

# Bon repas ne va pas sans belle vaisselle !

## Formulation et traitements de surface du verre des arts de la table

Christel Pierlot, Alain Facqueur, Marie-Noëlle Maillet, Frédéric Rochepeau et Oussama Rahimi

**Résumé** Matériau traditionnel, le verre est également un matériau actuel. Aujourd'hui, le secteur des verres de tables connaît d'énormes progrès grâce à la recherche et l'investissement lancés par les industries du verre. En outre, l'environnement et l'évolution de la société sont deux points très importants pris en compte dans ce développement. Dans cette optique, les traitements de surface ont été améliorés et adaptés en fonction des nouvelles utilisations. Aujourd'hui, les technologies de revêtement qui ont été développées peuvent être réparties en deux catégories : des revêtements hydrophiles utilisant par exemple une couche d'oxyde avec une activité photocatalytique et des revêtements hydrophobes. L'industrie du verre vise à travers ce développement une amélioration des propriétés de surface devenues plus strictes, en particulier la lavabilité et la durée de vie.

**Mots-clés** Verre creux, procédé soufflé, procédé pressé, durabilité chimique, rupture, dureté, tension superficielle, traitement par sol-gel, lavabilité, revêtements hydrophile et hydrophobe.

**Abstract** **No good meal without beautiful dishes: formulation and surface treatment of glass for table arts** Although glass is a traditional material, it is still commonly used today, and the field of domestic glasses has made very huge progress thanks to research and investment launched by glass industries. In addition, great changes in our way of living and new concerns about environmental protection have been taken into account. In this context, surface coatings have been improved and adapted according to the new uses. Today, the various coating technologies which have been proposed can be ranged in two categories: hydrophilic coatings, possibly with an oxide layer which brings a photocatalytic activity, and hydrophobic coatings. The glass industry continuously tries to improve the surface characteristics, which become more and more strictly controlled in order to reach better end-use properties such as washing-up ability and lifetime.

**Keywords** Empty glass, blowing and pressing process, durability, hardness, superficial tension, sol-gel processing, hydrophilic and hydrophobic coating.

### L'aventure du verre

L'histoire du verre est très ancienne et remonte au 5<sup>e</sup> millénaire avant J.-C. au Moyen-Orient, où il était fabriqué à partir d'un mélange à chaud de silice (avec du sable) et de carbonate de sodium (avec du natron) ou de cendre de bois. Plus près de nous, environ 2 000 ans avant J.-C., la découverte de la canne à souffler, appelée également chalumeau, fut d'une grande importance, entraînant la naissance d'une forte industrie de verres creux. Grâce au soufflage à la canne, la fabrication de formes plus taillées et plus complexes fut possible, d'où l'apparition des premiers récipients en verre. L'Égypte, la Grèce puis les Romains sous le règne d'Auguste, firent preuve d'esprit inventif, et leurs procédés de fabrication se répandirent dans les pays conquis, notamment en Gaule.

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, l'art du verre prit tout son essor avec le verre de Bohême qui connut très vite une époque florissante en Europe. Dans ce verre, la concentration finale en oxyde de fer (coloré) était diluée car de la chaux (exempte de fer) était

mélangée à du sable, ce qui avait pour effet de rendre le verre plus blanc. Ce n'est qu'à la fin de ce siècle que fut développé le cristal de plomb (*figure 1*), découvert pour la première fois en Angleterre et devenu mondialement célèbre grâce aux propriétés remarquables conférées par l'oxyde de plomb : solide et massif, avec un éclat incomparable.

Fondée en 1815, la prestigieuse Verrerie Cristallerie d'Arques connaît une fabrication exclusivement manuelle jusqu'en 1932. Dès 1927, elle se développe au rythme des évolutions techniques : fabrication du verre trempé en 1958, fabrication des articles en verre opale culinaire et ménager, fabrication mécanique des verres à pied en 1960, fabrication automatique du cristal à plus de 24 % d'oxyde de plomb en 1968 (première mondiale), mise en service d'un four d'une capacité de fusion de cent tonnes de verre par jour en 1970. En 1997, cette entreprise familiale est la troisième plus importante usine de France ; devenue Arc International, elle est aujourd'hui implantée sur les cinq continents, à travers des marques célèbres comme Cristal d'Arques<sup>®</sup> Paris, Luminarc<sup>®</sup> ou encore Pyrex<sup>®</sup>.



Figure 1 - Le cristal de plomb est transparent et clair comme le cristal de roche.



Figure 2 - Les arts de la table ont des exigences bien spécifiques concernant la qualité et la beauté du verre.

