

Une vie de verre

Expériences sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau

par J.-L. VIGNES, I. BEURROIES

Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :

Économie - Industrie - EXC-1

ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex

et CECM-CNRS - 94400 Vitry-sur-Seine

et D. GUIGNARD

Lycée La Martinière - 69000 Lyon

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième et des bacs professionnels.

1. PRÉSENTATION DES VERRES

Les verres existent à l'état naturel. Ils se sont formés par refroidissement rapide d'une lave volcanique (obsidiennes) ou lors d'un impact de météorite (tectites). Mais, le plus souvent, ils sont obtenus artificiellement.

1.1. Structure des verres

Les verres sont des matériaux solides non cristallins : ils sont dans un état appelé amorphe. Ce sont, le plus souvent, des composés qui, à l'état liquide, à une température proche de la température de solidification, possèdent une viscosité importante : c'est le cas des silicates qui donnent les verres utilisés dans la vie courante. Les verres ne possèdent pas de température de solidification ou de fusion nette contrairement aux solides cristallisés.

A l'état solide, la forme stable est l'état cristallin, caractérisé par une répartition périodique des atomes. Lors du refroidissement d'un verre à partir de l'état liquide, sa viscosité qui traduit la difficulté, à l'échelle atomique, des atomes à se déplacer les uns par rapport aux autres, diminue la mobilité des atomes. La solidification a lieu avant que les atomes aient atteint la position qu'ils auraient dans le solide cristallisé. On peut

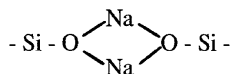
considérer qu'un verre a la structure d'un liquide figé (voir le très beau cliché de microscopie électronique de mullite cristallisée et de verre, figure 5, dans l'article de ce numéro «*Matériaux céramiques, structure et propriétés*»). Pour un certain nombre de matériaux, l'obtention d'un état cristallisé ou amorphe dépend de la vitesse de refroidissement. Des alliages métalliques qui sont habituellement sous forme cristallisée peuvent être obtenus amorphes - ils sont appelés des verres métalliques - mais il faut refroidir le métal fondu à la vitesse d'un million de degrés par seconde !

L'état amorphe, obtenu, dans le cas des verres, par refroidissement d'un liquide, peut être obtenu par diverses autres méthodes : irradiation, broyage poussé, bombardement ionique, dépôt en phase vapeur... Dans cet article, nous ne traiterons que des verres courants, à base de silice ou d'oxyde de bore, obtenus par refroidissement de liquides. A ces verres courants peuvent être rattachés les émaux.

1.2. Les verres à base de silice ou d'oxyde de bore

La silice donne par refroidissement rapide à partir de l'état liquide un verre. Ce verre qui est employé couramment dans les laboratoires sous forme de tubes de four ou de cuves pour spectroscopie UV est appelé improprement quartz, ce dernier étant une des formes cristallisées de la silice. Les objets réalisés en silice cristallisée ne résistent pas aux chocs thermiques car les changements de variétés allotropiques (voir la figure 1 de l'article cité plus haut) se traduisent par des variations de masse volumique qui entraînent leur rupture ce qui n'est pas le cas de la silice vitreuse. Par ailleurs, il est impossible d'obtenir du quartz transparent, sauf sous forme monocristalline. Le verre de silice est constitué de tétraèdres, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, liés entre-eux par les ions O^{2-} des sommets. Chaque ion O^{2-} étant lié à deux ions Si^{4+} , la formule globale est bien SiO_2 . Les liaisons Si - O - Si ne sont pas des liaisons purement ioniques, la part de la covalence est importante : on parle de liaison ionocovalente. Ces liaisons fortes rendent compte de la température élevée de fusion de la silice, 1723°C. Les verres d'oxyde de bore (B_2O_3) sont constitués de triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$.

Lorsqu'on ajoute à de la silice des ions alcalins, par exemple Na^+ , la fusion du verre est facilitée ce qui permet une obtention industrielle plus aisée. Des liaisons Si - O sont rompues et il se forme des liaisons :



avec un caractère nettement ionique des liaisons Na - O. Les liaisons ionocovalentes Si - O sont plus de 5 fois plus fortes que les liaisons ioniques Na - O. La silice est

appelée oxyde formateur du réseau vitreux, les oxydes alcalins sont appelés oxydes modificateurs de réseau. Les verres de silice ne contenant que des alcalins (facilement échangeables dans des solutions aqueuses, voir le paragraphe 3.3.) ont une solubilité importante dans l'eau. Pour limiter cette solubilité, on ajoute des ions alcalino-terreux, principalement Ca^{2+} . La liaison ionique Ca - O est 1,6 fois plus forte que la liaison Na - O, la résistance à la dissolution est nettement améliorée. Par contre, la fusion nécessite une température plus élevée (environ 1300°C). Les verres des vitraux médiévaux, obtenus à relativement basse température (1000-1200°C), sont des verres riches en alcalins peu résistants aux intempéries.

