

VERRES 1992

Les verres existent dans la nature (ils se sont formés lors du refroidissement brusque de lave fondue (obsidiennes) ou par impact de météorites (tectites)), mais ce sont principalement des matériaux artificiels. Les verres inorganiques sont, pour 95 % de la production industrielle, des verres constitués de silicates (verres d'oxyde).

MATIERES PREMIERES : Le mélange de matières premières est appelé "composition".

Exemple de composition d'un mélange destiné à élaborer des verres plat.

Sable	60 %	Calcaire	5 %
Na ₂ CO ₃	19,5 %	Divers	3,5 %
Dolomie	12 %		

- Des **sables** à plus de 99 % de SiO₂ apportent la silice (qui joue le rôle d'oxyde formateur de réseau) qui entre à 72 % dans la composition d'un verre courant. Des sables plus purs (sable de Fontainebleau) contenant de faibles teneurs d'impuretés (< 0,02 % d'oxyde de fer) sont réservés pour élaborer les verres d'optique et la cristallerie.
- **Le carbonate de sodium** apporte le principal oxyde modificateur de réseau (Na₂O) qui joue le rôle de fondant en formant, avec SiO₂, des eutectiques permettant de diminuer la température de fusion de la composition.
- **Le calcaire et la dolomie** apportent CaO qui améliore la résistance chimique des verres sodiques en diminuant fortement leur solubilité.
- **Le borax** (2B₂O₃,Na₂O) apporte B₂O₃ qui diminue le coefficient de dilatation du verre et améliore ainsi sa résistance aux chocs thermiques.
- **Le minium** (Pb₃O₄) apporte PbO qui augmente l'indice de réfraction (verre cristal : PbO > 24 %) et à forte teneur (40 à 80 %) est utilisé dans les verres optiques et les verres protecteurs contre les rayons X.

- Une grande partie de la production de verre est réalisée à partir de verre récupéré et recyclé, appelé calcin (voir plus loin). Les fours de production de verre creux fonctionnent couramment avec un mélange comportant plus de 50 % de calcin (la moyenne est de 20 % pour le verre plat). Certains fours, utilisés, en particulier, pour fabriquer des bouteilles vertes, n'emploient que du calcin.

COMPOSITION (en % pondéraux) de quelques verres industriels : d'après J. Zarzycki.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
--	------------------	-------------------------------	--------------------------------	-------------------	------------------	-----	-----	-----

verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
verre à bouteilles	73		1	15		10		
"pyrex"	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
fibre de verre	54,6	8,0	14,8	0,6		17,4	4,5	
"cristal"	55,5				11			33

FABRICATION INDUSTRIELLE DES VERRES COURANTS :

Fusion : la composition est chauffée progressivement à 1300-1400°C, dans des fours continus (fours à bassin). La cuve est constituée de blocs réfractaires posés sans liant, l'étanchéité étant assurée par le verre se figeant dans les joints. La profondeur de la cuve est de l'ordre du mètre, la surface du bassin jusqu'à 300 m² et la contenance, pour un four float, de 1 500 à 2 500 t de verre (soit la production de 2 à 3 jours). La durée de vie du four est, environ, d'une dizaine d'années.

Affinage et homogénéisation : afin d'éliminer les bulles de gaz présentes dans le verre fondu, la température est élevée à 1450-1600°C pour diminuer sa viscosité. L'ajout de sulfate de sodium améliore l'affinage. Une agitation mécanique ou l'insufflation d'air sont parfois utilisés pour homogénéiser.

Braise : avant d'être mis en forme, la viscosité du verre est augmentée en diminuant la température vers 1000-1200°C.

Au cours de son élaboration le cheminement d'un verre dure plusieurs jours.

Consommations de l'industrie verrière française en 1992 : énergie (1991) : 1,4 106 tep.

Na ₂ CO ₃	782 000 t	Gaz naturel	5 939 000 MWh
Calcin acheté	1 131 000 t	Electricité	2 423 000 MWh
Fuel	523 000 t	Propane, butane	15 000 MWh

Mise en forme du verre :

Trois principaux types de produits, en dehors du verre de table, de la cristallerie et du verre technique sont fabriqués :

- le verre plat,
- le verre creux (bouteilles, flacons...),
- les fibres de verre.

Après mise en forme, le verre est en général recuit vers 500°C dans des arches ou des étendries.