L'industrie du verre connaît actuellement une évolution riche et trouve de nouveaux débouchés, grâce notamment à l'exportation et à la valeur ajoutée apportée par la recherche.

## Les différents types de verres

Plusieurs types de verre sont utilisés dans le domaine des arts de la table (*tableau 1*). Ils diffèrent par leur composition, qui conditionne les caractéristiques essentielles du matériau : densité, indice de réfraction, pureté, coefficient de dilatation, point de ramollissement et température de transformation.

- le **verre sodocalcique** est le verre le plus classique utilisé pour la vaisselle de table. Il possède un coefficient de dilatation élevé, témoignant d'une sensibilité aux variations de température ;

- le **verre fluosilicate** est un verre « technique » qui contient environ 5 % de fluor. Lors du refroidissement, se forment des cristaux de NaF, CaF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub>, détectables par diffraction des rayons X. Ces cristaux ont des diamètres de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible (0,5-1 μm), d'où l'aspect opalescent de ces verres. Pour la fusion de ce type de verre, on utilise exclusivement des fours électriques afin d'éviter la vaporisation du fluor et la formation de HF, qui dégrade le verre ;

- le **verre borosilicate** : l'ajout du bore entraîne la formation de microréseaux cristallins. La faible valeur du coefficient de dilatation permet une résistance accrue aux chocs thermiques et donc un séjour dans un four ménager ;

- le **verre vitrocéramique** contient du titane et beaucoup d'alumine ;

- le **cristal** est un verre qui contient du plomb (PbO > 24 %) ;

- le **cristallin** : l'appellation « cristallin » s'applique uniquement aux verres pour lesquels la somme des teneurs en PbO, BaO, ZnO et K<sub>2</sub>O atteint 10 %.

## Les matières premières du verre

La qualité requise pour les matières premières entrant dans la composition d'un verre dépend de son utilisation finale. Par exemple, pour l'élaboration des verres optiques,

on utilise des constituants de très grande pureté.

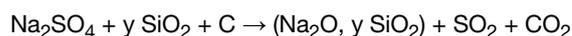
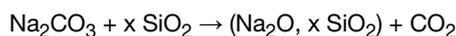
### Oxydes formateurs

Ce sont les constituants, tels que SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par exemple, la silice SiO<sub>2</sub> provient essentiellement des sables qui en contiennent plus de 99 %. Le rôle de ce constituant, dont l'apport atteint jusqu'à 72 %, est de contribuer fortement à la structure vitreuse du verre. La silice forme le réseau tridimensionnel qui constitue le squelette rigide du matériau.

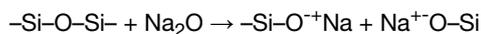
### Autres oxydes jouant le rôle d'additifs

#### Les fondants (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)

Les oxydes alcalins (Na<sub>2</sub>O) proviennent de matières premières telles que le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou encore le sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; ces derniers réagissent avec la silice lors de la fusion selon les réactions :



Na<sub>2</sub>O permet d'abaisser le point de fusion du verre vers 1 350 °C. Ce fondant agit selon la réaction :



Na<sub>2</sub>O libère ainsi deux ions Na<sup>+</sup>, qui s'attachent chacun à un oxygène, entraînant une rupture des ponts O-Si-O dans la structure de la silice (*figure 3*), ce qui abaisse la température de fusion T<sub>f</sub>. Cela apporte une facilité et un gain d'énergie d'exploitation.

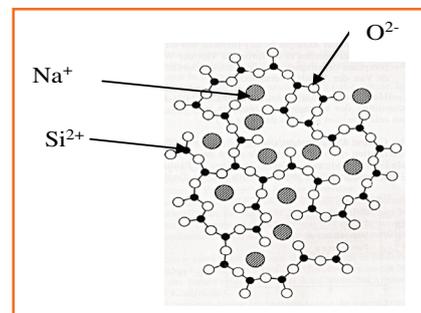
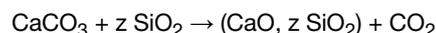


Figure 3 - Structure de la silice après insertion de Na<sup>+</sup> lors de l'ajout d'un fondant (Na<sub>2</sub>O).

#### Les oxydes modificateurs (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'ajout de ces composés moyennement ioniques permet de libérer des cations qui s'insèrent de la même façon que précédemment. Ces cations brisent la continuité du réseau de façon moins brutale que précédemment ; il en résulte une stabilisation du réseau due à un abaissement de la température vitreuse T<sub>g</sub> et de la température de fusion T<sub>f</sub>. La température T<sub>g</sub> est la température à laquelle la viscosité devient tellement élevée que le verre est solide et ne peut cristalliser. La réaction mise en jeu dans le cas du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> est la suivante :



#### Les constituants particuliers

L'oxyde de baryum BaO est utilisé pour la fabrication de verres particuliers présentant des caractéristiques de

Tableau I - Les différents types de verre utilisés dans les arts de la table.