1.3. Composition des verres courants

La composition d'un verre s'exprime en teneur massique en oxydes.

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	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	

2. FABRICATION INDUSTRIELLE DES VERRES

2.1. Les matières premières

Des sables à plus de 99 % de SiO_2 apportent la silice. Des sables très 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 Na_2O qui joue un rôle de fondant.

Le calcaire, CaCO_3 et la dolomie, $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$, apportent CaO qui améliore la résistance chimique des verres sodiques en diminuant fortement leur solubilité.

Le borax ($2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) apporte B_2O_3 qui diminue le coefficient de dilatation du verre et améliore ainsi sa résistance aux chocs thermiques.

Le minium (Pb_3O_4) apporte PbO qui augmente l'indice de réfraction (un verre «cristal» contient plus de 24 % de PbO) et à forte teneur (40 à 80 %) est utilisé dans

les verres optiques et les verres protecteurs contre les rayons X, par exemple dans les tubes de téléviseurs.

Une grande partie de la production de verre est réalisée à partir de verre récupéré et recyclé, appelé calcin (voir chapitre 4.).

Le mélange de matières premières est appelé «composition». Voici un exemple de composition destinée à élaborer des verres plats.

Sable : 60 %	Calcaire : 5 %
Na_2CO_3 : 19,5 %	Divers : 3,5 %
Dolomie : 12 %	

2.2. Fusion

La composition est chauffée progressivement à 1300-1400°C, dans des fours continus appelés fours à bassin. La cuve est constituée de blocs réfractaires posés sans liant, l'étanchéité étant assurée par le verre qui se fige 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 peut atteindre 2500 tonnes de verre. La durée de vie du four est, environ, d'une dizaine d'années.

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 cette opération appelée affinage. Une agitation mécanique ou l'insufflation d'air est parfois utilisée pour homogénéiser. Avant sa 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, au sein d'un four industriel, dure plusieurs jours.

2.3. 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.

Le verre plat

Il représente 20 %, en masse, du verre produit dans l'Union Européenne. Il 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). Le verre brut est, en général, commercialisé sous forme de feuilles de $6\text{ m} \times 3,2\text{ m}$, par chargement de 20 tonnes.

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 feuilleté est un verre sandwich composé le plus souvent de deux feuilles de verre liées entre elles par des films intercalaires de butyral de polyvinyle (PVB). 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 plusieurs feuilles de verre séparées par des espaces (de 6 à 20 mm d'épaisseur) d'air déshydraté ou de gaz ;
- le verre athermique est teinté dans la masse pour limiter l'effet de serre dans les automobiles. Il est employé pour les toits ouvrants et les lunettes arrière ;
- 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-brise chauffants à dégivrage rapide pour avions sont revêtus d'une couche de $1\text{ }\mu\text{m}$, transparente, d'oxyde d'étain dopé à l'indium qui conduit l'électricité ;
- le verre miroir est un verre plat revêtu d'argent ($> 0,7\text{ g.m}^{-2}$), de cuivre et d'un vernis.

Le verre creux

Il représente 70 %, en masse, 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. Une machine peut produire jusqu'à sept cent mille bouteilles par jour.

Les 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^{-1} . Les fibres pour isolation sont obtenues par centrifugation d'un filet de verre tombant sur un disque réfractaire tournant à 3000-4000 tours.min^{-1} .

Le verre de table

Il comprend les verres à boire (gobeletterie), les assiettes (à ne pas confondre avec les assiettes en céramique : faïence, porcelaine), les plats, les bocaux... Dans la composition du verre de table entre souvent du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) qui donne des verres présentant une bonne résistance aux chocs thermiques.

La cristallerie

Dans le «cristal» et le verre «cristallin», le carbonate de calcium 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 %, en masse, de PbO . La dénomination cristal ou cristallin est bien évidemment impropre pour un verre.

