

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté Science et Technologie



Mémoire de Fin d'Etude : Master

Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Elaboration et étude des propriétés physico-chimiques du verre sodocalcique de l'industrie du verre MFG Algérie

Présenté par :

BELABED Tayeb

BEKAKRIA Thbet

Encadré par :

Pr.SATHA Hamid

Juin 2022

DEDICACE I

A ma très chère mère **Fatima**

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre. Ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotes a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père **Ouzir**

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes oncles

A mes sœurs **Rima et Maroua**

A mes amis **Djamel, Habib, Maysem, Oussama, Alla**

Puisse Dieu vous donne santé. Bonheur.
Courage et surtout réussite

TAYEB

A ma très chère mère

**Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier
comme il se doit. Ton affection me couvre. Ta bienveillance me
guide et ta présence a mes cotes a toujours été ma source de
force pour affronter les différents obstacles.**

A mon défunt père

**Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et
m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon
affection.**

A mes sœurs

A mes amis

**Puisse Dieu vous donne santé. Bonheur. Courage et surtout
réussite**

Thabet

Remerciements

لله الحمد من قبل ومن بعد على إتمام هذا العمل

حمدا يليق بجلاله و عظيم فضله و إحسانه

إنه هو تعالى أهل الثناء و الحمد

Nous tenons à exprimer nos reconnaissances au dirigeant de ce mémoire, Pr SATHA Hamid. Nous le remercions de nous avoir encadrés, orientés, aidés et pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Nous tenons à témoigner toute notre gratitude à Ben Yousef, et tout le staff de la ligne de MFG, pour leur confiance et leur soutien inestimable qui ont permis la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nos sincères remerciements,

A nos familles qui par leurs prières,

Leur soutien constant et leurs encouragements.

Enfin, nos remerciements vont à tous les amis.

ملخص :

تتعلق الأطروحة الحالية بدراسة مراحل صناعة الزجاج من خلط المواد الأولية لغاية الحصول على منتج زجاجي ذو جودة عالية. تشمل صناعة الزجاج كل من عملية صناعة الزجاج الطافي للحصول على ألواح الزجاج، وكذلك عملية صناعة الزجاج المصفح. و أهم خاصية للزجاج من ناحية تصنيعه هي لزوجته والتي تعتمد على درجة الحرارة، لذا فإن الزجاج يحتاج إلى درجة حرارة عالية جدا للتخلص من الفقاعات الموجودة فيه.

مكنتنا دراسة مراحل صناعة الزجاج خلال الانصهار، التشكيل و التصليب من تبين أهمية لزوجة الزجاج وتأثير عوامل حمام القصدير وانتقال الزجاج من التشكيل إلى التصليب على سطح و سمك الزجاج الشفاف 3 و 4 مم . مما مكن التعرف على بعض النتائج و الحلول المختلفة عن عيوب الزجاج.

الكلمات المفتاحية:

زجاج عائم، التحول الزجاجي، أكسيد السيليسيوم، المزيج الزجاجي، حمام القصدير، توب رول

Résumé

Le présent mémoire concerne l'étude des étapes de l'industrie du verre depuis le mélange des matières premières jusqu'à l'obtention du produit, l'industrie du verre comprend le processus de production de verre Float pour obtenir du verre plat, ainsi que le processus de fabrication du verre feuilleté. La propriété la plus importante du verre en termes de fabrication est sa viscosité, qui dépend de la température élevée, de sorte que le verre a besoin d'une température élevée pour débarrasser des bulles d'air qu'il contient.

L'étude des étapes de fabrication du verre lors de la fusion, du formage et du figeage nous a permis de montrer l'importance de la viscosité du verre, l'effet des facteurs du bain d'étain et le passage du verre du formage au durcissement sur la surface et l'épaisseur des verres transparents 3 et 4 mm. Ce qui permet d'identifier certains résultats et différentes solutions pour les défauts du verre.

Mots de clés :

Verre Float, transition vitreuse, oxyde de silicium, mélange vitrifiable, bain d'étain, Top Roll.

Abstract

This work deals with the study of the stages of the glass industry from the mixing of raw materials to obtaining the product, the glass industry includes the production process of Float glass to obtain flat glass, as well as a the manufacturing process of laminated glass. The most important property of glass in terms of manufacturing is its viscosity, which depends on high temperature, so glass needs high temperature to rid it of air bubbles.

The study of the glass manufacturing steps during melting, forming and congealing allowed us to show the importance of the viscosity of the glass, the effect of the factors of the tin bath and the passage of the glass from the forming hardening on the surface and the thickness of transparent glasses 3 and 4 mm. This allows identifying certain results and different solutions for the defects of the glass.

Keywords:

Float glass, vitreous transition, silicon dioxide, mixture glassy, tin bath, Top Roll.

Liste des figures

Figure 0.1 : L'industrie MFG	4
Figure 0.2 : Photo MFG	6

Chapitre I

Figure I.1 : Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO ₂	10
Figure I.2 : Difractions X d'un cristal et d'un verre de silice, SiO ₂	11
Figure I.3. Variation de l'enthalpie, H, (ou volume molaire, VM) en fonction de la température pour un verre et pour un cristal	12
Figure I.4. Variation de la température de transition vitreuse (T _g) en fonction de la vitesse de refroidissement (v).....	13
Figure I.5: représentation schématique d'un réseau cristallin de silice	14
Figure I.6: Représentation schématique de la structure de verre de silice	15
Figure I.7 : Substitution de deux molécules SiO ₂ par une molécule Al ₂ O ₃ dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontant)...	16
Figure I.8 : Variation de la viscosité d'un verre silicosodo-calcique en fonction de la température	17
Figure I.9 : Le verre plat.....	26
Figure I.10 : Verre feuilleté	26
Figure I.11 : L'assemblage de deux feuilles du verre et une feuille de PVB	27
Figure I.12 : Chaîne de fabrication du verre feuilleté.....	29
Figure I.13 : Le verre creux	31
Figure I.14 : Les fibres de verre	31

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma montrant la procédé Float	35
Figure II.2 : Les étapes de fabrication du verre plat Float	35
Figure II.3 : Secteur de pourcentage de la matière première utilisée pour la fabrication du verre.....	36
Figure II.4 : Stock de sable	37
Figure II.5 : Stock de carbonate de soude	38
Figure II.6 : Stocke de calcaire	39
Figure II.7 : Stock de Feldspaths	40
Figure II.8 : Stock de dolomie	41
Figure II.9 : Stocke de sulfate de soude	42
Figure II.10 : Oxyde de fer naturel.....	42
Figure II.11 : Calcin récupéré et stocké.....	43
Figure II.12 : Traitement de matière première (sable)	44
Figure II.13 : Schéma de transports des matières premières	45
Figure II.114 : Malaxeur des matières premières.....	46

Figure II.15 : Le mélange transporté vers le four	47
Figure II.16: Schéma de four « Float » régénérateurs, bruleurs latéraux	48
Figure II.17 : Schéma des différentes zones du four	49
Figure II.18 : Schéma de fonctionnement d'un four à régénérateurs	50
Figure II.19 : Diagramme d'équilibre $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	52
Figure II.20 : Schéma d'un bain d'étain (vu droite)	55
Figure II.21 : Schéma d'un bain d'étain (vu dessus)	55
Figure II.22 : Top-Rolls	56
Figure II.23 : Schéma d'un bain d'étain	57
Figure II.24 : Étenderie MFG	58
Figure II.25 : Schéma descriptif de l'étape de recuit	59
Figure II.26 : Système de découpe	60
Figure II.27 : Schéma descriptif de la découpe	61
Figure II.28 : La différence entre la transmission Lumineuse et la réflexion Lumineuse	62
Figure II.29 : le test zébra	62
Figure II.30 : Contrôle de qualité La lumière latérale	63
Figure II.31 : le stock de verre (MFG)	64

Chapitre III

Figure III.1: l'analyse granulométrique.....	68
Figure III.2: Les étapes de détermination le taux d'humidité	69
Figure III.3 : Spectromètre d'analyse de fluorescence de rayon X à MFG	70
Figure III.4 : Mesure de la densité	71
Figure III.5 : Contrôle par Microscope optique	72
Figure III.6 : Spectrophotomètre à MFG	73
Figure III.7 : Contrôle visuel	74

Chapitre IV

Figure IV.1 : Courbe d'analyse granulométrique du sable	82
Figure IV.2 : Courbe d'analyse granulométrique de dolomie	84
Figure IV.3 : Courbe d'analyse granulométrique de sulfate de sodium MFG	85
Figure IV.4 : Insertion de l'échantillon dans le spectromètre	86
Figure IV.5 : Bulles de SO_2 et d' O_2 formées lors du contact des grains de sables non dissous et du sulfate de sodium	92
Figure IV.6 : Photo d'une machine de manutention du verre plat	96

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Points fixes de viscosité.....	18
Tableau I.2 : Les différentes catégories de verres industriels	25
Tableau II.1 : Les caractéristiques du verre Float	36
Tableau IV.1 : Analyse chimique par fluorescence X du sable.....	77
Tableau IV.2 : Analyse chimique par fluorescence X de feldspath	78
Tableau IV.3 : Analyse chimique par fluorescence X de calcaire	78
Tableau IV.4 : Analyse chimique par fluorescence X de dolomie	79
Tableau IV.5 : Résultats des tests physiques du sable	80
Tableau IV.6 : Analyse granulométrique du sable MFG	81
Tableau IV.7 : Résultats des tests physiques de la dolomie	82
Tableau IV.8 : Analyse granulométrique de dolomie MFG	83
Tableau IV.9 : Analyse granulométrique de sulfate de sodium	85
Tableau IV.10 : Résultats de l'analyse spectroscopique d'échantillons de verres de récupération	87
Tableau IV.11 : Pertes de qualité durant la campagne 3 mm	94

Table des matières

Résumés (Arabe, Français, Anglais)	I
Sommaire	
Introduction Générale	1
Présentation de l'entreprise	3
L'entreprise MFG :	4
Développement :	5
Objectifs de MFG.....	6
Les effectifs de MFG.....	6
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1. Historique du verre	8
I.2. Qu'est-ce qu'un verre	8
I.3. Définition du verre	9
I.4. Définition de l'état vitreux	10
I.5. Transition vitreuse	11
I.6. La composition d'un verre.....	13
I.7. Structure du verre	14
I.7.1. Oxydes formateurs (formateurs de réseau).....	14
1.7.1.1. Description de la molécule de silice	14
I.7.2. Oxydes modificateurs (modificateurs de réseau).....	15
I.7.3. Oxydes intermédiaires	16
I.8. Les propriétés du verre.....	17

I.8.1. Propriétés rhéologiques	17
Viscosité.....	17
La tension superficielle	18
I.8.2. Propriétés physiques	18
Densité :	18
I.8.3. Propriétés mécaniques	19
Dureté	19
Elasticité.....	19
Coefficient de Poisson (coefficient de contraction latérale)	19
Ténacité.....	20
Résistance à la compression	20
Résistance à la flexion	20
I.8.4. Propriétés thermiques	21
La chaleur spécifique	21
Conductivité thermique	21
Dilatation thermique	21
Résistance aux chocs thermiques.....	21
I.8.5. Propriétés chimiques	21
L'action de l'eau.....	21
L'action de l'air	22
L'action de la lumière.....	22
L'action des acides	22
I.8.6. Propriétés optiques	22
I.9. Famille des verres	22

I.9.1. Les verres sodo-calciques	22
I.9.2. Les verres de borosilicates	23
I.9.3. Les verres d'aluminosilicates	23
I.9.4. Verre au plomb	24
I.9.5. Les verres à base de zircone	24
I.10. Type des verre	25
I.10.1. Le verre plat	25
I.10.1.1. Le verre feuilleté MEDILAM	26
Principe de fabrication du verre feuilleté	27
1. Lavage et séchage du verre	27
2. Assemblage	28
3. Dégazage	28
4. Empilement et poudrage	28
5. Autoclavage	28
6. Contrôle et emballage	29
Performance.....	29
Caractéristiques physico-chimiques	30
Spécification technique «feuillets »	30
I.10.2. Le verre creux	30
I.10.3. Les fibres de verre	31
Conclusion	32

Chapitre II : Technologie du verre

II.1. Verre plat « Float »	34
II.1.1. Les caractéristiques du verre Float	36
II.2. Les étapes de fabrication du verre plat Float	36
II.2.1. La matière première utilisée pour la fabrication du verre sodo-calcique	36
Le sable	37
Le carbonate de soude	37
Calcaire	38
Feldspaths.....	39
La dolomie	40
Sulfate de soude	41
Charbon.....	42
Oxyde de fer.....	42
Calcin.....	43
II.3. La ligne de production du verre	43
II.3.1 Préparation du mélange vitrifiable	43
II.3.2. L'enfournement	47
II.3.2.1. Le four de fusion	47
II.3.2.1.1. Chambres régénératrices	49
II.3.2.2. Les étapes de l'élaboration d'un verre dans chaque zone	51
Fusion.....	51
Affinage	53
Homogénéisation (gorge)	54

Conditionnement thermique.....	54
II.3.3. Le bain d'étain	54
II.3.4. L'étenderie	58
II.3.5. La découpe	60
II.3.6. Salle de contrôle.....	61
II.3.7. Stockage	63
Conclusion	65

Chapitre III : Matériel et méthodes

Introduction	67
III. Les analyses effectuées au niveau de laboratoire	67
III.1.1. Analyse granulométrique	67
a) Matériel et produits utilisés	68
b) Mode opératoire.....	68
c) Objectif.....	69
d) Expression du résultat	69
III.1.2. Détermination du taux d'humidité	69
a) Matériel et produits utilisés	69
b) Mode opératoire	70
c) Expression du résultat	70
III.1.3. Fluorescence des rayons X.....	70
III.1.4. Densité	71
III.1.5. Microscope optique.....	71

III.1.6. Spectroscopie	72
III.2. Les contrôles optiques visuels.....	73

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Analyse chimique par fluorescence X	77
IV.1.1.Sable	77
IV.1.2. Feldspath	78
IV.1.3. Calcaire	78
IV.1.4. Dolomie	79
IV.2. Analyse granulométrique	79
IV.2.1. Le sable	80
IV.2.2. La dolomie	82
IV.2.3. Sulfate de sodium.....	84
IV.3. Analyse optique de produit final	86
IV.3.1. Spectroscopie	86
Résultats obtenus de MFG	88
IV.4. les défauts dans le verre.....	88
IV.4.1. Liste des défauts du verre	88
IV.4.1.1. Défauts d'origine non solide ; inhomogénéités gazeuses	90
La solubilité des gaz	90
Les phénomènes engendrant des bulles d'air	90
L'origine des gaz et leurs solubilités dans le verre en fusion	91
IV.4.1.2. Défauts d'origine solide	93
Inclusions causées par des métaux et composés réduits du verre	93

Inclusions causées par la réduction des composants du verre par les impuretés présents dans le mélange vitrifiable	94
IV.4.3. Problème des paramètres des top-rollers	94
IV.4.3.1. Analyse des pertes en production du verre de 3 mm d'épaisseur.....	94
Pertes de qualité.....	94
Pertes de bords	95
Pertes de maintenance	96
Pertes de mauvaise découpe	97
Conclusion et suggestions.....	97
Conclusion générale	98
Références bibliographiques.....	100
Annexes	104

Introduction Générale

Introduction générale

Le verre accompagne l'aventure humaine depuis au moins cent-mille ans, et il se trouve dans des applications et dans des secteurs aussi nombreux que variés. Les produits verriers ont connu de fabuleux développements ces dernières décennies, et l'augmentation de leurs performances va de pair avec le souhait de répondre à des exigences parfois particulières ; Ce qui a mené à une multitude de matières, caractéristiques et techniques.

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 et lui en offre tous les jours de nouveaux. Le nombre de publications sur le verre est également grand.

Le verre est un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne, il est utilisé aussi bien dans le bâtiment (vitrage, isolation thermique) que dans l'industrie de l'emballage, du conditionnement, des transports, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, de l'éclairage, de l'affichage, écrans plats, T.V. etc....

Les progrès techniques et scientifiques de notre siècle ont considérablement élargi son champ d'application dans les secteurs de haute technologie, notamment dans le domaine des télécommunications.

Le verre, utilisé sous forme de fibres optiques, permet de véhiculer rapidement une masse d'informations à travers le monde entier. Mais pour assurer la transmission d'informations sur de longues distances et aussi pour alimenter un grand nombre de récepteurs à partir d'une source unique, il est nécessaire de régénérer le signal dès qu'il devient trop faible pour être exploité normalement. Cette fonction assurée autrefois par des récepteurs électroniques, est maintenant réalisée par des techniques d'amplificateurs optiques basées sur les propriétés de fluorescence des terres rares.

D'où vient le procédé du verre flotté, qui a été inventé dans les années 1950, en réponse à un besoin pressant d'une méthode économique pour créer du verre plat, pour des applications automobiles et des applications architecturales. Les méthodes de production de verre plat existantes créaient du verre avec des surfaces irrégulières ; un meulage et un polissage intensifs étaient nécessaires pour de nombreuses applications.

Notre stage de fin d'étude s'est déroulé au niveau de la 2^{ème} ligne de production du verre Float à l'entreprise Mediterranean Float Glass (MFG), sur l'étude des étapes de l'industrie du verre depuis le mélange des matières premières jusqu'à l'obtention du produit, l'industrie du verre comprend le processus

de production de verre Float pour obtenir du verre plat, ainsi que le processus de fabrication du verre feuilleté.

L'objectif principal de ce travail est de suivre le procédé de fabrication du verre, tout en passant par des analyses physiques et chimiques sur la matière première utilisée et de contrôler la qualité du produit fini.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre représente un rappel théorique, sur les notions du verre, sa composition et sa structure qui comporte les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et intermédiaires, la différence entre un cristal et un verre en se basant sur la transition vitreuse, les différentes familles et types de verre, et toutes les propriétés physico-chimie.

Quant au deuxième chapitre du cadre théorique, il comprenait le procédé Float de fabrication du verre plat et les différentes étapes de ce dernier lors de la fusion, du formage et du figeage nous a permis de montrer l'importance de la viscosité du verre, l'effet des facteurs du bain d'étain et le passage du verre du formage au durcissement sur la surface et l'épaisseur des verres transparents 3 et 4 mm.

Le troisième chapitre traitera les différents matériels et méthodes utilisées au niveau du laboratoire d'analyse du verre plat Float.

Les résultats et discussion seront abordés au dernier chapitre (IV).

Enfin, une conclusion générale, terminera ce travail de fin d'étude.

Présentation de l'entreprise

L'entreprise Mediterranean Float Glass

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



Figure 0.1 : L'industrie MFG

MFG se classe aujourd'hui parmi les premiers producteurs africains de verre. Son siège social et son usine sont implantés à l'Arbâa, Wilaya de Blida, à 32 km du port d'Alger, sur une superficie de 30 hectares. MFG diversifie sa gamme, en lançant en 2009 une ligne du verre feuilleté d'une capacité de 400 tonnes/jour, et une usine de transformation des produits verriers, lancée début octobre 2010.

MFG s'est rapidement imposée dans le monde verrier, faisant passer l'Algérie, dès sa première année d'existence, du stade d'importateur de verre plat exclusif à celui d'exportateur. Tout en répondant à la demande locale dont elle couvre à plus de 90%, MFG exporte 70% de sa production essentiellement en Europe occidentale (Italie, Espagne, France, Portugal...). Mais aussi vers la Tunisie, le Maroc et d'autres pays.

Depuis 2007, MFG a fait passer l'Algérie, de pays quasi importateur à celui d'exportateur en matière de verre ».Les 30% restants, suffisent largement à combler les besoins du marché national. L'activité d'export connaît à partir de 2017, avec le lancement d'une deuxième ligne float, un essor certain accompagné d'une extension sur d'autres destinations.

Développement:

Au bout de quatre années d'exercice, MFG a mis en place trois autres lignes de production de verre:

- 2007 : Unité de verre Float 1- 600T/j, actuellement en rénovation
- Décembre 2009 : une ligne de verre feuilleté
- Septembre 2011 : une ligne de verre à couches tendres
- 2016 : Unité de verre Float 2- 800T/j
- 2016 : Unité de verre électroménager

Début octobre 2010, MFG a mis en place une unité de transformation des produits verriers pour couvrir le marché algérien notamment en double vitrage isolant destiné à la fenêtre et à la façade des bâtiments.

MFG répond aussi aux besoins de plusieurs secteurs économiques tels que le BTP, l'électroménager, l'énergie, les panneaux solaire, le mobilier urbain et domestique.

En perspective (projets futur) :

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

Pour résumer MFG dispose d'une :

- Unité de production de verre plat clair.
- Unité de production de verre feuilleté.
- Unité de production de verre à couches tendres.
- Unité de transformation du verre plat.



Figure 0.2 : Photo MFG

Objectifs de MFG :

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

- Satisfaction des clients.
- Optimiser sa part du marché international.
- Satisfaire les demandes du marché national.
- Respecter l'environnement et l'hygiène et sécurité de ses employés.
- Un développement qualitatif et quantitatif de la production, pour cela, la société MFG envisage de réaliser une deuxième ligne d'une capacité de 800tonnes/jours.
- La réalisation de ce projet constitue l'une des étapes pour faire de MFG un opérateur incontournable dans le monde du verre plat.

Les effectifs de MFG :

MFG compte actuellement plus de 750 salariés qui mettent en pratique leurs compétences dans différents métiers afin de fournir un produit de choix et un service de qualité.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. 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. Ces métaux donnent une coloration rouge ou bleu-rouge pour le cuivre, bleu pour le cobalt, noir, vert-brun pour le fer, jaune pour l'antimoine et blanc pour l'étain. Mais l'identification de ces colorants n'a été faite qu'à une époque proche [1].

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique, et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Considérée autrefois comme une activité stratégique, la fabrication du verre, longtemps constituée d'une suite de tours de main, était traditionnellement tenue secrète.

Depuis un siècle environ les technologies verrières ont abandonné l'empirisme et se sont renouvelées. La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide. [2]

I.2. Qu'est-ce qu'un verre :

Les solides sont caractérisés à la fois par leur incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés. Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe, au contraire, l'arrangement des atomes observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide, l'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. Par suite de leurs modes d'obtention, les solides amorphes sont caractérisés par une énergie interne en excès par rapport aux autres états de la matière, si bien que si on les chauffe, ils subissent naturellement une transformation qui apparaît avant que la température de

fusion ne soit atteinte. Pour certains solides amorphes, cette transformation est un passage spontané plus ou moins violent vers l'état cristallisé. Un exemple parfois cité concerne les éléments en graphite des centrales nucléaires qui contiennent souvent du thorium. Le rayonnement β émis par cet élément provoque, au bout d'un certain temps de fonctionnement, l'amorphisation du graphite. Un traitement thermique ultérieur permet alors la recristallisation du graphite [2].

Mais pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui est le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux [3].

En résumé, on peut retenir pour le verre la définition proposée par Zarzycki : « Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse [4] ».

I.3. Définition du verre :

C'est dans les années 1980 que Zarzycki propose la définition du verre désormais adoptée : « Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». La notion de solide non cristallin est ici importante [4].

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision. Donc, pour définir un verre, on a le choix entre une définition opérationnelle et une définition structurale [4].

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

Définition structurale du verre : « Le verre est un solide non cristallin ». Suivant cette voie, les termes : « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. En réalité, ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. La définition structurale bien que simple en apparence est très générale. Si le verre est bien un solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre. C'est le cas des gels, qui peuvent parfois conduire à des verres par un traitement approprié [5].

Une autre définition thermodynamique suggérée : il s'agit d'un matériau hors d'équilibre, dont l'énergie est supérieure à celle des produits cristallisés correspondants et dont le retour à une situation plus stable (cristallisation) ne peut pas se faire qu'après des durées considérables [6].

Les verres classiques sont caractérisés par une absence de cristallinité, et par leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette propriété est fondamentale dans les applications techniques [5].

I.4. Définition de l'état vitreux

La matière présente en règle générale trois états : solide, liquide et gaz. Le passage d'un état à l'autre est défini précisément par des conditions thermodynamiques (pression, température). Les états liquide et gazeux sont caractérisés par un certain désordre à moyenne ou longue distance. L'état solide est quant à lui caractérisé par un ordre cristallin. Cet ordre est très bien vu expérimentalement en faisant une spectroscopie de diffraction X par exemple. Figure. I.2. On y voit apparaître des pics permettant de définir les distances interatomiques [4].

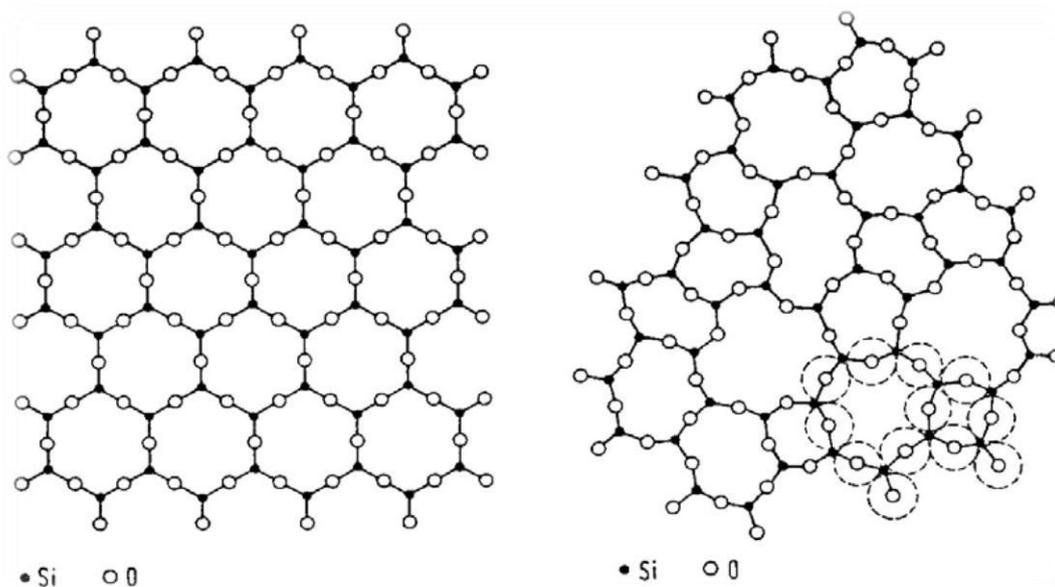


Figure I.1: Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO₂ cristal (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO₂ verre (à droite). En pointillé, l'espace occupé par les oxygènes

L'état vitreux est un état de solide amorphe qui ne présente pas d'état ordonné à longue distance. Le graphe de droite de la Figure. I.2 représente le spectre de diffractions X d'un verre de silice. L'état amorphe est clairement établi par l'absence de pics. Ceci peut être également vu en comparant les structures atomiques d'un cristal de silice, SiO₂ et d'un verre de silice. Bien que ces deux matériaux aient la même formule chimique, leurs états cristallins sont différents.

Une vision plane est représentée sur la Figure. I.2. Sur cette dernière figure, le silicium est représenté par un cercle plein alors que l'oxygène par un cercle vide. A gauche de la Figure. I.2, le cristal de silice présente une structure cristalline de type hexagonale. A l'inverse, sur la partie droite de cette même figure, le verre de silice est plus désordonné : il est impossible de prédire la position d'un atome de silicium ou d'oxygène à grande distance [7].

