

VERRES 1996

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 %
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 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 d'environ 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 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 1996. Total de l'énergie : 1,6 106 tep.

Na ₂ CO ₃	784 000 t	Gaz naturel	6 573 172 MWh
Calcin acheté	1 445 000 t	Electricité	2 379 284 MWh
Fuel	526 000 t	Propane, butane	720 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 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 plus 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.

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

Nombre de floats en fonctionnement en Europe, fin 1996 :

- 39 en Europe de l'Ouest (capacités : 4,6 millions de t) : Allemagne : 8, Italie : 6, France : 6, Belgique : 6, Espagne : 4, Royaume Uni : 3, Luxembourg : 2, Portugal, Finlande, Suède, Pays-Bas : 1.

- 4 en Europe Centrale : République Tchèque : 2, Hongrie et Pologne 1.

Producteurs :

- En Europe : n°1 : Saint-Gobain, n°2 : Pilkington (Royaume-Uni), n°3 : Glaverbel (Belgique, détenu à 76,5 % par Asahi Glass), n°4 : Guardian (groupe américain), n°5 PPG (groupe américain).

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 de 2 ou plusieurs 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 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 µm) 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 g.m⁻²), de cuivre et d'un vernis. En 1996, le groupe Pilkington a mis sur le marché un verre miroir obtenu par dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) sur 1 µm de silice et de silicium. Les sociétés Aurys et Charles André, filiales de Saint-Gobain, produisent 4 millions de m²/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 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 1996, elle pèse 300 g.

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 désalcanilisation par action du dioxyde de soufre à 500°C.

Producteurs mondiaux principaux : n°1, St Gobain (France), n°2, Owens Illinois (Etats-Unis). Aux Etats-Unis, n°1 : Owens Illinois, n°2 : Saint-Gobain. En Europe, n°1 : Saint-Gobain, n°2 : Danone, n°3 : Avir et Gerresheimer Glas, n°5 : PLM. Fin 1996, achat d'Avir (Italie) par Owens Illinois.

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 5 à 24 µm de diamètre et les vitesses d'étirage sont de 12 à 30 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. Principaux producteurs européens de verre textile : Vetrotex (Saint-Gobain), Owens-Corning (en France, production à L'Ardoise (30) : capacité de production : 45 000 t/an avec 370 personnes), PPG.

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 bœaux... 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 70 % de sa production. Le n°1 mondial est la Verrerie Cristallerie d'Arques (62) : chiffre d'affaires en 1993 : 5 milliards de F, effectif : 13 000 personnes, production : 5 millions d'articles par jour (Cristal d'Arques, Arcopal, Arcoroc...), soit 1 000 t/jour 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 1996, il concerne plus de 30 000 communes (sur un total de 36 000) avec 70 000 conteneurs. En 1995, récupération de plus de 1 300 000 t de calcin qui représentent 44 % de la production d'emballages en verre. 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 Ligue Nationale contre le Cancer : plus de 12,5 millions de F en 1994.

Recyclage en Europe : tonnage collecté et () taux de recyclage, en 1994. Total : 7 320 000 t.

Allemagne	2 763 000 t (75 %)	Suisse	242 000 t (84 %)
France	1 300 000 t (48 %)	Belgique	235 000 t (67 %)
Italie	890 000 t (54 %)	Autriche	203 000 t

			(76 %)
Royaume-Uni	492 000 t (28 %)	Danemark	108 000 t (67 %)
Espagne	371 000 t (31 %)	Suède	95 000 t (56 %)
Pays-Bas	367 000 t (77 %)	Portugal	71 000 t (32 %)

PRODUCTIONS : dans l'Union européenne, en 1996, en milliers de t. Total : 27 000.

Verre creux	17 358	Verre de table	999
Verre plat	5 930	Fibres d'isolation	730
Divers	1 487	Fibres de renforcement	487

La production mondiale de fibres de renforcement est, en 1995, de 1,55 million de t.

Effectifs dans l'union Européenne : 230 000 personnes dont Allemagne : 69 000, Royaume-Uni : 34 700, Italie : 34 368, France : 34 000.

