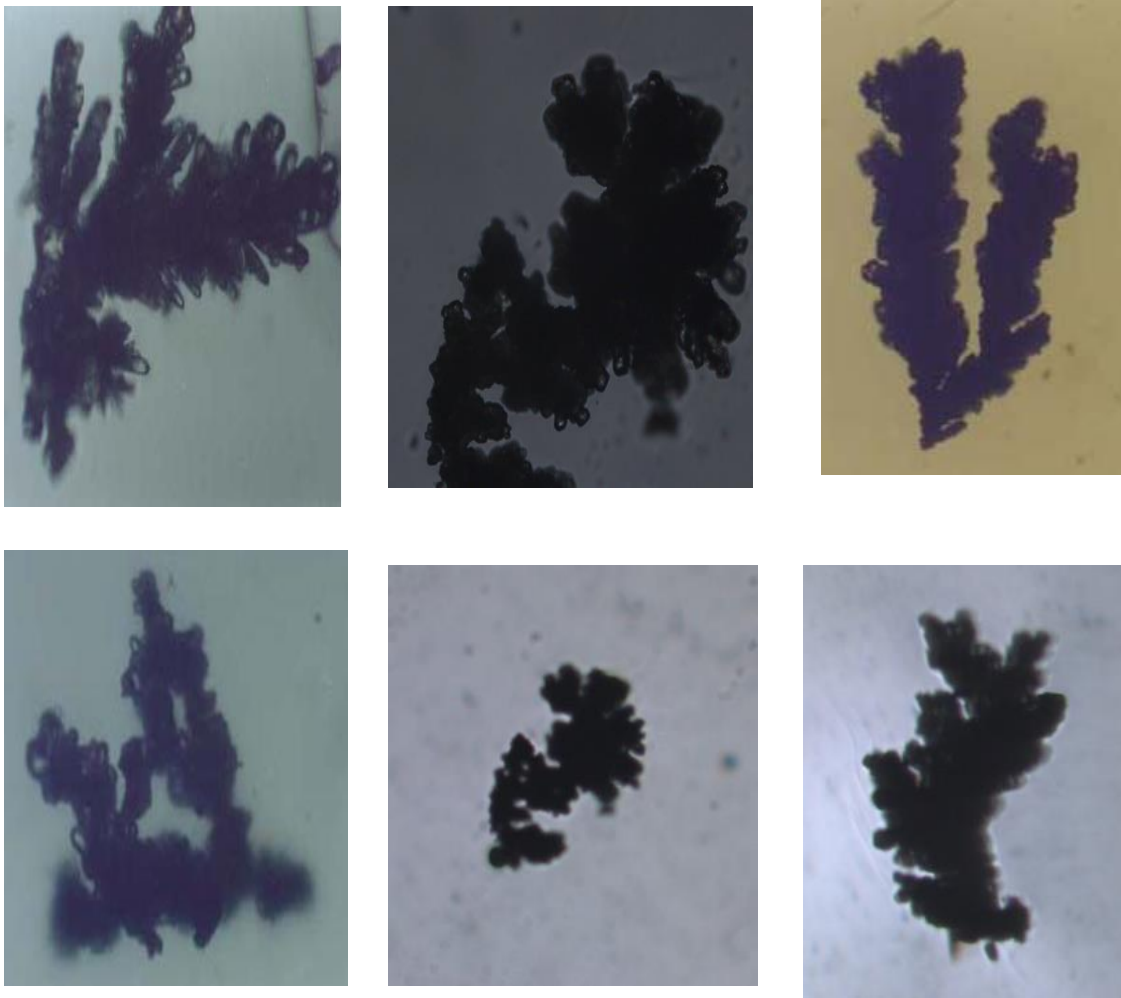


Figure V.3 : Pierre d'Oxyde d'étain en Corail.

Chapitre V : Résultats et discussions

V.2.2 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 V.1 et sur la figure V.4

Tableau V.1 : Les proportions des composant dans un échantillon du verre.