Verre plat : représente 20 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union Européenne. Le verre plat est principalement élaboré par flottage (procédé float glass). Ce procédé a été mis au point, en 1959, par la société Pilkington. Le verre est coulé sur une

surface d'étain fondu maintenu dans une atmosphère neutre ou réductrice (à l'aide de dihydrogène). L'équilibre des forces de gravité et de tension superficielle produit une feuille d'épaisseur uniforme voisine de 6,5 mm quelle que soit la largeur de la bande. Divers dispositifs permettent de faire varier l'épaisseur (en général, de 2 à 25 mm). La longueur d'une unité de production est de l'ordre de 400 m.

Le verre flotté a rapidement supplanté le verre étiré (ancien verre à vitre) et le verre laminé (appelé verre coulé). Par exemple, le "float" d'Aniche (St Gobain, 59) a produit en 9 ans (de 1978 à 1987) 200 millions de m² de verre. Il utilise 1 500 t d'étain.

En 1993, plus de 150 usines équipées de floats dans le monde, dont :

- 38 en Europe de l'Ouest (capacités : 4,6 millions de t) : Allemagne : 8, Italie : 6, France : 5, Belgique : 5, Royaume Uni : 4, Espagne : 3, Luxembourg : 2, Portugal, Suède, Pays-Bas: 1.
- 37 en Amérique du Nord, en 1987.
- 10 au Japon, en 1987.

Le verre brut est, en général, commercialisé sous forme de feuilles de 6 m x 3,2 m, par chargement de 20 t.

Producteurs : en millions de t de capacité de production annuelle en 1987 et () en part du marché mondial.

Pilkington (Royaume Uni)	2,1 (15 %)	Asahi (Japon)	1,2 (8,6 %)
PPG (Etats-Unis)	1,9 (13,5 %)	Ford (Etats-Unis)	1 (7,2 %)
St Gobain (France)	1,8 (13 %)	-	-

Pour le verre pour l'automobile, en Europe : n°1 : St Gobain, 35 % du marché, n°2 : SIV (Italie), n°3 : Glaverbel (Belgique, détenu à 75 % par Asahi Glass, n°1 mondial).

Verre creux : représente 70 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union Européenne. Il est formé par pressage, soufflage ou combinaison des deux. Une quantité déterminée de verre fondu (paraison) est appliquée contre les parois d'un moule par action d'un poinçon ou d'air comprimé. La production de bouteilles peut atteindre jusqu'à 700 000 unités par jour. En 1977, une bouteille de Bordeaux pesait 800 g, en 1992, elle pèse 380 g.

Producteurs principaux: n°1, Owens Illinois (Etats-Unis), n°2, St Gobain (France) qui est n°1 européen (25 % du marché).

Fibres de verre : on distingue les fibres textiles ou de renforcement (fil continu) des fibres pour isolations (courtes et enchevêtrées).

Les fibres textiles sont fabriquées à l'aide de filières en platine. Les fibres ont de 1 à

25 µm de diamètre et les vitesses d'étirage sont de 12 à 20 m/s. Les fibres pour isolation sont obtenues par centrifugation d'un filet de verre tombant sur un disque réfractaire tournant à 3000-4000 tours/min.

Verre de table et cristallerie : le verre de table comprend les verres à boire (gobeletterie qui représente 60 % en valeur de la production des verres de table et qui est regroupée, dans les statistiques, avec le verre creux), les assiettes, les plats, les bocaux... Dans la composition du verre de table entre souvent du borax qui donne des verres présentant une bonne résistance aux chocs thermiques. Le verre opale contient du fluorure de calcium.

Dans le cristal et le verre cristallin, la chaux est remplacée, en grande partie, par des carbonates de baryum, zinc ou plomb et le carbonate de sodium par du carbonate de potassium. Un verre cristal doit contenir plus de 24 % de PbO.

Producteurs : la France, assure plus de la moitié de la production européenne. Elle exporte plus de 70 % de sa production. Le n°1 mondial est la Verrerie Cristallerie d'Arques (62) : chiffre d'affaires en 1991 : 5 milliards de F, effectif : 12 823 personnes, production : 5 millions d'articles (Cristal d'Arques, Arcopal, Arcoroc...), soit 292 000 t de verre, exportés à 75 %. La société Corning (Etats-Unis) est le n°1 des plats culinaires.

Verres techniques : concernent des produits en verre destinés à diverses industries : tubes pour téléviseurs, ampoules électriques, verres ophtalmiques (parc mondial estimé à 800 millions), vitrocéramiques, filtres optiques, verre de silice fondue...

Recyclage : du verre de récupération, appelé calcin, est ajouté en proportions variables à la composition. Le calcin fond à 1000°C au lieu de 1500°C pour les matières premières habituelles du verre. Ainsi, 10 t de calcin permettent d'économiser 1 tep, en plus des matières premières minérales.