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

SITUATION FRANCAISE : en 103 t en 1996. La France est le n°2 européen juste derrière l'Allemagne.

- Production de verre mécanique : 5 006 dont :

- Verre plat : 752 (52 % pour le bâtiment, 48 % pour l'automobile).

6 floats : St Gobain : 3, PPG : 2, Euroglas : 1.

- Verre creux : 3 992 (dont 2 984 de bouteilles, 7,7 milliards de "cols").

- Fibres : 178

- Verre technique : 84 (verres de lunettes, ampoules d'éclairage, tubes de télévision, verre de silice...)

- Chiffre d'affaires du verre mécanique : 26,1 milliards de F dont 38 % à l'exportation.

- Répartition : verre creux : 69 %, verre plat : 16 %, fibres : 8 %, verre technique : 6 %.

- 23 entreprises exploitent 45 usines et emploient 28 432 personnes. Saint Gobain et Danone réalisent environ 70 % du chiffre d'affaires.

- Importations : 1 810 418 t, 10,2 milliards de F, Allemagne : 28 %, Belgique : 18 %, Italie: 16 %

- Exportations : 1 771 040 t, 15,6 milliards de F, Allemagne : 18 %, Italie : 14 %, Royaume-Uni : 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 : 0,9 milliard de F.

- L'usine de verre plat (float), Euroglas (groupe suisse Glas Trösch), de 500 t/j, à Hombourg près de Mulhouse, a démarré en 1995.

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

PPG Industrie Inc (Pittsburgh Plate Glass) : chiffre d'affaires 1996 : 7,2 milliards de \$ (37,5 % dans le verre). Effectifs : 31 300 personnes dont 9 000 en Europe. Domaines d'activités : verre plat (n°4 mondial, 3 millions de t/an, 17 lignes de float glass), fibres de verre de renforcement (n°2 mondial), peintures (n°1 mondial en peintures et revêtements pour l'automobile et l'industrie), produits

chimiques de base (n°4 mondial en dichlore et soude) et spécialités (n°1 mondial en monomères optiques)...

En Europe, production de verre plat par 2 filiales : PPG Industries Glass S.A. en France et PPG Industries Italia Spa en Italie, qui forment ensemble PPG Glass Europe et emploient 3 100 personnes, produisent 630 000 t/an sur 4 lignes float (2 en France, 2 en Italie) et réalisent un chiffre d'affaires de l'ordre de 3 milliards de F.

En France : PPG Industrie Glass SA. a réalisé, en 1996, un chiffre d'affaires consolidé de 1,9 milliard de F dont 38 % à l'exportation. Les usines sont situées à :

- Boussois-sur-Sambre (59) : production de verre plat (2 floats, 1 300 t/jour) et transformation du verre plat en verre trempé pour la production de glaces latérales et lunettes pour automobiles.
- Aniche (59) : transformation pour la production de pare-brise feuilleté.
- Donchéry (59) : transformation pour la production de glaces latérales et lunettes en verre trempé.

Saint Gobain : en 1996. Manufacture créée en 1665, société anonyme en 1830.

- Chiffre d'affaires : 91,4 milliards de F dont 38 % en France (8 % à l'exportation), 32 % dans le reste de l'Europe. Usines dans 42 pays.

- Répartition : conditionnement : 22 %, matériaux de construction : 20 %, céramiques et abrasifs : 17 %, fibres d'isolation et renforcement: 15 %, vitrage: 14 %, canalisations: 8 %

- Effectifs : 111 701 personnes dont France : 34 %, Amérique du Nord : 23 %, Amérique du Sud (Brésil...) : 12 %, Allemagne : 10 %.

- Vitrage :

Usines en France : Aniche (59), Chanteraine (60), Longjumeau (91), St Just sur Loire (42), Jouarre (77), Château Thierry (02), Salaise-sur-Sanne (38). En Europe, exploite directement 14 floats dans 6 pays européens (capacité : 2 millions de t/an) et a des participations importantes dans 4 autres dans le monde (Brésil : 3, Italie, Argentine). 1 nouveau float a démarré en 1996 au Brésil. Démarrage de 2 nouvelles lignes, en 1997, en Pologne et au Mexique et 2 autres, en 1998, en Chine et en Inde. 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 : 1er producteur mondial d'emballages en verre. Production annuelle de 9 milliards de bouteilles et flacons de verre.

