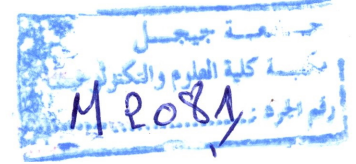


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Jijel
جامعة جيجل



Faculté des Sciences et de la Technologies
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de
Master 2
Spécialité : **Génie des Procédés**
Option : **Génie des Matériaux**



Thème

Etude de l'influence du kaolin DD1 sur les comportements physico-chimiques, mécaniques et esthétiques (la blancheur) d'un émail de la céramique sanitaire d'El-Milia

Par : BOUTAOUI Sawsen
ZELICHE Labiba

Soutenu le : 15/6/2015

Devant le jury :

Président : Mr. BOUDJADJA Y.
Encadreur : Mr. BOUDEGHDEGH K.
Examinateur : Mr. ATAMNIA K.

Année Universitaire 2014/2015

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَمَا أُوتِیْتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِیْلًا (85)

سورة الإسراء

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا (114)

سورة طه

Remerciement

Avant tous nous remercions le bon Dieu qui nous a donné le courage et la force pour continuer. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

Nous adressons les plus sincères remerciements à notre encadreur

Monsieur : K. Boudeghdegh, Maitre de conférences classe B (MCB) à l'université de Jijel pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de ce mémoire et l'interprétation des résultats.

Nous adressons les plus sincères remerciements à Mr : Y. BOUDJADJA,

Pour l'honneur de faire accepter la présidence de jury.

Nous adressons également les plus sincères remerciements à Monsieur :

K. Atamnia, qui a accepté de faire partie des jurys.

Enfin, Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, en particulier l'équipe de la société céramique sanitaire

d'EL-Milia

Présentation de la société céramique sanitaire d'El Milia «SCS »

La société céramique sanitaire d'EL-Milia (SCS) est une unité parmi plusieurs autres de l'entreprise céramique e l'Est. Elle est située à 1.5 km du centre ville d'El-Milia sur la route nationale N°27 à 62 km de Jijel et 72 km de Constantine.

Mise en chantier en 1971, elle est entrée en production en 1975. La SCS a une capacité de traitement et de transformation de matière de 6300 t/an et un personnel de 450 travailleurs permanents.

La société céramique sanitaire fabrique des articles sanitaires en vitreous –china.

Cette méthode de production devenue courante à l'Etats-Unis d' Amérique, elle s'est développée en Allemagne, en Italie et en France.

Le procédé de la SCS d'El-Milia, répondant aux exigences des normes internationales, prend racine du procédé italien. Ses clients bénéficient d'une large gamme de production :

- ✓ Lavabo ;
- ✓ Gamme de luxe ;
- ✓ Eviers ;
- ✓ Bidets
- ✓ WC anglais, turc... etc.

Table de matière

Table de matière

Dédicaces.		Page
Remerciement.		
Liste des tableaux.		
Liste des figures.		
Nomenclature.		
Introduction générale.....		1
Partie théorique		
Chapitre I : Généralité sur les céramiques		
I.1. Introduction.....		3
I.2. Définition de la céramique.....		3
I.3. Procédés de fabrication des produits céramiques.....		3
I.3.1. Extraction de la matière première		4
I.3.1.1. La silice.....		4
I.3.1.2. Les argiles.....		5
I.3.1.2.1. Formation des argiles.....		5
I.3.1.2.2. Structure des argiles.....		5
I.3.1.3. Les kaolins.....		6
I.3.1.3.1. Propriétés du kaolin.....		6
I.3.1.3.2. La formation.....		6
I.3.1.3.2.1. La kaolinite.....		7
I.3.2. Concassage et broyage.....		9
I.3.3. Tamisage.....		10
I.3.4. Dosage des pâtes.....		10
I.3.5. L'homogénéisation.....		10
I.3.6. Malaxage.....		11
I.3.7. Façonnage.....		11
I.3.8. Le séchage.....		11
I.3.9. Emailage.....		12
I.3.10. La cuisson.....		13
I.3.11. Décoration.....		14

Chapitre II : Procédés de fabrication des émaux	
II.1. Définition des émaux.....	15
II.2. Les type de glaçures.....	15
II.3. Classification des glaçures.....	15
II.3.1. Selon la température de fusion.....	15
II.3.2. Selon le mode de fabrication.....	16
II.4. Composition des glaçures.....	16
II.5. Méthodes d'émaillage.....	16
II.6. Les opacifiants.....	17
II.7. Condition de la réussite d'un émail.....	17
II.8. Fabrication des émaux.....	19
II.8.1. Introduction.....	19
II.8.2. Matières premières.....	19
II.9. Les fondants.....	20
II.10. Les oxydes et leur fonction.....	21
II.10.1. Définition.....	21
II.11. Préparation de la barbotine d'émail.....	23
II.12. Séchage.....	24
II.13. Cuisson des glaçures.....	24
II.14. La formule de « SEGER ».....	25
Chapitre III : Propriété des émaux	
III.1. Introduction.....	27
III.2. Propriétés des glaçures.....	27
III.2.1. La tension superficielle de la glaçure fondue.....	27
III.2.2. La fusibilité.....	28
III.2.3. la viscosité.....	29
III.2.4. Acidité «A».....	30
III.2.5. La blancheur.....	30
III.2.6. Dilatation et contraction de l'émail.....	31
III.2.7. La résistance thermique.....	32
III.2.8. Résistance à l'attaque chimique.....	32
III.2.9. La porosité.....	33
III.3. Propriétés générales du tesson céramique et de la couche de glaçure.....	33
III.3.1. Propriétés générales du tesson céramique.....	33

III.3.2. Propriétés générales des couches de glaçure.....	34
III.4. Propriétés des couches de glaçures en cours de séchage et après séchage.....	35
III.5. Retrait de la couche de glaçures au séchage.....	35
III.6. L'adhérence de la glaçure au tessou.....	36
III.7. Différent échanges entre le tessou et la glaçure.....	37
III.8. Réactions de la glaçure liquide avec l'atmosphère de four.....	39
III.9. Réaction chimiques entre la glaçure et le tessou.....	39
III.10. L'aspect d'une glaçure.....	40
III.11. La différence entre le verre et la glaçure.....	41
III.12. Les défauts dans les glaçures.....	41
Partie expérimental	
Chapitre I : Les techniques d'élaborations	
I.1. Introduction.....	42
I.2. Préparation des échantillons.....	42
I.2.1. Choix des matières premières.....	42
I.3. Méthode de préparation.....	43
I.3.1. Méthode d'émaillage.....	43
I.3.2. Cuisson des pièces émaillées.....	44
I.4. Les analyses effectuées dans le laboratoire de la SCS.....	44
I.4.1. Les analyses physiques.....	44
I.4.1.1. L'humidité.....	44
I.4.1.2. Contrôle de la densité.....	45
I.4.1.3. Contrôle du refus après le tamisage.....	45
I.4.1.4. Contrôle de la viscosité.....	46
I.4.1.5. Emaillage.....	46
I.4.1.6. Cuisson.....	47
I.4.1.7. La porosité.....	47
I.4.2. Les analyses mécaniques.....	48
I.4.2.1. La résistance à la flexion.....	48
I.5. Calcul des émaux.....	48
I.5.1. Calcul de l'acidité «A».....	48
I.5.2. Calcul la tension superficielle de la glaçure.....	49
I.5.3. Calcul le coefficient de dilatation thermique « α ».....	49
I.5.4. Détermination de la température de fusion (T_F).....	50

I.5.5. Formule de SEGER.....	50
I5.5.1. Formules stœchiométrique.....	50
I.5.5.2. Calcul la composition chimique de l'émail.....	51
I.5.5.3. Calcul les fractions molaire.....	51
I.5.5.4. Calcul du pourcentage molaire (P).....	53
I.5.5.5. Calcule le rapport Silice/Alumine «S/A».....	53
I.6. La blancheur.....	54
I.7. Analyses chimiques.....	54
I.7.1. Attaque chimique.....	54
I.7.1.1. Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante.....	54
I.7.1.2. Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches.....	57
I.8. Méthode spectroscopiques.....	57
I.8.1. La spectroscopie Infrarouge.....	57
I.8.1.1. Principe.....	58
I.8.1.2. Type de vibration.....	58
Chapitre II : Résultats et interprétations	
II. Résultats et interprétations.....	60
II.1. Le choix des recettes.....	60
II.2. L'humidité.....	62
II.3. Résultats de la formule de SEGER.....	63
II.4. Résultats des propriétés physiques et mécaniques.....	64
II.5. Les caractéristiques de l'émail.....	67
II.6. Les propriétés esthétiques.....	69
II.7. Résultats des propriétés chimiques.....	71
II.7.1. Résistance des surfaces émaillées avec des acides à température ambiante.....	71
II.7.2. Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches.....	71
II.7.3. Résistance des surfaces émaillées avec le permanganate de potassium.....	72
II.8. Méthodes d'analyses.....	72
II.8.1. La spectroscopie Infrarouge.....	72