Type de verre	Four de fusion	Coefficient de dilatation linéaire $\alpha$	Aspects	Propriétés typiques	Produits associés
<b>Sodocalcique</b>	À gaz conventionnel	$80-95 \times 10^{-7}$	Transparent coloré ou non	Élaboration et mise en forme faciles	
<b>Fluosilicate</b>	Électrique	$70-80 \times 10^{-7}$	Opalescent, blanc ou ivoire	Absence totale de porosité, légèreté, compatible avec le lave-vaisselle	
<b>Borosilicate</b>	À gaz conventionnel ou « mix-melted » (gaz + électrique)	$30-50 \times 10^{-7}$	Transparent ou fumé, opalescent si présence de phosphate	Bonne résistance à la température ( $T \geq 800 \text{ °C}$ ) Faible coefficient de dilatation	
<b>Vitrocéramique</b>	Électrique	$2-10 \times 10^{-7}$	Transparent fumé ou blanc opaque	Non poreux, supporte un écart de température	
<b>Cristal</b>	Électrique	$85-90 \times 10^{-7}$	Transparent coloré ou non	Éclat avec reflet métallique (indice de réfraction parfait $\geq 1,45$ )	

transmission et d'absorption. Cet effet peut être accentué par l'introduction de  $K_2O$  : cet oxyde a pour effet de déplacer la bande d'absorption due à l'oxyde de fer  $FeO$  dans le proche infrarouge vers les grandes longueurs d'onde.

L'oxyde de plomb  $PbO$ , apporté par l'introduction de minium ( $Pb_3O_4$ ), entraîne une élévation de la densité car le plomb est un élément lourd (masse atomique  $207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Il permet aussi d'augmenter fortement l'indice de réfraction et la brillance des verres par le comportement de  $Pb^{2+}$  à la surface. Cet ion a en effet une polarisabilité élevée due à la présence de deux électrons célibataires  $6s$  dans sa couche externe. Cette polarisation déforme la couche d'électrons à tel point que l'on peut attribuer un caractère dipolaire à l'ion. On peut aussi illustrer ce qui se passe en considérant qu'un côté de l'ion fonctionne plutôt comme  $Pb^0$ , et l'autre comme  $Pb^{4+}$ . Ce concept aide à expliquer le comportement de la surface des verres riches en plomb. À la surface,  $Pb^{2+}$  est exposé à l'ion oxygène de l'air ambiant, ce qui lui confère un caractère métallique, et donc brillant à la surface externe.

Le saturnisme n'a concerné dans le passé que certains verriers et jamais le consommateur final car la quantité de plomb, même contenue dans des stockages de longue durée, est trop faible.

#### Les colorants et décolorants

L'impression de couleur du verre est due à la transmission inégale de la lumière suite à une adsorption ou une diffusion sélective. Les colorants ajoutés en très petite quantité

permettent de colorer le verre dans la masse ou d'équilibrer sa « mauvaise couleur » due aux impuretés dans son ensemble.

La coloration des verres courants est due essentiellement à la présence d'ions provenant de métaux transition ( $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu\dots$ ) ou de terres rares caractérisés par des couches  $3d$  ou  $4f$  incomplètes. La couleur résulte des transitions électroniques induites par le champ des ligands. Elle dépend de la nature de l'élément, et surtout de son degré d'oxydation : un même élément peut en effet donner des couleurs différentes selon son degré d'oxydation (tableau II). Il est aussi possible d'induire un changement de valence de certains ions en mettant en œuvre des technologies particulières telles que la *solarisation*, qui consiste à soumettre le verre à une exposition prolongée aux rayons UV du Soleil. La solarisation est un phénomène visuellement défavorable pour les verres creux.

La décoloration vise à compenser la couleur naturelle du verre lorsque celle-ci n'est pas souhaitée. La présence d'impuretés comme le  $Fe_2O_3$  dans le sable (environ 100 à 400 ppm) cause par exemple une légère coloration verdâtre ou jaunâtre. Pour pallier ce problème, une couleur complémentaire est ajoutée. Ainsi la couleur bleu/vert apportée par  $Fe^{2+}$  sera compensée par l'ajout de  $Se$  qui confère une couleur légèrement rosée.

Cependant, d'une façon générale, on préfère utiliser des matières premières de grande pureté. La composition est ensuite ajustée par un mélange soigneux et le tout est fondu

Tableau II - Quelques exemples de coloration du verre par des métaux de transition.