Les verres techniques

Ils concernent des produits en verre destinés à diverses industries : tubes pour téléviseurs, ampoules électriques, verres ophtalmiques, vitrocéramiques, filtres optiques, verre de silice fondue...

3. QUELQUES PROPRIÉTÉS DES VERRES

3.1. Couleur et transparence des verres

Les verres courants sont transparents à la lumière visible. Cette transparence résulte à la fois de la nature des liaisons chimiques - ionocovalentes - qui assurent leur cohésion et de l'état amorphe. En effet, les verres ne possèdent pas d'électrons libres qui absorbent ou émettent de l'énergie lumineuse. De plus, comme ils ne sont pas cristallins, ils ne possèdent pas de surfaces internes telles que des joints de grains ou des trous - d'une dimension proche des longueurs d'onde du rayonnement visible - qui

diffusent la lumière. Les verres non transparents, tels que les verres opales sont obtenus en faisant précipiter, au sein du verre, des cristaux d'environ 600 nm de fluorure de sodium, par exemple. De même, si on broie un verre, il devient opaque.

Les verres courants, sodocalciques, sont opaques aux rayonnements UV utilisés en spectroscopie. Par contre, le verre de silice pure reste transparent. Cette propriété est fonction de l'intensité de la liaison des atomes d'oxygène. Dans la silice pure, la liaison Si - O, forte, ne donne pas d'absorption dans l'UV. Il n'en est pas de même pour la liaison Na - O plus faible. Dans le domaine du spectre infrarouge, les verres courants sont également opaques. Par exemple, tous les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 5 μm ne sont pas transmis à travers un verre de quelques mm d'épaisseur. L'absorption est liée aux vibrations de la liaison Si - O. Cette propriété est à la base de l'effet de serre et de l'emploi du verre dans cette application.

La couleur d'un verre résulte souvent d'oxydes de métaux de transition initialement présents comme impuretés dans les matières premières ou apportés intentionnellement. Le tableau placé en annexe donne des exemples de teintes industrielles. 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 : verte...

Les ions des métaux de transition sont caractérisés par des niveaux d d'énergie partiellement remplis : $\text{Cr}^{3+} : [\text{Ar}] 3s^2 3p^6 3d^3$; $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 3s^2 3p^6 3d^6$; $\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}] 3s^2 3p^6 3d^5$... Les électrons des niveaux d peuvent, sous l'action d'un rayonnement, occuper des niveaux non remplis et ainsi absorber les photons d'énergie correspondante. Cette énergie est située dans le domaine visible. La coloration est fonction :

- du remplissage des niveaux d, qui dépend de la nature et du nombre d'oxydation de l'élément,
- de l'environnement chimique de l'ion et en particulier de sa symétrie. En effet, les électrons d sont, dans ce cas, des électrons de valence et leur énergie est influencée par l'environnement chimique.

Examinons l'exemple classique des ions Co^{2+} . Lorsqu'ils sont dans un environnement tétraédrique d'anions O^{2-} , par exemple dans des verres de silicates, leur couleur est d'un bleu intense. Le pouvoir colorant des ions Co^{2+} est très élevé, il se manifeste à partir d'une teneur de 0,001 % en masse. Par contre, dans les verres au borate, dans lesquels l'environnement est octaédrique, la couleur résultante est rose.

Le cas du fer est intéressant car cet élément est une impureté courante présente dans les matières premières destinées à l'élaboration du verre. Le fer (II) donne une couleur

verte qui peut être facilement observée sur la tranche d'un verre à vitre. Le fer (III) donne une couleur jaune pâle d'intensité faible. Pour d'obtenir un verre incolore, en présence de fer, on opère en milieu oxydant afin d'être en présence de Fe (III) moins colorant et on ajoute un oxyde (CoO, NiO...) qui absorbe dans la teinte complémentaire. La substitution autour de Fe (III) d'un ion O^{2-} par un ion S^{2-} , donne la couleur ambre, utilisée dans le verre d'emballage car elle protège des rayonnements UV.