Liste des tableaux

La liste des tableaux

Tableau	Description	Pages
Partie théorique		
Chapitre I : Généralité sur les céramiques		
Tableau. I.1	Les propriétés du kaolin	6
Tableau. I.2	Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination	9
Chapitre II : Procédés de fabrication des émaux		
Tableau. II.1	Classification des glaçures selon la température de fusion.	15
Tableau. II.2	principaux opacifiant pour émaux.	17
Chapitre III : Propriété des émaux.		
Tableau. III.1	Relation entre la fusibilité (F) et la température de fusion(T_f).	29
Tableau. III.2	L'aspect de la glaçure en fonction de l'acidité.	30
Partie expérimental		
Chapitre I : Les moyens d'investigation		
Tableau. I.1	Facteurs propres de la tension superficielle de chaque oxyde.	49
Tableau. I.2	Facteurs propres de coefficient de dilatation thermique des oxydes.	50
Tableau. I.3	Coefficient de fusibilité de chaque oxyde.	50
Tableau. I.4	La composition chimique de l'émail.	51
Tableau. I.5	Les fractions molaires, les masses moléculaires et les pourcentages molaires des oxydes.	53
Tableau. I.6	La blancheur de quelque échantillon.	54
Chapitre II : Résultats et interprétations		
Tableau. II.1	Les différentes recettes proposées.	62

Tableau. II.2	L'humidité des matières premières.	63
Tableau. II.3	Résultats de la formule de SEGER des recettes.	63
Tableau. II.4	Résistance à la flexion.	64
Tableau. II.5	Les résultats de la porosité.	66
Tableau. II.6	Les propriétés physiques.	66
Tableau. II.7	Les caractéristiques de l'émail.	67
Tableau. II.8	Les propriétés esthétiques.	69
Tableau. II.9	Résistance des surfaces émaillées avec l'acide citrique.	71
Tableau. II.10	Résistance des surfaces émaillées avec l'eau oxygénée.	72
Tableau. II.11	Résistance des surfaces émaillées avec le permanganate de potassium.	72

Liste des figures

La liste des figures

Figure	Description	Page
Partie théorique		
Chapitre I : Généralité sur les céramiques et les kaolins		
Figure. I.1	Etapas de la fabrication d'un produit céramique	4
Figure. I.2	Structure cristallographique de la kaolinite.	8
Chapitre II : Procédés de fabrication des émaux		
Figure. II.1	Le procédé de la préparation de l'émail.	24
Chapitre III : Propriété des émaux.		
Figure. III.1	Représentation schématique de la dilatation thermique de SiO ₂ cristallin et amorphe.	38
Figure. III.2	Représentation schématique de volume d'un tesson en riche en quartz et en cristobalite.	38
Partie expérimental		
Chapitre I : Les techniques d'élaboration		
Figure. I.1	Expression de résultats.	56
Chapitre II : Résultats et interprétations		
Figure. II.1	La variation de la blancheur en fonction de kaolin DD1, le rapport Si/Al, le pourcentage en poids d'oxyde de zinc et de zircon.	70
Figure. II.2	Les spectres IR de différentes recettes des glaçures.	73

Nomenclature

Nomenclature

Kaolin RMB : Kaolin Remblend.

Kaolin DD1 : Kaolin de Djebel Dabbagh Guelma.

P.A.F : Pert Au Feu.

SCS : Société Céramique Sanitaire d'El-Milia.

T_f : Température de fusion.

Rf1 : Recette de Référence de l'usine SCS.

Rf2 : Recette de Référence AGUIB Rahma et LAGGOUN Hadjer.

b : base de l'échantillon.

h : hauteur de l'échantillon.

P : Poids de l'échantillon.

S : Résistance à la flexion.

S/A : Le rapport Silice sur Alumine

IRTF : Inf-Rarouge à Transformé de Fourier.

Introduction Générale

Introduction générale

Recherche bibliographique

Nous pouvons citer quelques travaux dans le cadre de notre étude : ZrO_2 , ZnO , TiO_2 et SnO_2 sont utilisés comme des opacifiants. $ZrSiO_4$ peut améliorer l'opacité des céramiques émaillées, en particulier en présence de ZnO et avec le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 égale à 10 [1,2]. Les caractéristiques d'une glaçure soit la capacité de la couche vitreuse et soit de trempage sont contrôlées par sa tension superficielle, angle de contact, la viscosité et opacité [3]. L'aspect d'une glaçure dépend de plusieurs paramètres à savoir : les effets de matières premières et compositions d'oxyde d'une part et les conditions de cuisson, d'autre part [4,5]. La formulation finale de l'émail dépend à la fois de propriétés physiques et esthétiques. Parmi les propriétés importantes sont le temps de maturation, les valeurs des coefficients de dilatation thermique et la réactivité avec le tesson. Sachant que, la valeur du coefficient de dilatation thermique de l'émail doit être proche de celui de tesson (dans la plupart des cas autour de $7.10^{-6} C^{-1}$) [6], plusieurs chercheurs ont proposé des méthodes de calcul de ces coefficients [par exemple, 7, 8]. La qualité de la blancheur dépend de la quantité incorporée des oxydes colorants dans le mélange de l'émail. Pour une céramique blanche, la quantité de (Fe_2O_3 , TiO_2) ne doit pas excéder 0,3 à 0,4% en poids. Les expériences ont montré que le zircon donne une blancheur élevée et bonne brillance, étend la plage de ramollissement allant jusqu'à 150 °C, et donc augmente d'autant le champ de tir de la glaçure [9]. Selon [10], les quantités de zircon ne devraient pas être inférieures à 10%. L'évaluation de la qualité d'un émail repose essentiellement sur le comportement de sa fusibilité, des propriétés rhéologiques, de sa couleur, l'opacité et de coefficient de dilatation thermique [11].

Introduction

La céramique (du grec *keramos*, qui signifie « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les premières céramiques employées étaient les céramiques silicatées. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées.

La majorité des céramiques sont fabriquées à base des matières premières minérales silico-alumineuses qui sont disponibles dans la nature en quantité importante. La qualité du produit céramique fini dépend de plusieurs paramètres qui sont liés principalement à la nature

des matières premières utilisées et au comportement pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques. Ainsi, l'amélioration des produits céramiques finis du point de vue qualité physico-chimique, mécanique, esthétique et prix de revient peut se faire à deux niveaux ; elle commence d'abord par le choix des matières premières utilisées qui influencent directement la qualité du produit final puis par le procédé de fabrication (préparation de la pâte, façonnage, modalités du séchage, type de cuisson et émaillage).

Les matériaux céramiques résistent très bien à la compression et assez mal à la traction, la flexion et aux chocs mécanique ou thermiques. Ils sont fragiles parce qu'il y a absence de déformation plastique sous contrainte avant la rupture, ils sont durs, difficiles à usiner et mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Notre objectif est donc d'élaborer des émaux de la céramique sanitaire à base du kaolin DDI afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et esthétiques (la blancheur) d'un émail de la céramique sanitaire d'El-Milia.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties, théorique et expérimentale.

Dans la partie théorique on trouve trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des céramiques et leurs propriétés physiques et chimiques.

Le second chapitre est consacré aux procédés de fabrication des émaux céramiques et différentes méthodes d'émaillages.

Les propriétés des émaux sont décrites dans le troisième chapitre.

En ce qui concerne la partie expérimentale, elle contient deux chapitres :

Le premier chapitre consiste à donner les différentes recettes proposées et les techniques d'élaboration pour la réalisation de nos échantillons et le calcul des émaux.

Le dernier chapitre consacré les résultats et leur interprétations.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I :
Généralités sur les
céramiques

I.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter le procédé d'élaboration d'un produit céramique avec une étude spécifique sur le kaolin DD1. La céramique comporte quatre grandes familles : la poterie, la faïence, le grès et la porcelaine. Sa fabrication se déroule en quatre grandes étapes : la fabrication de la terre, son façonnage ou modelage, sa décoration et sa cuisson. Il existe deux types de matériaux céramiques :

- les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine), exemples la faïence, terres cuites (briques de constructions), porcelaines, céramiques sanitaires, et vaisselles, etc.
- les céramiques techniques, obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

I.2. Définition de la céramique

Une céramique est un objet issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner de la faïence, de la céramique sanitaire... etc. Les produits céramiques sont des matériaux inorganiques non métalliques et très intéressants dans le domaine de la technologie.

La société américaine ASTM (American Society for Testing and Materials) définit une céramique comme : « un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur [12].