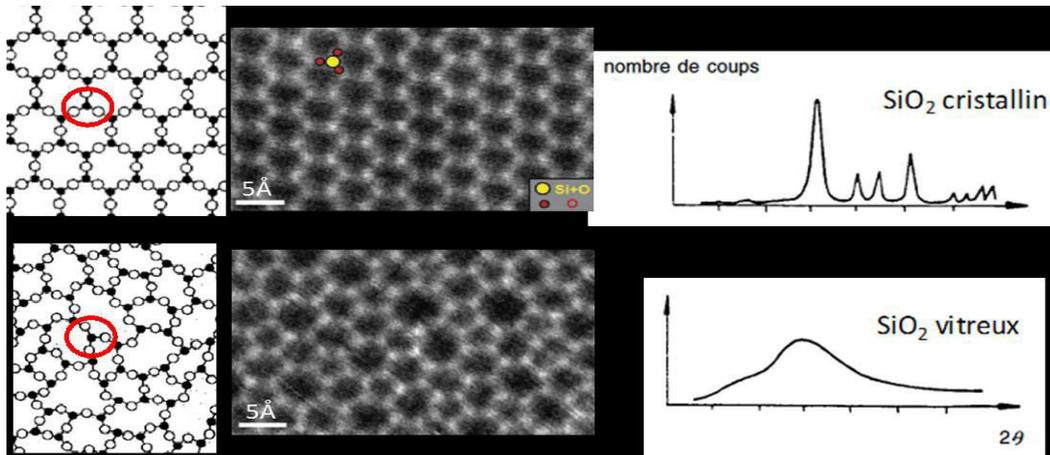


Figure I.2: Diffractions X d'un cristal et d'un verre de silice SiO_2 [4]

I.5. Transition vitreuse

En ce qui concerne la transition vitreuse, elle est définie au plus simple comme étant le passage de l'état liquide surfondu du mélange en fusion à l'état solide amorphe [4].

Elle est caractérisée par la variation de pente de l'enthalpie (H) ou du volume molaire (V_M) du liquide en fusion au cours de son refroidissement, ce phénomène n'étant pas observé dans les matériaux cristallins, Figure I.3, [8].

On peut constater, d'après la Figure I.3, que l'on ne peut pas attribuer une température exacte à la transition vitreuse, mais un domaine de température. En effet, pour une composition donnée, la température de transition vitreuse varie en fonction de la vitesse de refroidissement, Figure I.4, [8].

En effet, dans le cas d'un matériau cristallin, il y a une discontinuité de l'enthalpie (ou volume molaire) à la température de fusion T_f , qui se traduit par un changement de phase (contraction volumique) et donc une réorganisation structurale de liquide à solide. Dans le cas du verre, il n'y a pas de transition de phase (changement abrupte de l'enthalpie) mais une transition vitreuse en dessous de laquelle, l'enthalpie (ou volume molaire) du verre et du cristal évolue de manière identique (même pente). D'un point de vue thermodynamique, la transition vitreuse n'est ni une transition du premier ordre ni du second ordre. De plus, le verre présente le paradoxe de Kauzmann:

il ne respecte pas la troisième loi de la thermodynamique, c'est-à-dire qu'à zéro kelvin, il possède une entropie non nulle. Le verre s'assimile à un liquide figé ayant une viscosité élevée qui se comporte comme un solide à température ambiante et qui est donc métastable [9].

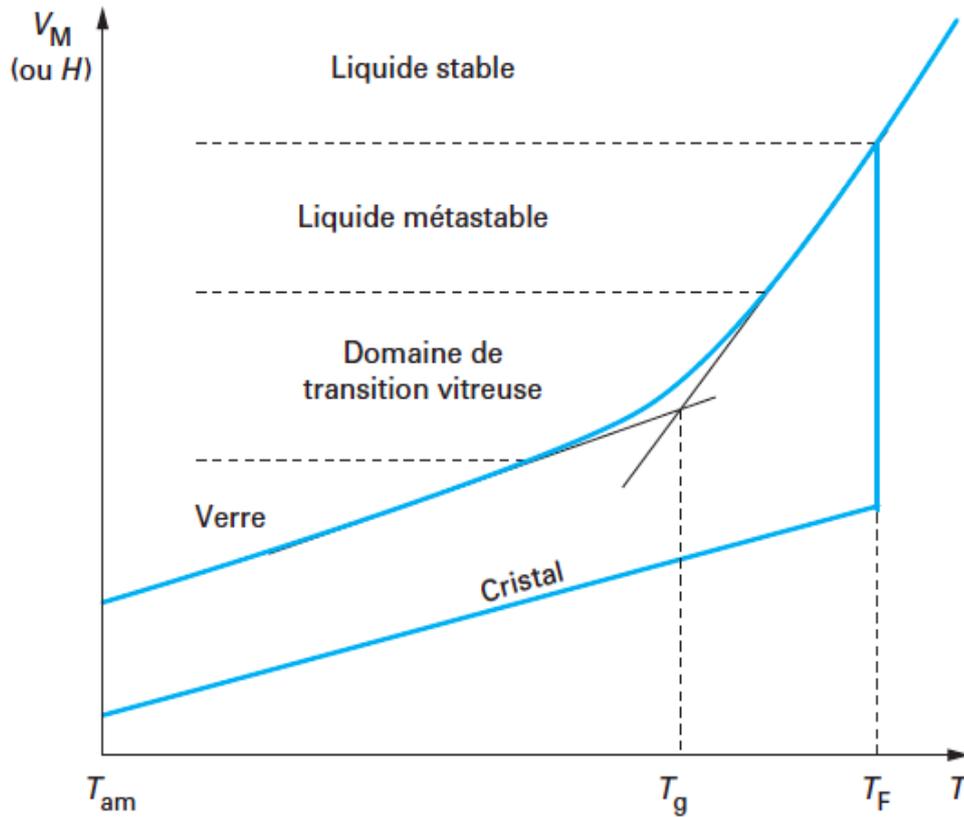
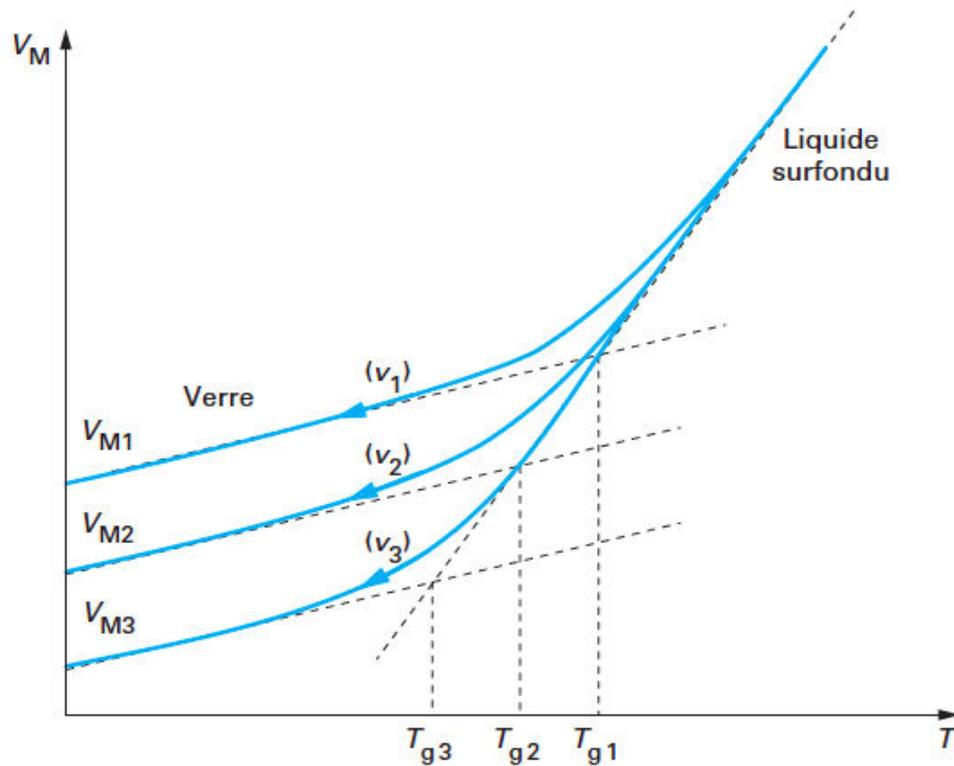


Figure I.3: Variation de l'enthalpie, H , (ou volume molaire, V_M) en fonction de la température pour un verre et pour un cristal.



V_{M1} , V_{M2} , V_{M3} indiquent les volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement :

$$v_1 > v_2 > v_3$$

Figure I.4: Variation de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la vitesse de refroidissement (v).

I.6. La composition d'un verre

La grande majorité des verres industriels ont des compositions très semblables et rentrent dans la définition de verre sodocalcique. Le verre sodocalcique est généralement composé :

- De 71 à 75 % de dioxyde de silice, SiO_2 , principalement extrait du sable,
- De 12 à 16 % d'oxyde de sodium Na_2O contenu dans le carbonate de sodium Na_2CO_3 ,
- De 10 à 15 % d'oxyde de calcium, CaO contenu dans le calcaire – CaCO_3 ,
- Et de petites quantités d'autres composants, destinés à conférer au verre des propriétés spécifiques [10].

Dans certaines compositions, un certain pourcentage d'oxyde de calcium ou d'oxyde de sodium est remplacé, respectivement, par de l'oxyde de magnésium, MgO , et de l'oxyde de potassium, K_2O . Des compositions plus détaillées de certains types de verre.

Le verre sodo-calcique est utilisé pour la fabrication de bouteilles, de bocaux, de vaisselle ordinaire et de fenêtres. Cette ample utilisation du verre sodo-calcique est due à ses propriétés physiques et chimiques. Parmi ces propriétés, la plus importante est l'excellente transmission de la lumière, d'où son utilisation dans le verre plat et dans la fabrication d'articles transparents. Ses propriétés élastiques et thermiques sont suffisantes, pour ce type d'applications, et les matières premières sont, en comparaison, bon marché et leur fusion peu coûteuse. Le coefficient d'expansion thermique est d'autant plus élevé et la résistance au choc thermique et aux agressions chimiques plus faibles que le contenu d'alcali est élevé. Le verre sodo-calcique ne convient généralement pas aux applications avec des changements de température brusques ou extrêmes.

I.7. Structure du verre

I.7.1. Oxydes formateurs (formateurs de réseau)

L'oxyde de silicium SiO_2 est le meilleur oxyde formateur dans l'industrie verrière, car il se trouve abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz). Ces composés ayant des caractéristiques covalentes, tels qu'oxydes ou sulfures de silicium, de bore, de phosphore ou de germanium...

Les sables utilisés dans l'industrie verrière contiennent plus de 99% de SiO_2 avec un taux d'impuretés inférieur à 0,2% [11].

I.7.1.1. Description de la molécule de silice

Chaque atome de silicium est placé au centre d'un tétraèdre et lié à quatre atomes d'oxygène (figure I.5). Ces tétraèdres sont liés ensemble par le sommet de telle sorte que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium.

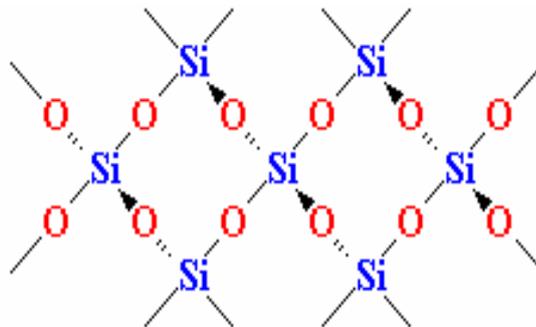


Figure I.5: Représentation schématique d'un réseau cristallin de silice [2]

C'est le cas du verre où chaque molécule de silice est identique (tétraèdre) mais où l'organisation des uns et des autres est inexistante (figure I.6). Cette fausse organisation se situe entre celle des

solides (ordonnée donc cristallisée) et celles des liquides (en mouvement donc amorphe). L'état vitreux est cet état solide amorphe (non cristallisé) caractérisé par la distribution désordonnée des molécules qui conservent néanmoins des distances fixes entre elles.

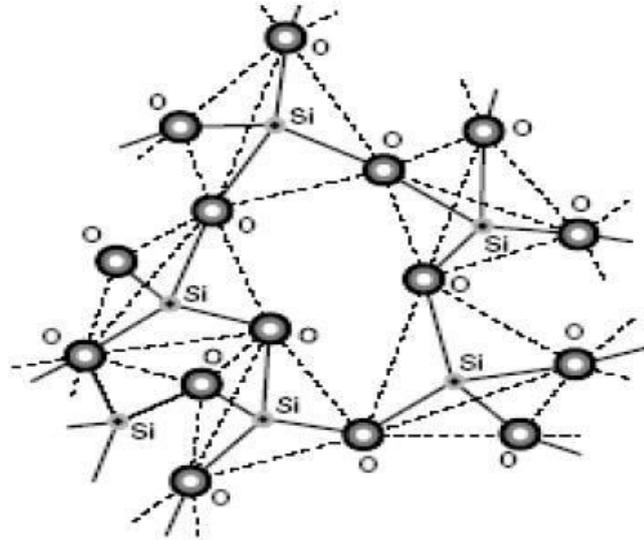


Figure I.6: Représentation schématique de la structure de verre de silice [8].

L'Anhydride borique B_2O_3 est un formateur couteux, souvent il est associé à la silice (verres borosilicatés) introduit sous forme de $B(OH)_3$ pur, ou plus communément sous forme de borax $2B_2O_3 \cdot Na_2O$ anhydre ou hydraté. Les verres courants contiennent moins de 1% de B_2O_3 . L'anhydride phosphorique P_2O_5 entre dans la composition de verres spéciaux [2].

I.7.2. Oxydes modificateurs (modificateurs de réseau)

Pour abaisser de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice des oxydes alcalins comme le sodium Na_2O et le potassium K_2O , appelés en industrie « **soude** » et « **potasse** », sont introduits sous forme de « **fondants** ».

Les compositions sont essentiellement à base de carbonate de sodium. Une partie de Na_2O est introduite sous forme de sulfate : le sulfate de sodium se décompose à haute température libérant des bulles de SO_2 qui facilitent l'affinage. Le nitrate NO_3 est ajouté pour ses propriétés oxydantes. K_2O , plus cher, est utilisé dans les verres au plomb « **cristal** » et certains verres colorés.

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

I.7.3. Oxydes intermédiaires

Il existe une autre catégorie d'oxydes entre les formateurs et les modificateurs dont la fonction est moins nettement définis et qui peuvent jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateur ou de modificateur. On les appelle oxydes intermédiaires. Un exemple est constitué par BeO, MgO et ZnO. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, Be^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} jouent le rôle d'ions modificateurs en créant deux oxygènes non-pontant. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins, Be^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} peuvent se placer en position tétraédrique, l'équilibre des valences étant apporté par deux ions alcalins voisins. BeO, MgO et ZnO jouent alors le rôle de formateurs de réseau [3].

La présence des alcalins à une influence analogue sur le rôle joué par Al_2O_3 . Quand il est seul cet oxyde ne vitrifie pas. Introduit dans la silice pure, Al^{3+} adopte la coordinence 6, inapte à la formation d'un réseau vitreux. Al_2O_3 joue alors le rôle de modificateur. Mais lorsque Al_2O_3 est introduit dans un verre contenant des alcalins, il devient possible à Al^{3+} de se substituer à Si^{4+} dans le réseau si, à son voisinage, se trouve un Na^+ qui compense la charge négative excédentaire (Figure I.7). Chaque Al_2O_3 introduit fait disparaître la paire d'oxygènes non-pontant qui était associée aux deux ions sodium.

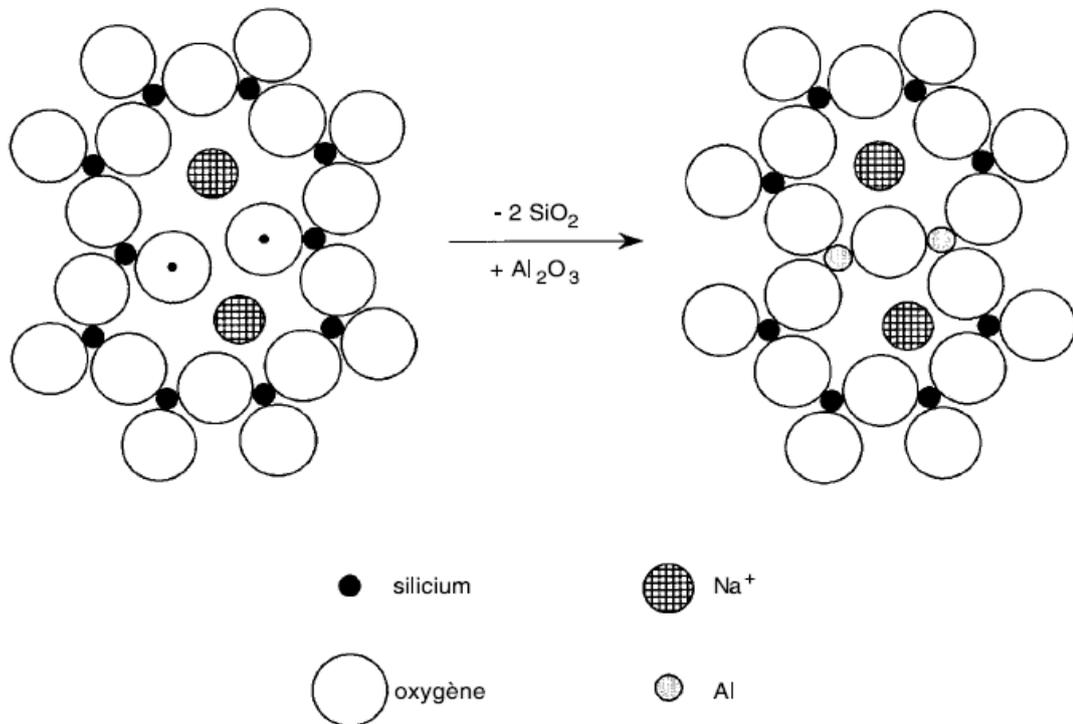


Figure I.7: Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontant) [3].

I.8. Les propriétés du verre

I.8.1. Propriétés rhéologiques

- Viscosité

La viscosité peut être définie comme le frottement interne des liquides. Elle est mesurée en poise, le poise étant la viscosité dynamique d'un liquide opposant une résistance d'une dyne au glissement dans son plan d'une surface plane d'un centimètre carré, avec un gradient de vitesse d'un centimètre par seconde et par centimètre.

Elle est désignée, par la lettre grecque η . Son inverse, utilisé dans certains calculs, est la fluidité. La viscosité est la caractéristique la plus importante des verres. Sa connaissance est indispensable à leur élaboration et à leur utilisation. Elle conditionne, en particulier, tous les procédés de façonnage (voir figure I.8) [6].

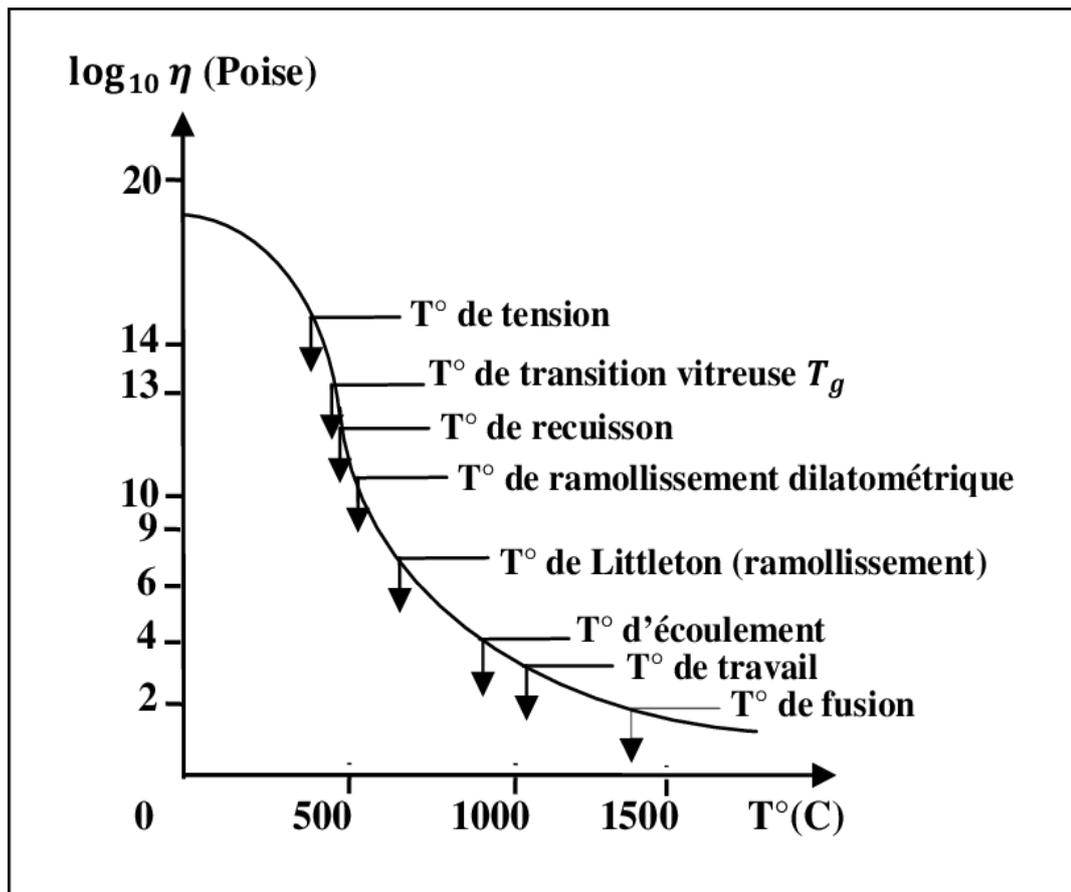


Figure I.8: Variation de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique en fonction de la température

Tableau I.1 : Points fixes de viscosité

Points Fixes	log η . (η . en Pa.s)	Opération technique
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Cueilage, moulage, étirage, laminage, soudure
Température de ramollissement	6,65	Soufflage (Littleton)
Température de ramollissement dilatométrique (point R)	10	Sortie de moule
Point de recuit	12	Début de recuisons
Point S (Transition vitreuse: Tg)	12	
Point de tension	13,5	Fin de recuisons
Point I	15	

- **La tension superficielle :**

Au sein d'un liquide ou d'un solide isotrope, l'ensemble des forces de liaison aux quelles est soumis un atome ont une résultante nulle, alors que celles qui agissent sur un atome situé à la surface libre ont une résultante f non nulle dirigée vers l'intérieur.

Par conséquent pour accroître l'aire de la surface libre, il faut fournir un travail pour transférer les atomes de l'intérieur vers la surface, en s'opposant à la force f . On admet que si la surface libre d'un système thermodynamique augmente de dA , son énergie libre augmente de :

$$dW = \delta \cdot dA \quad (I.1)$$

Le facteur de proportionnalité entre le travail dépense et l'accroissement de la surface se nomme « énergie de surface » ou « tension superficielle » et s'exprime en $J \cdot m^{-2}$.

I.8.2. Propriétés physiques :

- **Densité**

La densité du verre est de 2,5, soit une masse de 2,5 kg par m^2 et par mm d'épaisseur pour les vitrages plans. La masse volumique, exprimée dans le système d'unités légal, est de 2500 kg/m^3 . Un m^2 de verre d'une épaisseur de 4 mm a donc une masse de 10 kg [6].

I.8.3. Propriétés mécaniques :

- **Dureté**

Elle est définie comme étant la résistance à la déformation permanente par un chargement concentré d'un autre matériau plus dur. La dureté d'un matériau, dépend non seulement des caractéristiques du matériau testé, mais aussi de la nature, de la forme et du mode de l'indenteur. Il existe différents essais de dureté correspondant à différentes géométries d'indenteurs.

Le classement des verres, au point de vue de la dureté dépend de la méthode d'essai. Ces différentes méthodes : rayures, abrasion, empreinte reposent sur des principes différents, elles conduisent donc à des résultats qui ne sont pas comparables. D'autres essais tel que celui du célérimètre ont été faits pour établir un classement plus précis.

Ce classement se base soit sur la valeur de la force nécessaire pour créer une rayure de dimension donnée, soit sur les dimensions d'une rayure créée sous l'effet d'une donnée [6].

- **Elasticité**

Un corps est dit élastique si sous l'action d'une force de sollicitation, il engendre une déformation réversible dite élastique (Le module élastique ou module d'Young E, qui caractérise la déformation du verre avant la rupture) ; celle-ci disparaît par suppression de cette force appliquée. Le verre de silice à la température ambiante a un comportement linéaire élastique jusqu'à la rupture, les premières mesures ont montré qu'on peut caractériser un verre par un module d'élasticité, ça sera le cas si la structure vitreuse est rigide, il y a en effet une diminution du module d'élasticité quand la teneur en Na₂O augmente, et il en est de même quand la température augmente [12].

La loi de Hook exprime que la déformation D est proportionnelle à la contrainte σ appliquée.

$$\sigma = E.D \quad (1.2)$$

Le Module de Young Verre « Sodo-calcique » E(GPa)= 70 à 73.

- **Coefficient de Poisson (coefficient de contraction latérale)**

Lorsqu'une éprouvette subit un allongement sous l'influence d'une contrainte mécanique, on constate un rétrécissement de sa section. Le coefficient de Poisson est le rapport entre le rétrécissement unitaire sur une direction perpendiculaire au sens de l'effort et l'allongement unitaire dans la direction de l'effort. Pour les vitrages du bâtiment, la valeur du coefficient ν est de 0,2 [13].

• Ténacité

La ténacité est définie comme étant la capacité d'un matériau à résister à l'initiation et à la propagation des fissures préexistantes.

La ténacité peut être considérée comme l'une des plus importantes propriétés des matériaux fragiles. Le comportement fragile à la température ambiante des verres est attribué à une faible ténacité. Elle dépend de la géométrie de la pièce, de la taille des fissures existantes et du mode de chargement.

La ténacité est quantifiée par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} . Nous donnons à titre d'exemple la formule de Laugier proposée pour le système de fissuration Palmqvist.

$$K_{Ic} = 0,015 (E / H_v)^{3/2} \cdot (l/a)^{-1/2} \cdot (F/C^{3/2}) \quad (I.3)$$

Et la formule de Anstis qui est proposée pour le système de fissuration

$$K_{Ic} = 0,016 (E / H_v)^{1/2} \cdot (F / C^{3/2}) \quad (I.4)$$

Où :

- K_{Ic} : Facteur d'intensité de contrainte critique.
- F : Charge d'indentation.
- 2c : Longueur de deux fissures radiales adjacentes plus la diagonale de l'empreinte.
- 2a : Diagonale de l'empreinte Vickers.
- H_v : Dureté Vickers.

K_{Ic} du Verre Sodo-calcique [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$] = 0.72 - 0.82.

• Résistance à la compression :

La résistance du verre à la compression est très élevée : 1000 N/mm^2 ou 1000 MPa . Ceci signifie que, pour briser un cube de verre de 1 cm de côté, la charge nécessaire est de l'ordre de 10 tonnes.

• Résistance à la flexion :

Un vitrage soumis à la flexion a une face en compression et une face en extension. La résistance à la rupture à la flexion est de l'ordre de :

- 40 MPa (N/mm^2) pour un verre Float recuit.

□ 120 à 200 MPa (N/mm^2) pour un verre trempé (suivant épaisseur, façonnage des bords et type d'ouvrage).

I.8.4. Propriétés thermiques

- **La chaleur spécifique**

Qui mesure la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une masse unité du matériau de 1 degré centigrade (pour le verre à vitre : 0,8 J/g.K).

Elle mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température du matériau.

Elle croit avec la température et tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu, et dépend étroitement de la composition chimique. Les verres qui contiennent des constituants, dont la masse atomique est élevée, ont des chaleurs massiques plus faibles [12].

- **Conductivité thermique**

La conductivité thermique (on dit aussi conductibilité) qui caractérise le rapport entre le flux thermique par unité de surface et le gradient de température (1,15 W/m.K).

- **Dilatation thermique**

Lorsqu'ils sont chauffés, la plupart des solides manifestent des variations dimensionnelles réversibles correspondant au phénomène dit de dilatation thermique, résultant du mouvement des atomes ou groupes d'atomes constituant le solide.

- **Résistance aux chocs thermiques**

C'est la plus grande différence de température à laquelle le matériau peut être soumis sans casser (un borosilicate (Pyrex) est moins sensible qu'un verre sodo-calcique). Elle est exprimée en degré kelvin et représente la vraisemblance d'un choc thermique, à savoir une rupture suite à une surcharge thermique. Plus la résistance aux chocs thermiques d'un verre est élevée plus le risque de choc thermique est faible [13].