Symbole	SiO₂ (%)	Na₂O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al₂O₃ (%)	K₂O (%)	SO₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	SnO₂ (%)	ZrO₂ (PPM)	SrO (PPM)
verre 10mm	72,47	14,06	8,48	4,29	0,3	0,15	0,09	0,08	0,06	0,02	47	27

Chapitre V : Résultats et discussions

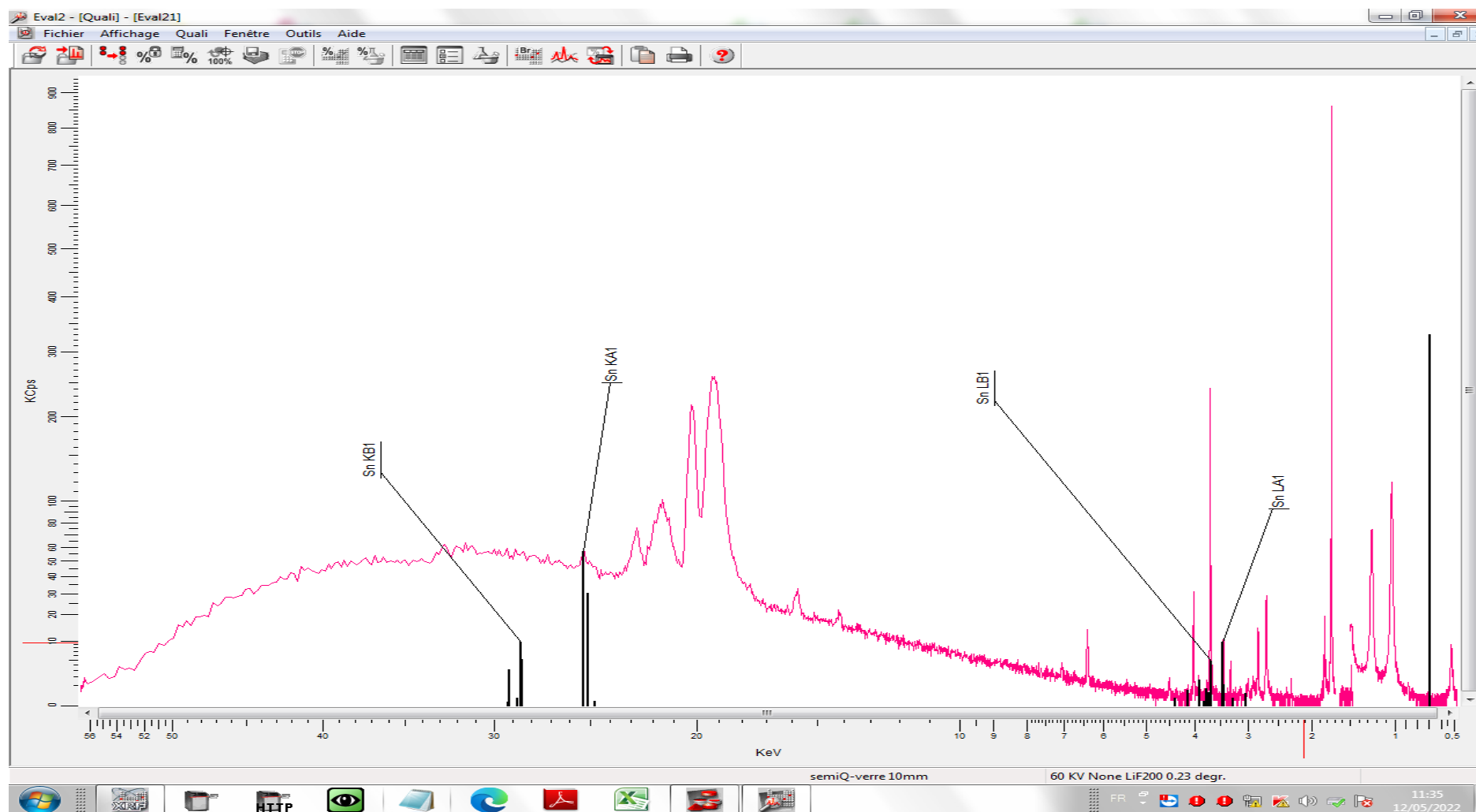


Figure V.4 : La quantité d'étain dans un échantillon.

❖ Discussion

Le pourcentage de dioxyde d'étain SnO_2 est de 0.02 qui est une valeur assez importante qui influe sur la qualité du produit.