I.3. Procédés de fabrication des produits céramiques

Le cycle de fabrication des produits céramiques comporte les opérations suivantes :

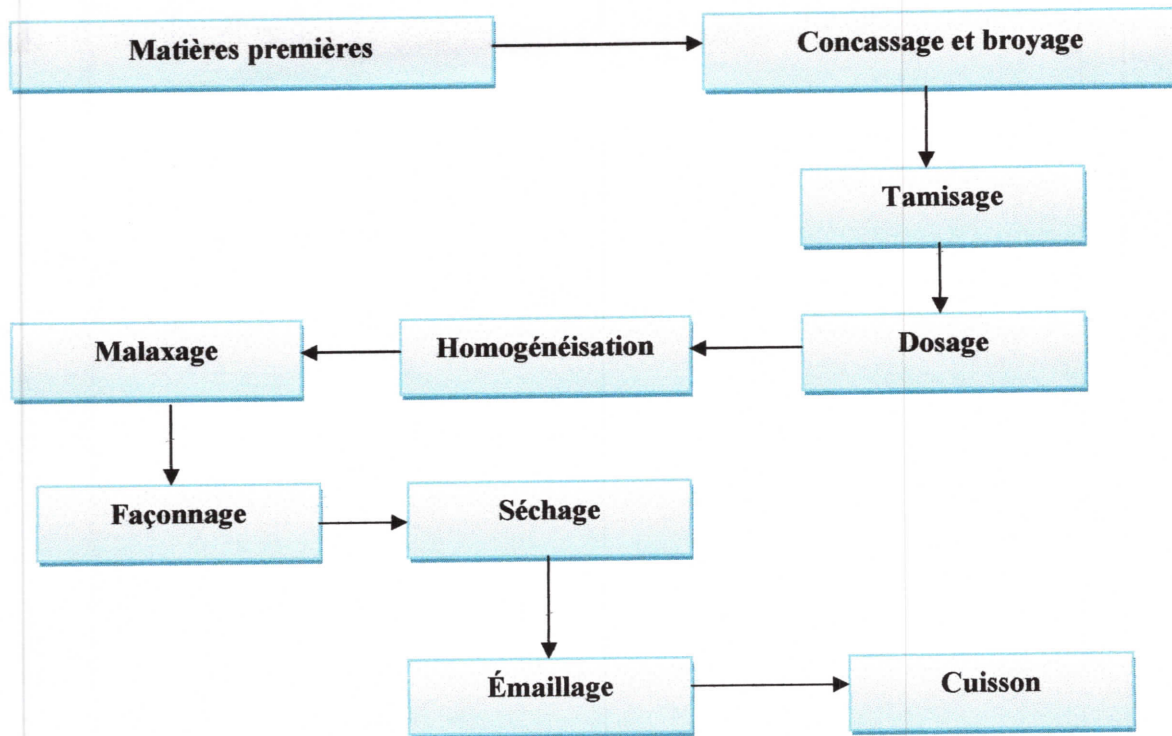


Figure I.1 : Etapes de la fabrication d'un produit céramique.

I.3.1. Extraction de la matière première

L'extraction de l'argile, du kaolin, des matières argileuses, du feldspath, du quartz et de la plupart des autres matières s'opère généralement dans des mines ou des carrières. L'extraction peut se faire à la pelle mécanique, à l'excavateur, à l'aide des bouteurs, pelle, chargeuses ...

La matière première extraite est acheminée à l'usine soit par camion, soit par voie ferrée, soit plus rarement, par transporteurs à câble, ou transporteur à bandes.

Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui peuvent être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles [13].

I.3.1.1. La silice

A l'état libre, la silice se trouve surtout sous la forme cristallisée qui est le quartz (dans les quartzites), mais elle rentre également dans la composition d'un nombre élevé de composés naturels ou artificiels.

Ainsi, elle est un composé essentiel des kaolins, des micas, des feldspaths à l'état naturels et elle est aussi un constituant de base des matériaux naturels transformés par cuisson pour donner les matériaux réfractaires [13].

I.3.1.2. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets.

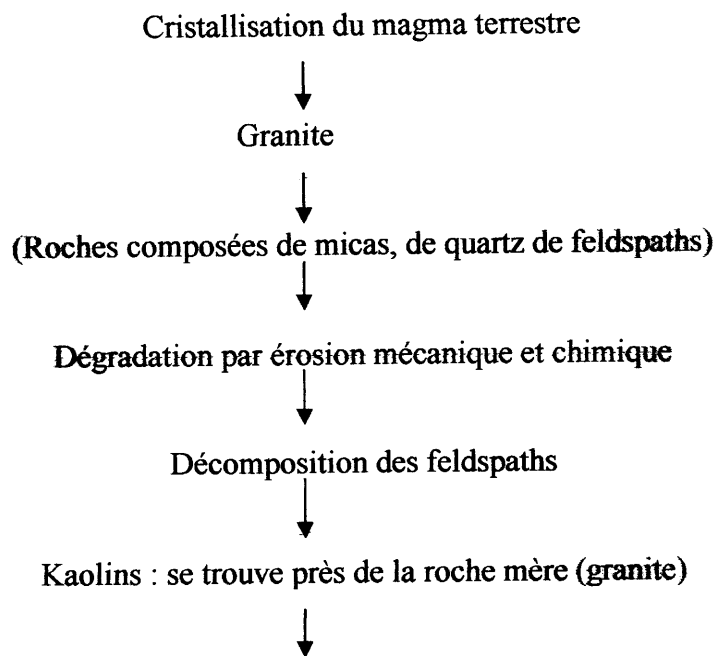
Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [14].

I.3.1.2.1. Formation des argiles

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

La nature des produits argileux formés dépendra la nature de la roche mère et des conditions climatiques et du drainage.

Le schéma ci dessous montre la formation des matières argileuses.



Argiles : transport, broyage, intense mélange avec impuretés dépôts sédimentaires [15].

I.3.1.2.2. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte [16].

I.3.1.3. Les kaolins

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de « KAOLING », non d'une ville chinoise Kao-Ling par comparaison avec les matières premières de cette région de Chine employées pour la fabrication de la porcelaine [13].

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les kaolins ne se trouvent plus purs dans la nature mais le plus souvent on les trouve mélangés avec d'autres minéraux détritiques (quartz, micas, etc.).

I.3.1.3.1. Propriétés du kaolin

Les propriétés du kaolin représenté dans le tableau suivant :

Propriété	Valeur
Masse volumique (g/cm^3)	2.60 - 2.63
Dureté (mohs)	2 - 2.5
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°)	$5 - 7 \cdot 10^{-3}$
Conductivité thermique ($\text{cal/cm.s.}^\circ\text{C}$)	$4 - 5 \cdot 10^{-3}$
Température d'utilisation ($^\circ\text{C}$)	1400
Résistance de flexion (kg/cm^2)	50 - 210

Tableau. I.1 : Les propriétés du kaolin

I.3.1.3.2. La formation

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentant le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite.

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires [17].

I.3.1.3.2.1. La kaolinite

C'est l'élément fondamentale de plupart de l'argile employée dans l'industrie céramique, elle est constituée de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique leur distance basale varie de 7,10 à 7,40 Å, le feuillet peut être considéré comme :

- un empilement de 5 plans atomiques.
- un plan non compact d'atomes d'oxygène, appelé plan hexagonal qui forme la base des tétraèdres SiO_4
- un plan d'atomes de silicium.
- un plan compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (hydroxyles interne) commun aux couches tétraédriques.
- un plan d'atomes d'aluminium.
- un plan compact de groupements hydroxyles (hydroxyles externes).

La kaolinite se présente sous forme de masses argileuses banches, plus ou moins friables souvent souillée par des hydroxydes de fer du quartz et des micas [15].

a) Compositions chimiques

La formule chimique de la kaolinite est: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Si}_2) (\text{Al}_2) (\text{O}_5) (\text{OH})_4$.

Elle correspond aux pourcentages massiques suivants:

- 39,5% masse d' Al_2O_3
- 46,6% masse de SiO_2
- 13,9% masse de H_2O

Concernant la kaolinite idéale, ils varient suivant la nature des impuretés existantes

b) Structure cristallographique

La kaolinite cristallise dans le système triclinique en tablette hexagonale de dimensions variables entre 0,3 et 10 μm de diamètre et 0,05 - 2 μm d'épaisseur.

Les dimensions de la maille élémentaire sont :

$$A=5,119 \text{ \AA} \quad B=8,932 \text{ \AA} \quad C=7,391 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,60^\circ \quad \beta = 104,8^\circ \quad \gamma = 89,9^\circ \quad [15].$$

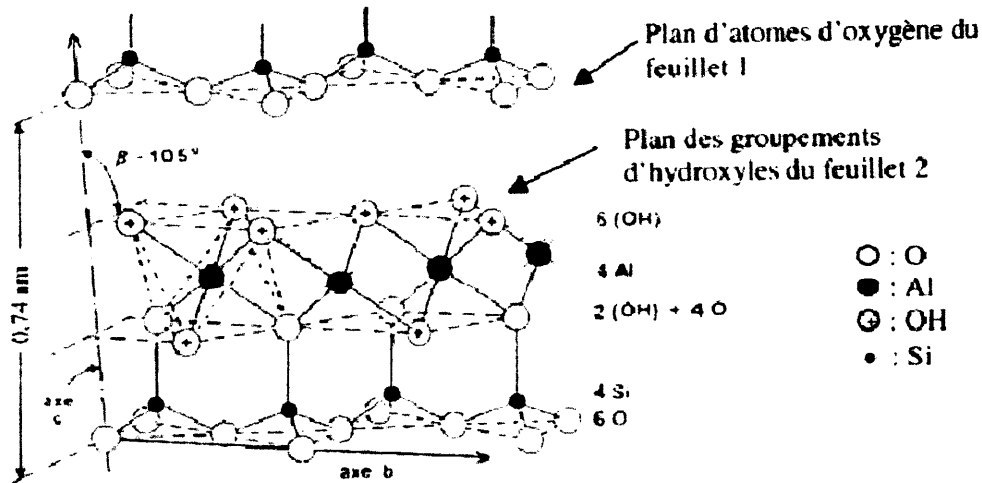


Figure. I.2: Structure cristallographique de la kaolinite.

c) La cuisson des kaolins

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification.

