

VERRES 2005

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 plats.

Sable	60 %	Calcaire	5 %
Na₂CO₃	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 environ 72 % dans la composition d'un verre courant après fabrication. 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 permettant de diminuer la température de fusion de SiO₂.
- 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 (dans le verre cristal, la teneur en PbO est supérieure à 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, emploient parfois jusqu'à 90 % de calcin, voire plus.
- La couleur d'un verre est donnée par les oxydes métalliques présents comme impuretés dans les matières premières ou apportés intentionnellement. Les oxydes de [fer](#) et de [chrome](#) apportent une couleur verte, ceux de [nickel](#) : grise, ceux de [manganèse](#) : violette, ceux de [cobalt](#) : bleue, ceux de [cuivre](#) : rouge ou verte... La couleur ambre, qui protège des rayonnements UV, est donnée par des sulfures de fer (III), en milieu réducteur.

Composition (en % en masse) 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
verre de lampes	73		1	16	1	5	4	

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 d'environ 1 à 1,5 mètre, la surface du bassin jusqu'à 400 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 de 10 à 15 ans.

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 utilisées pour homogénéiser.

Braise :

Avant la mise 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 2005.

Na ₂ CO ₃	661 000 t	Gaz naturel	7 187 501 MWh
Calcin acheté	2 084 000 t	Electricité	2 724 696 MWh
Fuel	412 000 t	Propane, butane	710 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 étenderies.

Verre plat : représente environ 20 %, en tonnage, du verre produit dans l'Union européenne.

Le verre plat est principalement (à plus de 85 %) 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 (environ 1 500 t d'étain par ligne de production) 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 plus de 400 m. La production atteint jusqu'à 600 t/jour.

Le verre flotté a rapidement supplanté le verre étiré (ancien verre à vitre) et le verre laminé (appelé verre coulé). Ce dernier procédé est toujours utilisé pour produire les verres imprimés et armés.

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

Dans le monde il y a, en 2006, 345 lignes de float en fonctionnement. La production mondiale de verre plat est de 41 millions de t dont 25 Mt de float produisant du verre de haute qualité, 11 Mt de faible qualité (principalement en Chine), 3 Mt de verre étiré et 2 Mt de verre laminé.

Producteurs : en 2005, en % des capacités de production.

Monde : NSG-Pilkington (Japon) : 20,5 % avec 46 floats, AGC (Asahi Glass Compagny) (Japon) : 20,5 %, Saint-Gobain (France) : 14 % avec 30 floats, Guardian (Etats-Unis) : 13,5 %.

Europe (y compris Turquie), avec 11 Mt de capacité : Saint-Gobain : 25 %, NSG-Pilkington : 24 %, Glaverbel (détenu à 76,5 % par Asahi Glass) : 20 %, Guardian : 13 %.

Amérique du Nord (Etats-Unis, Canada, Mexique, Caraïbes), avec 7 Mt de capacités : Asahi : 21 %, Guardian : 20,5 %, PPG (Etats-Unis) : 19,5 %, NSG-Pilkington : 13 %.

Les capacités de production chinoise sont, en 2005, de 8 millions de t de verre plat avec 143 floats dont 21 aux normes occidentales.

En Russie, 14 lignes de production de verre plat dont 9 floats.

Le verre plat est en partie transformé afin de lui conférer des propriétés spécifiques :

- 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. Le verre trempé peut être obtenu également, avec un coût 4 à 5 fois plus élevé, par voie chimique en

immergeant le verre dans un bain de sel fondu de potassium. La substitution des ions Na^+ du verre par des ions K^+ , plus gros, se traduit par une mise en compression de la surface du verre. Ces verres trempés chimiquement sont réservés à des applications telles que l'aviation, le matériel blindé, les cellules photovoltaïques...