Élément	Degré d'oxydation	Couleur
Fe	+II	Bleu/vert
	+III	Jaune/orange
Co	+II	Bleu
Cu	+II (CuO)	Bleu
	Suspension colloïdale	Rouge
Cr	+III	Vert
	+VI	Jaune/vert
Ni + Cu	+II (Ni) +II (Cu)	Fumé

très lentement de manière à obtenir un verre homogène de qualité très supérieure, en particulier en termes de transparence (tableau III).

### Les procédés classiques de fabrication des verres creux

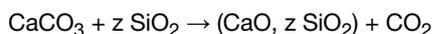
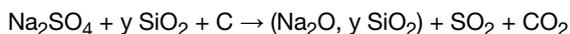
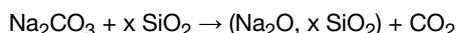
L'élaboration du verre consiste à transformer la composition initiale des différentes matières premières en une masse homogène, sans « infondus ». Puis le verre liquide est amené à une viscosité convenable afin de procéder à sa mise en forme.

En dehors des verres techniques, on distingue principalement trois types de verres : le **verre creux**, qui trouve ses applications dans différents secteurs, notamment les verres d'art de table, le **verre plat** et les **fibres de verre**. Nous ne parlerons ici que des verres creux, les deux autres types ayant des utilisations plus spécifiques.

Avant l'étape de mise en forme, le mélange vitrifiable subit trois transformations : fusion, affinage-homogénéisation et conditionnement thermique.

#### La fusion

Le mélange est chauffé progressivement à 1 300-1 400 °C dans des fours continus (dits à bassins). Au cours de cette montée en température, les matières premières subissent diverses transformations : déshydratation, dissociation des carbonates et des sulfates avec dégagement de gaz :



Les fours de fusion, faits de matériaux réfractaires, sont à la fois résistants aux températures élevées et à la corrosion provoquée par le lit de fusion.

#### L'affinage et l'homogénéisation

Les bulles de gaz se retrouvant piégées dans la masse fondue sont éliminées en augmentant la température aux environs de 1 400-1 500 °C. En outre, une homogénéisation aussi bien chimique que thermique s'opère pendant ce séjour à haute température.

#### Le conditionnement thermique ou « braise »

La zone de braise, appelée aussi « bassin de travail », est séparée des autres zones du four par une gorge faisant siphon. Au cours de cette phase, le verre est refroidi à une température bien inférieure à la température d'affinage et permet d'augmenter la viscosité du verre en vue de faciliter la mise en forme.

#### La mise en forme du verre creux

Les procédés utilisés sont le **soufflage**, le **pressage à chaud** ou une combinaison des deux :

- Le **procédé soufflé-soufflé** est une technique qui nécessite une faible viscosité. Une quantité du verre en fusion correspondant à un produit verrier, « la paraison », arrive à l'entrée du moule. Puis de l'air comprimé injecté pousse le verre vers le bas et le plaque sur les parois du moule. Le produit est maintenu sur plaque d'attente dans un flux de ventilation, puis libéré et évacué vers l'arche de recuisson (figure 4).

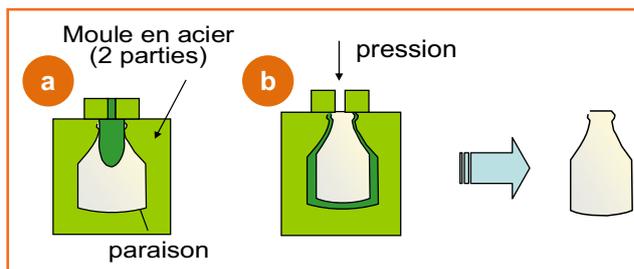


Figure 4 - Procédé soufflé-soufflé de fabrication de verre creux : a) formation d'ébauche par soufflage dans un moule ; b) vers l'arche de recuisson.

- Le **procédé pressé-soufflé** permet de fabriquer des produits légers à ouverture étroite. Après le chargement du verre fondu, le fond ébaucheur se met en place sur le moule ébaucheur. Le poinçon monte ensuite progressivement jusqu'à ce que tout l'espace entre le poinçon et le moule soit rempli. Enfin, l'ébauche est transférée vers un moule finisseur où a lieu le soufflage final.

Tableau III - Exemples de compositions des principaux verres du marché (pourcentages massiques). Les valeurs indiquées ne sont que des ordres de grandeur ; elles peuvent être modifiées selon l'utilisation finale et/ou les procédés.