3.2. Propriétés mécaniques

La résistance mécanique d'un verre est plus de dix fois supérieure en compression qu'en traction. Soumis à une contrainte en extension, il se déforme élastiquement jusqu'à rupture sans déformation permanente : c'est un matériau fragile. La cassure conchoïdale d'un verre est caractéristique. Toutefois, si on calcule l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons atomiques entre les constituants d'un verre, on trouve un résultat cent à mille fois plus élevé que celui obtenu expérimentalement. Pour rendre compte de cette différence, il faut faire intervenir l'état de surface du verre et en particulier la présence d'impuretés (poussières...) et de microfissures. Les contraintes auxquelles est soumis le verre se concentrent sur les microfissures ou les défauts et la rupture du verre se produit à partir de celles-ci. Cette propriété est utilisée pour découper le verre : la découpe suit la fissure créée par exemple par une pointe en diamant. La résistance mécanique d'un verre sera d'autant meilleure que son état de surface sera parfait. Pour cette raison, le verre plat élaboré par flottage sur un bain d'étain fondu, qui donne une surface possédant peu de défauts et de microfissures, possède une résistance mécanique plus élevée que les verres polis.

La résistance à la compression étant plus élevée que celle en traction, la résistance d'un verre peut être augmentée en mettant sa surface en compression par une précontrainte. Cette opération peut être réalisée par une trempe thermique ou chimique. La trempe thermique est obtenue par un chauffage vers 700°C suivi d'un refroidissement rapide du verre, en général par soufflage de jets d'air froid sur les deux faces. La surface qui se refroidit plus rapidement que le corps est en compression par rapport à ce dernier. La résistance du verre est ainsi triplée. Lorsqu'une fissure atteint la zone interne en extension, elle se ramifie en deux fissures qui à leur tour se ramifient. En conséquence, lors d'un bris du verre, la fragmentation se produit en petits morceaux non blessants. Ce comportement empêche toute découpe du verre après trempe. Il doit être mis en forme au préalable.

La trempe chimique consiste à modifier la composition superficielle de la surface en substituant des ions de surface, par exemple Na^+ , par des ions plus gros tels que K^+ . Cette substitution se traduit par des contraintes en compression importantes. Ce

traitement peut être réalisé en plongeant le verre dans un bain de sel fondu, par exemple de nitrate de potassium. Après substitution ionique en surface, celle-ci est en compression par rapport au cœur. Ce traitement, coûteux, permet de quintupler la résistance mécanique du verre. Il est utilisé pour le pare-brise des avions Airbus.

3.3. Durabilité chimique

Les verres, constitués d'éléments sous leur forme oxydée, sont peu réactifs chimiquement, contrairement aux métaux qui ont tendance à s'oxyder. Cette inertie chimique des verres leur permet ainsi d'être employés comme emballages alimentaires ou pharmaceutiques. Toutefois, les verres réagissent avec les solutions aqueuses courantes, mais avec une vitesse faible, et leur composition est ajustée de telle sorte qu'ils puissent être employés sans risque, dans des conditions données.

Dans des solutions aqueuses acides (hors acide fluorhydrique), le phénomène prépondérant est l'échange d'ions Na^+ du verre avec les ions H^+ de la solution. La réaction d'échange pour se poursuivre doit progresser au sein du verre par un processus de diffusion ce qui entraîne une diminution de la vitesse de réaction avec le temps. Un verre moyennement soluble dans les acides perd environ 20 mg par dm^2 de surface après six heures dans HCl , 6 mol.L^{-1} , à l'ébullition. Les ions K^+ sont plus facilement échangeables que les ions Na^+ . La présence d'ions Ca^{2+} , eux même non échangeables, limite l'échange des ions alcalins. Ces échanges d'ions sont à l'origine de la détérioration des vitraux médiévaux. En effet, l'ajout d'alcalins permet de diminuer la température d'élaboration d'un verre et au Moyen Âge, l'emploi de cendres de fougères, apportant des ions K^+ , a permis l'obtention de verres facilement fusibles. Mais ces verres sont attaqués par les pluies acides et ce phénomène s'est accéléré au XIX^e siècle avec la révolution industrielle.

Dans des solutions aqueuses basiques, l'attaque du verre se produit par rupture des liaisons $\text{Si} - \text{O}$ et passage de l'élément silicium en solution. La vitesse de réaction reste constante au cours du temps. Ce processus d'attaque rend compte de la résistance moindre d'un verre courant dans les milieux basiques. Un verre moyennement soluble dans les bases perd environ 100 mg par dm^2 après trois heures dans une solution 1 mol.L^{-1} de NaOH à l'ébullition. Les verres courants, après de nombreux cycles de lavage dans des lave-vaisselle (milieu basique), subissent en surface une attaque non régulière créant des défauts qui diffusent la lumière visible : cela se traduit par un dépolissage de la surface du verre.