- Le verre feuilleté est un verre sandwich composé de 2 ou plusieurs feuilles de verre liées entre-elles par des films intercalaires principalement de polyvinyle de butyral (PVB) ou parfois d'acétate d'éthylvinyle (EVA). Il est utilisé comme verre de sécurité (s'il y a bris, les éclats de verre restent fixés sur le PVB) pour les pare-brise automobiles, les vitrages anti-effraction...
- Les vitrages isolants sont composés de 2 ou plusieurs feuilles de verre séparées entre-elles par des espaces (de 6 à 20 mm d'épaisseur) d'air déshydraté ou de gaz.
- Le verre athermique, teinté dans la masse, en réduisant la transmission de l'énergie solaire, limite l'[effet de serre](#). Il est principalement employé dans les automobiles pour tous les vitrages et les toits-ouvrants.
- Les verres traités en surface : anti-reflets pour les glaces de magasins et la protection des tableaux, avec couches réfléchissantes de la lumière, avec couches peu émissives pour l'isolation thermique. Les pare-brises chauffants à dégivrage rapide pour avions sont revêtus d'une couche ($1 \mu\text{m}$) transparente d'oxyde d'étain dopé à l'indium qui conduit l'électricité.
- Les verres auto-nettoyants sont recouverts d'[oxyde de titane](#) qui agit par photo-catalyse sous l'action du rayonnement UV.
- Le verre miroir est un verre plat revêtu d'[argent](#) ($> 0,7 \text{ g.m}^{-2}$), de [cuivre](#) et d'un vernis (voir le chapitre [argent](#)). Les sociétés Aurys à Carantan (50) et Charles André à Tours (37), filiales de Saint-Gobain, produisent 4 millions de m^2/an de verre miroir et, au total, Saint-Gobain produit les 2/3 du verre miroir européen devant Glaverbel et Pilkington.

[Verre creux](#) : représente environ 75 %, 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 peut atteindre 300 à 800 bouteilles ou 2000 ampoules par minute. La production d'un four est de 450 à 480 t/jour.

Les bouteilles, pour améliorer leur résistance mécanique, sont revêtues d'un dépôt d'oxyde d'[étain](#) ou de [titane](#) (obtenu par hydrolyse, au contact de la bouteille chaude, des chlorures correspondants) qui permet l'accrochage d'un film organique ([polyéthylène](#), acide oléique ou stéarate alcalin). Les flacons destinés à l'industrie pharmaceutique peuvent subir, intérieurement, pour diminuer la solubilité du verre, un traitement de désalcalinisation par action du [dioxyde de soufre](#) à 500°C .

Producteurs mondiaux principaux : n°1, [O-I \(Owens Illinois, Etats-Unis\)](#), n°2 [Saint-Gobain \(France\)](#).

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

Les fibres textiles (2,6 millions de t produites en 2005) sont fabriquées à l'aide de filières en platine. Les fibres ont de 5 à 24 μm de diamètre et les vitesses d'étirage sont de 12 à 30 m/s. Les fibres pour isolation (3.2 millions de tonnes produites en 2005) sont obtenues par centrifugation d'un filet de verre tombant sur un disque réfractaire tournant à 3000-4000 tours/min.

Si le verre utilisé en standard pour la fabrication des fibres de verre de renforcement est un verre borosilicaté dit type E, d'autres compositions verrières ont été élaborées pour répondre à des exigences spécifiques : le verre C est résistant à la corrosion, le verre A/R est destiné à être incorporé aux bétons spéciaux alcali-résistants.

Composition des principaux verres utilisés dans les fibres de renforcement

	Verre type E	Verre type C	Verre type AR
SiO ₂	53-55%	60-65%	61%
AL ₂ O ₃	14-15%	3.5-6%	/
CaO	17-23%	14%	5%
MgO	1%	3%	/
Na ₂ O ₃	0.8%	10%	17%
B ₂ O ₃	0-8%	5%	/
Fe ₂ O ₃	0.3%	0.5%	0.3%
TiO ₂	0.5%	/	/
ZrO ₂	/	/	10%

Un petit nombre de producteurs détiennent la majorité du marché dont notamment Saint Gobain avec ses filiales Vetrotex pour les fibres de renforcement et Isover pour les fibres d'isolation ou encore Owens Corning et le suisse Knauf pour les fibres d'isolation.

En France, production de fibre textile par Vetrotex de 590 000 t/an, à Chambéry (73) et par OCF (Owens-Corning Fiberglass) à L'Ardoise (30) : capacité de production : 70 000 t/an avec augmentation prévue à 100 000 t/an, effectif : 271 personnes.

Saint-Gobain et Owens Corning ont annoncé le 20 février 2007 avoir signé un accord par lequel ils prévoient d'apporter leurs activités respectives de renforcement et composites à une société commune dénommée OCV Reinforcements.