Type de verre	Oxydes formateurs		Oxydes modificateurs							Autres constituants				
			Fondants			Stabilisants								
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
<b>Sodocalcique</b>	71-74		11-15	0-2	0-3	8-11	0-2							
<b>Fluosilicate</b>	67-74		19-14	0-2			6-8,5			0-3				4-6
<b>Borosilicate</b>	70-80	11-14	4-7	0,3-1,5		0-2	2-5							
<b>Vitrocéramique</b>	62-70		0-0,8		0-2		18-22	1-2		0-2	0-2	2,5-4	2-4	
<b>Cristal</b>	58-62		2-6	8-12		0-4			24-30					

### La recuisson

Dans un premier temps, le recuit consiste en un chauffage pendant un temps donné à des températures aux alentours de 550-600 °C. Au cours de la recuisson, toutes les contraintes créées lors de la fabrication sont libérées. En effet, les produits mis en forme sont refroidis brutalement et présentent donc en leur sein des contraintes et des tensions, qui disparaissent entre 500 et 550 °C pour les verres courants.

Dans un second temps, on procède à un refroidissement lent et contrôlé à l'air libre ou dans un four, simulant les conditions d'une série d'équilibres. Ceci permet d'améliorer la résistance tant aux chocs thermiques qu'aux tensions internes et ainsi d'éviter les risques de casse lors de l'utilisation finale.

### La trempe thermique

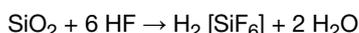
Afin d'augmenter encore davantage la résistance du verre aux chocs mécaniques et aux variations de température, il est réchauffé à 500 °C. La matière dilatée est refroidie brutalement en la trempant par un soufflage d'air où les échanges thermiques sont rapides.

Le verre trempé se caractérise par une rupture fragile sans élasticité. Cette rupture, appelée clivage, n'entraîne pas ou peu d'éclats, rendant le verre moins dangereux.

Remarquons que le verre de trempe est un verre qui a été durci par un brusque refroidissement de matière. Ceci lui confère des propriétés de résistance optimales mais exclut la finesse.

### Durabilité chimique

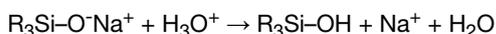
Cette propriété traduit la résistance du verre en présence de liquides. Le verre est un matériau réputé inerte vis-à-vis de tous les solvants à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF) qui l'attaque très nettement, entraînant la mise en solution du constituant principal du verre selon la réaction :



Cependant, la durabilité du verre vis-à-vis de la plupart des solutions aqueuses n'est souvent qu'apparente : en effet, d'une façon générale, le verre n'est pas stable. Mais l'attaque par des ions provenant de ces solutions aqueuses est souvent superficielle et est très rapidement limitée en raison de l'arrêt du processus de diffusion.

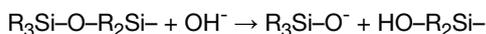
Les principales réactions influant sur la durabilité chimique sont les suivantes :

**- En solution acide : échange d'ions H<sup>+</sup> avec les ions Na<sup>+</sup> du verre :**



Les ions H<sup>+</sup> s'échangent avec des ions modificateurs de réseaux qui occupent le vide dans le réseau vitreux du verre constitué par Si-O. Dans le cas des verres sodocalciques, les ions modificateurs de réseaux sont les ions Na<sup>+</sup>, qui disposent d'une certaine liberté de déplacement au sein du réseau cristallin.

**- En solution alcaline : coupure du réseau cristallin.** Le mécanisme qui régit cette coupure suppose une réaction des ions OH<sup>-</sup> avec le réseau, ce qui signifie une augmentation de la solubilité du verre lorsque le pH croît. La coupure du réseau s'effectue selon la réaction :



**- Dans l'eau pure : intervention simultanée des deux mécanismes.** Le premier processus entraîne un échange d'ions H<sup>+</sup> avec les ions Na<sup>+</sup> du réseau cristallin, conduisant

à une diminution de la concentration des ions H<sup>+</sup> dans l'eau. L'eau devient ainsi alcaline et provoque une coupure du réseau selon le deuxième processus décrit ci-dessus.

La durabilité chimique du verre vis-à-vis des solutions aqueuses est en fait un phénomène complexe pour lequel il faut prendre en compte différents paramètres : (i) l'état de surface du verre et la présence éventuelle de contraintes ; (ii) les conditions du milieu, notamment la température et le pH ; et (iii) la composition du verre :

- le verre de silice (pas de Na<sup>+</sup> susceptible de migrer) est stable vis-à-vis des solutions acides ;
- l'ajout d'ions modificateurs influe sur la durabilité : avec Na<sub>2</sub>O, la solubilité augmente ; avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on a un renforcement du réseau vitreux et une résistance aux solutions alcalines.