En France, le recyclage est organisé depuis 1974. En 1992, il concerne 23 000 communes (sur un total de 36 000). 46 000 conteneurs sont utilisés par 47 millions de français. En 1992, récupération de 1 100 000 t de calcin qui représentent 44 % de la production d'emballages en verre (3 milliards de d'emballages). 20 stations de traitement du calcin fonctionnent en France. Le calcin est vendu aux verriers qui l'utilisent dans 16 usines et les sommes récoltées sont versées, généralement, à la lutte contre le cancer : plus de 10 millions de F en 1992.

Recyclage en Europe : tonnage collecté et () taux de recyclage. Total sur 17 pays en 1992 : 6 459 000 t (49 %).

Allemagne	2 459 000 t (65 %)	Belgique	216 000 t (54 %)
France	1 100 000 t (44 %)	Suisse	212 000 t (72 %)

Italie	786 000 t (53 %)	Autriche	175 000 t (64 %)
Royaume-Uni	459 000 t (26 %)	Suède	76 000 t (58 %)
Pays-Bas	378 000 t (73 %)	Danemark	75 000 t (48 %)
Espagne	312 000 t (27 %)	Turquie	52 000 t (25 %)

PRODUCTIONS : dans l'Union Européenne, en 1992, en milliers de t. Total, hors fibres d'isolation : 23 189.

Verre creux	15 304	Verre de table	967
Verre plat	5 692	Fibres de renforcement	343

- La production de fibres d'isolation dans l'Union européenne est d'environ 730 000 t/an.

Effectifs dans l'union Européenne : 219 502 personnes dont Allemagne : 69 737, Royaume-Uni : 44 904, France : 36 645.

Les produits de verre, représentent 0,5 % du commerce mondial.

SITUATION FRANCAISE : en milliers de t en 1992. La France est le n°1 européen

- Production de verre mécanique : 4 899 dont :

- Verre plat : 852 (52 % pour l'automobile, 48 % pour le bâtiment).

5 floats : St Gobain : 3, PPG : 2.

- Verre creux : 3 813 (dont 2 820 de bouteilles, 7,8 milliards de "cols").

- Fibres : 158

- Verre technique : 76

- Chiffre d'affaires du verre mécanique : 25,2 milliards de F dont 35 % à l'exportation.

- Répartition : verre creux : 69 %, verre plat : 16 %, fibre : 9 %, verre technique : 6 %.

- 18 entreprises exploitent 41 usines et emploient 31 101 personnes. (St Gobain et BSN réalisent environ 70 % du chiffre d'affaires).

- Importations : 1 669 000 t, 9,3 milliards F, Allemagne: 27 %, Belgique: 20 %, Italie: 18 %.

- Exportations : 1 403 000 t, 12,9 milliards F, Allemagne: 17 %, Italie: 13 %, Etats-Unis: 9 %

- A la production de verre mécanique il faut ajouter celle des cristalleries et du verre fabriqué à la main. En 1991, 19 entreprises employant 6 200 personnes. Chiffre d'affaires des cristalleries : 0,9 milliard de F.

- Projet de construction d'une usine de verre plat (float), Euroglas, de 400 t/j, à Hombourg près de Mulhouse, par le groupe suisse Glas Trösch.

Producteurs : Saint Gobain est le premier groupe verrier mondial. Les 2 groupes français, Saint Gobain et BSN contrôlent 45 % du marché européen.

PPG Industrie Inc (Pittsburgh Plate Glass) : chiffre d'affaires 1991 : 6 milliards de \$, à 30 % hors des Etats-Unis. Effectifs : 36 000 personnes. Domaines d'activités : verre plat (n°2 mondial, 60 usines), fibre de verre, peinture automobile (n°1 mondial), production de dichlore et soude (n°4 mondial)...

En Europe, production de verre plat par la filiale PPG glass Group Europ : usines en France et en Italie, employant 3 500 personnes. Chiffre d'affaires : 700 millions de \$ soit 10 à 12 % du marché européen du verre plat. Capacités de production en Europe : 2 300 t de verre/jour sur 4 lignes de float glass (2 en France, 2 en Italie). En France : société Boussois devenue début 1992, PPG Industrie Glass SA. Chiffre d'affaires en 1992 : 1 539 millions de F dont 49 % à l'exportation. Usines :

- Boussois-sur-Sambre (59) : production de verre plat (2 floats, 1 300 t de verre/jour) et transformation du verre plat en verre trempé pour la production de glaces latérales et lunettes pour automobiles.
- Aniche (59) : transformation du verre plat pour la production de pare-brise (verre feuilleté), 2 millions d'unités/an.
- Donchéry (08) : transformation du verre plat pour la production de glaces latérales et lunettes arrières pour automobiles (verre trempé).