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 propriétés échangeuses d'ions des verres sont mises à profit dans les électrodes de verre utilisées en pH-métrie. Le verre couramment utilisé (verre de Mac-Innes) a la composition, en masse, suivante : SiO_2 : 72 %, Na_2O : 22 %, CaO : 6 %. Au contact de l'eau (milieu dans lequel l'électrode reste immergée au repos), des ions H^+ de l'eau se substituent à des ions Na^+ de la surface du verre, la concentration en ions H^+ à la surface du verre dépendant des Na^+ substitués donc de la composition 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 deux et huit. 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^+ .

4. LE RECYCLAGE DU VERRE

Le recyclage du verre concerne principalement le verre d'emballage (bouteilles, flacons...). Ce verre est appelé calcin par les industriels de la profession. Il est ajouté en proportions variables à la composition. Cette proportion est en moyenne de 20 % pour le verre plat et de 50 % pour le verre creux. Certains fours, utilisés, en particulier, pour fabriquer des bouteilles vertes, n'emploient que du calcin. Le calcin fond à 1000°C au lieu de 1500°C pour les matières premières habituelles du verre. Ainsi, 10 tonnes de calcin permettent d'économiser 1 TEP, en plus des matières premières minérales.

En France, le recyclage est organisé depuis 1974. En 1996, il concerne plus de trente mille communes (sur un total de trente-six mille) avec soixante-dix mille conteneurs. En 1995, la récupération a été de plus de 1,3 million de tonnes de calcin qui représentent 44 % de la production d'emballages en verre. Vingt stations de traitement du calcin fonctionnent en France. Le calcin est vendu aux verriers qui

l'utilisent dans seize usines et les sommes récoltées sont versées, généralement, à la Ligue Nationale contre le Cancer : plus de 12,5 millions de francs en 1994.

Le verre récupéré provient soit des chutes de fabrication des verreries ou des embouteilleurs, soit des particuliers. Dans ce dernier cas, le verre doit subir diverses opérations permettant l'obtention d'un calcin de bonne qualité. Il doit, en particulier, être exempt d'impuretés (matières infusibles, métaux...) qui généreraient des défauts dans le verre.

Dans les stations de traitement du calcin ménager, le verre après broyage subit un tri magnétique destiné à éliminer les particules magnétiques, suivi éventuellement d'un tri par courants de Foucault destiné à éliminer les métaux non magnétiques. Un tri optique effectué automatiquement ou à l'aide de personnel permet l'élimination des matériaux non métalliques. Les normes françaises pour le calcin traité sont les suivantes : matières infusibles $< 100 \text{ g.t}^{-1}$, matériaux non magnétiques $< 100 \text{ g.t}^{-1}$, réducteurs $< 500 \text{ g.t}^{-1}$, humidité $< 3 \%$, pas de métaux magnétiques.

5. DONNÉES ÉCONOMIQUES

5.1. Productions dans l'Union Européenne : en 1994, en milliers de tonnes

Verre creux :	15 824	Verre de table :	963
Verre plat :	6 224	Fibres d'isolation :	730
Divers :	1 064	Fibres de renforcement :	368

5.2. Situation française : en milliers de tonnes, en 1995

La France est le numéro un européen.

- Production de verre mécanique : 5078 dont :
 - verre creux : 3959 (dont 2963 de bouteilles, 7,7 milliards de «cols»),
 - verre plat : 853 (52 % pour le bâtiment, 48 % pour l'automobile),
 - fibres : 184,
 - verre technique : 82.
- Vingt-trois entreprises exploitent quarante-cinq usines et emploient vingt-neuf mille cent trente-trois personnes. (Saint Gobain et Danone réalisent environ 70 % du chiffre d'affaires).

- A la production de verre mécanique il faut ajouter celle des cristalleries et du verre fabriqué à la main. En 1991, dix-neuf entreprises employant six mille deux cents personnes.

5.3. Utilisations du verre

Verre plat

Dans l'Union Européenne, consommation annuelle de 1,2 milliard de m² de verre plat. En France, en 1993, utilisation de près de 400 000 tonnes de verre plat dans le bâtiment. Par exemple, il y a 55 000 m² de parois vitrées sur la Grande Bibliothèque. Le verre feuilleté pour le bâtiment représente annuellement 20 millions de m² en Europe, dont 4,8 millions en France.