Mais globalement, le verre est considéré comme un matériau inerte vis-à-vis de la plupart des solvants et des solutions aqueuses du fait de la faible vitesse de ces attaques. Ceci explique l'étendue de ses applications dans notre quotidien.

### Propriétés mécaniques

#### Rupture

La déformation du verre sous l'effet d'une contrainte de tension varie proportionnellement avec celle-ci. L'application de contraintes croissantes conduit à une rupture brutale. On dit que le verre est un matériau fragile. En outre, le faciès de rupture ne présente aucune plasticité macroscopique.

La contrainte de rupture d'un verre dépend fortement de son état de surface, qui est conditionné par le temps plus ou moins long passé au contact de l'air. Ceci suppose en effet la présence localisée de défauts à la surface dont la distribution est aléatoire. Ces défauts amplifient considérablement la fragilité du matériau. Les fissures se propageront ainsi très rapidement sous l'action de faibles contraintes.

#### Dureté

La dureté du verre est une mesure de la résistance à la pénétration qu'oppose le verre à un corps plus dur. Comme en métallurgie, l'enfoncement d'un « indenteur » sous l'action d'une charge prédéterminée peut être mesuré par différentes méthodes : Brinell, Vickers, Rockwell...

La méthode la plus utilisée est celle de Vickers (figure 5). La mesure se fait avec une pointe pyramidale normalisée en

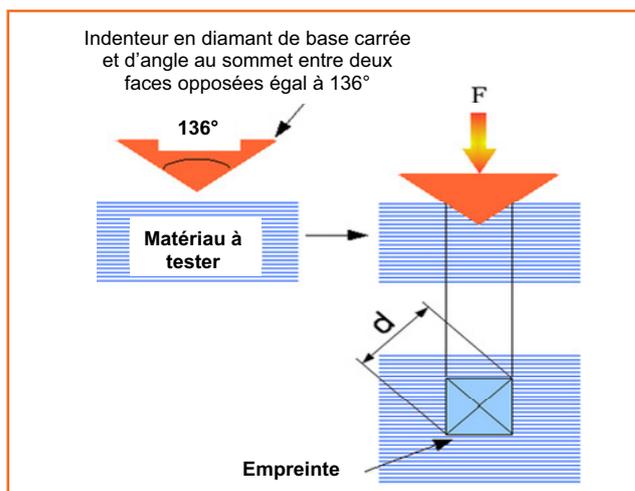


Figure 5 - Mesure de la dureté de Vickers.

diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136°. L'indenteur est soumis à une charge P pendant une durée normalisée t. L'empreinte d'aire S est calculée à partir de la mesure de la diagonale d de l'empreinte. La dureté H est égale au rapport de la charge P et la surface de l'empreinte S :  $H = P/S$ .

Le frottement d'un produit dont la dureté est supérieure à celle du verre peut provoquer des « griffes » ou « rayures », plus ou moins marquées, rectilignes ou curvilignes, continues ou discontinues, d'aspect mat ou brillant.

La méthode de mesure de la résistance au frottement utilise des pierres de duretés différentes allant du talc au diamant (suivant l'échelle de Mohs).

## Propriétés de surface

### Importance de la tension de surface sur le mouillage du verre par les liquides

La tension de surface (énergie de surface) est un paramètre important déterminant les propriétés de surface d'un verre, qui sont liées à l'aptitude d'un liquide à mouiller un support. Ces propriétés peuvent être modulées en changeant la composition du verre en profondeur et/ou par des traitements de surface.

Prenons le cas d'une goutte de liquide déposée sur un support en verre préalablement nettoyé à l'alcool. La goutte du liquide s'étale pour former un angle de contact  $\theta$  caractéristique du système liquide-verre. Le liquide est en fait en équilibre avec l'air ambiant et le verre sous l'action de trois types de tensions interfaciales (figure 6).

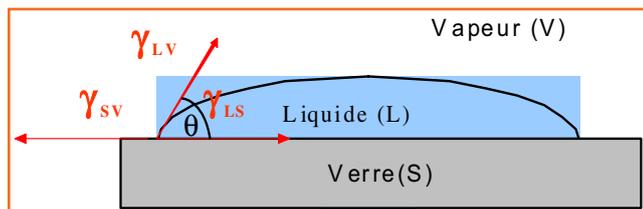


Figure 6 - Équilibre des forces dans le cas d'une goutte d'eau déposée sur un solide.