I.8.5. 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'acide carbonique contenu dans l'air ce qui donne un dépôt blanchâtre à la surface du verre.

- **L'action de la lumière**

Exposés aux ultraviolets, certains verres se colorent ou 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 plaqué. Le verre peut donc être dissout [14].

I.8.6. Propriétés Optiques

- **La transparence du verre**

La transparence du verre a deux origines :

La présence de liaisons ionocovalentes fait qu'il n'y a pas d'électrons libres, or ce sont eux qui absorbent ou émettent l'énergie lumineuse dans le domaine du visible. Pour interagir avec les liaisons ionocovalentes il faut des photons plus énergiques qui correspondent à des longueurs d'onde plus faibles que celle du visible.

L'état amorphe, donc l'absence de structure cristalline, fait qu'il n'y a pas de surfaces pouvant diffuser la lumière, comme des joints de grain, des défauts ou des "trous" de dimension proche de celles des longueurs d'onde de la lumière visible[15].

I.9. Famille des verres

Les verres varient selon leurs compositions qui sont ajustées en fonction de l'usage au quelles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenue set des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles :

I.9.1. Les verres sodo-calciques

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille sodo-calcique. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration [3].

Dans une composition verrière, le rôle des oxydes alcalins est de former avec la silice des silicates à bas point de fusion. Mais les silicates alcalins ont un grave inconvénient : ils sont solubles dans l'eau. Les silicates de calcium sont bien moins fusibles mais, en revanche, ils ont l'avantage de ne pas être solubles.

La baisse de la température de liquidus est d'un double intérêt pratique : d'une part la température de fusion est abaissée, d'autre part on peut refroidir la fonte jusqu'à ce qu'elle ait la viscosité convenable pour le formage, sans risquer la cristallisation. Il faut prendre garde de ne pas trop réduire la teneur de CaO de façon à limiter la solubilité du verre.

On peut choisir par exemple : 74% SiO₂, 15% Na₂O, 11% CaO. La viscosité de cette composition est suffisamment basse pour permettre son élaboration à l'aide d'un feu de bois (1400 °C) et d'autre part elle est suffisamment élevée à 1100 °C (soit 100 °C au-dessus du liquidus) pour commencer les opérations de formage. Enfin la résistance à l'eau de ce verre est suffisante pour la gobeletterie, les bouteilles et le vitrage. [3]

Les verres sodo-calciques modernes contiennent d'autres oxydes en petites quantités notamment Al₂O₃ qui, à partir de quelques dixièmes de %, améliore sensiblement la résistance à l'eau. Un autre oxyde qu'on trouve toujours dans le verre plat est MgO qui, lorsqu'il remplace partiellement CaO, réduit notablement la température de liquidus. Cela permet de disposer d'un liquide très visqueux dès le début du formage.

I.9.2. Les verres de borosilicates

Le verre borosilicate est un verre contenant entre 7 et 15 % d'oxyde de bore. Il présente une dilatation équivalant à un tiers à deux tiers de celle du verre silico-sodo-calcique. Il possède également une excellente résistance aux acides. Ce type de verre est notamment utilisé pour les protections de feu ouvert.

Vers 1880, Otto Schott à la faveur des nombreux essais qu'il effectuait sur les borosilicates pour élargir la gamme des verres d'optique, se rendit compte que l'introduction de B₂O₃ dans la composition améliorerait sensiblement la résistance du verre au choc thermique et aux attaques chimiques.

Par suite de leur excellente résistance à la corrosion, un autre grand domaine d'application des verres de borosilicate concerne la chimie et la pharmacie. Les flacons en verre ne doivent pas relâcher d'ions alcalins dans le liquide qu'ils contiennent, même en autoclave.

Le « verre neutre », souvent utilisé en pharmacie, a pour composition pondérale: 62 % SiO₂, 12 % B₂O₃, 6 % Al₂O₃, 2 % BaO, 1 % ZnO et 10 % (Na₂O + K₂O) [3].

I.9.3. Les verres d'aluminosilicates

A la base, on a développé ce verre dans le but de réaliser un tissu isolant, à faible perte diélectrique et résistant à la chaleur et aux attaques hydrolytiques pour des appareillages électriques de

puissance (générateurs, moteurs, transformateurs). On peut retrouver une composition voisine de l'eutectique 22% SiO₂, 3% Al₂O₃, 9%CaO chez la firme américaine Owens-Corning Fiber Glass dont le liquidus est à 1170 °C. Cependant, environ 7% de B₂O₃ furent ajoutés pour pouvoir l'élaborer sous forme de fibres vers 1150 °C.

Les fibres de verre d'alumino-silicates peuvent être mélangées à une résine de synthèse (thermodurcissable ou thermoplastique) pour en renforcer les propriétés mécaniques. D'ailleurs ces fibres de verre-résine sont largement imputrescibles et incombustibles. Ils connaissent de ce fait de multiples applications dans les transports, le bâtiment et la marine de plaisance.

Des performances mécaniques encore plus élevées sont obtenues avec des verres du système SiO₂, MgO, Al₂O₃. Leurs compositions industrielles sont voisines de l'eutectique 65% SiO₂, 25% Al₂O₃, 10%MgO dont le liquidus est à 1475°C. Le remplacement de CaO par MgO augmente considérablement la résistance à la traction. En outre la résistance à la corrosion est remarquable. Mais leurs applications sont limitées du fait de la température nécessaire à leur élaboration atteint les 1700°C.

I.9.4. Verre au plomb

Il s'agit de vitrages ayant une teneur en plomb de l'ordre de 70%, ce qui permet une forte atténuation des rayons X et γ . Ils sont sensibles à l'oxydation et il faut donc éviter leur contact avec l'eau et les détergents. Leur masse volumique équivaut environ au double de celle du verre classique. Ils sont utilisés pour les parois vitrées de salles de radiologie médicale ou industrielle.

L'introduction d'oxyde de plomb dans la composition des verres remonte au XVII^{ème} siècle. Le chimiste Thomas Percivall conçut un four qui utilisait le charbon, qui, lui, était abondant. Il était nécessaire, pour éviter que les fumées réductrices ne provoquent la coloration du verre, d'utiliser des creusets fermés. Muni de cet outil, un verrier, George Ravenscroft, s'efforça de mettre au point un verre transparent pouvant rivaliser avec le cristal de Bohême, et moins tributaire des matières premières importées, notamment les cendres de plantes marines.

I.9.5. Les verres à base de zircon

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, il est apparu particulièrement intéressant de renforcer le ciment par des fibres de verre. La difficulté à surmonter était de trouver les compositions verrières résistant aux solutions fortement alcalines comme le sont les composés cimentaires. Les meilleures compositions sont celles qui contiennent ZrO₂. Un exemple de compromis entre les impératifs de prix de revient des matières premières et les conditions d'élaboration et de fibrage est représenté par la composition : 61,5% SiO₂, 1% Al₂O₃, 16% Na₂O, 3% K₂O, 1,5% CaO, 17% ZrO₂[3].

Tableau I.2 : Les différentes catégories de verres industriels

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	SiO_2 , CaO , Na_2O	Vitrage Bouteilles Flaconnage Gobeletterie
Borosilicate	SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O	Pharmacie Culinaire Laboratoire
Alumino-silicate	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Fibres de renforcement
Verre au plomb	SiO_2 , PbO , K_2O	Verrerie d'art Flaconnage de luxe Écrans de protection
Silice	SiO_2	Fibres optiques
Zircone	SiO_2 , ZrO_2 , Na_2O	Renforcement du ciment
Bioverres	Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5	Médicales
Verres fluorés	ZrF_4 combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2	Culinaires Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge
Métallique	Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayons atomiques différents	Renforcement béton Industrie électrique

I.10. Types des verres

I.10.1. Le verre plat

Pour obtenir du verre plat, par exemple une vitre, on a recours au procédé du "Float" : le verre fondu est coulé sur un bain d'étain en fusion. En flottant sur la surface plane du liquide, le ruban de verre est étiré et refroidi. Vers 500°C, il devient à peu près solide. Placé sur un équerri, il finit de refroidir à l'air libre. On enlève alors les bords avant de le découper en plaques [16].



Figure I.9 : Le verre plat

I.10.1.1. Le verre feuilleté MEDILAM

Le verre feuilleté (est un assemblage de feuilles de verres et d'intercalaires de nature plastique à des propriétés d'adhérences avec le verre sont 3type : claire 0.38, 0.67 mm ; acoustique 0.67 mm ; compact 0.5 mm) est fabriqué à base de verres clairs MFG marqués CE, il est conforme à la norme EN 572-9 en vigueur en Europe, collés entre eux par un intercalaire PVB (Butyral Poly Vinyle).

Le verre feuilleté, produit fini est marqué CE et conforme à la norme EN 12543. Certifié par des laboratoires externes européens de renommée, il est soumis à l'ensemble des tests imposés par la dite norme au niveau du laboratoire MFG.

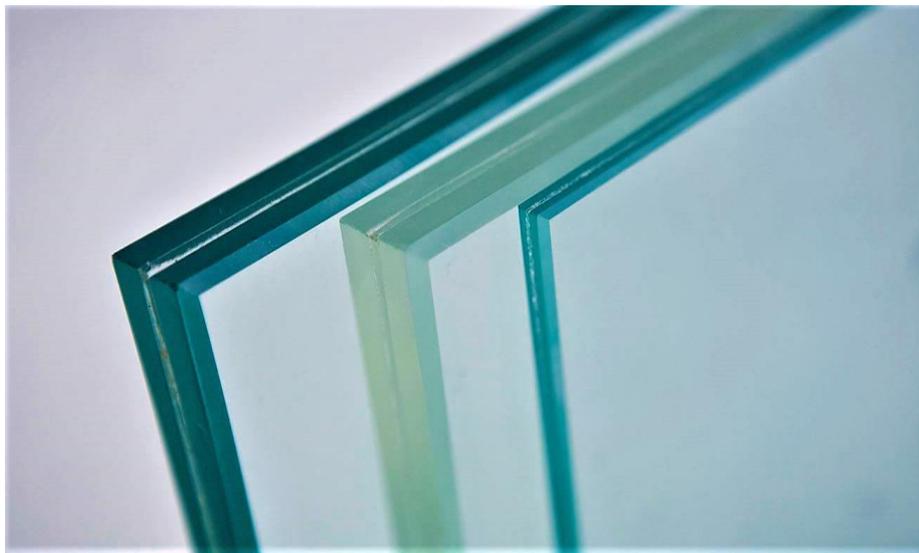


Figure I.10 : Verre feuilleté

Le verre feuilleté résiste à l'impact (propriété très importante). Lors d'un choc avec un corps étranger, le verre se fendille, la fracture est localisée au point d'impact sans altérer la visibilité.

L'intercalaire PVB maintient les morceaux de verre en place, ce qui diminue le risque de coupure par les éclats de verre. Il garde par ailleurs l'étanchéité de la paroi.

De plus, l'énergie résiduelle du corps est absorbée par cet intercalaire lors du choc ; le vitrage empêche donc le passage du corps si l'impact n'est pas disproportionné.

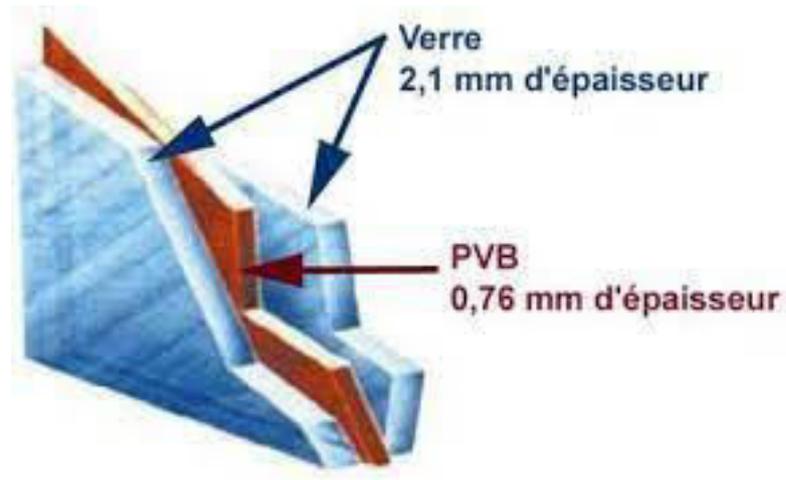


Figure I.11 : L'assemblage de deux feuilles du verre et une feuille de PVB

➤ Principe de fabrication du verre feuilleté

Le verre feuilleté de sécurité est un assemblage de deux feuilles de verre float liées entre eux par un film de PVB.

1. Lavage et séchage du verre

Le lavage du verre est effectué par injection de l'eau sur la surface inférieure et supérieure de la plaque, accompagnée par un brossage rotatif. La vitesse de la machine à laver est ajustable et donc la vitesse des convoyeurs en amont et en aval s'y adapteront. Afin d'éliminer toute trace de contamination, le lavage est effectué à l'eau adoucie et le verre est séché soigneusement par de l'air filtré.

2. Assemblage

L'assemblage consiste à superposer deux feuilles de verre avec un intercalaire PVB. Afin d'assurer une bonne adhérence du PVB avec le verre, la température de ce dernier ne doit pas dépasser 25°C. Les étapes d'assemblage sont décrites comme suit :

- Equerrage des plateaux pour assurer une coïncidence des deux feuilles à assembler.
- Transfert du plateau de verre, via une releveuse, vers le tapis d'assemblage.
- Découpe et étalement du PVB en fonction de la composition désirée.
- Superposition d'un autre plateau sur le précédent par les mêmes étapes.

3. Dégazage

Cette étape de production est la plus délicate, il s'agit :

- Dégazage à froid en activant les deux cylindres presseurs, afin d'évacuer l'air existant entre le PVB et le verre.
- Débondage longitudinal et transversal du PVB. Il s'agit de seller les bords afin d'empêcher la pénétration ultérieure de l'air. La vitesse du convoyeur du four est réglable selon la température du verre souhaitée à la sortie.

4. Empilement et poudrage

L'empilement des feuilles de verre pré-laminé se fait sur des chevalets destinés à l'autoclavage. Avant l'empilement, les feuilles de verre sont poudrées. Une fois le chevalet de verre est plein, il est transféré par un chariot trans-pupitre vers l'autoclave afin d'éviter le collage par effet d'humidité.

5. Autoclavage

L'autoclavage est l'opération finale pour l'obtention de verre laminé. Il s'agit de :

- Effectuer le collage définitif du verre et du P.V.B. à une pression de 12 ± 0.5 bars et à une température de 140 ± 3 °C. Ceci permet de fluer suffisamment le P.V.B. pour épouser parfaitement la surface du verre et créer l'adhésion.
- Les temps de cycle sont fonction du remplissage (nombre de plaque de verre) et de la topologie de verre feuilleté.

6. Contrôle et emballage

La dépileuse permet de transférer les feuilles de verre laminées des chevalets vers les convoyeurs. Ces dernières sont contrôlées visuellement, et grâce à un panneau à lampes, feuille par feuille par un contrôleur qualité sur une table mobile. Une fois le contrôle effectué, les plateaux de verre sont envoyés à l'empilement. La ligne est composée de deux empileuses, une pour produit fini conforme et l'autre pour le produit présentant des défauts visuels et qui feront objet d'optimisation ultérieure. D'autres contrôles (tests de durabilité) seront réalisés par échantillonnage afin de vérifier :

- Le taux d'humidité dans le verre.
- L'adhérence verre clair-PVB.
- La résistance à l'impact du verre feuilleté.

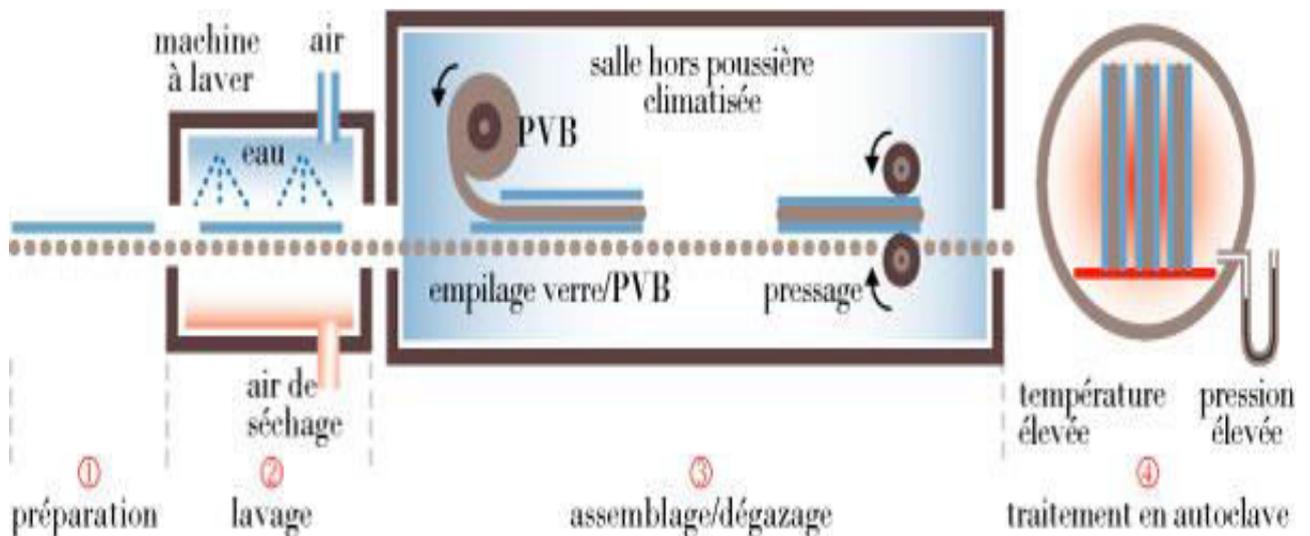


Figure I.12 : Chaîne de fabrication du verre feuilleté

➤ Performance

Le verre feuilleté assure une protection :

- Contre le risque de blessures en cas de heurts accidentels.
- Contre la chute de morceaux de verre en toiture et verrière.
- Contre la chute des personnes.
- Contre le vandalisme et l'effraction (protection de base et renforcée).

- Contre le tir au fusil ou à l'arme de poing.

➤ **Caractéristiques physico-chimiques**

- Le verre feuilleté est disponible dans une large gamme de combinaison du 3, 5, 8 au 10mm.

- Transparence entre les feuilles de verre.

- Indice optique 1.47 proche de celui de verre (1.56).

- Résistance à la traction 200 à 250 Kg/Cm².

- Allongement à la rupture 300%.

- Dilatation 7.7×10^{-6} beaucoup plus grandes que celle de verre ($9.10^{-6}K^{-1}$).

- Densité : 1.07.

- Aptitude au collage avec le verre en fonction de l'état de surface du verre, de la teneur en eau du PVB.

- L'épaisseur existante des feuilles de PVB de 0.38, 0.76, 1.14 ou 1.54.

➤ **Spécification technique «feuilletée»**

Le verre feuilleté est un assemblage de feuilles de verre et d'intercalaires de nature plastique.

Les intercalaires peuvent se présenter sous la forme de film, généralement Butyral-Poly-Vinyle (PVB).

Le verre feuilleté destiné à la construction est conforme à la norme 14 449.

I.10.2. Le verre creux

Verre creux est un l'ensemble d'objets en verre fabriqué unitairement à partir du bain ou sont fondues les matières premières. Il s'agit d'articles de forme plus ou moins évasés utilisés généralement comme récipients ou comme enveloppes [3].



Figure I.13: Le verre creux

I.10.3. Les fibres de verre

La facilité avec laquelle on obtient des tiges ou des fibres de verre provient d'une part de la tension superficielle et d'autre part de la grande augmentation de la viscosité du verre fondu lorsqu'il se refroidit. Plus on étire rapidement le verre, plus la fibre obtenue est fine [3].

Le verre fondu est filé à travers une filière qui contient des centaines de trous de 1 ou 2 mm environ de diamètre. Les filaments sont étirés à un diamètre final compris entre 5 et 15 μm , ce qui produit une mèche de fibre de verre. Les fibres de verre sont revêtues pendant le filage d'une résine dont le premier rôle est de protéger les fibres contre l'abrasion. Ce revêtement est appelé ensimage. De plus, l'ensimage sert de lubrifiant pour la transformation de la fibre en tissu ou autre produit et d'adhésif avec la résine. Il contient aussi, pour certaines applications, un agent antistatique [17].



Figure I.14 : Les fibres de verre

Conclusion

Le comportement du verre n'a pas cessé d'intriguer les chercheurs par ses propriétés spécifiques. Il est surtout apprécié pour ses caractéristiques optiques, sa résistance mécanique et sa bonne inertie chimique. Ce pendant dans certaines applications, son usage est très limité par son importante fragilité, due principalement à l'absence de plasticité. Celle-ci empêche tout réarrangement moléculaire pouvant réduire les concentrations de contraintes au niveau des défauts de surface.

La rupture apparaît de façon brusque sans trace de plasticité apparente. L'érosion est un phénomène mécanique connu par son usure qui se caractérise par l'enlèvement de matière suite aux impacts entre les projectiles solides et la surface d'une cible donnée.

Il constitue un problème majeur par son caractère destructif dans le cas, par exemple, des véhicules circulant dans le sud Saharien et exposés à l'action des vents de sable. Leurs pare-brise s'endommagent et réduisent ainsi la visibilité des conducteurs suite à une forte diffusion de la lumière incidente.

Chapitre II

La Technologie du Verre

II.1. Verre plat « Float »

Le verre flotté ou verre « Float » est un type de verre plat fabriqué par le principal procédé de fabrication de ce type de verre.

Le verre plat clair de est fabriqué par le procédé « Float ». Ce procédé permet d'obtenir un verre aux faces parfaitement planes et parallèles. En fait, le terme « Float » se réfère en même temps à la technologie la plus récente pour produire du verre plat avec un certain niveau de qualité. Ce procédé consiste à verser le verre en fusion sur un bain d'étain, puis à le refroidir lorsque le verre formé est suffisamment stabilisé du point de vue physique et dimensionnel [18].

D'abord les matières premières sont dosées et introduites dans le four de fusion. La fusion a lieu à une température avoisinant les 1550 °C. Ensuite, la température est baissée à environ 1100°C à 1300°C. Le mélange arrive alors sur un bain de métal en fusion sur lequel se forme la feuille de verre plane et d'épaisseur constante. À la sortie du bain de métal, la température est de 600 °C, le verre entre alors dans l'étenderie ou four de recuisson, où il subit un refroidissement progressif et contrôlé jusqu'à 50 °C, en vue d'éliminer les tensions internes et de permettre la découpe ultérieure du verre. C'est pour cette raison que ce type de verre est appelé verre recuit. A la sortie de l'étenderie, le verre subit encore un contrôle automatique des défauts avant d'être découpe [19].

Les matières utilisées dans la production du verre Float sont : Sable siliceux, Feldspath, Dolomie, Calcaire, Sulfate de soude, Carbonate de soude, Oxyde de fer, Charbon et le Calcin ; on classe a des catégories différentes [20].

- **Vitrifiant** (oxyde formateur du réseau vitreux)
sable (qui apportera SiO_2).
- **Fondant** (oxyde abaissant la température de fusion)
carbonate de sodium (Na_2O)
- **Stabilisant** (durabilité chimique) calcaire (CaO), Magnésie (MgO), Alumine (Al_2O_3)
- **Calcin** (abaissement de la température de fusion)
Verre recyclé
Additifs1 divers : Oxydes métalliques (colorant, opalisant ...)

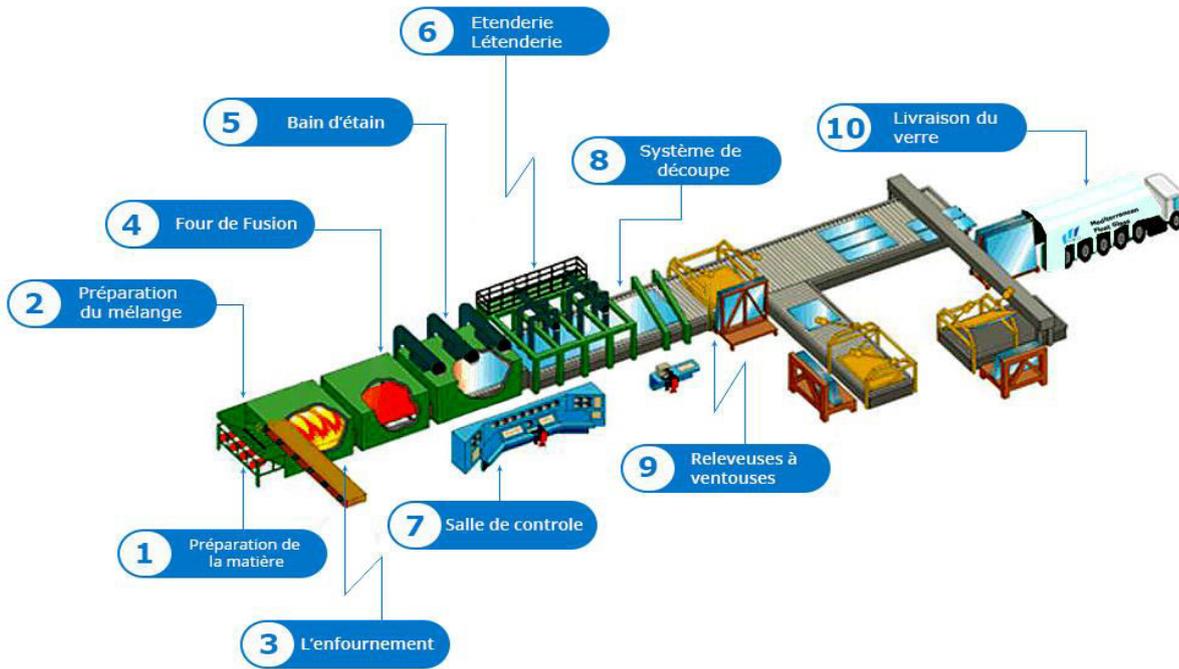


Figure II.1 : Schéma montrant le procédé Float [18]

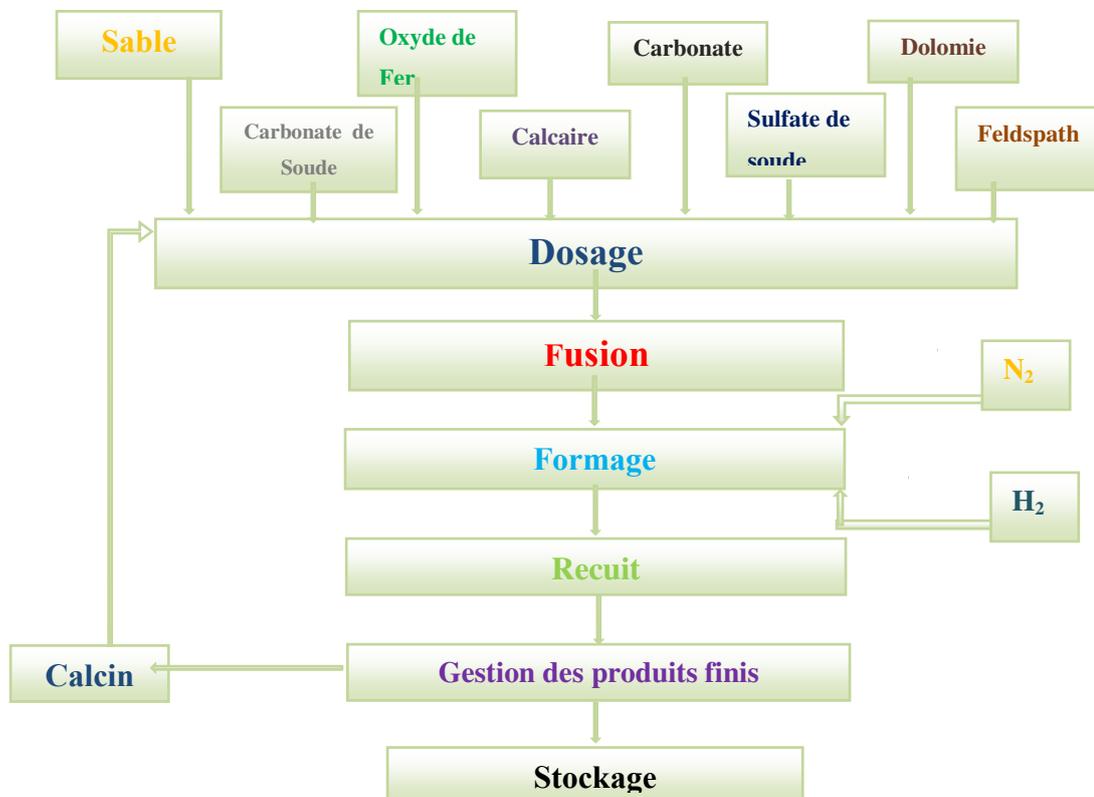


Figure II.2 : Les étapes de fabrication du verre plat Float

II.1.1. Les caractéristiques du verre Float

Tableau II.1 :Les caractéristiques du verre Float [18, 21]

Dureté	Module de Young	Coefficient de poisson	Résistance à la flexion	Résistance à la compression	Dilatation linéaire	Conductibilité thermique	Chaleur spécifique	Indice de réfraction	Epaisseur	Couleurs
suivant l'échelle de Mohs est de 6.5	7.500 Kg /mm ²	0.22	1 à 10 Kg /mm ² (varie Selon l'état de surface)	100à 150 Kg /mm ²	9.10 ⁻⁶ K ⁻¹	1.16 W/°C	0.19 Kca /Kg °C	1.52	2 mm à 19mm	clair

II.2.Les étapes de fabrication du verre plat Float

II.2.1. La matière première utilisée pour la fabrication du verre sodocalcique

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées [3].L'ingrédient de base est la silice, issue du sable, du quartz ou du feldspath. Les carbonates de soude, le calcaire et la dolomie et d'autres matières sont ajoutées pour obtenir les propriétés souhaitées du verre.