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, au final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprise entre 600 et 900°C environ, en une destruction de la structure de la kaolinite (ou de l'halloysite), par le départ de l'eau de structure, avec pour résultat l'apparition d'une structure nouvelle, appelée metakaolinite avec affaiblissement des liaisons intermoléculaires.

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires.

Les différentes étapes des transformations structurales en fonction de la température sont les suivantes (tableau. I.4) :


<u>Domaine de température</u>	<u>Étapes de la transformation du kaolin</u>
Ambiante → 110°C	Eau de gâchage 
110 → 500 à 600 °C	Eau de structure. retrait : 20%en volume, 7%linéaire
600 → 700 °C	Kaolinite → métakaolinite: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
700 → 800 °C	Affaiblissement de la structure de la métakaolinite
800 → 900 °C	Décomposition de la métakaolinite → alumine γ , spinel
900 → 1000 °C	Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
1000 → 1100 °C	cristallisation de la cristobalite SiO_2
1100 → 1500 °C	développement des cristaux de mullite développement des cristaux de cristobalite développement de la phase vitreuse
>1500 °C	densité diminuée, porosité diminuée, retrait de 30%en volume et 10% linéaire ramollissement par vitrification.

Tableau .I.2 : Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination [13].

I.3.2. Concassage et broyage

Il est nécessaire de réduire les matières premières en poudre de façon à obtenir un mélange homogène, qui aura une bonne aptitude au coulage, au compactage, ou bien filage suivant le mode de moulage utilisé.

Le broyage des matières premières a pour but de faciliter :

- l'homogénéité : plus l'argile est divisée finement et répartie régulièrement dans la pâte, plus l'action liante, sera efficace ;
- La consistance de la composition en facilitant le dosage lorsqu'il s'agit de mélange ;

-Le choix de la granulation : plus le temps du broyage sera long, plus le grain sera fin.

I.3.3. Tamisage

Le tamisage des pâtes céramiques, soit à l'état sec, soit à l'état de barbotine a pour but : l'élimination des impuretés et des parcelles insuffisamment fines ; le contrôle de finesse du broyage, ce qui permet le dosage rigoureux de la pâte que l'on veut obtenir.

Selon l'utilisation, on distingue :

-Les cribles : ils sont seulement utilisés pour des tamisages grossiers ; ils sont généralement constitués de : tôles perforées ;

- Les tamis : ils sont formés de toiles métalliques en fil d'acier, ou de latino, et parfois de nylon ; pour faciliter l'écoulement de la matière à travers la maille, il faut donner un mouvement latéral, au tamis ; ceux-ci sont classés en fonction de la grosseur de la maille ; habituellement, on utilise les mailles moyennes pour le tamisage des barbotines (n°30 et 50) et les mailles fines pour les émaux (n°120).

Mis à part les tamis à main, encore utilisé dans l'industrie :

-Les tamis à chocs : ce sont des appareils à secousses horizontales provoquées par une came.

- Les tamis vibrants : ils agissent par des vibrations très raides mais de faible amplitude.

I.3.4. Dosage des pâtes

C'est l'opération qui permet de faire couler les matières premières selon un débit choisit et réglable effectuée par deux modes : dosage en volume et dosage en poids.

Le premier mode est plus ancien, il utilise les brouettes calibrées. L'inconvénient de ce mode est l'entassement des matières humides qui sera la cause des erreurs de dosage.

Le deuxième mode est le plus utilisé vu sa haute précision les balances sont les outils de dosage préférés pour ce mode.

I.3.5. L'homogénéisation

C'est une opération très importante dans le procédé de fabrication des produits céramiques. C'est l'opération qui précède de malaxage. Le but de cette opération est généralement l'homogénéisation de la pâte.

I.3.6. Malaxage

C'est une opération qui consiste à mélanger les matières dosées pour assurer une parfaite homogénéité, répartir l'humidité et chasser l'air qui réside dans la pâte, cet air peut créer des fissures et fentes, de plus sa présence diminue la plasticité de la pâte.

Le malaxage a pour effet :

- D'achever le mélange des composants de la pâte.
- D'améliorer l'homogénéisation de incorporé dans la pâte.
- De chasser en partie l'air incorporé dans ces pâtes.
- De développer la plasticité de la pâte pour en faciliter le façonnage.
- De diminuer les accidents, au séchage [18].

I.3.7. Façonnage

La barbotine est introduit (remplissage) dans un moule en plâtre, réplique en négative de la fourme à façonne. En aspirant l'eau de la barbotine grâce à son réseau de capillaires, le plâtre provoque la formation (prise) d'un dépôt (tesson). Deux procédés sont utilisés en association ou non selon le type des pièces :

❖ Le coulage dit en revidage :

La barbotine est coulée directement dans le moule. L'eau de la barbotine est progressivement absorbée par le plâtre des moules. Une croute de pate se dépose alors sur les parois du moule

❖ Le coulage dit-en entre deux plâtres :

La barbotine est introduite dans un trou d'alimentation en forme d'entonnoir appelé « verse ».

I.3.8. Le séchage

Le séchage consiste essentiellement à éliminer l'eau non combinée aux constituants de la matière première, par différents procédés (séchage par ventilation et par canalisation).

Le mécanisme de séchage doit être homogène dans toute la masse de la pièce autrement dit ralentir l'évaporation superficielle de l'eau en même temps l'accélération de cheminement d'eau à travers la pâte du cœur de la pièce vers la surface.

Au cours de séchage, l'eau contenue dans le matériau disparaît peu à peu, sous l'action de deux phénomènes :

L'évaporation de l'eau et sa diffusion à l'intérieur de matériau. Ces phénomènes sont sous la dépendance des caractéristiques de gaz : (l'air, eux, vapeur sur chauffé...) environnement à savoir :

- Sa température
- Son humidité relative s'il s'agit de l'air
- Sa vitesse
- Sa pression

Il existe plusieurs types de séchoirs utilisés dans l'industrie de céramique :

- Séchoir pour matière première
- Séchoir de l'air libre
- Séchoir à produit mobiles
- Séchoir à produit fixes

- Effets de séchage :

Le séchage provoque plusieurs phénomènes physiques, parmi lesquels :

- **Le durcissement**

Au fur et à mesure que les pâtes perdent leur eau, elles prennent leur plasticité et deviennent plus rigides, ce qui permet leur manipulation.

- **Le retrait et la perte de poids**

L'eau qui s'évapore, provoque une perte de poids et diminution de volume due au rapprochement des particules argileuses [18].

I.3.9. Emaillage

Après avoir été enduites de glaçure, les pièces sont séchées et mises à cuire. Au cours de cette opération de cuisson, la glaçure doit non seulement fondre, mais également se répartir uniformément sur toute la surface de la pièce et toutes les bulles de gaz doivent pouvoir s'échapper.

L'email est appliqué par pulvérisation sur les surfaces poreuse des pièces. L'email peut être blanc ou coloré, opaque ou translucide et doit résister à l'action des produits chimiques soit acides, basiques et domestiques. L'émaillage est effectué à l'aide de pistolets de pulvérisation spécifique.

I.3.10. La cuisson

La cuisson est l'opération finale (primordiale) de la fabrication de produits céramiques, la pièce subit des transformations physico-chimiques lors de la cuisson du produit.

Généralement la cuisson est effectuée dans deux grands types de fours :

- Les fours à feu intermittent ;
- Les fours à feu continu fixe ou fours tunnels ;

L'action de la chaleur sur les pâtes céramiques résulte les changements suivants :
Pertes de masses ; variations de longueur ; transformations du réseau cristallin.

- **Départ de l'eau** : eau éliminée au séchage Eau interstitielle ou eau libre : qui remplit les espaces libres entre les particules et dans les pores ; son départ (à 100-200°C) entraîne un retrait
- **Eau d'humidité ou eau d'adsorption**: eau adsorbée mécaniquement par la surface du minéral ; son départ (vers 300°C) ne détruit pas la structure cristalline et donne lieu à des phénomènes réversibles.
- **Eau zéolithique** : eau qui reste autour de chaque particule (elle est surtout insérée entre les feuillets des argiles) par l'effet des forces de Vander Waals; son départ ne détruit pas la structure cristalline, donne lieu à des phénomènes réversibles et ne provoque pas de retrait.
- **Eau de constitution éliminée à la cuisson** : Cette eau résulte de la libération des hydroxyles appartenant au réseau. Son départ (vers 560°C) détruit la structure cristalline du minéral. Il donne lieu à un phénomène irréversible.
- **Transformations physico-chimiques** :
450°C–800°C: décomposition matières argileuses : départ d'eau de constitution ; il reste la métakaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), Décomposition des calcaires, dolomie, sulfate de calcium... Matières organiques: elles brûlent entre 450°C et 800°C (donne CO_2).