Saint Gobain : en 1992. Manufacture créée en 1665, société anonyme en 1830.

- Chiffre d'affaires : 74 milliards de F dont 38 % en France (11 % à l'exportation), 40 % dans le reste de l'Europe. Usines dans 37 pays.
- Répartition : vitrage : 18 %, conditionnement : 17 %, céramiques et abrasifs : 14 %, isolation : 13%, papier, bois : 12 %, canalisations : 11 %, matériaux de construction : 8 %, fibres : 4 %.
- Effectifs : 100 373 personnes dont France : 33 512, Allemagne : 14 707, Amérique du Nord : 15 078, Amérique du Sud (Brésil...) : 13 367.
- Vitrage : 2ème producteur mondial, 1er européen (35 % du marché), 18 621 personnes dont 3 093 en France.

Usines en France : Aniche (59), Chanteraine (60), Longjumeau (91), St Gobain (02), St Just sur Loire (42), Jouarre (77), Château Thierry (02), Salaise-sur-Sanne (38). En Europe, exploite directement 13 floats dans 6 pays européens (capacité : 2 millions de t/an) et a des participations importantes dans 4 autres dans le monde (Brésil : 2, Italie, Argentine). Possède 50 % du marché automobile européen.

L'usine de Chanteraine est le site le plus important de Saint Gobain, en France, dans le verre plat. Elle comprend, en particulier, une usine de verre float produisant 1650 t de verre/jour, avec 400 personnes et une usine de transformation du verre pour l'automobile (lunettes latérales et arrières) avec 900 personnes.

- Conditionnement : 2ème producteur mondial de bouteilles, 1er de flacons. Production annuelle de 9 milliards de bouteilles et flacons de verre. 15 439 personnes dont 5 930 en France.

Usines en France : Chalon sur Saône (71), Cognac (16), Lagnieu (01), St Romain le Puy (42), Mers les Bains (80), Oiry (51), Vauxrot (02), Sucy en Brie (94), La Chapelle St Mesmin (45), et dans 5 autres pays (Allemagne, Espagne, Italie, Portugal, Brésil). 25 sites industriels (60 fours) en Europe.

- Isolation : 1er producteur mondial de laine de verre et de roche. 16 usines dans 9 pays d'Europe de l'Ouest , 4 aux Etats-Unis, 1 au Brésil , 1 en Argentine. 8 320 personnes dont 1 345 en France.

Usines en France: Chalon sur Saône (71), Orange (84), Rantigny (60), St Etienne du Rouvray (27).

- Fibres de renforcement : 2ème producteur mondial. Usines dans 9 pays, 4 européens, Etats-Unis, Canada, Brésil, Argentine, Corée du Sud. 4 933 personnes dont 1 073 en France. Usine en France : Chambéry (73).

- Canalisations en fonte ductile (Pont à Mousson) : pour adductions d'eau et assainissement, n°1 mondial.

- Papier, bois (Cellulose du Pin) : 1er groupe papetier français, 1er producteur européen de papier kraft.

- Matériaux de construction : tuiles, fenêtres en PVC aux Etats-Unis, n°1 européen.

- Céramiques industrielles et abrasifs : en 1990, achat de la société américaine Norton spécialisée dans les abrasifs (SiC...), n°1 mondial.

- Traitement des eaux (Cise) : dessert 3,5 millions de français en eau potable.

BSN (Boussois-Souchon-Neuvesel) : en 1993. Nouvelle appellation : Danone en 1994.

- Chiffre d'affaires : 70,1 milliards de F dont France : 46 %, Italie : 15 %, Espagne : 9 %.

- Répartition : produits frais : 36,2 %, épicerie, pâtes : 18,4 %, biscuits : 18,1 %, emballage : 9,3 %, bière : 9 %, eaux minérales : 9 %.

- Effectifs : 56 419 personnes à 44,1 % en France.

- Principales marques : Gervais Danone, Amora, Panzani, Maille, Vandamme, La pie qui chante, Carambar, l'Alsacienne, Lu, Heudebert, Belin, Kronenbourg, Kanterbraü, Evian, Badoit, Volvic (acheté, en 1993, à Nestlé)...

- Emballage : chiffre d'affaires : 6,7 milliards de F, réalisé en France à 53,2 % et dans le reste de l'Europe à 43,8 %, 2ème producteur européen de bouteilles, 2,4 millions de t d'emballages en verre dans 20 usines situées en France, Pays-Bas (4 dont 1 à Maastricht) et Espagne (3).