$\gamma_{LV}$  : tension interfaciale liquide-vapeur ;  $\gamma_{LS}$  : tension interfaciale liquide-solide ;  $\gamma_{SV}$  : tension interfaciale solide-vapeur.

Pour un système solide-liquide, l'énergie de surface est caractérisée par l'angle de contact  $\theta$ . Trois cas sont envisageables, représentés sur la figure 7 : si  $\theta = 0$ , le mouillage est parfait ; si  $\theta < \pi/2$ , l'étalement est partiel ; et si  $\theta > \pi/2$ , il n'y a pas d'étalement.

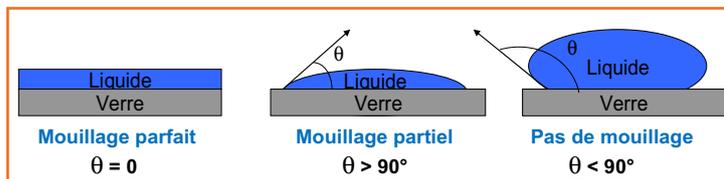


Figure 7 - Comportements d'une goutte de liquide sur une surface de verre.

### Méthodes de mesures

Pour un même liquide en contact avec le verre, si on se place par rapport au verre (en le faisant varier), plus l'angle de contact est petit, plus l'énergie de surface du verre est grande. Inversement, pour un même verre, si on se place par rapport au liquide (en le faisant varier), plus l'angle de contact est petit, plus sa tension superficielle est petite.

Deux méthodes de mesure de l'énergie de surface sont généralement utilisées :

- La lecture directe de l'angle de contact  $\theta$  à l'aide d'une lunette micrométrique ;
- La méthode des encres, qui consiste à écrire sur le verre avec une série des marqueurs remplis d'encres de tensions superficielles croissantes. L'encre s'étale parfaitement quand les tensions superficielles sont basses, mais se regroupe sous formes de gouttelettes quand la tension est trop importante. La valeur de la tension superficielle qui provoque le non-étalement de l'encre permet de calculer l'énergie de surface du verre.

## Amélioration des propriétés de surface

Les verres des arts de la table sont des verres très difficiles à nettoyer à cause de leur tension superficielle élevée qui facilite considérablement l'adhérence des molécules organiques.

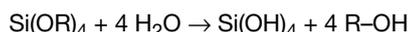
Pour pallier ce problème, différents traitements ont été mis au point qui facilitent le lavage des verres et améliorent leur durabilité. D'autres travaux en cours visent le développement de verres « intelligents », dits « easy to clean », qui s'inspirent des traitements déjà mis en œuvre pour les verres ophtalmiques ou les vitrages utilisés dans le bâtiment (« self cleaning glass »). La tension de surface du verre creux peut être modifiée par pulvérisation ou en le trempant dans un liquide. Ceci modifiera alors ses propriétés de surface ou son aspect (glissement, anti-rayures ou application d'un décor).

### Traitement de surface par la technique sol-gel

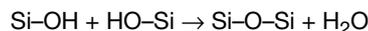
Cette technique permet la synthèse des polymères inorganiques à une température proche de la température ambiante. Dans le cas du verre, la synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de silicium de type  $\text{Si}(\text{OR})_4$ .

Les réactions mises en œuvre lors de cette polymérisation sont très simples et sont déclenchées lorsque les pré-curseurs alkoxydes sont mis en présence d'eau.

Tout d'abord, une hydrolyse conduit à la formation de fonctions réactives Si-OH :



Ces groupements sont ensuite polymérisés par des réactions de condensation :



On obtient ainsi des particules de silice colloïdale qui forment des « sols » puis des « gels », d'où le nom du procédé « sol-gel ».

En adaptant la viscosité des gels formés, on peut par ce procédé effectuer des dépôts de silice sur un support suivant différentes méthodes :

- par **trempage** (« **dip coating** ») : la pièce à revêtir est plongée dans un bain d'alkoxyde. L'hydrolyse/condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces de la pièce (figure 8a) ;
- par **centrifugation** (« **spin coating** ») : un film uniforme est déposé sur la surface à revêtir (figure 8b).

### Nouvelles techniques d'amélioration des propriétés de surface

Deux revêtements ont été développés. Ils doivent leur efficacité à deux mécanismes d'action très distincts :

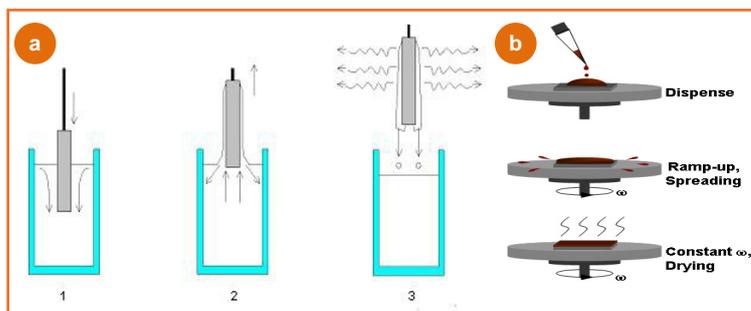


Figure 8 - Dépôt de silice par a) trempage (« dip coating ») et b) centrifugation (« spin coating »).