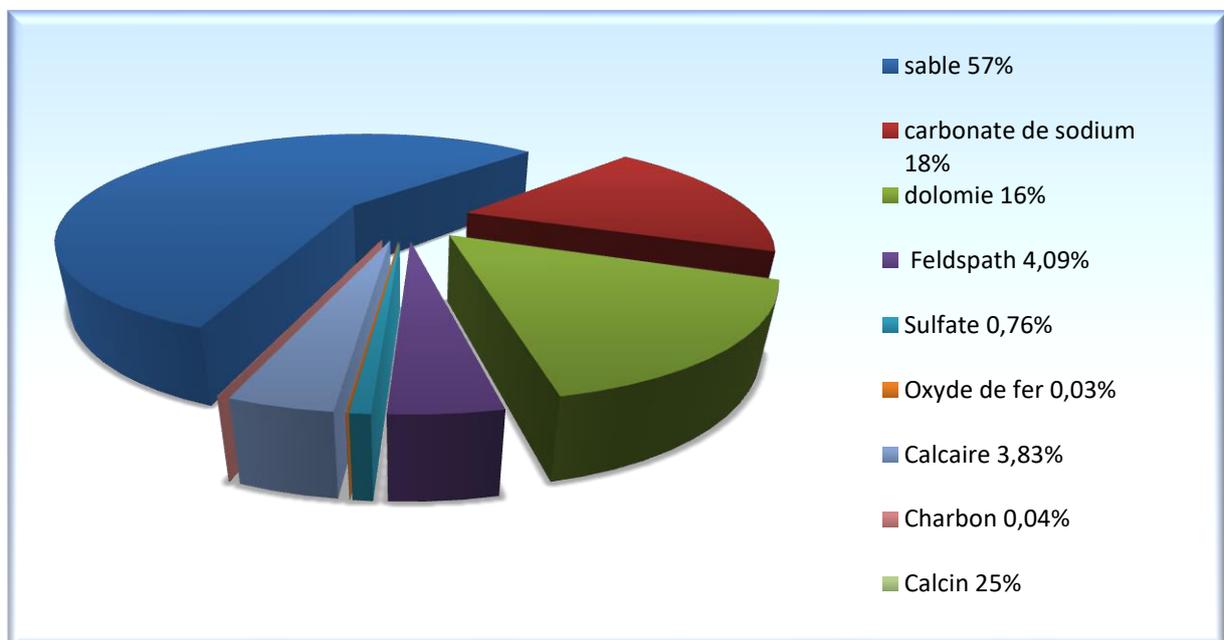


Figure II.3 : Secteur de pourcentage de la matière première utilisée pour la fabrication du verre.

➤ Le sable

Le principal composant du verre est le sable, est une substance naturelle et courante, il est l'élément essentiel de la composition vitrifiable ; il apporte le formateur de réseau qu'est la silice. Ce sable est constitué en majeure partie de dioxyde de silicium SiO_2 , molécule formée d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène, Pour le verre « blanc », celui utilisé pour les vitres par exemple et qui doit être le plus transparent possible, la concentration en dioxyde de silicium et la déshydratation du sable doivent être maximum afin de limiter les impuretés et ainsi augmenter la transparence du verre.

D'autre part, plus la concentration en dioxyde de silicium du sable sera élevée et plus le verre sera solide. Le problème pratique réside dans la température de fusion très élevée de la cristobalite : 1723 °C . En outre, à cette température, le liquide est très visqueux ce qui rend difficile les opérations d'élaboration et de mise en forme. [22]



Figure II.4 : Stock de sable

➤ Le carbonate de soude

Le carbonate de sodium Na_2CO_3 agit comme un fondant : il abaisse la température de fusion du mélange, la silice seule fondrait à 1750 °C . Le carbonate de calcium CaCO_3 apporte une protection chimique au verre et le protège en particulier des effets de l'eau.

L'introduction du Na_2O dans le réseau de SiO_2 a deux effets remarquables. D'abord, en apportant un oxygène supplémentaire, chaque molécule Na_2O , provoque la coupure d'une chaîne —O—Si—O—Si—O— et la formation de deux groupements —O—Si—O— , On appelle les oxydes qui produisent cet effet des modificateurs de réseau [23].

Ensuite, l'introduction des oxydes alcalins, en créant des discontinuités dans le réseau de silice, entraîne une réduction de la viscosité. Lorsqu'on ajoute du Na_2O à la silice on note la diminution de la viscosité, mais surtout une baisse importante de la température de liquide. La baisse de la température de liquide est d'un double intérêt pratique: d'une part la température de fusion est abaissée, d'autre part on peut refroidir la fonte jusqu'à ce qu'elle ait la viscosité convenable pour le formage, sans risquer la cristallisation.



Figure II.5 : Stock de carbonate de soude

➤ Calcaire

Il s'agit de roches sédimentaires comme les calcaires, mais celles-ci sont des carbonates doubles de calcium et de magnésiums (CaCO_3 , MgCO_3).

Leur utilisation en verrerie permet d'amener dans la composition vitrifiable l'oxyde de magnésium (16 à 23%). En fonction de leur teneur en magnésium, elles peuvent encore être calcaire magnésien (<5 % MgO) ou calcaire dolomitique (5%< MgO <10%). L'ajout d'oxyde de magnésium dans le verre permet d'améliorer sa durabilité chimique et notamment sa résistance aux agents atmosphériques.

La présence de CaO provoque la création de deux oxygènes non-pontants. Il en résulte un abaissement de la viscosité mais plus modéré que dans le cas de l'introduction d'alcalins. Les connexions sont en effet partiellement maintenues car les deux oxygènes non-pontants se trouvent en quelque sorte reliés au réseau par l'intermédiaire de l'ion divalent Ca^{2+} [25].



Figure II.6 : Stock de calcaire

➤ Feldspaths

Les feldspaths et les pegmatites jouent un rôle important en tant que fondants dans la production de verre lors de la fabrication de verre incolore de haute qualité, l'oxyde d'aluminium, est ajouté afin d'améliorer la résistance chimique et d'augmenter la viscosité à basse température [26].

Il est important de travailler avec un feldspath ayant des niveaux d'oxyde de fer très faibles. Éviter la présence de particules de fer dans la formule de composition du verre est une quasi-nécessité, car le fer, même en très petites quantités, peut colorer le verre et entraîner des problèmes de production.



Figure II.7: Stock de Feldspaths

➤ La dolomie

La dolomie est une roche carbonatée contenant à la fois de la chaux CaO et de la magnésie MgO (stabilisant du verre) dans des proportions sensiblement égales.

Broyée, puis calibrée, elle sert à introduire dans la composition ces deux éléments qui permettent d'ajuster les propriétés du verre [27].

Une des caractéristiques essentielles exigée au niveau de cette matière première est sa distribution granulométrique.

En effet, un pourcentage trop élevé en fines (grains $< 100\mu\text{m}$) présente l'inconvénient de générer non seulement des pertes au cours des manutentions, mais surtout des volages en tête de four ; ces volages, dans la mesure où ils sont importants peuvent conduire au bouchage des régénérateurs.

Par ailleurs, la dolomie, comme tout produit de carrière est susceptible de contenir des minéraux lourds et particulièrement de la chromite. L'analyse de ces derniers est donc fortement conseillée [28].



Figure II.8 : Stock de dolomie

➤ Sulfate de soude

Appelé affinant (agent d'affinage), le Na_2SO_4 a pour rôle, une fois que les autres constituants ont interagit entre eux, de faire grossir les bulles existantes et de brasser le liquide, permettant ainsi son homogénéisation et la libération des bulles d'air. L'intérêt d'utiliser du sulfate de sodium est double dans la mesure où il est soluble dans le liquide formé, et sa décomposition est d'autant plus efficace qu'elle vient grossir les bulles existantes plutôt que d'en créer de nouvelles. Naturel, il est broyé puis traité pour éliminer les impuretés. Ce type de produit est pur et pratiquement sans risque [29].

Sa fabrication est en règle générale réalisée par réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. Cette attaque se fait dans des fours en réfractaires et les risque inhérents à ce type de produit sont liés d'une part à la présence de chlorure de sodium résiduel (en général inférieur à 1 %) et à la pollution éventuelle par des pierres de réfractaire.



Figure II.9 : Stock de sulfate de soude

➤ Charbon

Le charbon est utilisé comme réducteur intervenant dans les phénomènes de fusion par réaction avec le sulfate de sodium (Na_2SO_4) affinant. Le charbon contient environ 80% de carbone. Un excès de charbon dans la composition engendre des hétérogénéités chimiques siliceuses. Un manque de charbon provoque des bouillons de sulfate [30].

➤ Oxyde de fer

L'oxyde de fer (Fe_2O_3) est utilisé comme colorant (couleur verte), il est un stabilisant et un colorant souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre. Il apporte les ions Fe^{2+} qui influencent considérablement la conduction par rayonnement [31].



Figure II.10 : Oxyde de fer naturel

➤ Calcin

Le calcin est un verre de récupération qu'on emploie comme matière première (fondant). Le calcin nécessite une énergie de fusion inférieure à celle des matières premières.



Figure II.11 : Calcin récupéré et stocké

II.3. La ligne de production du verre

II.3.1. Préparation du mélange vitrifiable

La Traitement peut être nécessaire en fonction des caractéristiques réelles des matières premières disponibles dans l'usine. Il comprendrait différentes fonctions comme le broyage, le traitement, le séchage, la séparation magnétique et l'homogénéisation du sable, l'élimination des gros grains (> 5 mm) par tamisage et les petits grains (< 0,5 mm) par hydrocyclone [32].

Dans tous les cas, l'installation de traitement de sable doit être définie après analyse du sable et des matières premières disponibles pour le projet.



Figure II.12 : Traitement de matière première (sable)

On procède d'une séparation magnétique afin de réduire la quantité de Fe_2O_3 dans le sable à une teneur inférieure à 0.2% et enfin l'homogénéisation du sable avant que ce dernier ne soit stocké dans des box(silos) où il subira une décantation.

Les matières premières après stockage dans des silos conditionnés de telle manière qu'aucune pollution ni transformation (hydratation, prise en masse) ne soit possible, sont reprises puis pesées pour constituer le mélange vitrifiable [18].

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 mélangeur pour obtenir une masse homogène constituant le mélange vitrifiable.

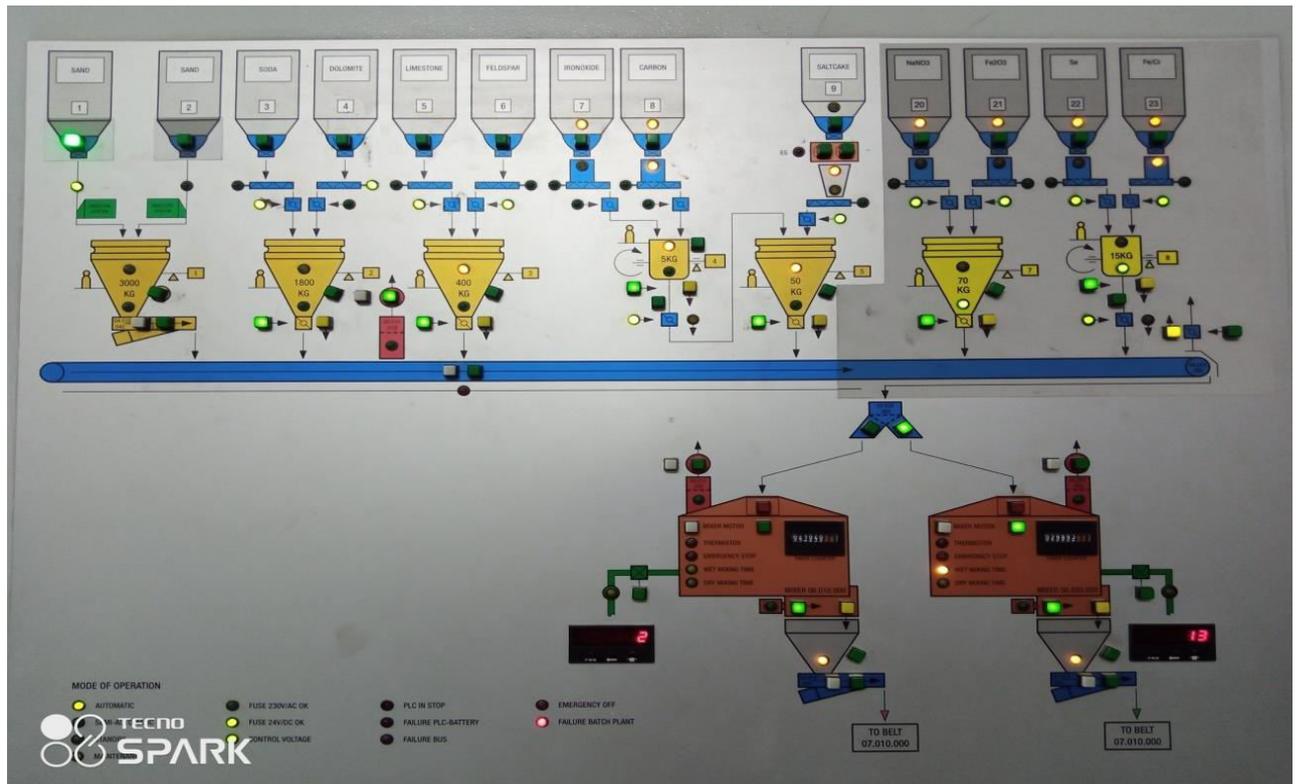


Figure II.13 : Schéma de transport des matières premières au malaxeur [18]

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. Un bon mélangeur doit permettre aux grains présents d'être perpétuellement en mouvement et ne doit pas avoir de zones stagnantes, ni de chemins préférentiels. Le temps nécessaire pour la réalisation du mélange dépend des facteurs suivants : [33]

- Type de mélangeur (principe et équipement)
- Vitesse du mélangeur
- Capacité du mélangeur et pourcentage de remplissage
- Caractéristiques des matières premières à mélanger (granulométrie, humidité, etc...)

Le mélange s'effectue en deux temps:

- Mélange des matières sèches
- Mélange des matières humides

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

L'efficacité de l'eau peut être améliorée:

. Par addition d'un tensioactif

. Par l'utilisation d'une solution de soude caustique, l'inconvénient majeur de cette solution étant le coût de l'installation nécessaire. En cas d'utilisation, il ne faut pas oublier de tenir compte du sodium apporté par la lessive de soude.



Figure II.15 : Le mélange transporté vers le four [18]

II.3.2. L'enfournement

II.3.2.1. Le four de fusion

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

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

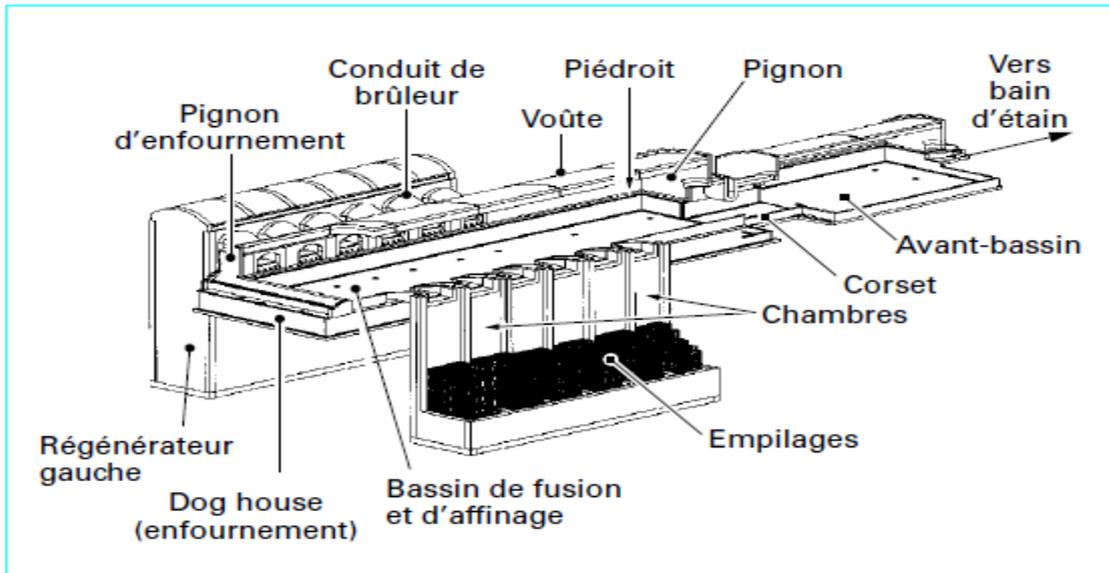


Figure 2 – Four « float ». Régénérateurs ; brûleurs latéraux

Figure II.16 : Schéma de four « Float » régénérateurs, bruleurs latéraux [19]

L'introduction du mélange vitrifiable et le calcin dans le four de fusion (alimenté au gaz naturel), les matières premières sont fondues à une température de l'ordre de 1550°C et peut contenir jusqu'à 2000 tonnes de verre fondu.

Le four de fusion du Méditerranéen Float Glass(MFG) est un four à régénérateurs à flamme transversale avec une capacité de fusion de 800 tonnes/jour. Il comporte 07 brûleurs transversaux en utilisant le gaz naturel comme combustible principal. Cette conception répond aux différentes étapes d'élaboration du verre, qui se décompose en différentes phases (fusion, affinage, et conditionnement) auxquelles correspondent différentes zones : une zone d'enfournement, une zone de fusion, une zone d'affinage, la gorge (le barrage, le malaxeur), et une zone de conditionnement (bassin de repos), voir annexes n°1).

Les réactions chimiques dans le four à différentes températures :



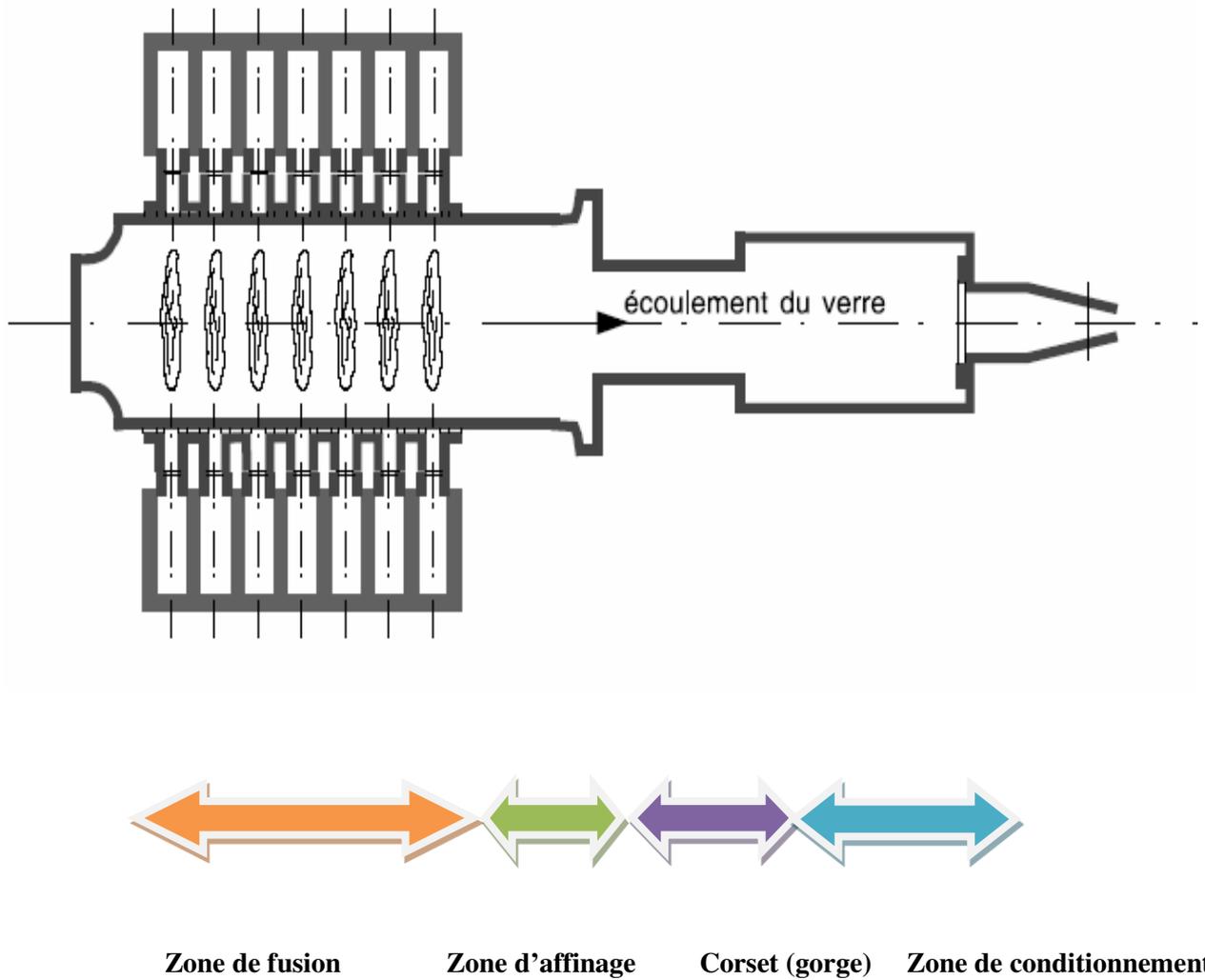


Figure II.17 : Schéma des différentes zones du four

II.3.2.1.1. Chambres régénératrices (voir annexe n°2)

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

Les colliers permettent la circulation de l'air (O_2) et l'évacuation des fumés vers l'extérieur.

Les chambres de régénération sont conçues en briques d'empilage à l'intérieur qui supportent des températures atteignant les $1500^\circ C$.

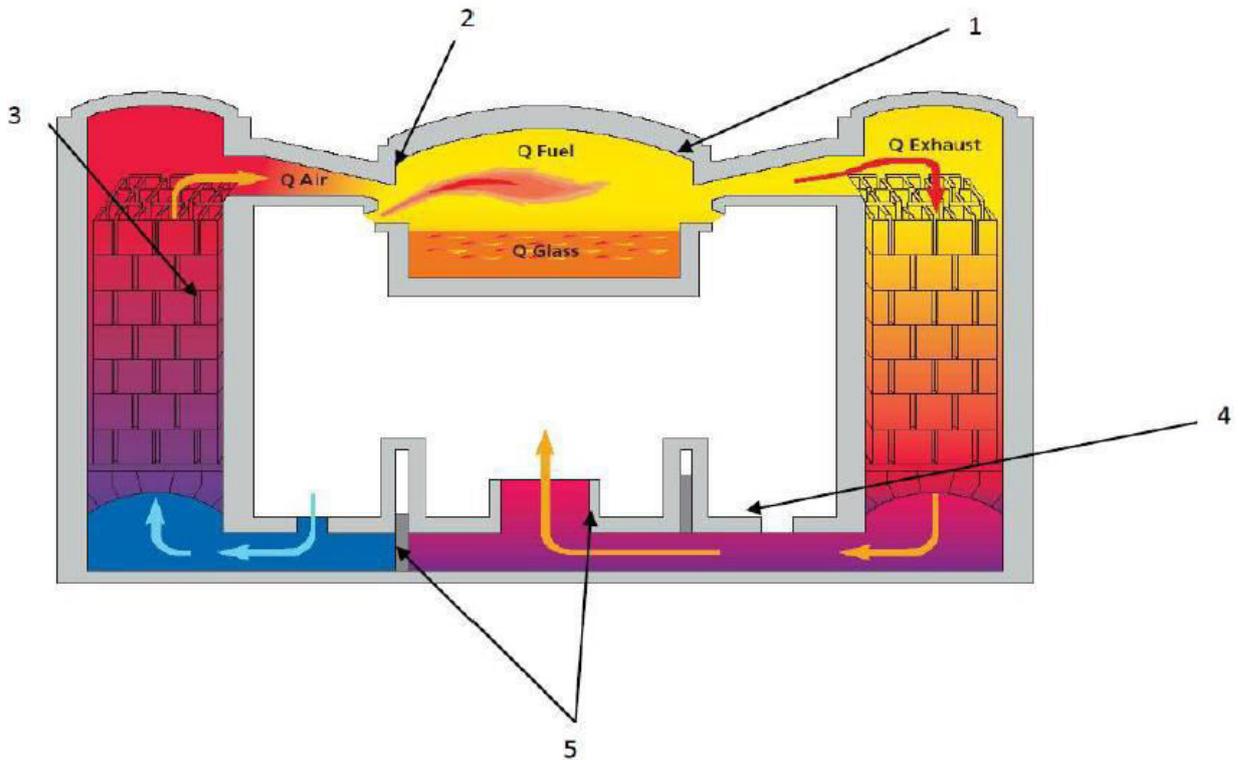


Figure II.18 : Schéma de fonctionnement d'un four à régénérateurs

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

Elles fonctionnent suivant l'allumage de la flamme, elle permet l'alimentation de la flamme en O_2 de son côté, du côté opposé elle permet d'évacuer la fumée et maintenir la brique chaude par la chaleur d'où le terme de régénérateur.

L'inversion est assurée par un système mécanique qui permet d'inverser la flamme de part et d'autre chaque 20 min.

Les fumées sont évacuées dans un long couloir appelé carneau principal vers une cheminée d'une hauteur de 82.5 mètres.(voir annexe n°3).

II.3.2.2. Les étapes de l'élaboration d'un verre dans chaque zone

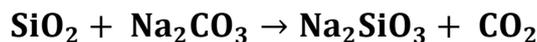
➤ Fusion

Faire réagir entre elles les matières premières pour obtenir un silicate fondu; cette étape est réalisée pour une gamme de température de l'ordre de 800 à 1300 °C.

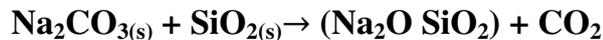
Par ailleurs la température du four est élevée progressivement jusqu'à 1500°C de telle sorte que toutes les particules du mélange vitrifiable subissent une fusion même les particules les moins miscibles, c'est-à-dire les plus riches en SiO₂ et pauvres en Na₂O [35].