V.3 Analyse pyrolytique :

Les résultats obtenus par le test de la durabilité représenté dans le tableau V.2

Chapitre V : résultats et discussions

❖ **Tableau V.2** : Les essais du pyrolytique.

date	Désignation	Débit (ml/min)	Avec ou sans H2(m ³ /h)	N° de l'échantillon	Épaisseur (mm)	Exigence : ΔEC $MC \leq 2,5$	Caractéristiques optiques					Commentaire			
							RF (380-780)	TL (380-780)	Réflexion Film			Durabilité	caractéristique optique		
									$57,5 < L^* < 63,5$	$-3,25 < a^* < -3,10$	$-4,55 < b^* < -0,40$		L	A	b
25/04/2022	VMFG-6mm à 13h15--Ti-O	1,2	Avec H2=27	1(D)	5.86	3.09	31.4	67.55	61.31	-2.38	-4.01	NC	C	NC	NC
				2(MD)	5.88	0.12	/	/	62.59	-2.28	-5.7	C	C	NC	NC
				3(M)	5.9	0.22	/	/	61.11	-2.29	-5.08	C	C	NC	NC
				4(MG)	5.88	2.17	/	/	60.65	-2.67	2.32	C	C	NC	NC
				5(G)	5.9	0.55	/	/	62.07	-2.45	-2.59	C	C	NC	NC
29/04/2022	VMF-6mm à 12h25min-Ti-o	0,6	avec H2=30	1(M)	5.92	0.79	27.8	70.81	59.85	-1.79	-9.19	C	NC	NC	NC
				2(MD)	5.88	0.34	/	/	59.76	-1.79	-10.68	C	NC	NC	NC
				3(D)	5.91	1.44	/	/	49.23	-0.8	-10.68	C	NC	NC	NC
				4(MG)	5.9	0.12	/	/	55.4	-1.29	-11.6	C	NC	NC	NC
				5(G)	5.85	1.1	/	/	54.97	-1.25	-11.5	C	NC	NC	NC
08/05/2022	VMFG-6mm—à 13h55-Ti-O	1,2	avec H2=27	1(D)	5.88	1.03			62.48	-2.44	-2.46	C	C	NC	C
				2(MD)	5.89	0.38	/	/	62.28	-2.54	-1.81	C	C	NC	C
				3(M)	5.89	1.43	/	/	61.61	-2.46	-2.99	C	C	NC	C
				4(MG)	5.89	0.39	/	/	62.37	-2.39	-3.43	C	C	NC	C
				5(G)	5.86	1.63	/	/	62.21	-2.42	-2.78	C	C	NC	C

❖ **Discussion :**

A partir des résultats obtenus du tableau nous tirons quelque remarque :

- Le 1^{er} essai : le débit de verre à l'état visqueuse 1.2 ml/min et le débit de H₂=27 m³/h :
 - ❖ Durabilité et indice optique L conforme
 - ❖ Les caractéristique optique a, b non conforme
- La 2^{ème} essai le débit de verre à l'état visqueuse 0.6 ml/min et le débit de H₂=27 m³/h :
 - ❖ Durabilité conforme
 - ❖ Les caractéristique L, a, b non conforme
- La 3^{ème} assai le débit de verre à l'état visqueuse 1.2 ml/min et le débit de H₂=27 m³/h :
 - ❖ Durabilité conforme
 - ❖ L'indice a non conforme

Nous concluons qu'il y'a des améliorations dans la couche placée.

CONCLUSION GENERALE

L'étain pur de part ces propriétés physico-chimiques représente un matériau de choix dans la fabrication du verre plat par flottage. Cependant, l'oxydation de ce dernier engendre des multiples problèmes tant à la qualité du produit fini et réduit par conséquent ses applications futures, tant à la durée de vie du bain d'étain et la durée de vie de l'unité de fabrication. Même durant notre stage, l'oxydation d'étain a été le frein principal pour le lancement de l'élaboration de couches minces par dépôt pyrolytique.

Pour cela, nous avons effectué une étude rigoureuse permettant d'analyser et de synthétiser l'origine des défauts et les sections pour pouvoir réduire, voire éliminer, les oxydes d'étain générés.

L'augmentation de la teneur en oxygène dans le bain d'étain engendre une augmentation de la réactivité de l'étain donnant lieu à la formation de SnO/SnO₂. La mauvaise étanchéité est le principal facteur induisant à ce phénomène.