- Répartition : bouteilles et pots : 88,5 %, flacons : 8 %.

- Effectifs : 7 834 personnes.

- Société principale : Verreries Souchon Neuvesel : 4,2 milliards de cols; usines : Gironcourt (88), Wingles (62), Vayres (33), Reims (51), Labegude (07), Veauche (42).

- Autres sociétés : Verrières de Masnières (59, flacons), 48,2 % de participation dans VMC (3 usines : Givors (69), Rive-de-Gier (42), Reims (51), gobeletterie, bocaux, pots industriels), sociétés aux Pays-Bas et en Espagne.
- Début 1993, achat de la société de Verdôme producteur, principalement, des bouteilles de Perrier à Puy Guillaume (63). En 1991, production de 200 000 t de bouteilles.

UTILISATIONS : en 1987 en France en millions de m² et () dans l'Union Européenne en 1991.

Verre plat : 66 % (80 %) dans le bâtiment, 34 % (20 %) dans l'automobile.

- Verre pour les vitrines (verre trempé) : 1,5.
- Verre feuilleté de sécurité : 2.
- Miroiterie : 1,5.
- Verre d'isolation pour le bâtiment : 8.
- Verre technique pour le bâtiment (réfléchissant, anti-solaire, haute sécurité, doré...) : 20
- Verre à vitres : 12.

Automobile : surface moyenne vitrée : 3,9 m².

Dans l'Union Européenne, 1,2 milliard de m² de verre plat par an.

Verre creux : représente 20 % du marché français (7 % dans l'Union Européenne) de l'emballage, 56 % des emballages de boissons.

En Europe, par an , 100 milliards de l de boissons sont conditionnées dans du verre.

En France, le verre creux est utilisé à 75 % dans l'agro-alimentaire, 25 % dans les cosmétiques, pharmacie...

- Coca cola utilise, annuellement, en France, plus de 280 millions de bouteilles en verre.

Utilisations particulières :

- Automobile : 28 kg de verre par véhicule hors les fibres utilisées dans les pare-chocs.
- Le verre feuilleté de sécurité se compose de 2 ou plusieurs couches de verre soudées entre elles par un intercalaire de butyral de polyvinyle (PVB).
- Pyramide du Louvre : 95 t de verre "Stadip" : deux vitres de 10 mm séparées par une feuille de butyral de polyvinyle, fabriqué par St Gobain, poli en Angleterre, par Pilkington.
- Le verre trempé est réchauffé vers 600 °C puis brutalement refroidi afin de développer des contraintes de compression en surface qui augmentent sa résistance à la flexion et aux chocs.
- Vitrocéramiques (vitrocérames) : obtenues par cristallisation (environ 10¹⁶

cristaux.cm⁻³) contrôlée des verres. Le verre est à base de : SiO₂-Al₂O₃-Li₂O, les agents nucléants étant TiO₂, ZrO₂. Le matériau obtenu a un très faible coefficient de dilatation ce qui permet son utilisation comme plaques chauffantes, miroirs pour l'astronomie...

- Verres photosensibles : parmi ceux-ci, les verres photochromiques sont utilisés dans les verres de lunette s'obscurcissant à la lumière solaire. Le verre contient des précipités de très faible dimension (10 nm) d'halogénure d'argent en présence d'ions cuivre, qui ne modifient pas la transparence du verre. Sous l'effet du rayonnement solaire, et plus particulièrement des rayons de $\lambda < 400$ nm, des électrons quittent les ions cuivre pour réduire des ion Ag⁺ en argent métallique qui absorbe dans le spectre visible. Lorsque l'illumination disparaît, le phénomène est réversible.

Durabilité chimique du verre :

- Solutions aqueuses acides : phénomène prépondérant : échange d'ions Na⁺ du verre avec H⁺ de la solution. Un verre moyennement soluble dans les acides perd environ 20 mg par dm² de surface après 6 heures dans HCl, 6 moles/l, à l'ébullition.

- Solutions aqueuses basiques : attaque du verre par rupture des liaisons Si-O. Un verre moyennement soluble dans les bases perd environ 100 mg par dm² après 3 heures dans une solution 1 mole/l de NaOH-Na₂CO₃ à l'ébullition.

- Eau pure : il se produit d'abord un échange Na⁺/H⁺, l'eau devient basique et attaque ensuite le verre selon le processus décrit ci-dessus.

- Les verres riches en cations formateurs de réseau (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺) sont plus résistants chimiquement que ceux riches en cations modificateurs de réseau (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Par exemple, les vitraux riches en ions K⁺ sont plus altérés que ceux riches en SiO₂.