Ci-dessous, sont citées les différentes réactions qui se déroulent lors de la fusion du mélange vitrifiable :

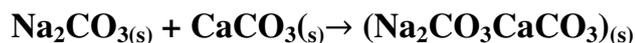
Le carbonate de sodium fond, lorsqu'il est seul, à 850 °C. Mais dès 775 °C, il commence à réagir avec les grains de sable suivant la réaction qui suit :



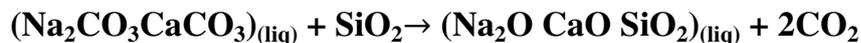
Le carbonate de sodium (Na₂CO₃) est le matériau le plus réactif du mélange, il réagit aussi bien avec la silice (SiO₂) qu'avec le calcaire (CaCO₃). Le carbonate de sodium peut réagir avec la silice dès 400°C [13], selon la réaction suivante :



Nous verrons par la suite la nature de ce silicate de sodium. Il peut également réagir avec le calcaire pour former un double carbonate :



Ce double carbonate fond à 785°C. Il peut alors réagir avec la silice s'il est en contact avec elle et perdre ainsi son CO₂ [14]:



Il s'agit d'une réaction exothermique.

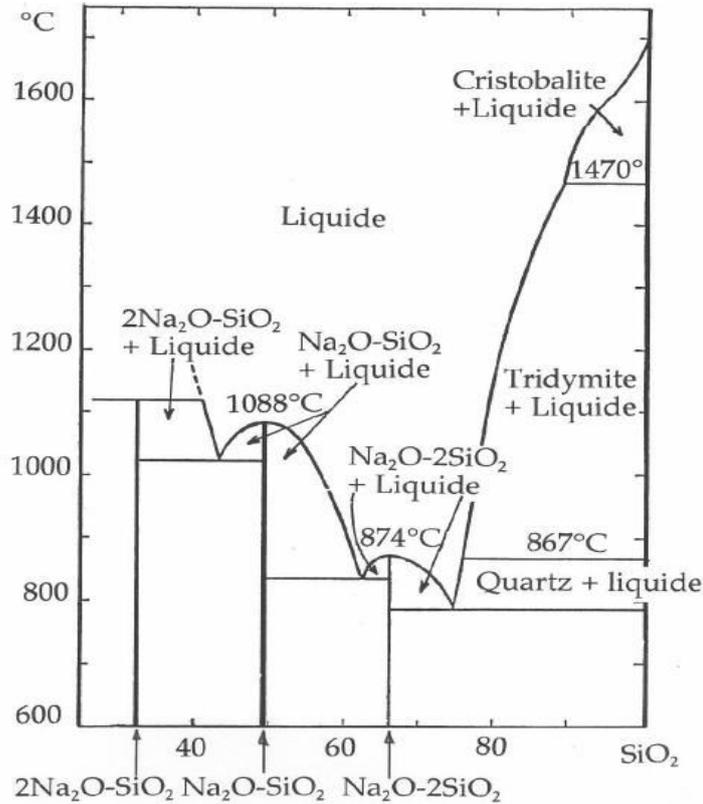


Figure II.19 : Diagramme d'équilibre SiO₂ – Na₂O

Il résulte de la réaction du NaCO₃ avec les grains de sable, un dégagement de bulles de CO₂, mais aussi la transformation du carbonate de sodium en silicate dans un milieu de plus en plus visqueux. Pour ce qui est du calcaire, on note que ce dernier ne subit pas une fusion, mais se transforme en chaux à partir de 800°C, suivant la réaction fortement endothermique qui suit :



De manière analogue, on retrouve la dolomie qui se décompose, puis CaO et MgO se dissolvent dans la phase liquide dont la composition devient très proche de la composition finale. Bien entendu, on parle de fusion totale (achevée) lorsqu'absolument toutes les particules solides sont dissoutes. A ce stade, le liquide possède une grande viscosité et contient une quantité importante de bulles d'air de gaz dont l'origine est la décomposition des carbonates et de l'évaporation de l'eau [36].

➤ Affinage

Élimination des inclusions gazeuses et dissolution des grains de sable. Cette étape se fait à haute température, entre 1300 à 1500 °C [6].

Les équations suivantes nous permettent de calculer la vitesse ascensionnelle v d'une bulle de gaz de rayon r dans un liquide de viscosité η

$$v = \frac{r^2 dg}{3\delta} \dots \text{(Equation d'Hadamard-Rybczynski) (1)}$$

Où

$$v = \frac{2r^2 dg}{9\rho} \dots \text{(Equation de Stokes)}$$

Où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

L'origine des bulles et nature des gaz :

- Air interstitiel et humidification du mélange (O_2 , N_2 , H_2O).
- Gaz dégagés pendant la fusion, dissolution, combinaison, décomposition
- Chimique en fonction de la température. CO , CO_2 Carbonate - SO_2 Sulfates
- Sels volatils, borates, chlorures, fluorures, sulfates S , H_2 , H_2S en milieu réducteur -> verre jaune.

A titre d'exemple, à 1450 °C, la viscosité du bain est environ 10 Pa.s. Si on devait appliquer l'équation (1) à une bulle de 0,1 mm de diamètre, il lui faudrait alors 140 heures pour s'élever d'un mètre dans le bain. C'est pour cette raison que l'on utilise des agents d'affinage en faible concentration qui, en se décomposant, fournissent des gaz qui permettent de gonfler les bulles présentes dans le bain et accélèrent ainsi leur montée [37].

Réellement, les microbulles initiales servent de points de nucléation pour la décomposition de l'affinant. Quand il n'y a plus de microbulles l'affinage est terminé et la décomposition de l'affinant s'arrête aussi. Dans l'industrie du verre plat (sodo-calcique), on utilise un sulfate (de sodium ou de calcium) comme agent d'affinage. L'intérêt d'utiliser le sulfate de sodium c'est d'abord le fait que le sodium rentre dans la composition du verre, mais aussi le fait qu'il est miscible dans le liquide formé. En effet, il se décompose à partir de 1300°C (voire moins si on travaille dans des conditions réductrices grâce à l'ajout de coke) pour former du SO_2 et de l' O_2 gazeux:



Le gonflage des bulles se fait donc avec un mélange de SO_2 et O_2 , mais il y a souvent fixation de l'oxygène par les espèces réductrices que peut contenir la fonte. Par ailleurs, la remontée des bulles à la surface additionnée à la convection naturelle due, aux gradients de température, vont permettre un meilleur brassage du liquide et donc une meilleure homogénéisation. Ajouté à cela le brassage mécanique.

➤ Homogénéisation (gorge)

Cette étape vise à obtenir un verre qui soit le plus homogène à la fois chimiquement et thermiquement.

C'est une réduction intermédiaire entre la zone d'affinage et la zone de conditionnement. Elle permet le réglage du débit du verre. Elle comporte un barrage pour le refroidissement du verre et arrêter les impuretés qui flottent sur la surface du verre et sept (07) malaxeurs qui assurent l'homogénéisation du liquide. Les briques de paroi sont en AZS-33# (33% de Zr).(Voir annexe N°4) [13].

➤ Conditionnement thermique

Refroidissement du verre pour le préparer à son formage. On part de la température la plus élevée (1500 °C) et on descend à une température de l'ordre de 1000°C. Sur une longueur de 16mètres, elle s'étend de la gorge jusqu'au bain d'étain. Elle est aussi appelée zone de repos. Son rôle est de conditionner le verre à une température de 1100°C environ, pour pouvoir être façonné au bain d'étain. Le réglage de la température se fait par injection d'air filtré. Les briques de paroi sont en corindon en 95% (Al_2O_3) [38].

II.3.3.Le bain d'étain (voir annexe n°5)

Cette étape consiste à faire flotter le ruban du verre sur un liquide en tenant compte de sa réactivité avec le verre ainsi que sa tension de vapeur qui doit être suffisamment faible. Le seul liquide qui satisfait ces exigences est l'étain fondu, tout en veillant à maintenir le bain dans une atmosphère d'azote hydrogéné, pour éviter son oxydation.

A l'entrée du bain, un déversoir (ou lèvre de coulée) est placé, constitué de pièces réfractaires assemblées (Spoutlip). Le débit de verre est régulé par une pièce verticale en réfractaire servant de registre (Front tweel).

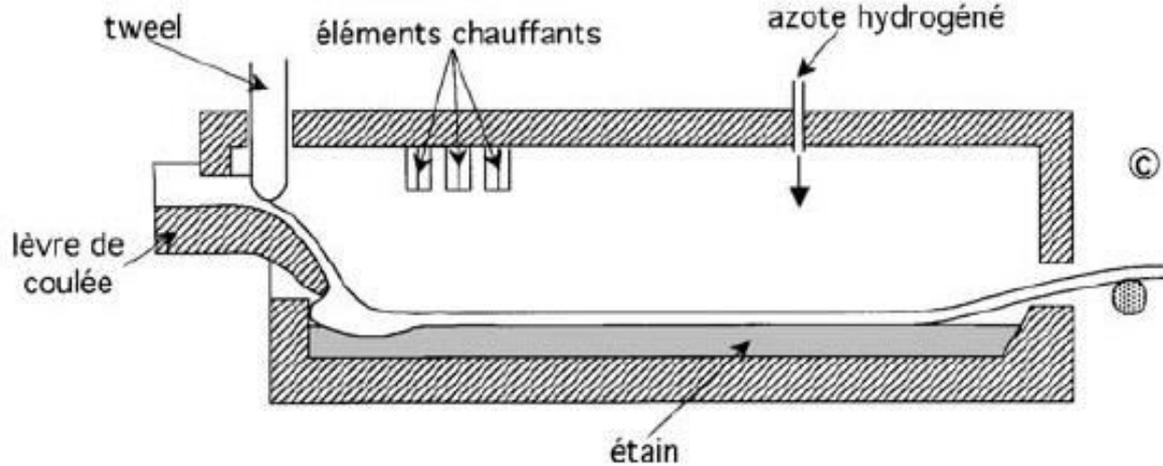


Figure II.20 : Schéma de bain d'étain (vu droite)

Le verre Float s'écoule sur un bain d'étain en fusion. Des roues dentées (top-rollers (voir annexe n°6) situées sur les bords du ruban propulsent le verre vers l'avant et définissent l'épaisseur requise avec les mouvements suivants :

- Un mouvement transversal pour déterminer la pénétration
- Un mouvement rotatif pour déterminer la vitesse d'écoulement du verre
- Un mouvement latéral pour déterminer les angles horizontaux
- Un mouvement vertical pour déterminer l'impression

Le Bain contient près de 200 tonnes d'étain pur, fondu à une température moyenne de 800°C.

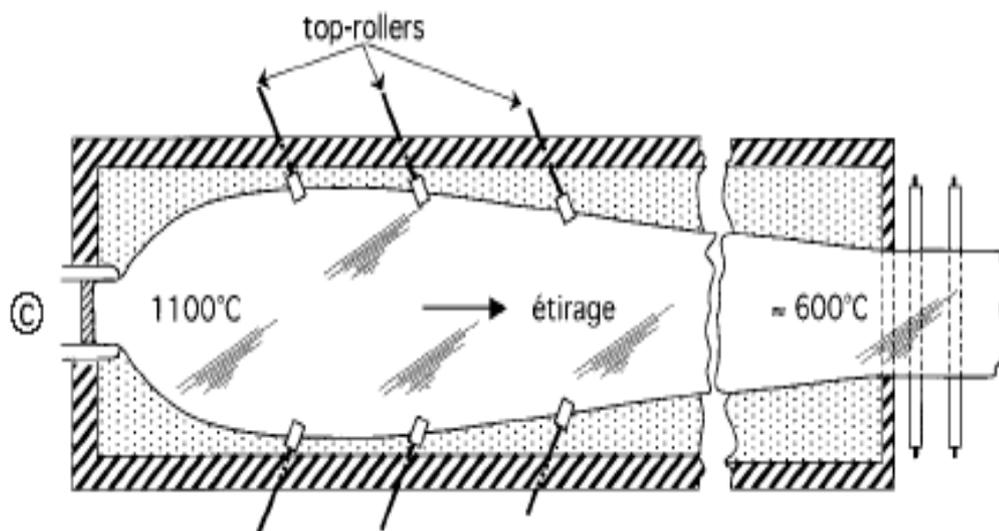


Figure II.21 : Schéma de bain d'étain (vu dessus)

Le bain d'étain à plusieurs paires de Top-Rolls refroidis à l'eau, dont l'orientation (angle), la hauteur (impression), la pénétration et la vitesse sont réglables, Elles sont enfoncées dans le verre, près des bords du ruban. Leurs axes de rotation sont horizontaux mais font un angle positif ou négatif avec la direction transversale du ruban ce qui fait élargir ou bien resserrer la feuille et par conséquent son amincissement ou alors son épaissement ; 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 TR contribuent à régler l'épaisseur du verre, en général entre 3 mm et 12mm.

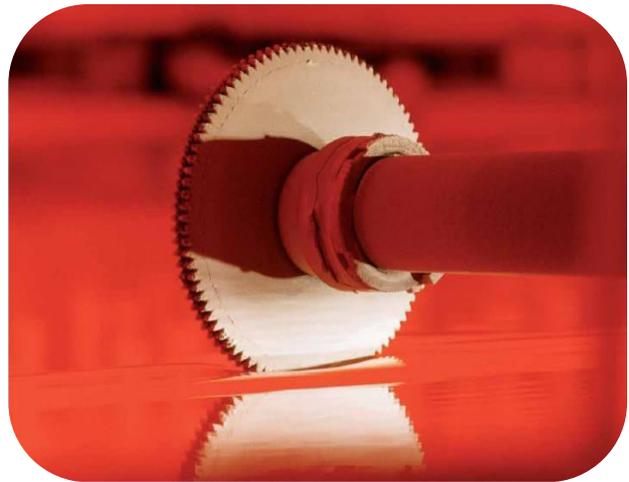
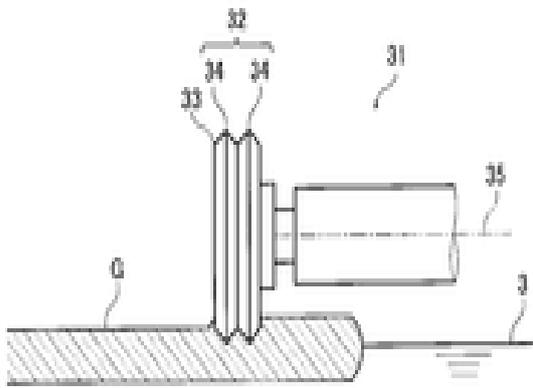


Figure II.22 : Top-Rolls

Pour un débit de verre fixé et une largeur imposée de la feuille, son épaisseur est déterminée par la vitesse des rouleaux d'étenderie qui entraînent le rouleau à la sortie du bain.

Le contrôle des épaisseurs, allant de 2 mm à 25 mm, s'effectue par la vitesse à laquelle le verre s'écoule. A ce stade, le verre s'est refroidi pour atteindre une température de l'ordre de 600°C.

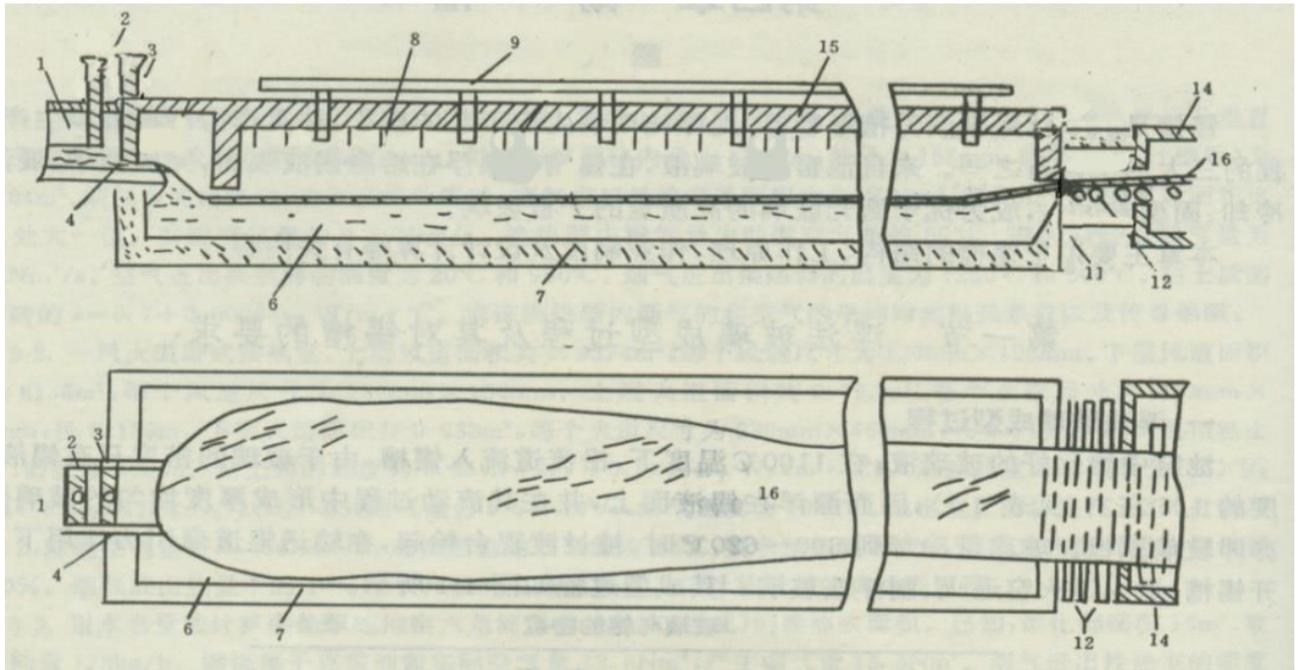


Figure II.23: Schéma d'un bain d'étain [20]

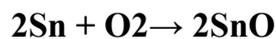
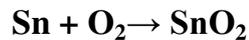
1. Canal
2. Tweel obturatrice
3. Tweel régulatrice
4. Spout-lip
5. Liquide d'étain
6. sole du bain d'étain
7. Réchauffage électrique supérieur du bain d'étain
8. Tuyauterie de gaz de protection
9. Sortie du bain d'étain
10. Rouleau t'entraînement de lift Out Rolls
11. étenderie
12. Couvercle du bain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

- **Gaz de protection**

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

Une cuve de flottage consomme en moyenne de 1400 à 1600 m³/h d'azote haute pureté, et de 80 à 130 m³/h d'hydrogène haute pureté pour constituer l'atmosphère réductrice, soit une concentration de 4 à 10%.

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



II.3.4. L'étenderie



Figure II.24 : Étenderie MFG

Après le bain d'étain, le ruban de verre doit passer dans le couloir de refroidissement, il est soumis à un traitement thermique dans un long four appelé étenderie de longueur dépasse 100 mètres et dans des conditions soigneusement contrôlées ; pour relâcher les contraintes physiques.

Il y est refroidi d'environ 600 à 60° C, la température du ruban traverse l'intervalle de la transition vitreuse, de telle sorte que les contraintes thermiques soient réduites pour rendre possible la découpe du ruban. Ce refroidissement lent est contrôlé évite toute formation de tensions internes.

L'Etenderie est divisé en deux zones (voir annexe n°7), chaque zone est constituée de plusieurs sections :-La zone isolante est constituée de quatre zones A, B1, B2 et C.

-La zone de refroidissement est composée de six zones D1, D2, F1, F2, F3.

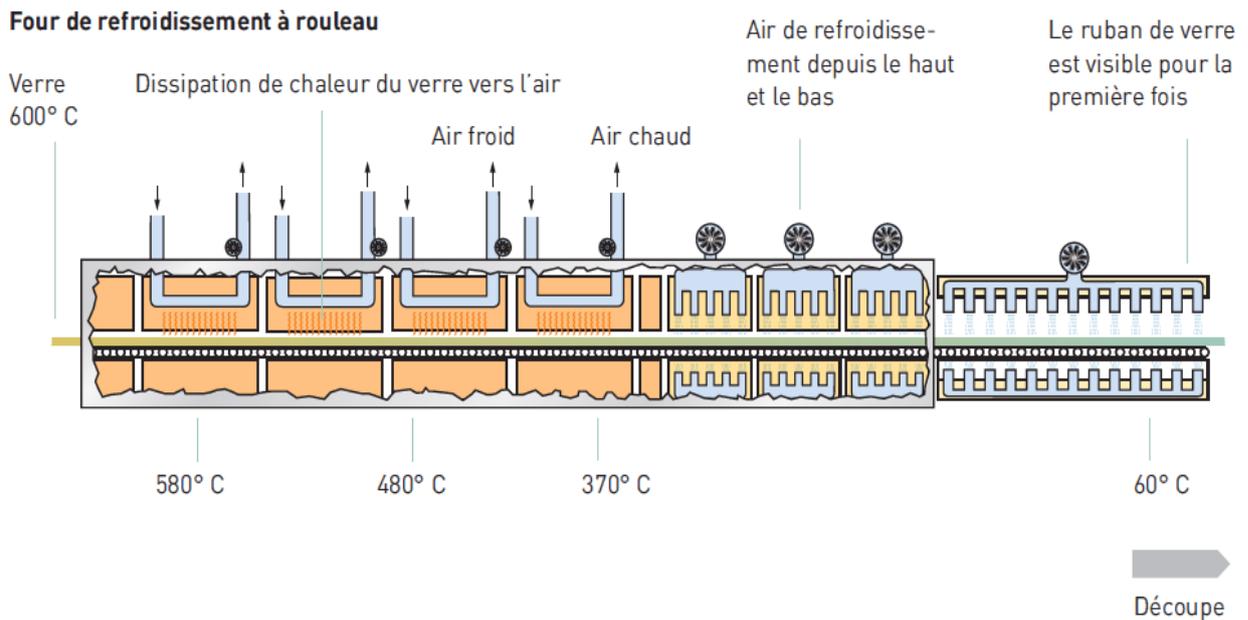


Figure II.25 : Schéma descriptif de l'étape de recuit

Ce processus libère les tensions internes du verre et maximise son potentiel en termes de résistance mécanique.

Pour obtenir des feuilles de planéité correcte, la température du verre qui alimente le bain float doit être contrôlée au degré près et le niveau de verre dans le canal doit être fixé à 0,1 mm près. Lorsque ces conditions sont satisfaites, le verre flotté, compte tenu de la modicité de son prix de revient, remplace avantageusement les anciens verres.

Après l'élimination des contraintes thermiques on arrive à la dernière étape de la production qui se déroule à la dernière section de la ligne qui s'appelle « bout froid », cette étape comprend le contrôle qualité et la découpe. L'opération de contrôle est assurée à l'aide de rayons laser afin de repérer la plus petite impureté ou défaut.

En ce qui concerne la transition vitreuse, elle est définie au plus simple comme étant le passage de l'état liquide surfondu du mélange en fusion à l'état solide amorphe. Elle est caractérisée par la variation de pente de l'enthalpie (H) ou du volume molaire (V_M) du liquide en fusion au cours de son refroidissement, ce phénomène n'étant pas observé dans les matériaux cristallins, En effet, dans le cas d'un matériau cristallin, il y a une discontinuité de l'enthalpie (ou volume molaire) à la température de fusion T_f , qui se traduit par un changement de phase (contraction volumique) et donc une réorganisation structurale de liquide à solide.

Dans le cas du verre, il n'y a pas de transition de phase (changement abrupte de l'enthalpie) mais une transition vitreuse en dessous de laquelle, l'enthalpie (ou volume molaire) du verre et du cristal évolue de manière identique (même pente). D'un point de vue thermodynamique, la transition vitreuse n'est ni une transition du premier ordre ni du second ordre. De plus, le verre présente le paradoxe de Kauzmann : il ne respecte pas la troisième loi de la thermodynamique; c'est-à-dire qu'à zéro kelvin, il possède une entropie non nulle. Le verre s'assimile à un liquide figé ayant une viscosité élevée qui se comporte comme un solide à température ambiante et qui est donc métastable.

II.3.5. La découpe

Après nettoyage et contrôle qualité, le ruban de verre est découpé en plateaux (6 x 3,21 m, standard mondial). Les bords (résidus de coupe) sont enlevés automatiquement et sont recyclés comme calcin.

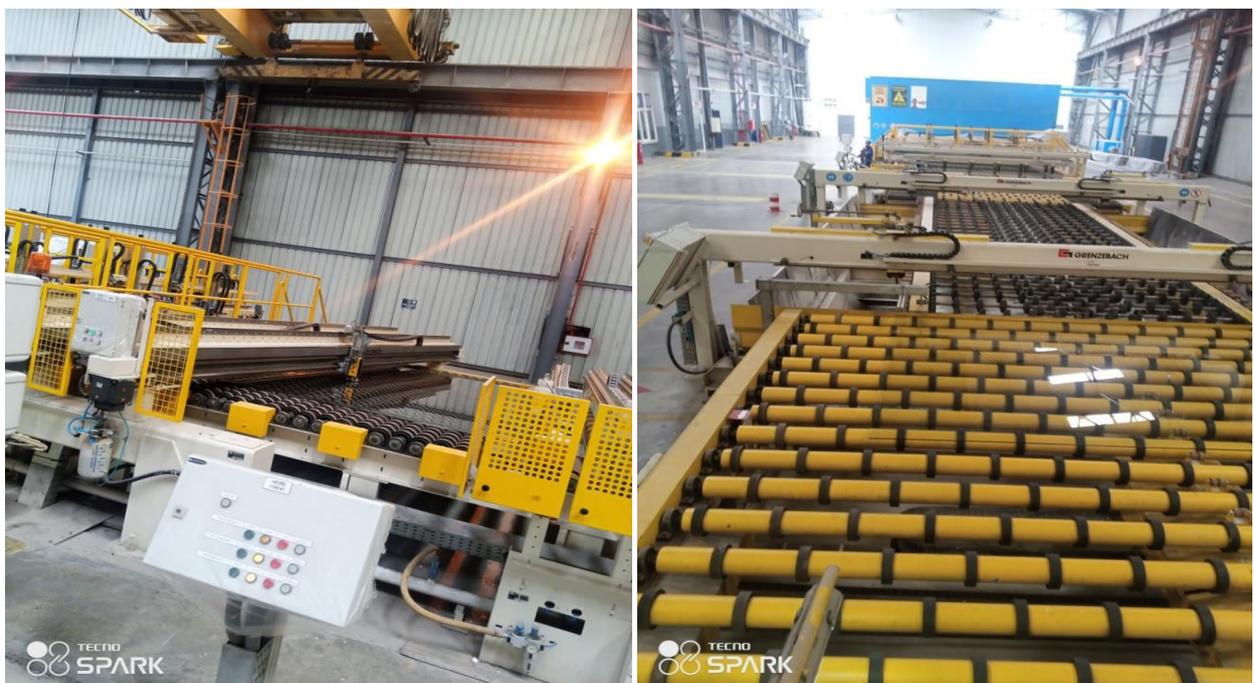


Figure II.26 : Système de découpe

Après le travail dans le bout chaud, on procède au travail au bout froid au niveau de l'atelier de la découpe. C'est une installation longue de 160 m et large de 5 m. La largeur du ruban du verre peut atteindre 4.5 m max (la longueur nette est de 4 m). Le ruban se déplace avec une vitesse maximale de 90 m/min, il subit une inspection automatique à l'aide des dispositifs spéciaux pour :

- La détection des défauts du produit fini.
- La détection des contraintes dans le produit fini

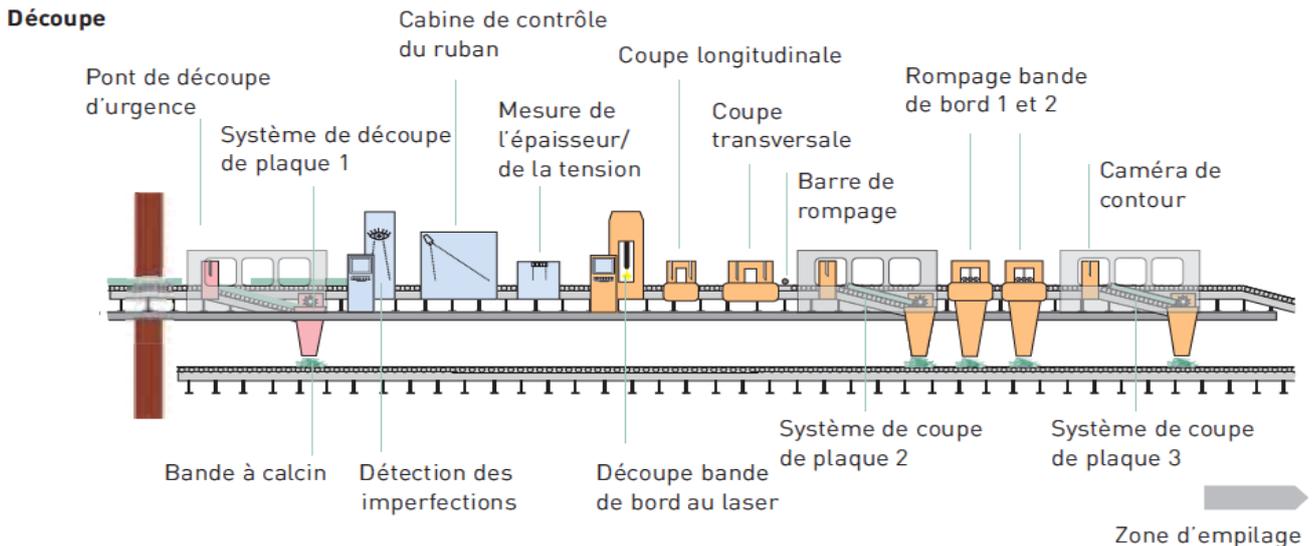


Figure II.27 : Schéma descriptif de la découpe

II.3.6. Salle de contrôle

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

- **Transmission Lumineuse** : (TL) est la proportion de lumière visible, pour une incidence normale, qui est transmise à travers le verre.
- **Réflexion Lumineuse** : (RL) est la proportion de lumière visible, pour une incidence normale, qui est réfléchiée par le verre. R_{Le} : réflexion lumineuse vers l'extérieur R_{Li} : réflexion lumineuse vers l'intérieur.