Dans la continuité de ce travail, nous avons pu assister au lancement du projet de verre à couches par pulvérisation –procédé pyrolytique– et de voir les différentes opérations d'analyses du produit fini. La société ayant décidé de procéder au essais même en présence des défauts d'oxyde d'étain afin de trouver différentes solutions aux autres phénomènes et incidents non prévus dans le processus. Une introduction a été donnée dans ce rapport et plus de détail sera donné par d'autres développements futurs.

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 optimiser ainsi les ressources financières de l'usine et en une autre mesure l'effort des effectifs opérants sur les équipements, libérer aussi les espaces de stockage et préserver l'image de l'entreprise.

Même si le principal problème a été la qualité d'air comprimé qui a affecté aussi le débit et a eu un impact négatif sur plusieurs sections, nous soulignerons en-dessous quelques pistes de réflexions nécessaires pour traiter les causes indirectes et qui passeront vraisemblablement par des actions simples avec des effets positifs très importants.

La première tâche du personnel travaillant dans la section de formage - le bain d'étain - est d'empêcher l'entrée d'oxygène et de limiter la réaction d'oxydation de l'étain. Pour accomplir cette mission dans la perfection, il faut alors :

- Accorder plus d'attention au travail des agents qui veillent à l'étanchéité du bain d'étain
- Utilisez 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. Leur qualité et quantité a une incidence directe 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 N₂ et H₂
- 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 N₂+H₂ adéquate

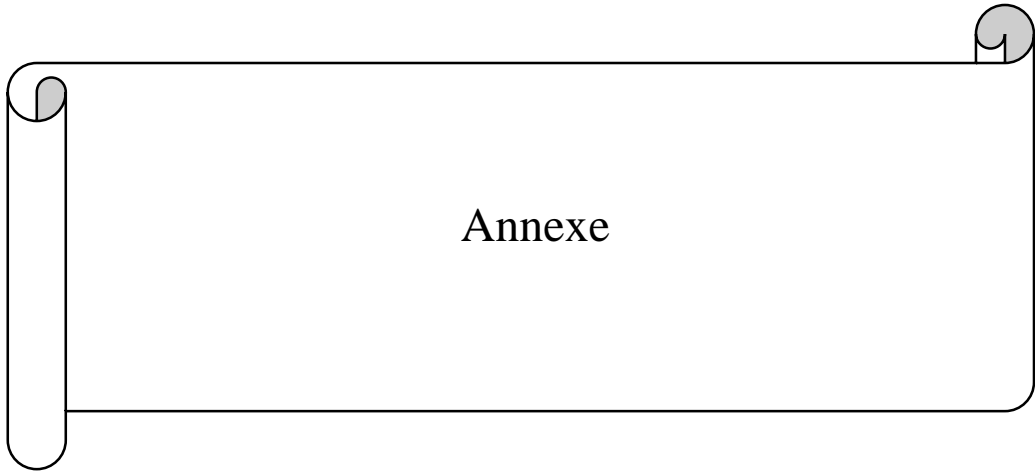
A la sortie du processus de formage, il ne faut pas oublier de procéder à des vérifications et à des achats permettant l'amélioration de la qualité du produit fini.

- Utiliser un charbon plus dur que celui utilisé actuellement afin de s'assurer que le grattage des rouleaux s'opère bien et augmenter la longévité des charbons
- 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
- Installer les refroidisseurs d'étain, stockés au niveau du magasin et pas utilisés

Concernant l'air comprimé il faut veiller à l'accomplissement -dans le temps prévu- les actions déjà entreprises. Les réglages et les modifications apportés ont donné des bons résultats tout en assurant une bonne qualité et un débit suffisant pour le bon fonctionnement des équipements. Il faut :

- Lecture et enregistrement instantanés de la pression d'air comprimé de la ligne float 1 au niveau de l'automate. Mettre un seuil minimal d'alerte.
- Tester et déterminer la pression d'air de contrôle minimale qui permettra le bon fonctionnement et/ou le dysfonctionnement des vannes pneumatiques du système de distribution de gaz.
- Remplacez toutes les vannes qui fuient depuis l'atelier d'air comprimé aux installations du float 1.
- Maintenance et fonctionnement optimisé du sécheur dans un atelier public d'air comprimé.
- Fermez toutes les connexions et picages inutiles.
- Déplacez la buse fournissant l'air comprimé vers la table de conditionnement en amont de la vanne d'arrêt avec le réseau de conduite de verre feuilleté.
- Découvrez comment le compresseur ATLAS G110 parvient à surmonter un déficit de pression en exécutant une simulation avec le compresseur d'air utilitaire éteint.
- Rédiger une procédure à suivre en cas d'événement similaire dans le système de distribution de gaz.
- Former le personnel intervenant d'exploitation et maintenance et faire des simulations.