➤ **600°C - 1000°C recomposition :**

Formation d'aluminosilicates de fer silicates et aluminosilicates de magnésium

800°C

1000°C

Matière argileuse —→ silimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) —→ mullite

573°C

870°C

Quartz β —→ quartz α —→ tridymite

- **Fusions et cristallisations 750°C–800°C:** débuts de fusions des fusions «locales», vont permettre aux cristaux de se "souder" pour former le tesson, en laissant une porosité ouverte résiduelle. Retrait du tesson.
- **1000°C–1300°C :** augmentation des processus de fusion
- **Cristallisations :** Au sein des feldspaths en fusion et des matières argileuses, il se forme des cristaux de mullite.
 - ❖ Exemple de four tunnel et intermittent voir l'appareillage.

I.3.11. Décoration

Le colorant est obtenue grâce à des oxydes métalliques, chaque oxyde donne une ou plusieurs couleurs après cuisson, les oxydes de base sont le cobalt qui produit le bleu, le cuivre qui peut se transforme en vert, le fer qui peut donner du jaune ou du rouge, le manganèse qui donne le brun ; ou le pourpre est obtenu par le chlorure d'or. Le décor est appliqué par deux méthodes : la première est appelée décore de grand feu, la seconde est appelée décore de petit feu [18].

Chapitre II :
Procédé de fabrications des
émaux

II.1. Définition des émaux

Les émaux ce sont des produits de la famille du verre, essentiellement constitués de la silice (SiO_2). Ils sont généralement appliqué sur un substrat (céramique, verre, métal, etc.).

Une glaçure est appelée aussi émail, une couche vitreux déposé à la surface des matériaux céramiques sert à imperméabiliser le tesson poreux, à lui donner plus de dureté et de douceur au toucher.

Un émail satisfaisant doit être :

- fonde à une température « acceptable » pour nos fours et précise afin d'éviter de nombreuses cuissons à des températures différentes ;
- Coefficient de dilatation proche de tesson ;
- adhère parfaitement à la pièce ;
- pas de défauts de cuissons (picots, coulures, fissures, retraits, ...) [18].

II.2. Les type de glaçures

On distingue plusieurs types de glaçures selon les fondants utilisés :

- **Glaçures alcalines** - aux sels de sodium, de potassium ou de lithium.
- **Glaçures au bore** - à l'acide borique (température de fusion 600°C).
- **Glaçures au plomb** - à l'oxyde de plomb. L'alquifoux, glaçure au sulfure de plomb utilisé dans le sud de la France jusqu'à son interdiction dans les années 1950, donnait des coloris vernissés verts ou jaunes typiques des productions provençales. Les glaçures au plomb ne sont plus employées du fait de leur toxicité.
- **Glaçures Bristol** - à l'oxyde de zinc. Moins toxiques que les précédentes.

II.3. Classification des glaçures

Les glaçures peuvent être différenciés et classées selon leurs températures de fusion et selon leurs modes de fabrication.

II.3.1. Selon la température de fusion

On peut les citer :

Glaçures	Température de fusion
Porcelaine	1200°C - 1400°C
Faïence	900°C - 1050°C
Grés	1200°C - 1300°C

Tableau. II.1 : Classification des glaçures selon la température de fusion.

II.3.2. Selon le mode de fabrication

Les glaçures sont classées en deux catégories :

- **Glaçures crues**
- **Glaçures frittées**

II.4. Composition des glaçures

Une glaçure peut s'apparenter à du verre fondu sur la pièce. Elle est surtout constituée de silice et d'alumine. Pour fondre on lui ajoute d'autres substances. C'est en ajoutant sur les quantités respectives qu'on obtient des glaçures plus ou moins opaques, brillantes ou mates.

II.5. Méthodes d'émaillage

Plusieurs technologies peuvent être mises en œuvre dont le choix dépend entre autres de taille et de la masse des pièces. Les principales techniques mises en œuvre sont : l'aspersion, le pistolage, le trempage, et le poudrage.

a. Emaillage par aspersion :

On peut émailler par aspersion par exemple des poteries ou des tuiles sur pièces crues, des carreaux de faïence sur tesson cuits poreux ou émailler sur cuit imperméable comme dans le cas de grosse pièces de vitreuse. La technique consiste à arroser les pièces, soit manuellement, soit mécaniquement en les faisant défiler à travers un arrosage de vernis tombant sous forme d'une mince lame liquide [6].

b. Emaillage par pistolage :

Est une technique parmi les techniques les plus utilisées et se prête particulièrement bien à la mécanisation par robots. Le vernis en barbotine est finement pulvérisé et projeté sur la pièce à émailler par de l'air comprimé au moyen d'un pistolet analogue à ceux des peintres. On peut ainsi émailler des pièces qui ne peuvent pas être trempées [5].

c. Emaillage par trempage :

Dans ce cas, la pièce poreuse est plongée très rapidement dans une suspension aqueuse de glaçure ou de couverte. L'eau de cette suspension est absorbée par la pâte poreuse tandis qu'une couche mince de la composition vitrifiable se dépose à la surface de la pièce. L'épaisseur de la couche de vernis sur les pièces peut être modulée par la densité du bain, par la porosité des pièces et par la rapidité de l'opération de trempage. Le seul facteur sur lequel on peut jouer facilement en pratique est la densité du bain que l'on règle en fonction des autres facteurs régissant l'épaisseur de la couche de vernis.

On émailler par fois au trempé des pièces très peu poreuses et même par fois non poreuses telle que des pièces de vitreux. On utilise alors un bain épais et très visqueux obtenu par adjonction de colles ou d'argile grasses.

Les pièces sont ensuite, si nécessaires, égrains partiellement d'émail (sous leur base par exemple) ou retouchées après le séchage pour enlever les excès locaux de vernis [6].

d. Emaillage par poudrage :

L'émaillage par poudrage consiste à recouvrir la pièce à émailler d'un enduit collant tel de l'essence de térébenthine sur lequel on saupoudre du vernis pulvérulent.

II.6. Les opacifiants

Les matières opacifiantes sont divers éléments cristallins destinés à améliorer le pouvoir couvrant des revêtements grâce à des phénomènes de diffusion de la lumière. Le pouvoir d'opacification dépend de la taille des particules d'opacifiants dispersées dans la matrice vitreuse (la dimension optimale se situant dans l'intervalle 0,2-0,7 μm , soit la plage de longueur d'onde de la lumière visible) et de la différence entre les indices de réfraction de l'opacifiant et de la matrice vitreuse.

Les principaux d'opacifiant pour émaux sont :

Les oxydes	Indice de réfractons
Dioxyde de titane (anatase)	2,52
Dioxyde de titane (rutile)	2,76
Oxyde d'antimoine	2,00
Oxyde de zirconium	1,96
Oxyde d'étain	2,04

Tableau. II.2 : principaux opacifiant pour émaux [19].

II.7. Condition de la réussite d'un émail

Les difficultés de la réussite d'un émail proviennent de nombreux facteurs que l'on peut classer en 4 grandes catégories.

1°) Composition chimique de l'émail

a) La composition chimique d'un émail (glaçure) doit être adaptée à la température finale de cuisson.

b) Tous les produits qui composent cette émail (glaçure) vont réagir à la cuisson tant au niveau de l'aspect de l'émail finale (mat, brillant, satiné, craquelé, trésaillé, etc....).

c) Plus la glaçure comportera de produits différents, plus les réactions au feu risquent d'être imprévisibles Avec trois produits seulement, les résultats seront bien connus et

reproductibles, mais avec 6, 7 ou 8 produits différents, c'est souvent « terra incognita » avec des réactions de certains produits sur d'autres et des résultats souvent très aléatoires.

2°) Composition physique des produits composant la glaçure

a) Le degré de finesse des particules peut influencer beaucoup sur le résultat final de certaines glaçures.

b) Le type de produit utilisé a également une grande importance.

Ainsi, par exemple, l'oxyde de magnésium tiré d'un talc ou une dolomie ne donneront pas les mêmes résultats à cause de la structure physico-chimique des oxydes et l'interaction des molécules qui sont différents.

3°) La pose de la glaçure

a) L'épaisseur de la glaçure sur la pièce est déterminante pour l'aspect final de cette glaçure.

b) La nature du tesson sur lequel cette glaçure va être posée est également très importante. Ainsi une glaçure posée sur un grès peut donner un résultat totalement différent de cette même glaçure posée sur une porcelaine....

4°) La cuisson des pièces

En supposant que la composition chimique soit totalement adaptée à la température de cuisson :

a) La relation entre la température et l'atmosphère des gaz du four pendant les trois phases principales de la cuisson à savoir : montée en température, maturation de la glaçure, et surtout refroidissement) sont très importants pour l'aspect final de la glaçure.

b) La position dans le four a également son importance. En effet, dans de nombreux fours à air induit, la température n'est souvent pas homogène et selon l'emplacement de la pièce, il y a quelquefois des différences pouvant aller jusqu'à 10 à 20 degrés ce qui peut influencer sur l'aspect de certaines glaçures. Réussite d'un émail dépend de la conjugaison de nombreuses variables [18].