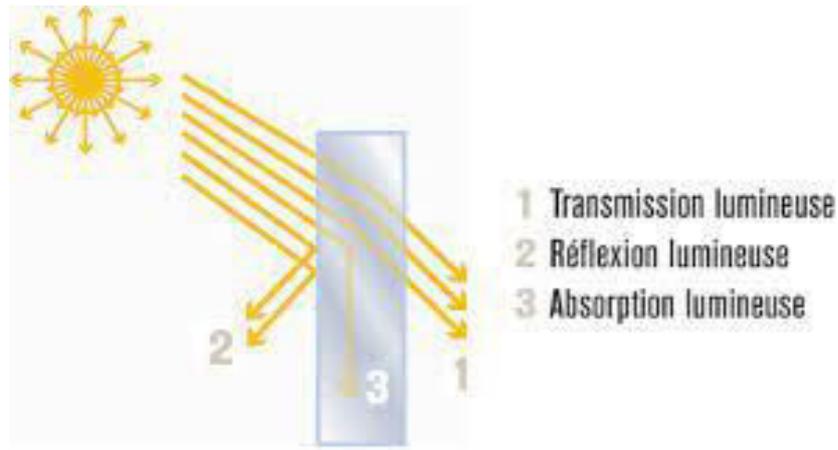


Figure II.28 : La différence entre la transmission lumineuse et la réflexion lumineuse

- le test zébra : pour déterminer l'angle de déformation optique (la norme internationale est de 45°)



Figure II.29 : Le test zébra

- La lumière latérale : l'échantillon est latéralement traversé par une lumière blanche, ça permet de bien visualiser les défauts ; Inclusions, bulles, bavures, tâches: Superficie de la feuille > 1 m²: max 4 défauts < Ø 3 Superficie de la feuille ≤ 1 m²: max 1 défauts < Ø 3 mm du bord Impuretés plates: noires/blanc-grises ou transparentes - max 1 défaut ≤ 3 cm².

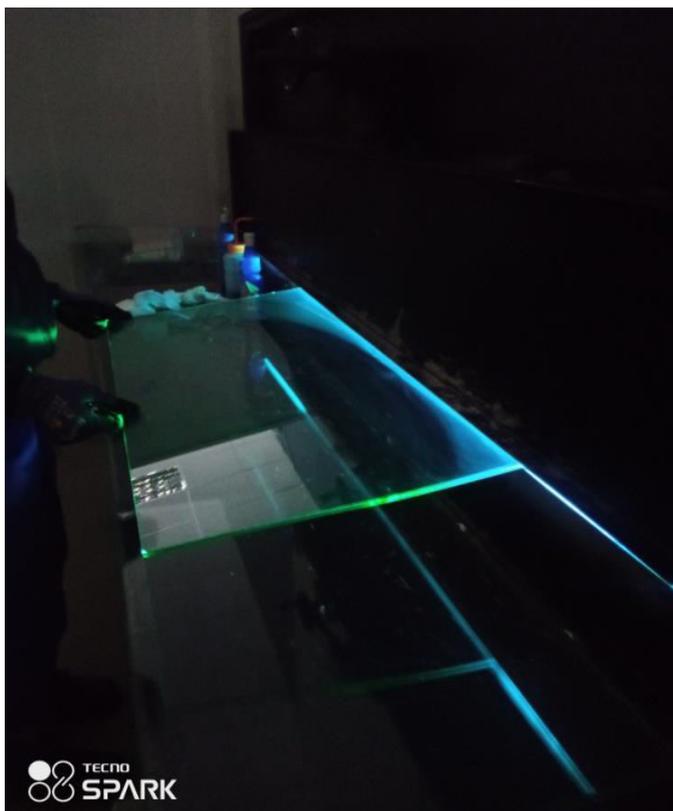


Figure II.30 : Contrôle de qualité La lumière latérale

II.3.7. Stockage

Transport et livraison: les plateaux de verre sont placés, en piles verticales, sur des chevalets par des releveuses à ventouses.

Cette empileuse automatique prélève directement les feuilles de verre à l'extrémité de la chaîne de fabrication qui se situe à environ 500 mètres du four.

Les chevalets sont ensuite acheminés à l'entrepôt où les piles de verre seront stockées par épaisseur, famille de verre... avant expédition.



Figure II.31: Le stock de verre (MFG)

Conclusion

Dans ce chapitre on a entamé les étapes de la production du verre plat Float. La fabrication du verre plat a vu apparaître à partir de 1959 un procédé révolutionnaire supplantant et fusionnant les voies traditionnelles de productions de vitres par soufflage et des glaces par coulée. Nous décrivons d'abord ces deux voies afin de mesurer le saut technologique initié par Pilkington lorsqu'il invente le procédé Float. Unanimement adopté, le procédé a été développé constamment et permet aujourd'hui le dépôt en continu de couches fonctionnelles et la production de verres minces.

Le mélange des matières premières est amené à son point de fusion et le verre liquide est déversé en coulée continue depuis un four sur un bain d'étain lui-même en fusion. Le verre, moins dense, « flotte » sur l'étain, et forme une surface parfaitement plane sur ses deux faces.

Le procédé du verre flotté consiste à faire flotter un ruban de verre sur un bain d'étain fondu, créant naturellement une surface lisse. Le flottage est possible car la densité d'un verre sodocalcique-silice typique est beaucoup inférieure à celle de l'étain.

Ce procédé confère au verre des qualités optiques exceptionnelles avec des épaisseurs allant de 3 mm à 6 mm pour des applications commerciales.

Cette présente étude disposait pour atteindre l'objectif principal qui est le mode de fabrication du verre sodocalcique la caractérisation de produit fini.

Le développement de la technologie du verre a permis, grâce à de multiples procédés de traitement et d'affinage, contenu des installations de production permet d'offrir des dimensions toujours plus imposantes.

À ces résultats obtenus au cours de cette étude, nous pouvons conclure que le verre est un matériau certainement très stable mais cassant.

Chapitre III

Matériel et méthodes

Introduction

Nous avons planifié d'obtenir au minimum une composition chimique, afin de proposer des recettes (compositions) à tester, puis nous proposerons des méthodes pour élaborer des échantillons à caractériser.

Nous avons donc énuméré l'appareillage disponible et prêt à l'utilisation pour voir jusqu'où on peut pousser l'étude d'élaboration, et donc nous sommes arrivés à un plan simplifié dans ses traits :

- Analyse de propriétés physiques et mécaniques.
- Analyse de composition chimique avec la fluorescence X.
- Récupération de matière première disponible à l'entreprise.
- Analyse physico-chimique et granulométrique des matières premières.
- Propositions de recettes suivant les matières premières disponibles en approchant les compositions obtenues auparavant.
- Homogénéisation granulométrique et multiplicité pour but d'homogénéisation lors du mélange ce qui donnera plusieurs variantes de la même recette.

III.1. Les analyses effectuées au niveau de laboratoire

III.1.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille, ...).

L'analyse granulométrique permet de détecter et minimiser la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant l'échantillon. Elle s'applique à tous les granulats de dimension nominale inférieure ou égale à 63 mm, à l'exclusion des filets.

A noter qu'il faut éviter la confusion entre la granulométrie qui s'intéresse à la détermination de la dimension des grains et la granularité qui concerne la distribution dimensionnelle des grains d'un granulat.

L'essai consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. Le matériau étudié est placé en partie supérieure des tamis et le classement des grains s'obtient par vibration de la colonne de tamis.

a) Matériel et produits utilisés

- Un échantillon du sable
- Des tamis d'analyse à vibration
- Une balance

b) Mode opératoire :

- Peser 10g de l'échantillon de (mélange creux et pressé)
- Tamiser sur un tamiseur d'analyse à vibration comporte une série de tamis déjà pesés à vide allant de 2, 1.18, 0.85, 0.5, 0.425 et 0.2 mm pendant 10min.
- Ensuite refaire la pesée des tamis



Figure III.1 : L'analyse granulométrique

c) Objectif

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la distribution dimensionnelle des grains constituant un granulat dont les dimensions sont comprises entre 0,063 et 125 mm.

On appelle :

- Refus sur un tamis : la quantité de matériau qui est retenue sur le tamis.
- Tamisât (ou passant) : la quantité de matériau qui passe à travers le tamis.

d) Expression du résultat

Pour exprimer le refus individuel de chaque tamis dans cette analyse, on doit faire la différence entre la pesée finale et initiale.

III.1.2. Détermination du taux d'humidité

a) Matériel et produits utilisés :

- Mélange vitrifiable
- Un four
- Une balance



Figure III.2 : Les étapes de détermination le taux d'humidité.

b) Mode opératoire :

- Peser 20g du mélange vitrifiable dans un verre de montre soit P1.
- Placer le verre dans le four à une température de 100°C à 110°C pendant 1h au minimum.
- Retirer l'échantillon du four et laisser à refroidir ensuite repeser soit P2.

c) Expression des résultats

$$\%H2O = ((P1-P2) / P1)*100$$

III.1.3. Fluorescence des rayons X

En fluorescence X, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire depuis un tube à rayons X provoque l'émission de rayons X fluorescents dotés d'énergies discrètes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon ; on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.



Figure III.3. : Spectromètre d'analyse de fluorescence de rayon X à MFG

III.1.4. Densité

Elle dépend des composants ; elle est d'environ $2,5\text{g/cm}^3$. Cela signifie qu'un mètre cube pèse environ deux tonnes et demie ou qu'une feuille d'un mètre carré et d'un millimètre d'épaisseur pèse 2,5 kg.

On commence par introduire à la température ambiante, puis on pèse la masse de l'échantillon dans l'air qui ne doit pas dépasser 200g, après on mesure la masse de l'échantillon dans l'eau, et l'appareil nous donne directement la valeur de la densité, on a utilisé l'échantillon du SPA pour la mesure. Ce but de mesure la densité c'est pour l'orientation de production du Float.



Figure III.4 : Mesure de la densité

III.1.5. Microscope optique

Similaire à un appareil photo, le microscope optique utilise un objectif fait de plusieurs lentilles et un oculaire. Il grossit plus ou moins l'image tout en séparant les détails pour être observable à l'œil. Il existe aujourd'hui plus d'une dizaine de types de microscopes optiques dont les meilleurs ont un grossissement $\times 2000$, qui permet d'examiner des objets ou des éléments invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu (Inclusions, bulles, bavures, tâches), grâce à une lentille.



Figure III.5 : Contrôle par Microscope optique

III.1.6. Spectroscopie

- Description du procédé

L'échantillon dont les dimensions ne doivent pas dépasser une taille de $6 \times 6 \text{ cm}^2$, est nettoyé puis placé dans la sphère d'intégration situé au milieu de la machine, la première analyse va déterminer la transmission, puis on change l'emplacement de l'échantillon dans la partie extérieure de la sphère d'intégration pour mesurer la réflexion ainsi que l'absorption, ces analyses sont effectuées pour l'obtention des valeurs en UV , lumière visible, et en énergie.



Figure III.6 : Spectrophotomètre à MFG

La transmittance, en général, est le rapport caractérisant la transmission d'une grandeur dans un système. Elle se calcule par le rapport entre la grandeur en entrée et en sortie. Elle s'exprime couramment en pourcentage (0 % pour un matériau opaque). Le terme transmittance appartient plutôt au domaine anglophone. Les textes francophones préfèrent souvent d'autres expressions comme facteur de transmission [4].

III.2. Les contrôles optiques visuels

Dans le passage des produits verriers dans l'arche de recuit, les ouvriers font voir les défauts d'aspects présentés dans les produits en verre et travaillent pour éliminer le maximum de ces défauts. Les produits déformés sont récupérés et les distincts sont passés aux autres contrôles pour assurer un bon objet versé aux clients.

Défauts critiques

a. Défauts majeurs

Un défaut majeur est un défaut qui sans être critique, risque de provoquer une défaillance ou de réduire de façon importante la possibilité d'utilisation de l'individu pour le but qui lui est assigné. Défaut qui nuit à une bonne utilisation de l'article chez le client embouteilleur (quand le % de défectueux dépasse une valeur généralement faible, de l'ordre de un pour mille)

Exemples :

- Glaçures
- Bague non finie
- Fond retombé
- Col de travers
- Bague de travers
- Absence de gravure
- Sale, etc...

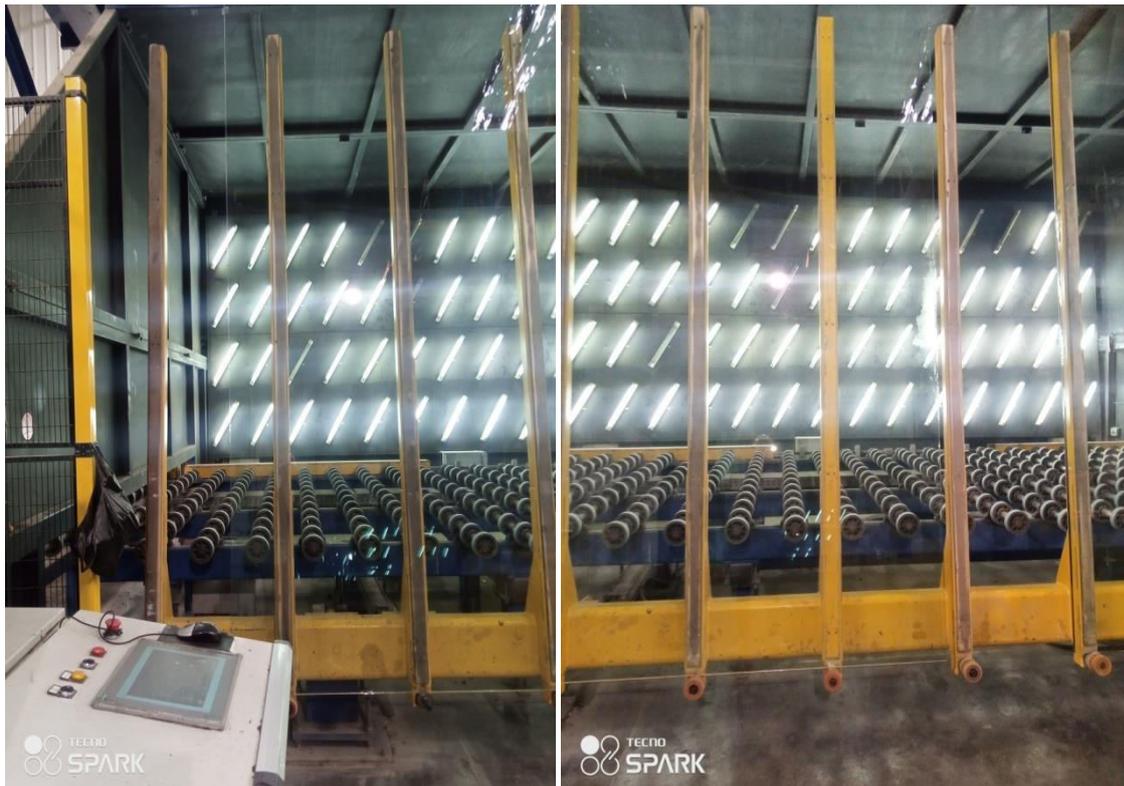


Figure III.8 : Contrôle visuel

b. Défauts mineurs

Un défaut mineur est un défaut qui ne réduira possiblement pas beaucoup et qui n'empêche pas une bonne utilisation, mais dont la présence est préjudiciable à l'aspect visuel, étant entendu toutefois que l'un des défauts ci-dessous doit être considéré comme défaut majeur s'il est très prononcé.

Exemples :

- Grain < 2mm
- Bouillon < 3mm
- Peau de crapaud
- Martelage
- Fond craquelé, etc....

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Analyse chimique par fluorescence X

On suit le mode opératoire IN-CQ-01.9 de MFG qui décrit en détail les manipulations chimiques à faire, on fusionne l'échantillon (sable, dolomie, calcaire ou feldspaths) chacun avec un fondant spéciale (lithium bromure, lithium tetraborate ou lithium metaborate) approprié de manière à détruire sa composition minéralogique et particulaire, on fusionne cela dans un creuset en platine, en formant une perle vitrifiée qu'on va introduire dans le spectromètre à fluorescence X, puis l'analyse va s'effectuer en réduisant le fondant ainsi que son interaction inter élément associé, on obtient la composition chimique précise à la fin de l'analyse.

IV.1.1.Sable

Voici des résultats d'une analyse effectuée par la fluo a la date du 07 /05/2022 MFG

Tableau IV.1 : Analyse chimique par fluorescence X du sable

CODE- ECH	Teneur											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PF
Sab- 06/05/2022 STAO	99.23	0.24	0.109	0.008	0.0799	0.07	0.05	0.0021	0.0020	0.0028	0.012	0.18

Ce sable est très riche en silice atteignant la norme qui exige 99.23% au minimum, l'alumine par contre est à 0.24% et doit être inférieure à 0.3% pour la norme du verre sodo-calcique, le sable contient une quantité considérable d'oxyde de fer qui doit être prise en compte car il donne la coloration au verre.

On a ajouté une ligne de la composition du verre sodo-calcique présente à MFG, et cela pour différencier et mieux choisir les compositions à élaborer, car nous avons travaillé avec les matières premières disponibles dans l'usine, donc nous avons fait une comparaison avec leurs compositions, et nous avons remarqué tous d'abord qu'effectivement, la différence entre un verre sodo-calcique et aluminosilicate est bien présente avec le pourcentage d'alumine, car dans le sodo-calcique ce pourcentage est 0.24%, celui de la silice par contre est supérieur, atteignant 71.7%, la stabilité et durabilité chimique sont assurées par une grande quantité de CaO (8.7%) et de MgO (4.35%) (même

avec une température élevée et le procédé Float a besoin de réduire la viscosité pour une mise en forme plus longue que le procédé Corning), pour l'oxyde de fer, le même principe s'impose, par contre sa présence avec 0.109% donne une teinture verre au produit de MFG, on la voit pas lorsqu'on inspecte une plaque de verre, la température de fusion théorique est proche de celle utilisé en pratique dans la ligne de production (1450°C pour la température de fusion réelle et environ 1525°C pour celle calculé théoriquement).

IV.1.2. Feldspath

On applique les directives du mode opératoire IN-CQ-01.15 de MFG et on cherche à analyser la teneur des éléments suivants : CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Na₂O, K₂O, ainsi que la PAF.

Voici des résultats d'une analyse effectuée par la fluorescence X :

Tableau IV.2 : Analyse chimique par fluorescence X de feldspath

Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF	Total
%	69,49	16,59	0,118	0,35	0,13	2,03	10,76	0,033	0,50	100

On observe que la quantité d'alumine est élevée (16.59%) qui est dans les normes, le feldspath est aussi riche en silice mais doit être inférieur à 70%, le feldspath apporte aussi une bonne quantité d'alcalins.

IV.1.3. Calcaire

Nous avons effectué cette analyse selon le mode opératoire IN-CQ-01.11 de MFG, son but est de déterminer les pourcentages massiques des éléments suivants : CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ et la PAF.

Tableau IV.3 : Analyse chimique par fluorescence X de calcaire

Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PF	Total
%	0,25	0,09	0,010	56,01	0,13	43,51	100

Le composant principal du calcaire doit être la chaux, avec une exigence égale à 56.01% l'alumine contenue dans celle-ci est supérieure à la norme, cela cause problème lors de la production, mais pour ce cas nous n'avons pas de norme à suivre pour ce qui concerne les constituants.

IV.1.4. Dolomie

En suivant les étapes du mode opératoire IN-CQ-01.13 de MFG, on a effectué l'analyse de la dolomie pour tirer les pourcentages des éléments suivants : CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ et la PAF.

Tableau IV.4 : Analyse chimique par fluorescence X de dolomie

Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PF	Total
%	0,49	0,09	0,060	30,46	20,83	48,09	100

Le dolomie présente plusieurs valeurs non conformes à la norme, tel que la présence de silice qui est à 0.15% alors qu'elle doit être à moins de 0,1%, et l'oxyde de fer, les éléments principaux de la dolomie sont le CaO et MgO et leurs exigences sont à au moins 30 et 21%.

IV.2. Analyse granulométrique

La granulométrie a également une influence sur les différentes réactions endothermiques et exothermiques qui peuvent se produire au cours de la montée en température, que ce soit pour le mélange sodo-calcique ou pour un mélange Na₂CO₃-SiO₂.

Cela signifie que selon la taille des grains le chemin réactionnel n'est pas nécessairement le même.

IV.2.1. Le sable

Les tableaux regroupent les résultats des analyses physiques effectués sur le sable :

Tableau IV.5: Résultats des tests physiques du sable

Caractéristiques physiques											
Granulométrie									H(%)	Observation	
Tamis (mm)	2	1,18	0,85	0,50	0,425	0,212	0,15	0,106	<0,106	0	Conforme
Refus indiv. (%)	0	0	0	2,72	5,6	86,42	5,16	0,11	0		
Refus cumul (%)	0	0	0	2,72	8,32	94,74	99,89	100	100		

Un ensemble de tamis est enchainé de haut (du diamètre le plus grand) en bas (diamètre le plus petit), la distribution des tamis suit la norme NF EN 933-1, après avoir placé les tamis, on charge une masse pesée qu'on note masse initial (m_i), cette masse ne doit pas dépasser les limites (200g-1000g), la température de la pièce doit être à peu près contrôlée ainsi que l'humidité car cela influencera les mesures effectuées, il est donc primordial de disposer d'une climatisation et d'avoir un pièce fermée pour effectuer cette analyse (pas hermétiquement, mais juste assez pour ne pas fausser les résultats), les tamis sont montés sur un vibreur, avant cela chaque tamis est pesé vide, puis lorsqu'on monte les tamis, on met la charge en haut et on ferme le tamis en haut et on lance la vibration pour un temps déterminé (d'après la norme 10 min), une fois l'opération terminée, on enlève les tamis et on les pèse un par un pour déterminer la masse retenue par chaque tamis ce qui déterminera l% des particules de taille respective au diamètre du tamis, puis la matière est jetée considérée comme contaminé et non réutilisable, l'opération est répétée jusqu'à arriver au dernier tamis, après ce tamis tous ce qui passe est récupéré donc un fond (qu'on pèse aussi au début), et on considère que tous ce qui se retrouve au fond comme % inférieure au diamètre du dernier tamis, après cela on note toutes les informations sur Excel pour la comparaison avec des références cité dans la norme de production, pour notre cas nous avons pas de norme à suivre mais comme la qualité est assuré chez MFG dans leurs matières premières sont automatiquement incluses dans la norme, on discutera plus tard les variations de granulométrie retrouvées sur nos compositions.

Nous allons présenter les mesures de granulométrie des matières premières MFG :

Les chiffres présentés dans les tamis sont le diamètre en micromètre des trous de chaque tamis, le chiffre 0 représente le fond récupéré après le dernier tamis.

On met $m_i = 508.9$ g

Tableau IV.6 : Analyse granulométrique du sable MFG

Tamis (mm)	Poids vide (g)	Poids rempli (g)	Poids retenus (g)	%
2	333,7	333,7	0	0
1	309,6	309,6	0	0
0.63	325	325,1	0,1	0
0.5	315,6	319	3,4	1
0.4	264,8	297,1	32,3	6
0.315	261,4	365,6	104,2	20
0.25	279,9	416,7	136,8	27
0.2	256,5	381,8	125,3	25
0.16	243,5	311,6	68,1	13
0.106	239,3	271,1	31,8	6
0	345,3	352,2	6,9	1
		Somme	508.9	

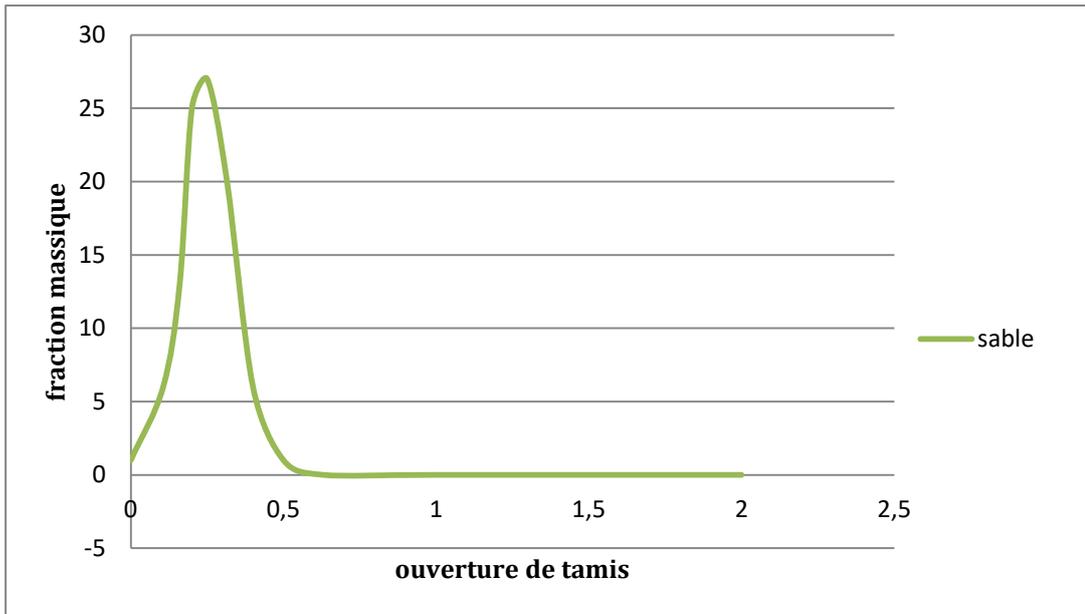


Figure IV.1 : Courbe d'analyse granulométrique du sable

On remarque que la distribution suit une courbe gaussienne autour de 0.25 mm, avec un reflux faible de 1% seulement, la perte de masse durant l'essai est nulle. On observe que les particules de taille 0.25 mm sont les prédominantes dans l'échantillon et peut remarquer que notre échantillon est pauvre en grosse et fines particules avec un pourcentage de 0% pour les grosses particules $\geq 0,630$ mm) et 7 % pour les fines particules $\leq 0,106$ mm, qui est recommandé pour faciliter la fusion et éviter Les pertes et le Volage des particules fines en tête de four.