Fibre optique : elle est réalisée en verre de silice dont le coeur possède un indice de réfraction (environ 1,5) légèrement plus élevé que la gaine qui l'entoure. Le cœur a un diamètre de quelques dizaines de μm pour un diamètre total de 125 μm . Les fibres optiques sont fabriquées à partir de préformes cylindriques de plusieurs cm de diamètre et environ 1 m de longueur. Celles-ci ont le même profil d'indice que la fibre finale qui peut atteindre 1 000 km de longueur (elle est en général livrée en rouleaux de 25 km). Les fibres, pour assurer leur fonction, doivent posséder une très grande pureté qui ne peut pas être obtenue avec les matières premières habituelles de l'industrie verrière. La préforme est fabriquée selon plusieurs méthodes, la plus courante étant par dépôt chimique en phase vapeur (MCVD). On dépose sans un tube de silice de quelques centimètres de diamètre et de quelques mm d'épaisseur de la silice plus ou moins dopée avec F, Ge et P obtenue à partir de précurseur tels que SiCl₄, C₂F₆, GeCl₄ et POCl₃ de haute pureté. Par chauffage sous courant de dioxygène, vers 1300 - 1400°C, les molécules de précurseur se transforment en oxyde se

déposant en poudre à l'intérieur du tube. Par chauffage vers 1800-2000°C, les oxydes déposés vitrifient. Plusieurs couches sont déposées successivement, la composition de la phase gazeuse en précurseurs dopants de la silice permettant ajuster l'indice du verre obtenu. Une dernière étape de rétreint, à plus de 2000°C, se traduisant par un effondrement du tube sur lui même permet d'obtenir le barreau de préforme. Celle-ci est ensuite chauffée vers 2000°C, le verre fond et passe par simple gravité (l'installation est verticale) au travers d'une filière imposant le diamètre final de la fibre qui est ensuite revêtue de couches de polymères permettant sa manipulation sans rupture puis enroulée autour d'un fût.

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, lors de sa fabrication, le calcaire est remplacé, 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 60 % de sa production.

Arc International (anciennement Verrerie Cristallerie d'Arques) : n°1 mondial, chiffre d'affaires en 2005 : 1,3 milliard d'euros dont 80 % en France, effectif : 19 000 personnes (dont 9 000 en France). 5 sites de production répartis sur 3 continents, 6 millions d'articles par jour (Cristal d'Arques, Arcopal, Arcoroc...), soit 511 000 t/an de verre.

Verres techniques : (représentent moins de 1 % en tonnage de la production de verre) concernent des produits en verre destinés à diverses industries : tubes pour téléviseurs, ampoules électriques, verres ophtalmiques (800 millions d'unités/an), 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 2005, récupération de plus de 1,82 millions de t de calcin provenant du verre d'emballage ménager. Il existe 120 000 collecteurs de verre et 16 centres de traitement du calcin en France. Le calcin est vendu aux verriers qui l'utilisent dans 16 usines et les sommes récoltées, à l'initiative des communes, sont versées, généralement, à la Ligue Nationale contre le Cancer.

Recyclage en Europe : tonnage collecté et () taux de recyclage, en 2005. Total : 9 893 000 t.

Allemagne	2 521 000 t (86 %)	Belgique	318 000 t (92 %)
France	2 021 000 t (62 %)	Suisse	308 000 t (95 %)

Italie	1 312 000 t (62 %)	Autriche	207 000 t (83 %)
Royaume-Uni	1 259 000 t (53 %)	Portugal	156 000 t (41 %)
Espagne	745 000 t (45 %)	Suède	155 000 t (96 %)
Pays-Bas	423 000 t (78 %)	Danemark	140 000 t (70 %)

Soit un taux de recyclage moyen de 64 % pour l'Union Européenne.

PRODUCTIONS : dans l'Union européenne, en 2005, en milliers de t. Total : 32 600.

Verre creux	20 000	Verre de table	1 450
Verre plat	9 200	Fibres de renforcement	726
Divers (notamment fibre d'isolation)	1 230		

Productions, en 2005, en millions de t : Chine : 19, Allemagne : 6,7, France : 5,6, Italie : 5,0, Royaume-Uni : 2,8.

- Effectifs dans l'Union européenne, en 2005 : 195 800 personnes dont 52 173 en Allemagne, 21 824 en France, 17 512 en Italie et 14 275 au Royaume-Uni

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

SITUATION FRANCAISE :

- Production de verre mécanique en 2005 : 5 569 103 t dont :

- Verre plat : 1 098 kt (52 % pour le bâtiment, 48 % pour l'automobile).

6 floats : Saint Gobain : 3, Glaverbel : 2, Euroglas : 1.