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 litres de boissons sont conditionnés dans du verre. En France, compté en bouteilles, le verre d'emballage est utilisé à 36 % pour les bières, 33 % les vins, 18 % les denrées alimentaires, 7 % l'eau et les boissons rafraîchissantes, 6 % les apéritifs et liqueurs.

6. ILLUSTRATIONS EXPÉRIMENTALES

La difficulté d'obtention de verres, proches des verres courants, réside dans l'absence, au sein de la plupart des établissements d'enseignement, de fours permettant d'atteindre des températures élevées (> 1000°C). En conséquence, nous proposons de préparer des verres fusibles à plus basse température. L'un peut être obtenu à l'aide d'un bec Bunsen, l'autre nécessite l'emploi d'un four à 900°C, four utilisé couramment dans les activités parascolaires d'émaillage. Par ailleurs, les compositions que nous proposons donnent des verres qui sont relativement solubles ce qui permet d'illustrer cette propriété.

Matériel

- Creusets en terre réfractaire.
- Bec Bunsen ou four 900°C.
- Plaque en graphite.
- Pince à creuset.
- Triangle pour creusets.
- Mortier et pilon en porcelaine.

- Spatule métallique.
- Balance au g.

6.1. Verre B_2O_3 - PbO

6.1.1. Élaboration

Produits

- Oxyde de bore, B_2O_3 .
- Oxyde de plomb, PbO .

Risques et précautions particuliers

Utilisation de creusets portés à haute température. Employer le matériel adéquat (pince, triangle...) pour leur manipulation.

Expérience

Préparer un mélange homogène, broyé, d'oxyde de bore et d'oxyde de plomb dans les proportions suivantes : 23,6 % en masse de B_2O_3 et 76,4 % de PbO . La masse totale utilisée dépendra du volume du creuset. Prévoir une quantité suffisante pour effectuer la coulée du verre sachant qu'une grande partie de celui-ci adhérerait aux parois du creuset. Chauffer fortement au bec Bunsen jusqu'à fusion totale (à environ $500^\circ C$) et prolonger le chauffage afin, de permettre sa coulée sur une plaque de graphite. On obtient ainsi des perles qui, si elles sont de taille réduite, ne se fracturent pas lors du refroidissement. La méthode utilisée ne permet pas un recuit aisé du verre formé qui éviterait les fractures. Nous avons vérifié par diffraction des rayons X que le matériau obtenu est vitreux : il ne diffracte pas le rayonnement X.

Remarque : Le verre, obtenu dans un creuset en terre réfractaire, est coloré en jaune par des impuretés - Fe (III) - provenant de celui-ci. L'obtention d'un verre non coloré nécessiterait l'emploi d'un creuset en platine.

6.1.2. Coloration

Produits complémentaires

- Oxyde de fer (II), FeO .
- Oxyde de cobalt, CoO .
- Oxyde de chrome, Cr_2O_3 .
- Oxyde de cuivre, CuO .
- Oxyde de nickel, NiO .

Expérience

Ajouter au mélange précédent de très faibles quantités d'oxydes de métaux de transition. Les quantités utilisées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Oxydes	Ajout (en pourcentage massique)	Couleur
CuO	0,5 %	vert
FeO	0,5 %	vert
CoO	0,01 à 0,05 %	rose au bleu
Cr ₂ O ₃	0,05 %	vert
NiO	0,2 %	bleu

Remarque : La présence dans le verre de base de Fe (III) - impureté provenant du creuset en terre réfractaire - modifie les couleurs.

6.1.3. Durabilité chimique

Matériel et produits complémentaires

- Bécher de 100 mL.
- Agitateur magnétique chauffant.
- Acide chlorhydrique 0,001 mol.L⁻¹.
- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, 0,01 mol.L⁻¹.