D'après les résultats illustrés dans les tableaux des caractéristiques et physiques du sable, on trouve que le sable destiné pour la fabrication du verre est conforme à la Norme-ISO-.

IV.2.2. La dolomie

Tableau IV.7 : Résultats des tests physiques de la dolomie

Caractéristiques physiques											
Granulométrie										H (%)	Obsr
Tamis (mm)	2	1.180	0.850	0.500	0.425	0.212	0.150	0.106	<0.106	0.03	Conforme
Refus indiv (%)	0.37	16.30	15.0	20.17	4.40	20.59	7.22	9.94	0.054		
Refus cumul (%)	0.37	16.70	31.72	51.90	56.20	76.79	84.01	93.94	100		

Les teneurs en CaO, MgO ainsi que les résultats de la granulométrie de la dolomie indiqués dans le tableau se trouvent dans les fourchettes de la norme exploitée.

Pour la dolomie d'Ain Milila de MFG, on va utiliser les tamis suivants :

2000 1000 630 400 200 160 106 0

On met $m_i = 458,4\text{g}$

Et on obtient les résultats suivants :

Tableau IV.8 : Analyse granulométrique de dolomie MFG.

Tamis (mm)	Poids vide (g)	Poids rempli (g)	Poids retenus (g)	%
2	333,7	334,8	1,1	0
1	309,6	413	103,4	23
0.63	325	385,3	60,3	13
0.4	264,8	321,6	56,8	12
0.2	256,5	326,8	70,3	15
0.16	243,5	270,5	27	6
0.106	239,3	280,2	40,9	9
0	345,3	443,9	98,6	22
		somme	458,4	

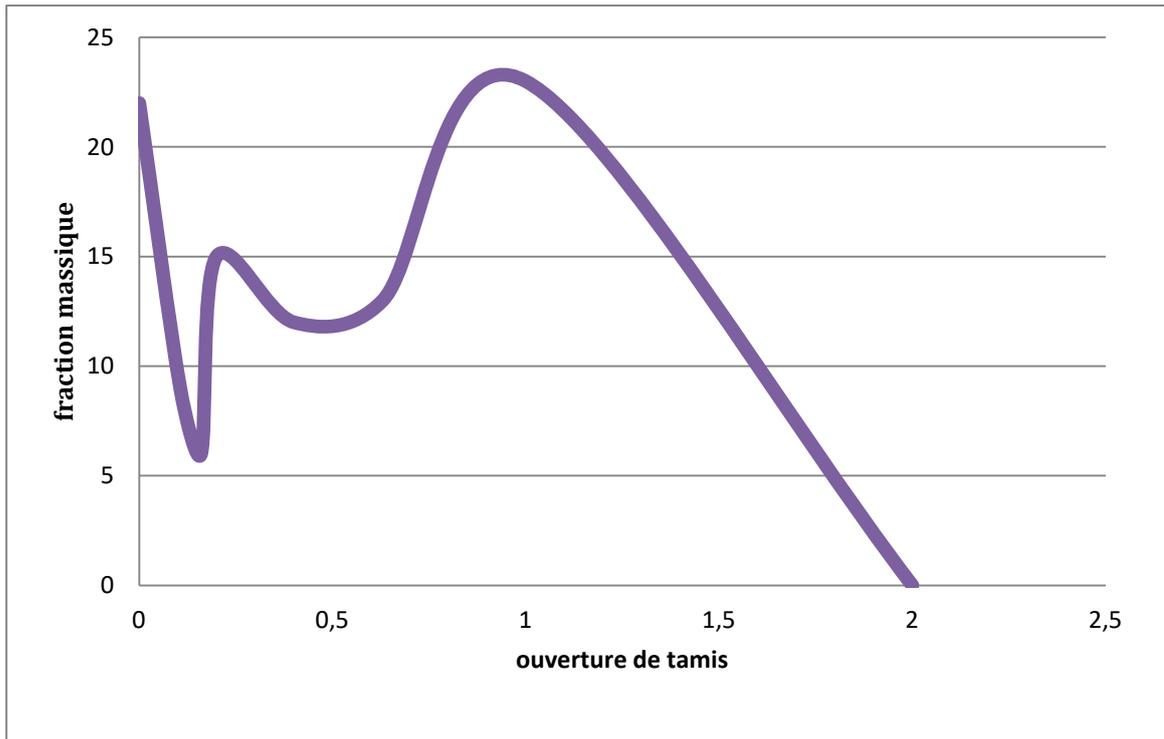


Figure IV.2 : Courbe d'analyse granulométrique de dolomie

On remarque que la distribution n'est pas homogène, elle présente 3 pics, au tour de 1 mm, 0,2 mm, ainsi qu'une quantité au fond très importante dont la taille est inférieure à 0,106 mm qui est de 9 % qui est hors norme (qui doit être < 6%), cette quantité est dû au fournisseur local, la dolomie provient d'une carrière à Ain Mlila, anciennement elle été importée de meilleure qualité, la carrière de Ain Mlila ne dispose pas de traitement qui élimine les particules fines issues du broyage de la dolomie lors de l'élaboration de la poudre de dolomie à usage industriel.

IV.2.3. Sulfate de sodium

On provenance d'Espagne, pour sa granulométrie on utilise les tamis suivants :

2000 1000 630 315 160 106 0

On met $m_i = 446,6g$

Tableau IV.9 : Analyse granulométrique de sulfate de sodium

Tamis (mm)	Poids vide (g)	Poids rempli (g)	Poids retenus (g)	%
2	333,7	333,7	0	0
1	309,6	309,6	0	0
0.63	325	325	0	0
0.315	261,4	320,2	58,8	13
0.16	243,5	505,2	261,7	59
0.106	239,3	297,7	58,4	13
0	345,3	412,9	67,6	15
somme			446,5	

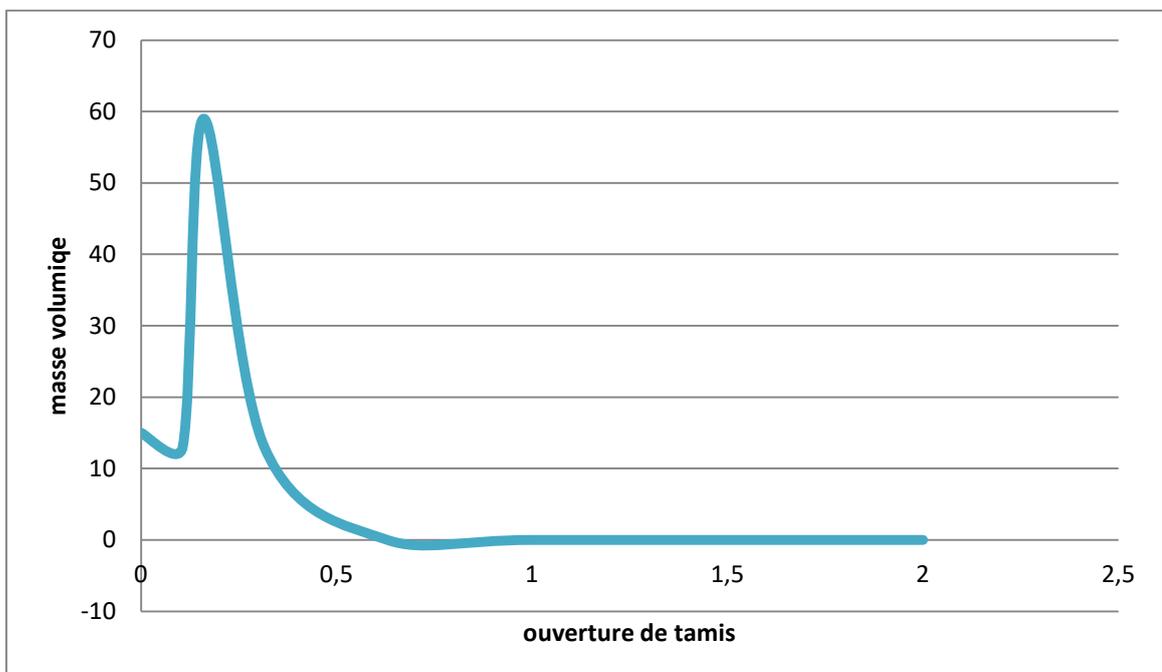


Figure IV.3 : Courbe d'analyse granulométrique de sulfate de sodium MFG

D'après les caractéristiques chimiques et physiques du calcaire et par identifications avec les résultats obtenus dans le tableau on trouve que les teneurs en Na_2SO_4 ainsi que la granulométrie sont adéquats et conformes aux réglottes.

On observe que la distribution proche de la gaussienne autour de 0.16 mm, un refus de 15% est présent mais il reste dans les normes (qui est <20%), une perte de masse est présente car la somme des masses = 446,5g

$$\text{Masse perdue} = 446,6 - 446,5 = 0,1\text{g} \rightarrow 0,1 \times 100 / 446,6 = 0,0223914 = 0,02\%$$

La norme exige que la perte soit <1% pour que le test soit validé par le laboratoire de l'usine MFG.

IV.3. Analyse optique de produit final

IV.3.1. Spectroscopie



Figure IV.4 : Insertion de l'échantillon dans le spectromètre

- **Résultats obtenus de MFG**

Les résultats de l'année 2020

Tableau IV.10 : Résultats de l'analyse spectroscopique d'échantillons de verres de récupération

Date	Code Échantillon	Épaisseur (mm)	UV (%)	Lumière (%)				Énergie (%)			
			Transmission T_{UV}	Transmission T_L	Transmission Convertie 5 mm	Réflexion R_L	Absorption A_L	Transmission directe T_E	Réflexion R_E	Absorption A_E	Facteur solaire (g)
18/03/20	VERRE SAMSUNG 18/03/2020	0.66	89.8	92.03	91.18	7.65	0.32	92.02	7.69	0.28	0.920
	<u>Incertitude</u>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Date	Code Échantillon	Épaisseur (mm)	UV (%)	Lumière (%)				Énergie (%)			
			Transmission T_{UV}	Transmission T_L	Transmission Convertie 5 mm	Réflexion R_L	Absorption A_L	Transmission directe T_E	Réflexion R_E	Absorption A_E	Facteur solaire (g)
18/03/20	VERRE OPPO 18/03/2020	0.69	82.24	91.58	88.04	7.41	1.01	90.57	7.38	2.05	0.911
	<u>Incertitude</u>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

On observe pour ce verre est du sodo-calcique, ce dernier ne peut être comparé qu'avec la conversion 5 mm, car les propriétés optiques du verre sont liées à l'épaisseur de ce dernier.

On peut voir que la Transmission du sodo-calcique est de bonne qualité, comparable au verre qui lui analysé, tel qu'il dépasse le verre 2, mais le verre 1 est meilleur, et par conséquent, la transmission, du sodo-calcique est de bonne qualité.

IV.4. les défauts dans le verre

IV.4.1. Liste des défauts du verre

- **Bulles**

Inclusions gazeuses dans le verre. Ces inclusions présentent presque toujours un aspect brillant. Le terme « bulle » s'applique à toutes les inclusions dont les dimensions maximales dépassent 1,0 mm. Le terme « puce » désigne les bulles dont les dimensions sont comprises entre 1,0 et 2,5 mm (voir Points).

- **Bouillons**

Bulles de forme ronde ou allongée dans la masse du verre.

- **Bouillons crevés**

Bulles à la surface du verre qui forment une cavité sur la surface polie.

- **Cordes**

Gros fils incorporés à l'intérieur de la feuille plutôt qu'à la surface de celle-ci ; leur direction n'étant pas régulière et semblent être d'une épaisseur considérable.

- **Criques de recuit**

Petites fissures pénétrant la surface du verre et ayant en général la forme de petits crochets.

- **Défauts de la surface finie**

Défauts infimes restant sur la surface « polie » après le meulage et le polissage et qui consiste en de minuscules piqûres et fissures. Lorsque les défauts sont visibles, on parle de « mauvais poli ». Les infimes défauts de surface qui font suite à la finition peuvent être des petites particules de corps étrangers ou de légers défauts sur la face inférieure du verre flotté.

- **Délustrage**

Bandes de points denses, accompagnées de puces.

- **Écharnures**

Petites rayures profondes.

- **Écraseurs**

Abrasion des surfaces du verre offrant l'aspect du verre givré. Un écraseur est beaucoup plus large qu'une rayure.

- **Fils**

Lignes ondulées et transparentes offrant l'aspect d'un filament de verre incorporé à la feuille.

- **Larme**

Partie transparente où le verre manque d'homogénéité et présente un aspect irrégulier, nodulaire ou embrouillé.

- **Ligne de ferrasse**

Marque très fine qui rappelle une rayure aux bords lisses, causée en général par un corps étranger au cours du polissage.

- **Mauvais poli**

Polissage inadéquat ou manque de brillant ; surface mal finie qui semble être légèrement piquée et ondulée lorsqu'elle est examinée à la lumière réfléchie. Ces légères dépressions sont polies plutôt que rugueuses, mais elles produisent l'effet, en général, d'un léger ternissement de la surface. Ce défaut est habituellement attribuable à un meulage inadéquat.

- **Martelage**

Défauts dus à l'irrégularité des surfaces du verre qui déforment les objets vus sous divers angles.

- **Mousse**

État selon lequel les points fins et grossiers sont très nombreux, atteignant un nombre de quatre ou plus au centimètre carré.

- **Onde**

(voir « cordes ») Inclusions dans le verre, couches ou fils de verre, qui ne sont pas homogènes avec la masse du verre. Partie de verre hétérogène, incorporée à la feuille, qui offre un aspect ondulé.

- **Peignages**

Cordes ou fils fins apparaissant en général à la surface de la vitre. Ondulations se prolongeant sans interruption d'un côté à l'autre de la feuille et qui apparaissent à la surface comme une ligne ou un ensemble de lignes s'étendant soit sur toute la largeur de la feuille, soit sur une grande distance en travers de celle-ci.

- **Pierres**

Toute particule opaque ou partiellement fondue de roche, d'argile ou de matières premières noyée dans le verre.

- **Piqûre**

Surface légèrement corrodée offrant un aspect grisâtre et terne.

- **Points**

Minuscules bulles dont le diamètre est inférieur à 1,0 mm. Les points fins ne sont visibles que lors d'un examen minutieux : ils apparaissent en général sous forme de points infimes et sont inhérents au verre poli de qualité supérieure.

Les points dont le diamètre est d'environ 1,0 mm sont en général considérés comme des puces.

- **Rayures**

Toute marque ou fissure sur la surface et qui semble avoir été faite par un instrument tranchant ou rugueux. Les diverses espèces de rayures apparaissant sur le verre sont accidentelles.

Le terme « gressin » désigne les rayures en forme de chaîne produites au cours du polissage.

On entend par « filasse taillée » des rayures courbes produites pendant le meulage et les « lignes de ferrasse » sont des rayures fines comme un cheveu. Les piqûres ou les ébrasures sont des fissures ou un ensemble de petites fissures causées, en général, par la manutention.

- **Saleté**

Infime particule d'un corps étranger incorporée à la surface du verre.

- **Trous de piqûre**

Brèches sur la surface du verre poli produit au cours du premier meulage et qui sont restées à la suite du meulage fin en raison, dans une certaine mesure, de grains de sable grossier employés pour le meulage qui se sont mêlés au sable plus fin.

IV.4.1.1. Défauts d'origine non solide ; inhomogénéités gazeuses

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les bulles jouent un rôle important dans l'affinage et l'homogénéisation du mélange vitrifiable au cours de sa fusion. Cependant, si les bulles ne sont pas éliminées à temps et restent piégées dans le verre, ces dernières jouent alors un rôle négatif en causant des défauts persistants et indésirables dans les produits verriers. Il est alors nécessaire de connaître l'origine de ces bulles, leur comportement mais aussi leurs propriétés afin d'optimiser leur rôle.

- **La solubilité des gaz**

La solubilité des gaz dans le verre liquide doit être connue et appliquée correctement afin de contrôler le comportement des bulles. Cela assure l'élimination du plus grand nombre possible de défauts causés par des bulles.

- **Les phénomènes engendrant des bulles d'air**

Il existe plusieurs causes engendrant les bulles lors de l'étape de fusion :

- La génération des bulles lors de la décomposition et la réaction des différentes matières premières. (Bulles primaires)
- La nucléation ou la germination de bulles résultante d'un bain liquide sursaturé de gaz.
- La génération de bulles par des réactions chimiques dans le bain liquide, ou à sa frontière.

- Des réactions électrochimiques générant des bulles.
- Bulles générées par voie mécanique.

Il est possible aussi que les bulles soient engendrées par plusieurs causes simultanées.

- **L'origine des gaz et leurs solubilités dans le verre en fusion**

La matière première enfournée est la principale source de gaz dans les bulles d'air. Elle produit peut produire les gaz suivants:

- a. La vapeur d'eau causée par l'humidité contenu dans les matières premières, les adjuvants organiques et les hydrates.
- b. L'azote se trouvant dans l'air de combustion ainsi que les nitrates contenus dans la matière première enfournée.
- c. Le dioxyde de soufre provenant des sulfates ajoutés comme agents d'affinage.
- d. L'oxygène qu'il soit présent dans l'air de combustion ou qu'il soit engendré par la décomposition des nitrates et de la réduction des agents d'affinage ainsi que les impuretés.

Une fine quantité de gaz peut être dissoute dans le verre en fusion du fait de :

- a. L'interaction de l'atmosphère du four et le bain de verre.
- b. Des bulles formées à cause de la sursaturation du verre en fusion.
- c. Matériaux en contact avec le bain de verre (principalement des briques réfractaires).

Les équilibres entre les gaz et le verre en fusion s'établissent lorsque la matière première enfournée commence à se décomposer et à entrer en réaction. A cette étape, le verre en fusion est en contact avec une large quantité de gaz dégagés par les différentes réactions chimiques.

Le verre en fusion est saturé de gaz assez rapidement à cause de la surface importante qu'ils occupent, en particulier par le dioxyde de carbone, le SO_2 , la vapeur d'eau ainsi que par l'oxygène.

Les gaz dissous diffusent alors entre le verre en fusion et les bulles et influencent par la même occasion leurs tailles et leurs compositions. Ces même gaz dissous peuvent aussi provoquer la nucléation de nouvelles bulles déclenchée par le changement de température, de pression et de la composition du verre fondu.

A un stade précoce de la fusion du verre, la sursaturation en gaz ainsi que l'achèvement de la croissance des bulles, en particulier, à la surface des grains de sable dissous, mais aussi en aval du processus de fusion sont principalement dus à la variation de la composition du verre.

La formation du SO_2 et le O_2 lors du contact des grains de sable non dissous et du sulfate de sodium à un stade avancé à la température de 1450°C est montrée dans la figure suivante :

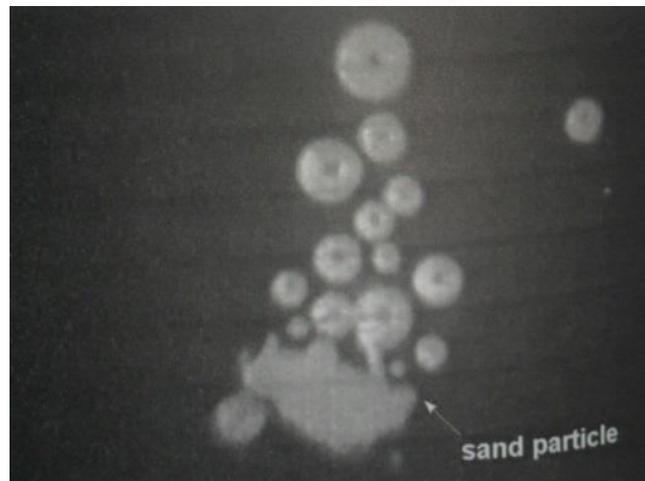


Figure IV.5 : Bulles de SO_2 et d' O_2 formées lors du contact des grains de sables non dissous et du sulfate de sodium.

L'augmentation de la température engendre la sursaturation en gaz et la formation finale des bulles même en cas d'un bon affinage du verre.

Les études expérimentales ont montré que les bulles se forment à un niveau de sursaturation moins avancé que le niveau théorique même si un grand nombre de rupture des liaisons Si-O sont nécessaires pour générer de nouvelles surfaces dans le verre en fusion, la sursaturation du gaz de l'ordre de 10^4MPa . Le phénomène peut probablement s'expliquer par la présence d'inhomogénéités dans les laboratoires et les verres commerciaux qui facilitent la nucléation hétérogène des bulles.

Il est clair par ailleurs, que le type et la quantité des gaz dissous dans le verre en fusion, souvent parfaitement affiné, sont des critères importants dans la caractérisation du processus de fusion du verre.

En ce qui concerne la dissolution des gaz dans le verre il existe une distinction entre la solubilité physique et chimique. Les gaz nobles et les gaz inertes sont physiquement dissous uniquement ce qui signifie que la force de liaison avec le verre est faible (forces de Van Der Waals) et la quantité de gaz absorbée dépend des bulles générées dans le verre. On retrouve dans ce groupe principalement l'argon et l'azote qui sont technologiquement importants dans la plupart des cas.

Il existe aussi une variété d'autres gaz technologiquement importants (CO_2 , H_2O , O_2 et le SO_2) qui, toutefois, peuvent être liés au verre sous forme d'ions ou de complexes faisant partie du réseau du silicate, c'est-à-dire qu'ils peuvent être chimiquement dissous. La solubilité chimique de ces derniers est 3 à 4 fois supérieure à celle des gaz physiquement dissous. Les gaz chimiquement liés, cités ci-

dessus, sont présents dans le verre à l'équilibre et peuvent y être physiquement liés aussi. Toutefois, les équilibres sont déplacés s'il y a un changement dans la température, la pression ou la composition du verre.

Les variations dans l'équilibre, résultant de la désintégration des complexes chimiques, peuvent causer une importante sursaturation du verre avec le CO_2 , SO_2 , O_2 ou le H_2O physiquement dissous et les bulles générées dans le verre. La sursaturation est souvent accompagnée de la nucléation des bulles.

IV.4.1.2. Défauts d'origine solide

➤ Inclusions causées par des métaux et composés réduits du verre :

Les métaux réfractaires utilisés principalement dans la fabrication de résistances, ou bien les métaux protégeant les parties critiques du four ou bien les thermocouples, entrent en contact avec le verre. Le contact du métal avec le verre fondu est accompagné, d'une manière ou d'une autre, par son oxydation (certains composants du verre présentent aussi cette possibilité) et la dissolution subséquente de ces produits oxydés dans le verre fondu.

Avec le verre fondu jouant le rôle d'électrolyte, l'oxydation est contrôlée par un mécanisme électrochimique. La présence et les propriétés de la couche de produits d'oxydation ainsi que le mécanisme de leur dissolution dans le verre peuvent jouer un rôle très important. La possibilité d'une interaction entre le métal et certains composants du verre peut s'établir sur la base des valeurs standards de l'énergie libre [23].

Plus la valeur est négative, plus le métal est stable dans sa forme oxydée ; de plus, il sera oxydé par un composant ayant une valeur positive de l'énergie libre plus grande ; l'oxygène dissous dans le verre est l'agent oxydant le plus fort.

La composition de l'atmosphère du four joue un rôle important particulièrement dans les situations où le verre ne contient pas des quantités suffisantes de composants aptes à oxyder le dit métal. Tous les agents d'affinage (excepté pour le chlorure de sodium) sont de forts agents d'oxydation. L'aluminium et le magnésium sont de forts agents d'oxydation capables de réduire la silice dans le verre siliceux. Excepté les composants du verre oxydés, le métal peut aussi être oxydé lors du passage d'un courant électrique s'il fait office d'anode. D'un autre côté, quelques composants du verre peuvent être réduits à la surface du métal si ce dernier est utilisé comme cathode. Cette situation peut se produire non seulement dans le cas d'électrodes mais aussi lors de la combinaison de différents matériaux qui forment une cellule électrochimique.

Il existe essentiellement quatre différents types de produits de l'oxydation de métaux par les composants du verre :

- Des produits non dissous de l'oxydation du métal libérés de la surface de ce dernier.
 - Particules libérées par le métal.
 - Les composants intermétalliques
 - Des métaux résultant de la réduction (Les composants oxydés du verre étant réduit en métaux élémentaires).
- **Inclusions causées par la réduction des composants du verre par les impuretés présents dans le mélange vitrifiable**

La présence du calcin dans la matière vitrifiable ne cesse d'augmenter à l'heure actuelle. La contamination du calcin dans le conteneur doit toujours être prise en considération. En plus de contenir dans impuretés comprenant des oxydes ayant un point de fusion élevé, le calcin recyclé peut contenir des résidus organiques (par exemple le papier). Ces deux types d'impuretés peuvent causer la réduction à la fois des composants du verre et des composants du mélange vitrifiable.

IV.4.3. Problème des paramètres des top-rollers

IV.4.3.1. Analyse des pertes en production du verre de 3 mm d'épaisseur

- **Pertes de qualité**

Les pertes de qualité sont les pertes générées en général par 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 évacués et éliminés à temps.

Plus rarement, la perte qualité (tableau IV.11) est associée à des facteurs externes comme les rayures causées par les débris de verre cassé au niveau de l'étenderie.

Tableau IV.11 : Pertes de qualité durant la campagne 3mm

Jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne
Perte Qualité %	3,98	7,38	3,99	6,02	2,99	2,62	2,58	3,05	9,65	4.69%

Suggestions et solution proposée

Les principaux axes pour la réduction des pertes de cette section sont :

- L'analyse des conditions de stockage et d'ensilage des matières premières
- L'analyse des paramètres de la fusion au niveau du four
- Analyse des flammes de combustion et calcul des rendements thermiques.

Un contrôle plus accentué des paramètres de matières premières et de la fusion peut réduire considérablement ces pertes à 3% en permanence (comme c'est le cas des jours 5, 6, 7 et 8). Ce qui fera un gain journalier de plus de 1,69% en rendement, soit 11,18 tonnes/jour. Autrement dit un bénéfice journalier moyen de 403 796 dinars. Pour rappel, deux (02) jours ne sont pas pris dans les calculs à cause de l'augmentation des défauts qualité du four.

- **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. Ces pertes sont inévitables car elles sont liées au processus et les bords sont broyés et recyclés au niveau de la découpe.

Cette partie de pertes fait l'objet d'étude et recherches de nos et d'autres stagiaires.

La découpe de bords se fait en deux temps : brute (comme démontré dans la photo) et fine (50 mm de chaque côté) pour l'obtention de la largeur utile de 3210 mm.

Comme l'épaisseur de 3mm est mince et par conséquent fragile, nous proposons de réaliser une seule découpe de bords.

La ligne produit en moyenne journalière une longueur de 25.000 Km de ruban. Un gain de 100mm nous donne un tonnage journalier de :

$25.000\text{Km} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm (épaisseur)} = 7,5\text{tonnes}$, soit un bénéfice journalier moyen de 270.000 dinars.

Le taux de perte de bord sera abaissé donc à 8,5%. Pour garder la même tirée, l'ajustage des paramètres des top-rollers est requis.

- **Pertes de maintenance**

Nous n'allons pas approfondir ce volet qui a été sérieusement affecté par chaque fermeture des frontières. Il y a une insuffisance des pièces de rechange pour le matériel spécifique à la technologie. Les arrêts des sociétés, principalement en l'Europe, a accentué le problème, comme les arrêts répétés des hubtex (machine de manutention de verre conforme vers l'emballage et le stockage).

Cette partie de pertes fait l'objet d'étude et recherches par d'autres stagiaires et ne sera pas prise en considération dans notre étude.