### Les revêtements hydrophiles à base de $\text{TiO}_2$

Un revêtement de  $\text{TiO}_2$ , sous forme d'anatase nanométrique, apporte des propriétés photocatalytiques et superhydrophiles. Sous irradiation UV (solaire), le  $\text{TiO}_2$  réagit avec l'oxygène et l'eau pour produire des radicaux libres, en particulier  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , qui induisent des réactions d'oxydoréduction conduisant à la destruction des salissures organiques adsorbées sur la surface du verre. Ces radicaux sont aussi à l'origine d'une forte amélioration de l'hydrophilie de la surface sur laquelle l'eau peut alors s'étaler pour former un film continu et participer à l'élimination des salissures.

Ce type de revêtements est commercialisé dans des domaines comme le bâtiment sous les marques Pilkington Activ™ ou SunClean™ (société PPG).

### Les revêtements ultrahydrophobes à base de fluoroorganosilanes et/ou siloxanes

Des revêtements très hydrophobes ont été développés pour des verres d'arts de la table par des techniques sol-gel à partir de fluoroorganosilanes ou siloxanes. Ils ont permis à la fois d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure, tout en abaissant fortement la tension de surface du verre et donc sa mouillabilité par l'eau. Ces revêtements ne sont pas homogènes mais « nanostructurés » car ils sont élaborés à partir de fluoroorganosilanes ou de siloxanes. Ces molécules possèdent des groupes hydrophobes (fluorés ou hydrocarbonés) se disposant à l'extérieur du verre tandis que les groupes hydrophiles permettent l'ancrage du revêtement sur le verre.

## Conclusion

Le développement du verre se poursuit depuis plus de 5 000 ans, perpétuant sans doute une tradition verrière à l'échelle mondiale. Aujourd'hui, les verriers explorent de nouvelles technologies afin de répondre aux problèmes actuels liés à la durabilité et au lavage des verres des arts de la table.

Pour obtenir un article respectant les propriétés attendues, on a vu qu'il est possible de jouer sur une large gamme

de paramètres, qui possèdent tous une influence plus ou moins importante :

- la **composition** : c'est le paramètre le plus influent. En fonction des matières premières et de leurs proportions, elle permet d'obtenir dès le départ le type de verre le plus adapté à l'utilisation envisagée (par exemple, s'il l'on veut un verre résistant à des hautes températures, on composera un verre de type borosilicate) ;
- le **procédé** : suivant les cycles de recuisson et/ou de trempe que peuvent subir les articles, il est possible d'obtenir des propriétés de résistance aux chocs thermiques et mécaniques ;
- les **traitements de surface** : ce sont les principaux facteurs sur lesquels on peut agir pour obtenir des propriétés particulières (autonettoyage, antisudation, antiadhérence...).

### Pour aller plus loin

- Lehmann J.-C., L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'antiquité !, *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*, M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, **2010**.
- Ruchmann J., Les vitrages : laissez entrer la lumière !, *La chimie et l'habitat*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, **2011**.
- Scholze H., *Le verre : nature, structure et propriétés*, Institut du verre, Paris, **1980**.



C. Pierlot



M.-N. Maillet



O. Rahimi

#### Christel Pierlot (auteur correspondant)

est maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)\*.

#### Alain Facqueur

est responsable des analyses production au laboratoire R & D Chimie verre chez ARC International\*\*.

#### Marie-Noëlle Maillet

est ingénieure chef de projet développement chez PPG Aerospace Coatings, Le Havre.

#### Frédéric Rochepeau

est ingénieur technico-commercial en spectrofluorescence X chez Fondis Electronic à Guyancourt.

#### Oussama Rahimi

est ingénieur qualification/validation chez Simafex à Marans.

\* Équipe d'Accueil 4478 « Chimie Moléculaire et Formulation », ENSCL, BP 90 108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriel : christel.pierlot@univ-lille1

\*\* ARC International France, 104 avenue du Général de Gaulle, F-62510 Arques.

Connaissez-vous le site de l'AC ?

[lactualitechimique.org](http://lactualitechimique.org)



Alors, vite à votre souris !