Une dernière recommandation consiste à faire un nettoyage du bain d'étain avant de lancer la production du verre pyrolytique et coloré.



Annexe

Annexe 1

L'étain : élément chimique de numéro atomique 50 (symbole Sn)

Symbole atomique: Sn

Numéro atomique: $Z=50$

Principal isotope: $A=120$

Structure électronique: $(K)^2(L)^8(M)^{18}(N)^{16}(O)^4$

Configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Période: 5

Groupe: 14

Famille: métaux pauvres

Electronégativité: 1,96

Masse molaire atomique: 118,7 g/mol



Origine – étymologie

Le nom de cet élément ainsi que son symbole (Sn) dérivent du latin « Stannum ». Ce terme était à l'origine utilisé pour désigner un alliage de plomb et d'argent. Il a également donné l'adjectif « stanneux » (relatif à l'étain) que l'on utilise parfois pour certains de ses composés comme par exemple le chlorure stanneux (chlorure d'étain) [38].

La découverte de l'étain, un peu d'histoire

L'étain, connu depuis l'antiquité, est un des premiers métaux utilisés par l'homme. Il a été découvert vers environ 3500 avant Jésus Christ et était initialement employé sous forme de bronze (alliage d'étain et de cuivre).

Il n'existe pas à l'état natif et était vraisemblable obtenu à partir de la cassitérite, un minerai constitué d'oxyde d'étain (qui reste toujours actuellement la principale source d'étain) [38].

L'étain sous forme de corps simple

C'est un métal gris caractérisé par une température de fusion relativement basse (232°C) qui ne s'oxyde qu'à haute température en présence de dioxygène en formant de l'oxyde d'étain. Il ne réagit pas avec l'eau mais peut réagir avec les acides et les bases [38].

Composés à base d'étain

- L'oxyde d'étain de formule SnO_2 : existe dans la nature sous forme d'un minérale appelé cassitérite constituant l'une des source d'étain.
- L'oxyde d'étain est aussi obtenu à haute température lorsque le dioxygène réagit avec de l'étain métallique.
- Le chlorure d'étain II de formule SnCl_2 : aussi appelé chlorure stanneux, il associe un ion étain II à deux ions chlorure. Il s'agit d'un solide blanc qui peut être utilisé comme additif alimentaire sous le code E502 et sert d'antioxydant et d'agent de rétention de couleur.
- Le fluorure d'étain de formule SnF_2 : il rentre dans la composition de certains dentifrices où il permet de lutter contre la formation des caries [39].

Composition de l'étain utilisé dans la fabrication du verre float

L'étain ne réagit pas chimiquement avec le verre et doit être très pur à l'ordre de 99,95% [40]. Il est vendu sous forme de lingots de 20~25Kg.

Element	MAMORE HIGH GRADE	
	MAX (%)	MIN (%)
Sn	-	99,9500
Pb	0,0100	
Sb	0,0200	
Cu	0,0100	
Fe	0,0100	
Zn	0,0010	
As	0,0100	
Bi	0,0100	
Co+Ni	0,0100	
Cd	0,0010	
Al	0,0010	
In	0,0100	
S	0,0100	



OFFRE

Article	Description	Quantité	Prix	Total
0701100	KG INGOTS D'ETAIN 99.9%SN	50000,00	19,50	975.000,00
P	TRANSPORT INCLUS DANS LA FACTURE	1,00	6.000,00	6.000,00
OFFRE CFR PORT D'ALGER - MONTANT CFR MODE DE PAIEMENT: 30%COMMANDE PRE-PAIEMENT + (REST) L/C À VUE IRRÉVOCABLE CONFIRMÉ DELAI DE LIVRAISON: UNE SEMAINE PAYS D'ORIGINE: ESPAGNE PAYS DE PRÉVENANCE DE LA MARCHANDISE: UE OFFRE VALABLE AUJOURD'HUI 24.06.2019 POIDS NET: 50.000 KG POIDS BRUT: 54.600 KG				
			Total:	981.000,00 €
Mode de paiement: 30%COMMANDE PRE-PAIEMENT + (REST) L/C À VUE IRRÉVOCABLE CONFIRMÉ				