II.8. Fabrication des émaux

II.8.1. Introduction

L'opération d'émaillage est utilisée à des fins d'esthétiques ou pour améliorer la résistance de surface dans le cas d'applications spécifiques (chimie, électrotechnique). Par conséquent, cette opération ne rentre pas systématiquement dans le processus de fabrication des industries qui nous occupent. Un émail ressemble dans la structure et la texture à du verre.

Elle consiste à recouvrir, par aspersion ou par trempage, une surface par un liquide composé par un mélange d'oxydes (alumine, quartz, zircon, oxyde de lithium, oxyde de sodium et potassium, oxyde de magnésium et de calcium, oxyde de zinc, oxyde de strontium, oxyde de baryum, oxyde de plomb,...), de carbonate et de borates.

II.8.2. Matières premières

Pour assurer les différents oxydes nécessaires pour la préparation des glaçures, on utilise diverses matières premières naturelles ou artificielles

➤ Les argiles

Les argiles sont des roches sédimentaires formées de silicates d'alumine hydratés de différentes structures cristallines, qui donneront à l'argile ses caractéristiques propres.

Les argiles pour les émaux sont généralement de deux types : argiles blanches et argiles bleues [18].

➤ Le Kaolin:(voir chap.I)

Nous nous intéresserons aux matières locales pour la fabrication de la barbotine des émaux comme le kaolin DD1 qui possède des caractéristiques très importantes dans le domaine de l'industrie céramique.

➤ Kaolin de Djebel Debbagh

Le kaolin de Djebel Debbagh (W. Guelma), ou kaolin DD est un kaolin nature, connu et exploité depuis presque un siècle. Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées, a suggéré altération hydrothermale à des températures plus élevées liées à la lixiviation hypothétique à des éléments principaux, vu dans les sources thermales de la région tandis que d'autre travaux on suggérer d'autres températures de transformation [15].

Certains filons donnent un kaolin très pur (kaolin DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de kaolin. Le kaolin DD est un mélange de deux phases : la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.

Ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à $2\mu m$. Cette grande dispersion des grains lui donne un grand pouvoir de liaison à froid. Il est considéré comme un produit de qualité.

➤ Les feldspaths

Fonde le plus utilisé, matière première la plus courante dans la fabrication des émaux à grés et à porcelaines.

Le terme de feldspath recouvre une infinité de variantes. Dans cette immense famille, la silice et l'alumine se combinent en effet avec la potasse (feldspath orthose

($6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$). Soit avec la soude (feldspath albite ($6\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$)), soit avec deux alcalis (feldspath mixte) soit encore avec la chaux (feldspath anorthite ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$)). nous ne retiendrons que les variétés alcalines les plus utilisées.

➤ **Le quartz**

La silice est l'un des éléments les plus répandus dans la croûte terrestre. Elle se trouve dans la nature sous un très grand nombre de formes : la silice anhydre et la silice hydratée.

Dans la préparation des glaçures, les différentes sortes de silice utilisées sont : le quartz, le sable quartzueux, mais comme source de silice la plus utilisée dans la préparation de glaçures est le quartz d'origine Hydrothermal, son rôle est d'améliorer la blancheur des produits, et augmenter la résistance mécanique par combinaison avec Al_2O_3 .

II.9. Les fondants

Les matières fondantes ont pour fonction d'abaisser la température de fusion des matières réfractaires (qui est de l'ordre de 1600°C pour les sables à base de quartz). Les matières fondantes confèrent à l'émail l'essentiel de ses propriétés physiques : sa fusibilité (la capacité de l'émail à fondre et à se napper à une température donnée), sa brillance, sa résistance aux agressions chimiques (acide ou basique), ainsi que son coefficient de dilatation linéaire. Elles permettent donc de contrôler les températures de frittage et de fusion des émaux [20].

Les principales matières fondantes employées sont le borate de sodium (sous sa forme anhydre $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ou hydratée $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) et les oxydes alcalins (Na_2O , K_2O , Li_2O). Les oxydes CaO et BaO permettent par exemple d'obtenir des émaux utilisables dans un domaine de température compris entre 800 et 900°C , alors que la silice amorphe pure présente une température de fusion de 1713°C sous sa forme cristalline et une température de transition vitreuse comprise entre 1327 et 1427°C [19].

✓ **La dolomie :**

Elle contient essentiellement la minérale dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) et des impuretés argileuses, ferreuses, siliceuses et autres. Elle est de couleur grise, jaunâtre ou brune et de structure granulaire. Les propriétés des dolomites sont voisines à celles des calcaires compacts. Leurs qualités mécaniques sont par fois supérieures à celles des calcaires. On les utilise pour la production de pierres concassées, de plaques de revêtement, de matériaux réfractaires et des liants.

✓ **Le talc :**

Pour introduire l'oxyde de magnésium (MgO) dans la préparation de l'émail, on utilise le talc, qui est un silicate et minéral magnésien hydraté, onctueux et tendre, de texture

lamellaire et d'origine hydrothermale. L'emploi du talc dans les émaux assure le MgO (qui se trouve en grande proportion environ 32%).

✓ **Le calcaire :**

Est une des matières premières pour la production de la chaux vive. Il est très utilisé comme fondant secondaire dans la préparation de la glaçure.

Chauffé, le calcaire décompose en donnant CaO avec dégagement de dioxyde de carbone (CO₂).



II.10. Les oxydes et leur fonction

II.10.1. Définition

L'oxyde est composé résultant de la combinaison d'un corps avec l'oxygène. Il résiste à de très hautes températures, parfois on l'ajoute aux glaçures ou aux engobes pour donner de la couleur (oxyde de cuivre). Parmi les oxydes utilisés dans l'industrie céramique on trouve :

- **L'alumine Al₂O₃ :**

L'alumine rend la glaçure en fusion plus visqueuse et moins apte à couler le long des parois verticales. En grande quantité l'alumine augmente le point de fusion ainsi que la viscosité et empêche la dévitrification. Elle augmente la dureté des glaçures, leurs durabilités, leur résistance chimique et diminue le coefficient de dilatation. L'alumine est introduite dans les glaçures par les argiles et les feldspaths.

- **L'oxyde de calcium CaO :**

C'est un fondant actif pour les glaçures à température de fusion élevée, favorise la cristallisation et diminue le palier de cuisson des glaçures. Il diminue la viscosité dans les glaçures ayant une forte teneur en silice, il augmente la dureté, la durabilité ainsi que la résistance à l'abrasion.

Si une glaçure contient trop d'oxyde de calcium elle sera mate-terne ou rugueuse en raison du caractère réfractaire de la dévitrification due éventuellement à la solubilité du silicate de calcium.

L'oxyde de calcium est introduit dans les glaçures sous forme de carbonate de calcium, de craie et de calcaire.

- **L'oxyde de magnésium MgO**

Il a un comportement analogue à celui du CaO, en faible quantité, il se présente comme un fondant actif, favorise l'élasticité de la glaçure, assure une meilleure dureté. En

grande quantité, le MgO favorise la cristallisation, conduit à la formation de retraitement (tension superficielle élevée). Il agit comme fluidifiant aux hautes températures.

- **L'oxyde de potassium K_2O :**

L'oxyde de potassium est chimiquement très actif et agit dans les glaçures comme un fondant puissant aussi bien aux températures les plus basses qu'aux températures les plus hautes. Le seul naturel de K_2O à l'état insoluble est le feldspath.

- **L'oxyde de baryum BaO :**

Sa fonction très voisine de celle de l'oxyde de calcium, aux hautes températures, c'est un fondant mais peu actif.

En grande quantité, il augmente la matité des glaçures, par contre en quantité normale, il augmente la brillance des glaçures [3].

- **L'oxyde de silicium SiO_2**

L'oxyde formateur dans la formation des glaçures est l'oxyde de silicium, il existe dans la nature sous forme de quartz est une matière extrêmement polymorphe, est une composante fondamentale des glaçures, assurant la formation du réseau vitreux, son rôle :

- Améliorer la blancheur des produits
- Augmenter la résistance mécanique par combinaison avec Al_2O_3 [22].

- **L'oxyde de titane TiO_2 :**

Il augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases et améliore la résistance aux acides.

- **L'oxyde de sodium Na_2O :**

Son action sur les glaçures est semblable à celle de la potasse à tel point qu'on écrit souvent (K_2O , Na_2O). Reste une différence à noter c'est que la viscosité à une température déterminée du système de la potasse est plus grande que celle du système de la soude équivalent.

- **L'oxyde de zirconium ZrO_2 :**

Les composés de zirconium présentent une excellente stabilité à de température et peuvent supporter des cuissons prolonges sans inconvénients. La cuisson doit se réaliser dans une atmosphère d'oxydante car l'atmosphère réductrice fait noircir l'émail.

- **Oxyde de zinc ZnO :**

A raison de 10%, il donne un émail mat et pierreux. Dans certaines conditions (beaucoup de ZnO et peu d'alumine), il donne des effets de recristallisation.