Actuellement, plusieurs sociétés de production de verre plat utilisent des chariots élévateurs standards pour la manutention du produit. Cette solution offre les avantages suivants :

- La disponibilité des machines et des pièces de rechange,
- Coût d'achat très faible par rapport aux machines actuelles (hubtex)
- Pas besoin de grande qualification et formation lors de la manipulation
- Rapidité de mouvement et une circulation plus fluide de ces engins



Figure IV.6 : Photo d'une machine de manutention du verre plat

- **Pertes de mauvaise découpe**

Les pertes de mauvaise découpe 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.

Conclusion et solution

Pour produire un verre plat de qualité excellente nous devons utiliser le sable comme une matière première bien analysé, mais étant donné qu'on a pas encore arriver à une technologie qui nous permet à atteindre le point de fusion de sable, dans ce cas nous sommes obligés d'utiliser d'autres composants secondaires aussi qui à fait toute les analyses au niveau de laboratoire afin d'abaisser le point de fusion et aussi pour ajouter d'autres caractéristiques spécifiques.

Les résultats issus de notre étude ont permis de tirer les solutions suivantes:

- Un contrôle plus accentué des paramètres de matières premières et de la fusion afin de réduire les pertes qualité
- Réaliser une seule découpe de bords vue que l'épaisseur produite est fragile et donc facilement cassable
- Remplacement les hubtex par des chariots élévateurs, beaucoup moins chers, disponibles sur le territoire national ainsi que leur PDR.
- Contrôler strictement les paramètres de recuit l'étendrie)
- S'assurer que la poudre intercalaire est sèche.
- Recalculer les paramètres de TR afin d'obtenir la forme d'œuf du ruban de verre à l'intérieur du bain d'étain
- Produire le format PLF à un taux minimal de 30% afin de permettre à l'automate de bien gérer la circulation des plaques de verre
- Vérifier les outils de découpe périodiquement
- Faire un étalonnage et un contrôle périodique des top-rollers.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude qui a été réalisé en grande partie au niveau de l'entreprise du verre « Mediterranean Float Glass », nous a permis d'acquérir, en premier lieu, une expérience pratique, une confrontation avec le monde du travail et de production et également les problèmes et les difficultés quotidiennes de l'industrie verrière.

En deuxième lieu, un travail pratique a été réalisé au sein de l'entreprise « Mediterranean Float Glass » depuis la matière première jusqu'au produit fini.

En effet, l'analyse de la matière première (sable (SiO_2) et les autres composés nécessaires à la production du verre) a été bien étudiée et comparée avec les normes de l'entreprise.

De la même manière, le produit fini (le verre Float) a été caractérisé par les différentes techniques existantes au niveau du laboratoire de l'entreprise et les résultats ont été confrontés avec ceux de l'entreprise (les normes exigées).

Il ressort, de l'ensemble de ces résultats obtenus, matière première et produit fini, un bon accord avec ceux exigés par les normes de l'entreprise du verre.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

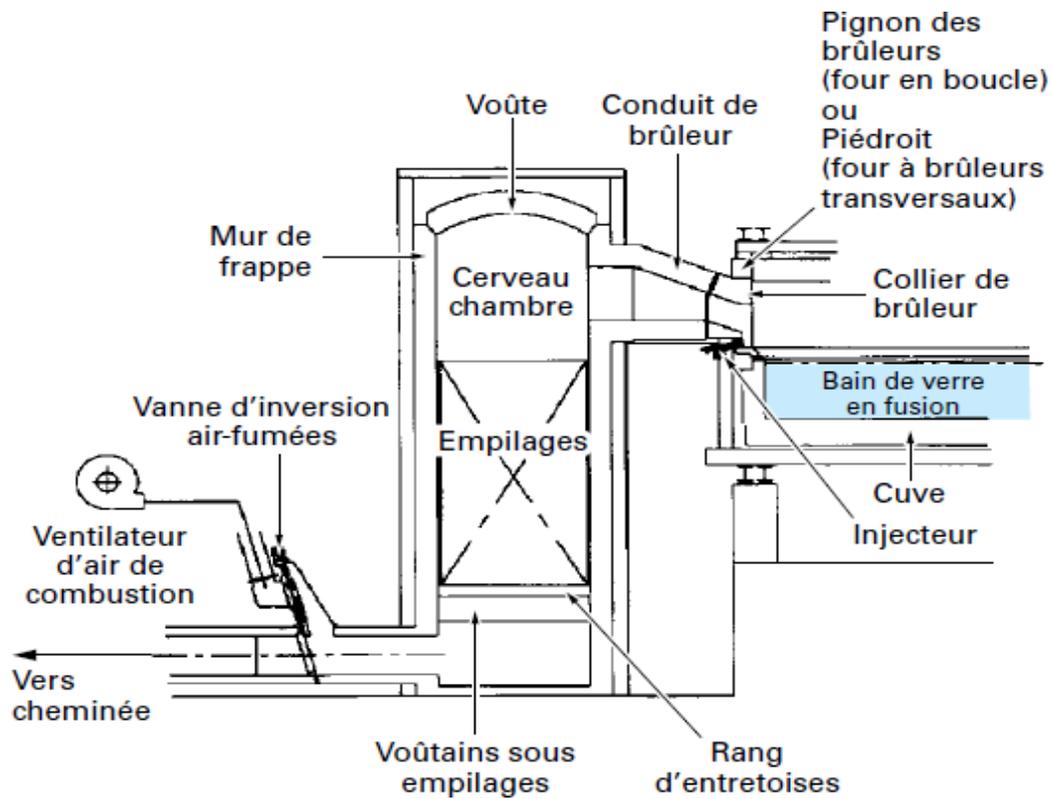
- [1] J.M. Haussonne, C. Cary, P. Browen et J. Barton, *Traité des Matériaux*, Vol. 16, Céramiques & Verres, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, CH-1015 Lausanne, **2005**.
- [2] J. Barton & C. Guillemet, *Le verre : Science et Technologie*, EDP Sciences, **2005**.
- [3] H. Scholze « Le verre » Institut du Verre, Paris, **1974**.
- [4] J. Zarzycki, « Les Verres et l'État Vitreux », Edition Masson, New-York, **1982**.
- [5] H. Satha, J. Phalippou, A. Haddad, *Silica Glass from Aerosil by Sol-Gel Process: Densification and Textural Properties*, **International Journal of Thermophysics**, Vol. 24, N°3, PP. 885-893, **2003**.
- [6] C. Mazières « Les solides non cristallins » Presses universitaires de France **1978**.
- [7] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, and U. Kaiser, “Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 1081–1086, **2012**.
- [8] J. Phalippou, “Verres - Propriétés et applications,” *Tech. l'ingénieur*, vol. af3601, p. 19, **2001**.
- [9] W. Kauzmann, “The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures.,” in *Chemical Reviews*, vol. 43, no. 2, **1948**, pp. 219–256.
- [10] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie du verre, « Prévention et Contrôle Intégrés des Pollutions (PCIP) », décembre **2001**.
- [11] H. Satha, J. Simons, M. Remram, Alternative to lead crystal glass: study of a lead free composition, **Revue Verre**, Vol. 3, N°1, PP.27-31, **1997**.
- [12] N. Bensalem, Mémoire de fin d'étude, « Étude de l'influence de la température sur la qualité du verre Float », École Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juin **2016**.
- [13] A. Litim et B. Drissi, Mémoire de fin d'étude, « Caractérisation et modélisation des verres multicouches », Ecole Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juillet **2017**.
- [14] M. P. Glénot, Thèse de doctorat de l'université de Rennes, **1999**.

- [15] C. Maï, H. Satha, S. Etienne, J. Perez, Physical interpretation of creep and strain recovery of a glass ceramic near glass transition temperature, *Mechanics of Creep Brittle Materials-I*, Edited by A.C.F. Cocks and A.R.S. Ponter, **Elsevier Applied Science**, PP. 141-152, **1988**.
- [16] L. F. Francis, B. J. H. Stadler, C.C. Roberts, « Materials Processing A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers » **2016** .
- [17] A. Aattache, Polycopié « Nouveau matériau : Le verre dans le bâtiment », Université Des Sciences et de la Technologie d'Oran, **2018**.
- [18] Documentation interne de MFG.
- [19] Une Edition Du Centre Scientifique Et Technique De La Construction, CSTC, « le verre et les produits verriers », **1999**.
- [20] Y. Hafsi, S. Meftah, Mémoire de fin d'étude, «Optimisation des paramètres de bain d'étain et de l'étenderie pour améliorer le rendement lors de la production du verre mince 3mm», École Nationale Supérieure Des Mines et Métallurgie d'Annaba, Juillet **2021**.
- [21] H. Zeroub et M. Larbi, Mémoire de fin d'étude « le verre de bâtiment », Université M'hamedBougara-Boumerdes, **2000**.
- [22] V. Leboeuf, « Caractérisation cinétique et structurale de verres sodo-silicatés soumis à un échange ionique au potassium », Science des matériaux, Université d'Orléans, **2015**.
- [23] C. Maï, S. Etienne, H. Satha, J. Perez, Etude et analyse de la déformation non-élastique autour de la transition vitreuse d'un verre borosilicate, **Acta. Metall. Mater.**, Vol. 38, N°2, PP. 337-343, **1990**
- [24] C. Maï, H. Satha, G. Thollet, G. Vigier, G. Andrieu, SAXS, WAXD and TEM of the early stages of crystallization in TiO₂-ZrO₂-MgO-Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 108, PP. 201-206, **1989**
- [25] <http://www.verreonline.fr>
- [26] A. Djeridi , Thèse de doctorat « Élaboration de matériaux à base de verres à réseau mixte pour la vitrification des déchets nucléaires », Université M'hamed Bougara-Boumerdes, **2019**.

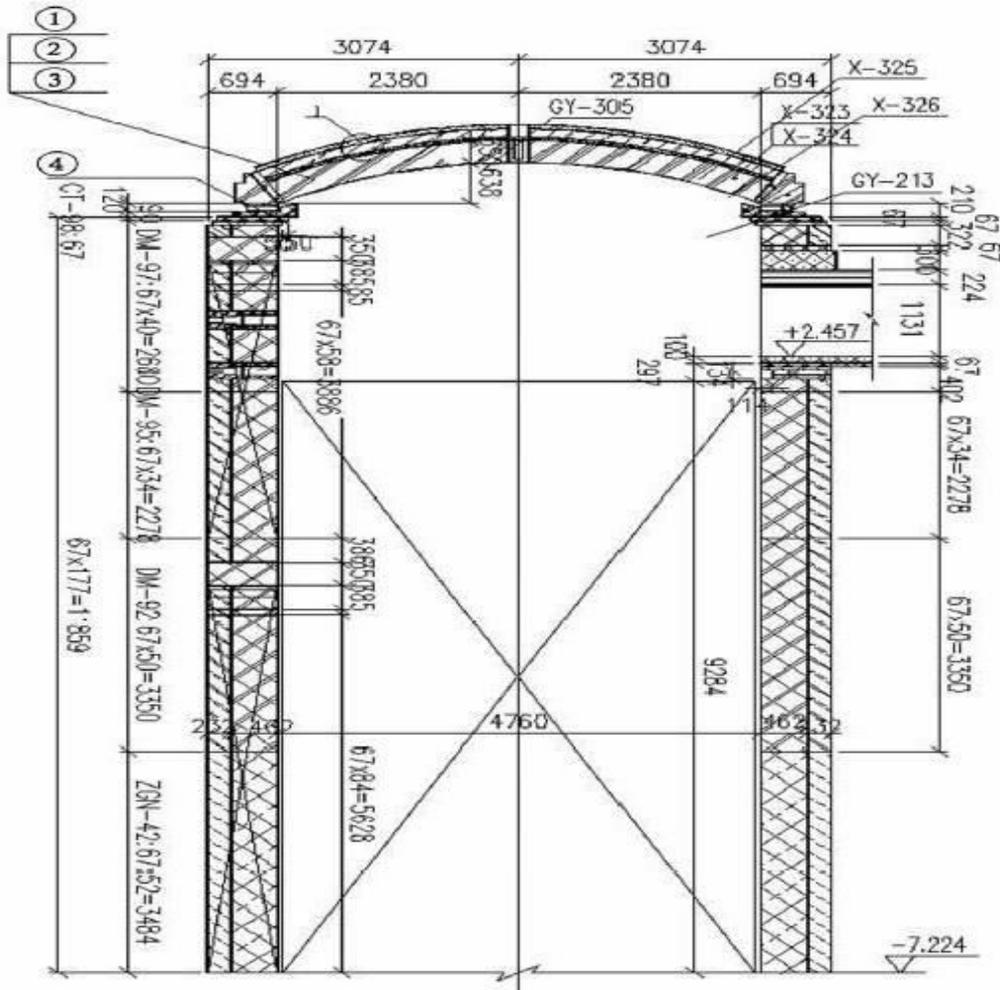
- [27] K. Atamnia, S. Satha, H. Satha, M. Gonon, Synthesis, structural and thermal characterization of silica glasses containing BaO, SrO and ZnO, **Mater. Res. Express**, Volume 8 **2021**, 015201.
- [28] Glas Trosch Holding AG, Conseil, Bützberg «Le verre et ses applications» 4^{ème} édition, **2013**.
- [29] J. F. Nye, « Physical Properties of Crystals » Clarendon Press, Oxford, **1957**
- [30] J. Fourment & J. Fourmention «Fours de verrerie» Technique de l'ingénieur, **2000**.
- [31] H. Shaybany, « De la structure des verres alumino silicates mixtes, Verres Réfractaires» **1948**.
- [32] H. Satha, K. Atamnia, F. Despetis, Effect of Drying Processes on the Texture of Silica Gels, **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, Vol.4, PP. 17-21, **2013**.
- [33] J. Phalippou «Verres Propriétés et application. » Technique de l'ingénieur **2006**.
- [34] H. Satha, J. Simons, Effet de la composition sur l'indice de réfraction et la densité dans les verres de silice contenant Ba, Sr et Zn, **Ann. Chim. Sci. Mat.**, Vol. 27, N°2, PP. 53-59, **2002**.
- [35] Documentation interne de l'usine MFG (CLFG : China Luoyang Float Glass): unité de production verre float.
- [36] D. R. Neuville & al, Du verre au Cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications, ecp-sciences, Chimie/Matériaux, **2013**.
- [37] P. Gilard, Physico-chimie des silicates, **Tome II** : le verre, Edition-publicité-Impression-Soc. Bruxelles, **1947**.
- [38] H. Satha, O. Houache, C. Maï, J.F. Cornu, Synthesis of a new organic-inorganic material by sol-gel process and applications to reinforcement of glasses, **9th Cimtec-World Ceramics Congress**, Part C, Advances in science and technology, **TechnaSrl**, PP. 175-182, **1999**.

Les Annexes

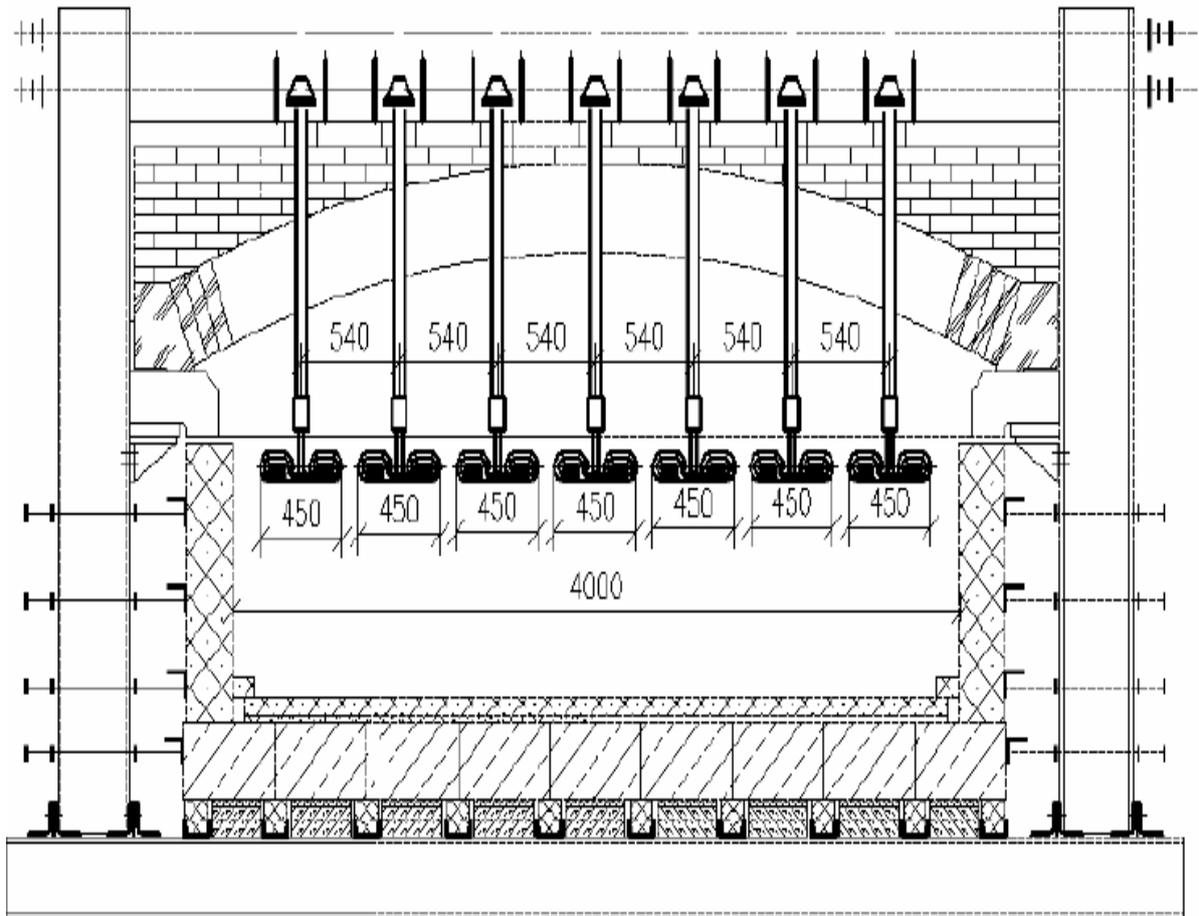
Annexe n°2: Chambre de régénérateur.



Annexe n°3: Coupe de la chambre de régénération.

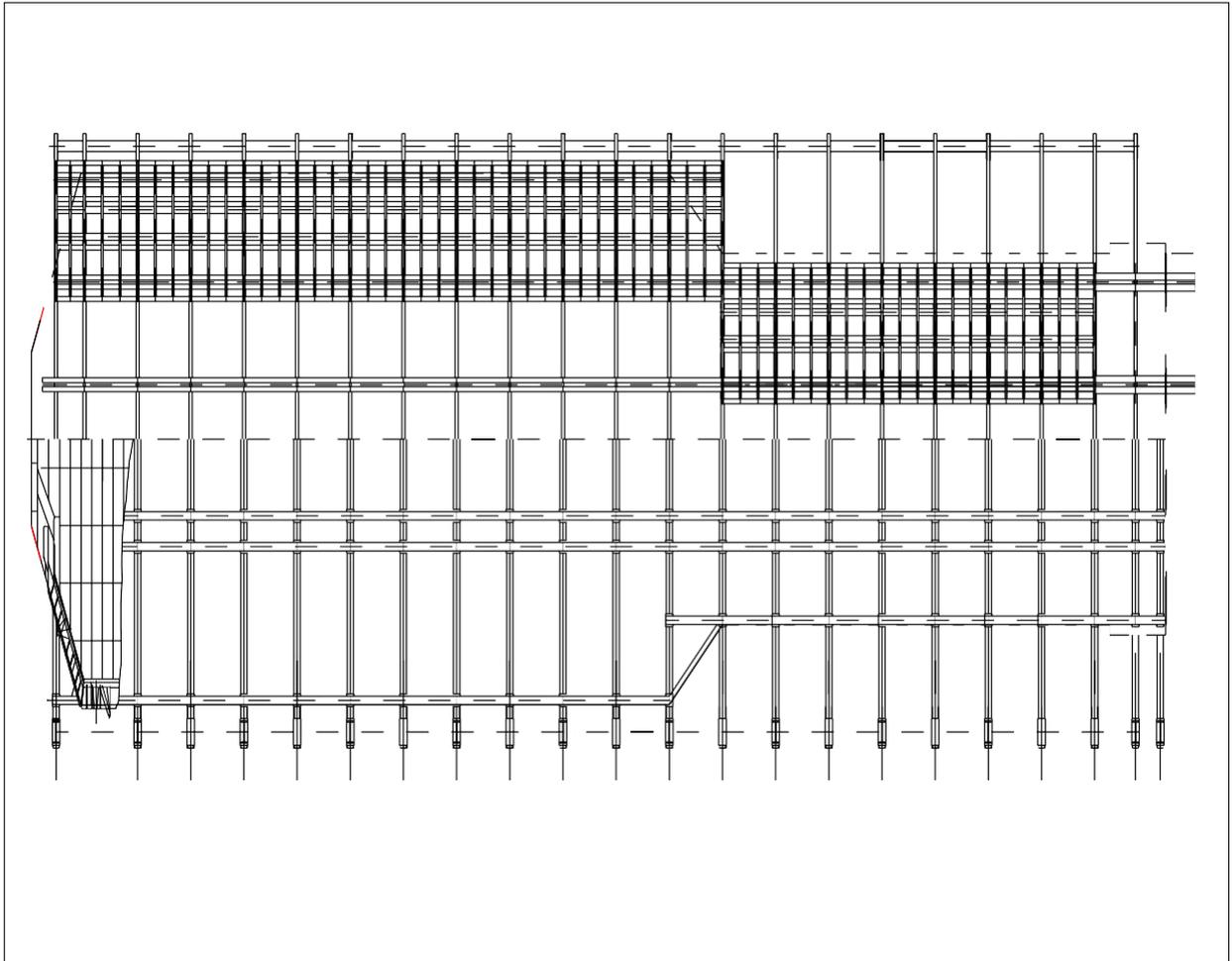


Annexe n°4: Coupe de la gorge.

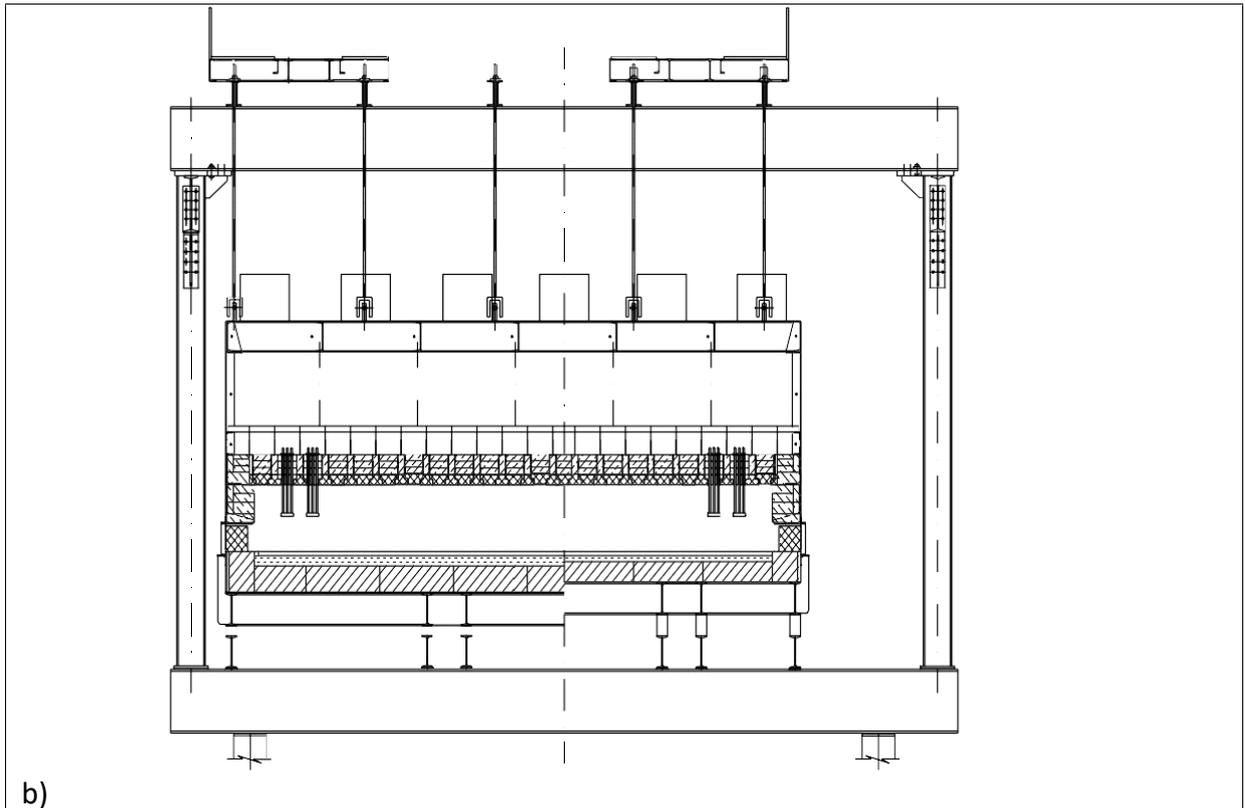


Annexe n°5: La vue en plan et la vue en coupe transversale du bain d'étain.

(a) La vue en plan.

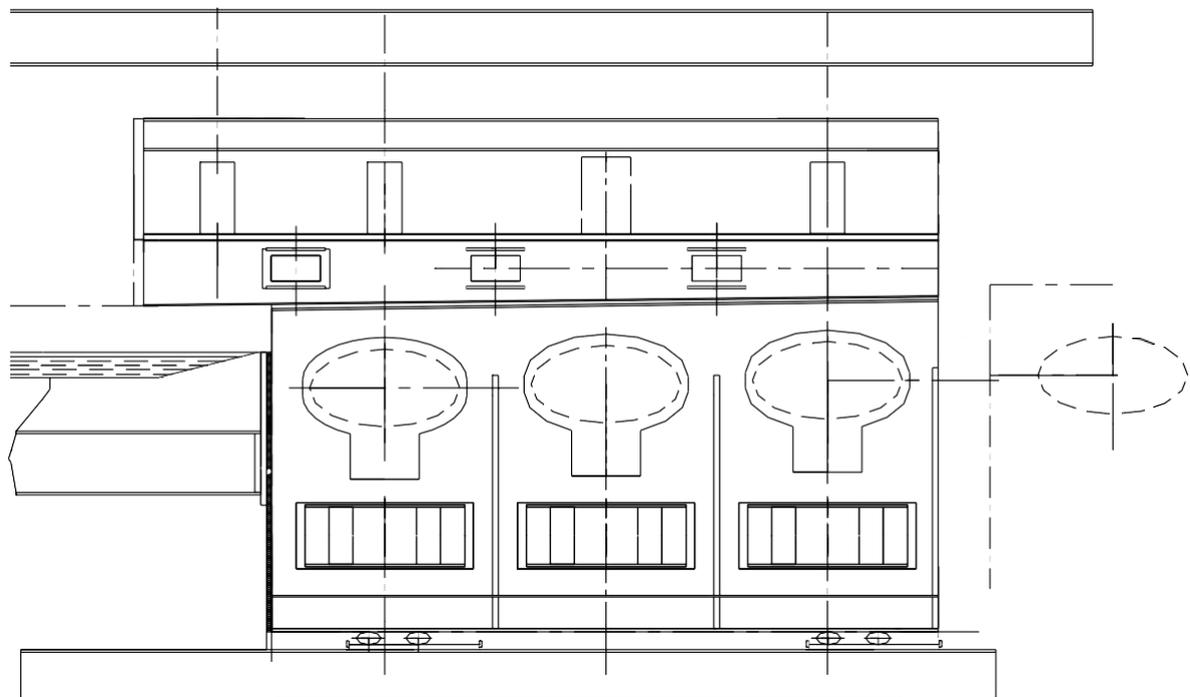


(b) la vue en coupe transversale du bain d'étain.



b)

Annexe n°6: structure de Rolls.



Annexe n°7: Coupe transversale des zones A, B1, B2, C, F1, F2, F3 sur l'étenderie.