Les perles de verre précédemment élaborées sont plongées, sans être broyées, dans diverses solutions aqueuses, à différentes températures. Les pertes de masse ont été suivies en fonction du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Durée du traitement	Eau, 20°C	Eau, 90°C	HCl, pH = 3, 50°C	NaOH, pH = 12, 50°C
Une heure	0,09 %	0,2 %	5 %	0,04 %
Quatre heures	0,16 %	0,8 %	6 %	0,2 %
Vingt-quatre heures	0,23 %	3,2 %	23 %	1,5 %
Quarante-huit heures	0,30 %	9,0 %	–	9,0 %

Le verre étudié est soluble dans les divers milieux étudiés et particulièrement en milieu acide. A pH 3, pH de boissons telles que le vin, le verre disparaît en quelques jours. Les verres sodocalciques courants sont généralement plus solubles en milieu

basique qu'en milieu acide, leur solubilité étant nettement plus faible que celle du verre étudié (voir paragraphe 3.3.). Pour une durée de traitement de quarante-huit heures, dans nos conditions expérimentales, il ne nous a pas été possible d'observer, à l'aide d'une balance au mg, une perte de masse du verre «Pyrex» du commerce.

6.2. Verre B_2O_3 - Na_2O

Produits

- Oxyde de bore, B_2O_3 .
- Carbonate de sodium, Na_2CO_3 .

Risques et précautions particuliers

Utilisation d'un four et de creusets portés à haute température. Employer le matériel adéquat : pinces, protections thermiques du corps et des mains lors de l'ouverture du four...

Expérience

Préparer un mélange homogène, broyé, d'oxyde de bore et de carbonate de sodium dans les proportions suivantes : 25 % en masse de B_2O_3 et 75 % de Na_2CO_3 . La masse totale utilisée dépendra du volume du creuset. Prévoir une quantité suffisante pour effectuer la coulée du verre. La fusion est obtenue dans un four porté au préalable à 900°C. Après cinq minutes de chauffage le verre peut être coulé. Les expériences de coloration et l'étude de la durabilité chimique du verre peuvent être effectuées comme dans le cas précédent.

6.3. Émaux

Les émaux sont des verres déposés en fine couche sur divers substrats : céramiques, cuivre, acier... On trouve dans le commerce de nombreuses qualités d'émaux en fonction des nuances de couleur désirées et de la nature du support. Nous nous sommes procuré les produits nécessaires et les fiches techniques correspondantes auprès de Rougier et Plé - B.P. 492 - 91164 LONGJUMEAU Cedex. Nous avons effectué divers essais sur des supports de cuivre et de faïence. Les résultats obtenus sur faïence ont été satisfaisants dès les premiers essais. Par contre, l'émaillage sur cuivre est plus délicat car il demande un contrôle précis de la durée du chauffage, afin d'éviter l'oxydation du cuivre en oxyde CuO noir.

BIBLIOGRAPHIE

- J. ZARZYCKI : «*Les verres et l'état vitreux*», Éditions Masson, 1982.
- H. SCHOLZE : «*Le verre*», Institut du verre, Paris, 1980.
- C. MAZIÈRES : «*Les solides non cristallins*», PUF, 1978
- J.-P. JOLIVET : «*La couleur des solides*», B.U.P. n° 785, juin 1996.
- J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux*», sixième édition, 1994, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- Rapports annuels de la Fédération des Chambres Syndicales de l'Industrie du verre - 3, rue de la Boétie - 75008 PARIS.
- Économie et Géographie, n° 316, juin 1994.
- Techniques de l'Ingénieur, 1990.
- La Recherche, n° 262, février 1994.
- Pour la Science, février 1988 et juin 1991.
- Documents Verre Avenir, CSVMF - 3, rue de la Boétie - 75008 PARIS.
- Documents de l'Institut du verre - 41, rue des chantiers - 78000 VERSAILLES.
- Documents du Comité Permanent des Industries du Verre - Avenue Louise 89 - B-1050 BRUXELLES.

Annexe

Teintes des verres élaborés par Danone verre d'emballage

Teinte	Colorants (en pourcentage massique)	État d'oxydation
Extra-blanc	$\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,025 \%$	oxydé
Blanc	$0,025 \% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,040 \%$	oxydé
Mi-blanc	$0,040 \% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,090 \%$	oxydé ou peu réduit
Cognac	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,070 \%$ Polysulfures	réduit
Feuille morte	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,070 \%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,040 \%$ Polysulfures	réduit
Vert clair	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,18 \%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,04 \%$	oxydé ou peu réduit
Champagne	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,15 \%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,15 \%$ $\text{NiO} = 0,04 \%$	oxydé ou peu réduit
Rouge brasseries	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,20 \%$ Polysulfures	réduit
Dom Pérignon	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,27 \%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,12 \%$ Polysulfures	réduit