Usines en France : 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) et dans 5 autres pays (Allemagne, Espagne, Italie, Portugal, Brésil). 27 sites industriels (67 fours) en Europe.

Aux Etats-Unis, rachat à Pechiney des activités d'emballage de verre de Foster Forbes et de Ball Foster Glass.

- 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 "Duralux").

- Isolation : 1er producteur mondial de laine de verre et de roche. 20 usines dans 11 pays européens , 4 aux Etats-Unis, 1 au Brésil , 1 en Argentine, 2 en Chine.

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

- Fibres de renforcement : 1er producteur européen. Usines dans 9 pays, 4 européens, Etats-Unis, Brésil, Argentine, Corée du Sud, Chine. Usine en France : Chambéry (73).

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

mondial. Exploite un haut fourneau à Pont à Mousson.

- Matériaux de construction : tuiles, fenêtres en PVC aux Etats-Unis, n°1 européen. En 1996, prise de contrôle du groupe Poliet. Démarrage, à Dunkerque, d'une usine de matériau composite ciment-verre destiné à remplacer les composites amiante-ciment après l'interdiction, en France, de l'utilisation de l'amiante.

- Céramiques industrielles et abrasifs : en 1990, achat de la société américaine Norton spécialisée dans les abrasifs (SiC...) et en 1995 de Carborundum, n°1 mondial.

- Traitement des eaux (Cise) : dessert 3,5 millions de français en eau potable. Cette activité a été cédée au groupe Bouygues au début 1997.

Danone : en 1996.

- Chiffre d'affaires : 83,9 milliards de F dont France : 41,5 %, Italie : 13 %, Espagne : 9,2 %.

- Répartition : produits laitiers frais : 25,7 %, épicerie, pâtes : 18,3 %, biscuits : 14,6 %, bières : 8,7 %, minérales : 8 %, emballage : 7,3 %.

- Effectifs : 81 579 personnes à 31,3 % en France.

- Principales marques : Danone, Lu, Heudebert, Kronenbourg, Kanterbraü, Evian, Badoit, Volvic...

- Emballage : chiffre d'affaires : 6,3 milliards de F, 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 : 73,5 %, pots : 17,7 %, verrerie de table et divers : 8,8 %.

- Effectifs : 7 035 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 : Verdôme producteur, principalement, des bouteilles de Perrier à Puy Guillaume (63); Verrières de Masnières (59, flacons); sociétés aux Pays-Bas et en Espagne.

Les activités dans la verrerie de table de VMC (3 usines : Givors (69), Rive-de-Gier (42), Reims (51) ont été cédées, début 1996, au groupe italien Bormioli Rocco.

UTILISATIONS :

Consommations : dans l'Union européenne, en 1995, en milliers de t. Total : 26 426 (hors fibres d'isolation).

Verre creux	16 965	Verre de table	793
Verre plat	6 497	Fibres de renforcement	558

Verre plat : en France, utilisé moitié dans le bâtiment, moitié dans l'automobile.

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

En France, en 1993, utilisation de près de 400 000 t de verre plat dans le bâtiment soit près de 25 millions de m². Par exemple, 55 000 m² de parois vitrées sur la Grande Bibliothèque.

Verre feuilleté pour le bâtiment : 20 millions de m² en Europe, dont 4,8 millions en France. Dans ce secteur le verre est en concurrence avec les vitrages en polycarbonate.

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 : 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 conditionnées dans du verre.

En France, en cols, 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.

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

Utilisations particulières :

- La consommation mondiale de tubes cathodiques est de 160 millions de tubes/an, le verre des écrans étant fabriqué 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 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 longueur d'onde < 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 :

- 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 verre contenant des ions Li^+ au lieu de Na^+ .