- Verre creux : 4 200 kt (dont 3 237 kt de bouteilles, 8 milliards de "cols").

- Fibres : 229 kt.

- Verre technique : 41 kt (verres de lunettes, ampoules d'éclairage, tubes de télévision, verre de silice...), avec une chute toute particulière pour les écrans de télévision qui reculent de 57 %.

- Chiffre d'affaires du verre mécanique : 436 millions d'euros (verre creux : 75 %, verre plat : 20 %, fibres : 4 %, verre technique : 1 %) dont 38 % à l'exportation.

- 14 entreprises exploitent 41 usines et emploient 24 824 personnes. Saint Gobain et BSN Glass Pack réalisent environ 70 % du chiffre d'affaires.

- Importations : 2 167 110 t, 2,3 milliards d'euros, de Belgique : 20 %, Allemagne : 17 %, Italie : 17 %.

- Exportations : 2 206 558 t, 2,8 milliards d'euros, vers l'Allemagne : 14 %, l'Italie : 10 %, le Royaume-Uni : 9 %, la Belgique : 9 %.

- A la production de verre mécanique il faut ajouter celle des cristalleries et du verre fabriqué à la main. En 2004, 59 entreprises employant 27 480 personnes avec un chiffre d'affaires de 362 585 k€.

Producteurs :

Glaverbel (branche européenne du japonais Asahi Glass) : en 2002 la société Glaverbel (Belgique) a acheté l'activité verre plat des filiales en France et en Italie de PPG Industries, produisant 630 000 t/an. Au total 17 lignes float en Europe.

En France les usines sont situées à :

- 2 lignes de float à Boussois (59),
- 2 usines de vitrage automobile à Boussois (59) et Aniche (59).

Saint Gobain : en 2005. Manufacture créée en 1665, société anonyme en 1830. Saint Gobain est le premier groupe verrier mondial.

- Chiffre d'affaires du pôle verre: 11 813 millions d'euros dont 20 % en France (8 % à l'exportation), 32 % dans le reste de l'Europe. Usines dans 42 pays.

- Répartition : conditionnement : 11 %, matériaux de construction : 19 %, céramiques et abrasifs : 10 %, fibres d'isolation et renforcement : 15 %, vitrage : 13 %, canalisations : 7 %.

- Répartition des ventes par zone géographique, en 2005 : Europe : 75 %, Amérique du Nord : 16,5 %, Amérique Latine : 4,5 % et Asie : 4 %.

- Effectifs : 199 630 personnes dont : France : 25 %, Amérique du Nord : 10 %, Amérique du Sud (Brésil...) : 12 %, Allemagne et Autriche : 8 %, Royaume-Uni et Irlande : 12 %, Europe de l'est : 12 %.

- Le pôle verre de Saint Gobain représente environ la moitié de l'activité verrière française.

- Vitrage : usines en France : Aniche (59), Chanteraine (60), Longjumeau (91), St Just sur Loire (42), Jouarre (77), Château Thierry (02), Salaise-sur-Sanne (38). Dans le monde, exploite 31 floats dont 7 en participation. En 2006, démarrage d'un float en Roumanie et construction de 2 unités en Pologne et au Mexique. Les floats français sont situés à Aniche, Chanteraine et Salaise. 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 650 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 : co-leader mondial du verre d'emballage. Usines en France : Albi (81), Chalon sur Saône (71), Cognac (16), Lagnieu (01), St Romain le Puy (42), Mers les Bains (80, la plus grande usine de flaconnage au monde), Oiry (51), Vauxrot (02), Sucy en Brie (94). 70 usines de production dans le monde, production annuelle de 30 milliards de bouteilles, flacons, pots.

- Verre de table : début 1997, vente à Bormioli Rocco (Italie), qui devient ainsi n°2 mondial, des activités européennes de Saint Gobain dans ce domaine (marque "Durelex").

- Isolation : marque "Isover", activités réparties entre la laine de verre, la laine de roche, les plafonds acoustiques et les mousses. 1^{er} producteur mondial de laine de verre et de roche. Usines en France : Chalon sur Saône (71), Orange (84), Rantigny (60), St Etienne du Rouvray (27).

- Fibres de renforcement : 1^{er} producteur européen et co-leader mondial sous la marque Vetrotex, 640 000 t/an. Usine en France : Chambéry (73).

BSN Glass Pack, filiale de O-I (secteur de l'emballage) en 2005 : leader Français et deuxième producteur européen de verre d'emballage destiné à l'industrie agro-alimentaire.