Faire un plateau en fin de cuisson pour éliminer toutes les bulles. Donne un émail résistant aux attaques acides.

- **Oxyde d'étain SnO_2 :**

De 4 à 7%, donne des émaux semi-opaques.

De 8 à 10%, donne des émaux opaques.

De 10 à 15%, donne des blancs (car l'étain reste en suspension dans l'émail).

Comme c'est un oxyde acide et non basique, il peut suivant les autres composants, se combiner et donner d'autres couleurs ou modifier les couleurs [3].

II.11. Préparation de la barbotine d'émail

Les matières premières sont broyées dans des appareils appelés broyeurs ou moulins. En suspension dans l'eau, l'émail liquide ou barbotine doit avoir une finesse déterminée, une masse volumique et une consistance adaptée, d'une part à la nature de l'émail lui-même, d'autre part procédé d'application sur le support.

La vitesse de rotation du broyeur est fonction de son diamètre intérieur. En plus de la grenaille d'émail, la charge se compose de produits divers :

- ❖ Agent de suspension tels que l'argile, la bentonite.
- ❖ Réfractaires : silice, feldspath, alumine.
- ❖ Electrolytes : les principaux sont le carbonate de potassium, le nitrite de soude, le borax... etc.
- ❖ Opacifiant et colorants.
- ❖ Eau : vu l'importance parmi les ajouts au broyeur, elle devra être de qualité constante. a connaissance de sa composition chimique et notamment de sa dureté sera nécessaire pour définir le choix des électrolytes, si nécessaire, elle devra être déminéralisée. Le broyage terminé, il est nécessaire de tamiser la mouture pour éliminer les grenailles incomplètement broyées et les résidus divers. En plus tamisage, l'émail doit passer dans un séparateur magnétique afin d'éliminer les particules métalliques [2].

Le schéma suivant présente le procédé de la préparation de l'émail :

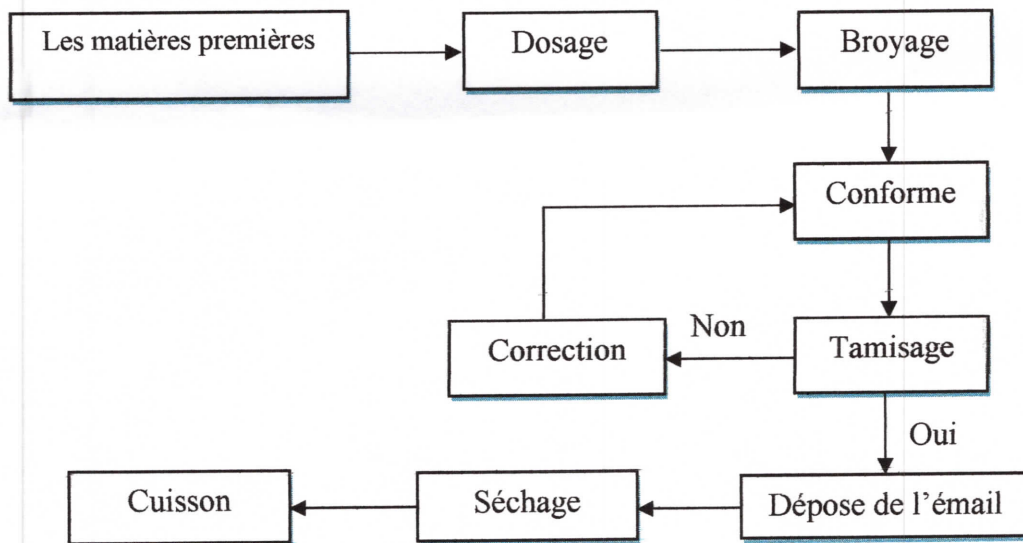


Figure. II.1 : Le procédé de la préparation de l'émail [19].

II.12. Séchage

Son but est d'éliminer l'eau (40 à 50 % de la masse des grenailles) ayant servi de moyen de transport aux particules d'émail, afin d'obtenir un revêtement sec appelé «biscuit» avant l'entrée dans le four. À la cuisson, l'humidité qui reste dans le biscuit d'émail est vaporisée et peut produire le retraitage de l'émail. La vitesse à laquelle il est possible de sécher un émail dépend de la vitesse à laquelle la vapeur d'eau diffuse de l'intérieur de l'émail vers l'extérieur. Les pièces peuvent être séchées soit statiquement à l'air libre ou dans des étuves discontinues, soit dans des séchoirs continus [2].

II.13. Cuisson des glaçures

Après avoir été enduites de glaçure, les pièces sont séchées et mises à cuire. Au cours de cette opération de cuisson, la glaçure doit non seulement fondre, mais également se répartir uniformément sur toute la surface de la pièce et toutes les bulles de gaz doivent pouvoir s'échapper.

II.14. La formule de « SEGER »

La principale utilisation de la formule de « SEGER » tient à ce qu'elle représente un instrument de contrôle simple pour aligner entre eux les rapports molaires des trois groupes d'oxydes et à l'intérieur d'un même groupe. Elle joue d'autre part un rôle essentiel dans l'interprétation d'une glaçure, par exemple concernant sa fusibilité, son domaine de cuisson. Dans la représentation des compositions des glaçures par la formule de « SEGER », les oxydes sont réunis en trois groupes selon leur valence. Le premier groupe d'oxydes, à gauche dans la formule de « SEGER », est constitué des oxydes basiques : la somme de leurs fractions molaires est toujours égale à 1 (condition de SEGER). Le deuxième groupe

d'oxydes est constitué des oxydes amphotères, et le troisième groupe est constitué des oxydes acides.

Pour un ion métallique quelconque, noté R, on peut généraliser la formule :



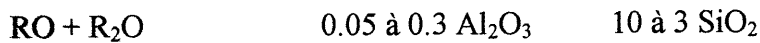
$RO + R_2O$ est toujours égale à 1

R_2O_3 est généralement Al_2O_3

RO_2 essentiellement SiO_2

En général, les compositions des glaçures sont comprises dans les limites suivantes :

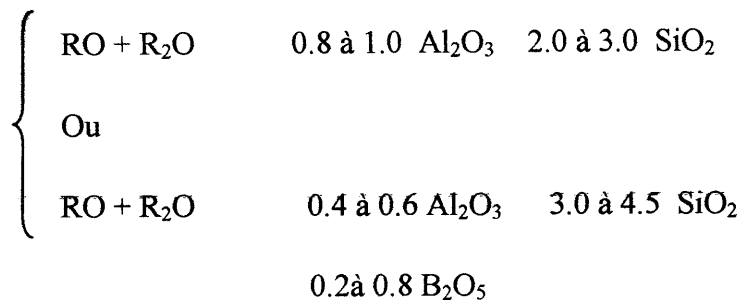
✓ **Glaçures de bas domaine de fusion :**



R_2O sont les alcalins Na_2O , K_2O

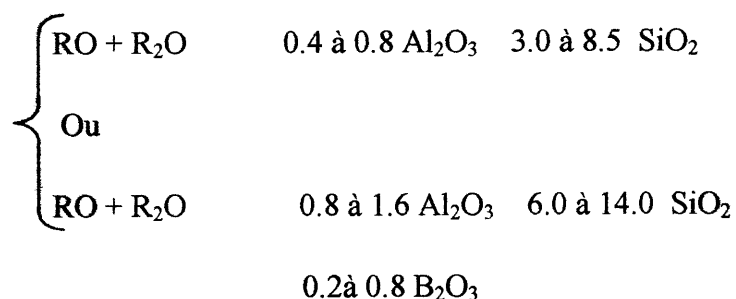
RO est le plus souvent PbO seul, ou le PbO avec un peu de CaO .

✓ **Glaçures de domaine de fusion moyen, Plus dures et plus résistantes :**



Les composés RO sont souvent des oxydes alcalino-terreux et ZnO combinés avec un peu de PbO ou d'oxydes alcalins.

✓ **Glaçures de haut domaine de fusion (généralement sans plomb) :**



RO + R₂O se compose ici d'un peu d'oxydes alcalins combinés à des oxydes alcalino-terreux et à ZnO [23].

Chapitre III :
Propriétés des émaux

III.1. Introduction

Les émaux influencent de manière importante sur la plupart des propriétés finales de céramique, principalement sur les paramètres de surface que la couleur, brillant ou rugosité. Habituellement, ces propriétés ont été modifiées par des paramètres de composition, le mode de préparation, le protocole d'application, les conditions de cuisson et de refroidissement, ainsi que par le support de la glaçure (le tesson).

III.2. Propriétés des glaçures.**III.2.1. La tension superficielle de la glaçure fondue**

La tension superficielle de la glaçure fondue est la force qui a pour effet qu'un liquide voudrait se contracter en une sphère si la gravité et une viscosité trop faible ne l'en empêchaient. C'est pourquoi les liquides qui ont une tension élevée s'étalent difficilement sur la surface plane du tesson : ils mouillent mal les surfaces. Si la glaçure fondue présente une tension élevée, une importante viscosité et adhère mal au tesson, elle fond généralement non pas pour former une surface plane et homogène, mais se contracte et forme des ilots et des gouttes. Ce défaut peut disparaître en augmentant la température de cuisson, la tension superficielle diminuant quand la température augmente.