Le taux de change pour le 12 mai 2022, 1 euro = 151,78 DZD

Pour cette commande de 50 tonnes en étain pur, le prix en dinars est de **148 896 180,00 DZD**, soit **2 977,92 DZD/Kg**.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE:

- [1] Q. Zhang, Z. Chen, Z. Li, « Simulation of tin penetration in the float glass processus (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] A. Boucq, G. Quinif, Y. Quinif, « Matière et Beauté, Verre-Reflet »,2004.
- [6] A. Renda, « Cumulative Cost Assessment of the EU Glass Industry », janvier 1998.
- [7] <https://infovitrail.com/index.php/fr/le-verre>, consulté le 19/03/2022.
- [8] J. Zarzyski, « les verres et l'état vitreux », Ed. Masson, Paris 1982.
- [9] J. Barton, C. Guillemet, « le verre, Science et technologie », France 2005.
- [10] H. Rawson, 1st ed, vol N°2, London: Academic Press, 1967.
- [11] W.H. Zachariansen, J. Chem. Soc.54, 3841, 1932.
- [12] G. Pajeau, Une petite encyclopédie du verre, vol 13N°5, octobre 2007.
- [13] KH. SUN, J. Amer. Ceram. Soc, 30 (1947) 277-281.
- [14] Y. Waseda, H. okazaki, T. masumoto, J. Mater, Soc 12(10) (1977) 1927.
- [15] J. Zarzyski, « Matériels science and technologie », vol N°9, 1990.
- [16] L-C Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, 2010.
- [17] H. Guezoun, « Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ » Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla 2012.
- [18] R. Boulmerka., « Etude du rendement thermique (débit spécifique) de la 1ere ligne flout et l'amélioration a apportée pour optimiser la consommation énergétique du gaz », mémoire, ENSMM-Annaba ,2016.
- [19] Yourgalss, « Le verre QUID », Articiel-2007.
- [20] J-F. Nye, « Physical Properties of Crystals », Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [21] CSTC « le verre et les produits verrières »,1999.
- [22] H. Bahiani, « rapport de stage », ENSMM-Annaba, 2021.

- [23] S. Etienne, « Les verres à couches », Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy Pôle Verrier/Cerfav ,2009.
- [24] J. Fourment & J Fourmation, « Fours de verrerie » Technique de l'ingénieur, 2000.
- [25] A. Iratni, « cours verre -MCQ » 2012-2013.
- [26] Document technique de l'entreprise, société MFG.
- [27] A. Khelfa, R. Boudjemia, « Etude physico-chimique de la durabilité des verres », diplôme master, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, 2018/2019.
- [28] Document technique de l'entreprise « Le verre et ses applications », société glas Trösch 4ème édition., Bützberg,2013.
- [29] A. Amiroche, « Étude du verre Float de l'industrie verrière Méditerranéen Float Glass "MFG" Algérie », diplôme master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020/2021.
- [30] J. Haussonne, J-L. Barton, P. Bowen, C- Carry, « Céramiques et verres principes et techniques d'élaboration », suisse 2005.
- [31] F. Lorraine, J. Bethanie, Ch. Stadler, C. Roberts, « Materials processing unified approach to processing of metals, ceramics and polymers »,2016.
- [32] A. Aattache, Polycopié « Nouveau matériau, Le verre dans le bâtiment », Université Des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2018.
- [33] S. Meftah et Y. Hafsi, « Optimisation des paramètres de bain d'étain et l'étenderie pour améliorer le rendement lors de la production du verre mince 3mm », Mémoire, ENSMM-Annaba,2021.
- [34] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie du verre, « Prévention et Contrôle Intégrés des Pollutions (PCIP) », décembre 2001.
- [35] Catalogue d'usine saint gobain, France,2019.
- [36] M. Yamane et Y. Asahara, « Glasses for Photonics » Press Cambridge University 2000.
- [37] Document technique de l'entreprise, société HBK, Chine.
- [38] D.N et V.D. Trifonov, « Chemical elements how they were discovered » P (33 à 34).
- [39] D-E. Newton, « Chemical éléments 2nd édition » P (611 à 618).
- [40] Documentation interne de l'entreprise.