- Chiffre d'affaires : 1,3 milliard d'euros (dont 650 millions d'euros en France) réalisé à 33 % dans les emballages pour le vin, 25 % la bière, 22 % l'alimentaire, 14 % les spiritueux, 6 % les boissons sans alcool.

- Productions : 3,4 millions de tonnes, 13 milliards d'unités.

- Effectifs : 6 400 personnes réparties : en France (sur 9 sites), Allemagne (5 sites), Pays Bas (3 sites) et Espagne (2 sites).

UTILISATIONS :

Consommations : dans l'Union européenne, en 2005, en milliers de t. Total : 32 607.

Verre creux	20 000	Fibres de renforcement	727
Verre plat	9 200	Autres dont verre spécial	1 230
Verre de table	1 450		

Verre plat :

En France, en 2005, la production a été destinée à 49 % au marché du bâtiment (notamment verres feuilletés ou vitrages isolants) et au marché de l'automobile à 51 %.

La Pyramide du Louvre a utilisé 95 t de verre "Stadip" constitué de deux vitres de 10 mm séparées par une feuille de butyral de polyvinyle, fabriqué par St Gobain, poli en Angleterre, par Pilkington.

La surface vitrée d'une automobile est, en moyenne, de 3,9 m². Dans une automobile il y a 28 kg de verre hors les fibres utilisées dans les pare-chocs.

Verre creux :

En France, en cols, le verre d'emballage est utilisé à 32 % pour les bières, 33 % les vins, 21 % les denrées alimentaires, 9 % l'eau et les boissons rafraîchissantes, 5 % les apéritifs et liqueurs.

Utilisations particulières :

- Le marché de la télévision à écran plat ne cesse de progresser depuis quelques années avec 5,35 millions d'unités en 2005. Pour 2007, on prévoit pour la première fois la vente plus importante d'écran plat que de tube cathodique, le verre des écrans étant fabriqué principalement par 5 producteurs : Schott, Philips, Thomson, Nippon Electric et Asahi Glass.

- Des déchets nucléaires (catégories B et C) sont incorporés dans des verres, par fusion à 1100°C, eux-mêmes coulés dans des conteneurs en acier inoxydable et stockés par la Cogema à Marcoule et La Hague (voir le chapitre uranium).

- Vitrocéramiques (vitrocérames) : obtenues par cristallisation (environ 10^{16} 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'obscurissant 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 ions Ag⁺ en argent métallique qui absorbe dans le spectre visible. Lorsque l'illumination disparaît, le phénomène est réversible.

Durabilité chimique du verre :

- Dans les solutions aqueuses acides le phénomène prépondérant est l'échange d'ions Na⁺ du verre avec les ions 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⁻¹, à l'ébullition.

- Dans les solutions aqueuses basiques il se produit une 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⁻¹ de NaOH à l'ébullition.

- Dans l'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.

Les électrodes de verre :

Les propriétés échangeuses d'ions du verre sont mises à profit dans les électrodes de verre utilisées en pHmétrie. Le verre couramment utilisé (verre de Mac-Innes) a la composition, en masse, suivante : SiO₂ : 72 %, Na₂O : 22 %, CaO : 6 %. Au contact d'une solution aqueuse (solution dans laquelle l'électrode reste immergée au repos), des ions H⁺ de la solution se substituent à des ions Na⁺ de la surface du verre, la concentration en ions H⁺ dépendant des Na⁺ substitués donc des caractéristiques du verre. En présence de la solution aqueuse à mesurer, possédant une certaine

concentration en H^+ , il s'établit une pile de concentration, entre la solution et la surface hydratée du verre, fournissant une force électromotrice. Connaissant le pH de la solution interne de l'électrode on peut ainsi connaître celui de la solution à mesurer. La conduction à travers la membrane de verre est de type ionique. Le verre de Mac-Innes donne des résultats satisfaisants pour des pH compris entre 2 et 8. Pour des pH supérieurs, les échanges sont perturbés par la dissolution du verre. De plus si la solution à mesurer contient des ions Na^+ , ceux-ci se substituent aux ions H^+ du verre hydraté et faussent les mesures. Par contre, les ions K^+ , plus gros que les ions Na^+ , ne peuvent pas se substituer aux H^+ occupant les sites Na^+ du verre sec. En conséquence, aux pH élevés, pour des solutions contenant des ions Na^+ , on utilise des verres contenant des ions Li^+ au lieu de Na^+ .