La surface de la glaçure liquide s'enrichit souvent en des constituants qui modifient fortement la tension superficielle de la glaçure. Ainsi observe-t-on une différence entre la composition de la couche supérieure de la glaçure et celle de la surface en contact avec le tesson.

Un mauvais mouillage du tesson par glaçure sera également causé par un tesson poussiéreux au gras, tant et si bien que malgré une application égale, pendant la fusion, la glaçure peut se contracter en gouttelettes, ou même glisser et s'écouler. Une application de la glaçure d'épaisseur irrégulière, des fissures dans la couche de glaçure brute, et une tension superficielle élevée favorisent l'apparition de ce défaut au début de la fusion.

Plus la tension superficielle de la glaçure est faible, plus la couche de glaçure sera régulière, plus la surface sera lisse, plus les bulles, les cratères et les coups d'aiguille fondront facilement, et plus la surface de la glaçure solidifiée sera brillante.

Si on met en contact deux glaçures présentant des tensions très différentes, celle qui a la plus petite tension aura tendance à s'étaler sur l'autre : la glaçure de plus faible tension

pénètre dans l'autre. Ce fait est exploité à des fins décoratives ; la contraction de la couche de glaçure du fait de sa très forte tension donne des possibilités décoratives quand elle est utilisée de façon appropriée (glaçure en peau de serpent) [10].

III.2.2. La fusibilité

Une bonne fusibilité d'une glaçure ou d'un émail doit :

- Napper convenablement à la cuisson en donnant une couche unie, lisse et glacée, sans (moutonnement) ;
- Avoir une bonne fluidité (recouvrement), les gouttes et traînées doivent s'estomper, s'aplanir et devenir invisibles ;
- Posséder cependant une bonne viscosité (évite le dépouillement des arêtes) ;
- Avoir un palier de cuisson étendu et supporter les hétérogénéités de température de four ;
- ✓ **Oxydes basiques** : augmentent la fusibilité, principalement le plomb et les alcalins (Na_2O , K_2O) ;
- ✓ **Oxydes amphotères** : Al_2O_3 durcit la composition ainsi que Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , par contre Fe_2O_3 augmente la fusibilité ;
- ✓ **Oxydes acides** : SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 augmentent la réfractarité tandis que B_2O_3 est un fondant énergique.

On peut classer au point de vue pondéral, selon l'augmentation de la fusibilité : Al_2O_3 , MnO , CaO , SiO_2 , B_2O_3 , PbO , K_2O , Na_2O , Bi_2O_3 .

Un des intérêts est du frittage et d'améliorer la fusibilité par création d'eutectiques, en effet on s'aperçoit que la température de fusion d'un mélange de deux ou plusieurs composants ne se rapporte pas à la moyenne de leur température de fusion respective, mais plutôt qu'ils réagissent entre eux pour former de nouveaux composés capables de fondre à des températures parfois plus basse que la température de fusion de composé fondant le plus bas.

Par exemple en mélangeant de l'alumine (point de fusion à 2050C°) et de la silice (point de fusion à 1710C°), n'importe lequel de leurs mélanges fond en dessous de point de fusion de l'alumine et dans le cas d'un mélange composé de 10% d'alumine et de 90% de silice la température de fusion sera de 1540C° .

La finesse de broyage est également un élément déterminant de la fusibilité en effet plus un matériau sera broyé finement, plus la surface spécifique sera importante et la surface d'échange offerte aux réactions à la température sera augmentée.

F	T _f (C°)	F	T _f (C°)	F	T _f (C°)	F	T _f (C°)
2	750	1.5	756	1	778	0.5	1025
1.9	751	1.4	758	0.9	800	0.4	1100
1.8	753	1.3	759	0.8	829	0.3	1200
1.7	754	1.2	765	0.7	861	0.2	1300
1.6	755	1.1	771	0.6	905	0.1	1450

Tableau. III.1 : Relation entre la fusibilité (F) et la température de fusion(T_f).

III.2.3. La viscosité

Les émaux doivent posséder assez de viscosité pour ne pas dépouiller les arêtes et ne pas former de gouttes pied des pièces.

Action sur la composition : les corps suivants augmentent la viscosité, ils permettront de napper son couleur, par action décroissant :

- Al₂O₃ : plus énergique ;
- SiO₂ : énergique ;
- CaO : à partir d'un certain% ;
- MgO : le moins d'énergie.

En verrerie on estime qu'à substitution moléculaire pour l'alumine détermine une augmentation de la viscosité qui est de 8 à 9 fois celle produite par la chaux et 4 fois celle due à la magnésie. Par contre, l'oxyde de zinc, l'oxyde de baryum diminuent la viscosité des émaux, mais surtout les alcalis et le bore agissent énergiquement dans ce sens.

Un broyage poussé augmente la viscosité et favorise le défaut de retraitement en diminuent la mouillabilité du tesson. En effet la grande quantité d'air occluse dans une poudre, augmente avec la finesse des particules constituant de cette poudre.

III.2.4. Acidité «A»

Pour connaître l'aspect de la glaçure il suffit de calculer l'acidité, puis la comparaison des valeurs trouvées avec le tableau suivant :

Acidité «A»	Aspect de la glaçure
0.7 à 0.8	Farineux
0.8 à 1.45	Mat
1.45 à 1.90	Brillant possible
1.90 à 2	brillant
2 à 2.30	Brillant sur
2.30 à 2.50	Brillant
2.50 à 2.90	Brillant possible
Au-delà de 2.90	dévitrification

Tableau. III.2 : L'aspect de la glaçure en fonction de l'acidité [22].

III.2.5. La blancheur

La blancheur est une propriété utilisée pour comparer la qualité des pièces céramiques, elle dépende de la quantité des oxydes (Fe_2O_3 , TiO_2) dans les matières première et en plus de régime de la cuisson.

Pour avoir une céramique blanche, la quantité des oxydes colorants (Fe_2O_3 , TiO_2) ne doit pas dépasser les 0.3-0.4 %.

Une plus grande perte de ces oxydes peut être éliminée par magnétisation et aussi par tamisage de l'émail. L'inconvénient majeur est d'avoir la plus grande partie de ces oxydes dans les dégraissants (quartz), tandis que dans les matières plastiques (kaolin) on a qu'une petite quantité de Fe_2O_3 et TiO_2 qui peu s'installer dans la structure cristalline de la mullite formée pendant la cuisson de la kaolinite, dans ce cas il n'y a pas de coloration par ces oxydes.

D'après « ZALEMAN » ; quant on utilise un sable quartzeux dans tous les cas, la couleur de porcelaine est grise à cause du fer qui s'y trouve sous forme d'oxyde ferrique.

Dans tous les cas l'intensité des oxydes colorants est plus grande dans les phases vitreuses, ou dans les porcelaines et les glaçures.

Pour augmenter la blancheur, on doit aussi augmenter la teneur en CaO par l'intermédiaire de la dolomie, le gypse ou le calcaire.

Pour blanchir les glaçures, on utilise des opacifiant ceux qui sont les plus utilisées sont l'oxyde d'étain et l'oxyde de zirconium.

La couleur des glaçures dépend aussi de l'atmosphère du four de cuisson. Si l'atmosphère est oxydante, la porcelaine prend une coloration jaunâtre due à la composition du cation ferreux (Fe^{2+}), si l'atmosphère est réductrice, la porcelaine prend une coloration verdâtre due au cation ferrique (Fe^{3+}).

Pour diminuer l'intensité des oxydes colorants, il faut que la cuisson se passe dans une atmosphère oxydante jusqu'à une température de $1000C^{\circ}$. On doit faire un grand maintien des porcelaines à cette température, pour brûler le carbone contenu dans la pâte céramique, après l'atmosphère devait être fortement réductrice (température est de $1050-1250 C^{\circ}$).

Dans cette intervalle de température se produisent les processus de frittage et de fusion des glaçures, au-delà de cet intervalle il y a une atmosphère neutre et cela jusqu'à la fin de cuisson.

Dans le premier stade de refroidissement on peut obtenir une plus grande blancheur de la porcelaine [3].

III.2.6. Dilatation et contraction de l'émail

En perdant son eau lors du séchage, le tesson se rétracte. En cuisson sous forme de dégourdi, il se rétracter encore un peu. Lors de la cuisson à haute température pour l'émaillage, l'émail et le tesson peuvent se dilater.

Les atomes alcalins (Li, Na, K) par ordre croissant sont gros par rapport à l'atome de silicium(Si).

Quant ils participent à la formation du réseau ils déforment donc beaucoup l'émail en venant s'intercaler entre les mailles de silice. Ils donnent des émaux à coefficient de dilatation élevé pour avoir un bon émail, il faut que son coefficient de dilatation soit proche de celui de tesson.

III.2.7. La résistance thermique

A température élevée, les matériaux céramiques peuvent être sollicités. La sensibilité des matériaux céramiques aux tensions thermiques est l'un des facteurs principaux limitant leur utilisation.

Une brusque variation de température que ce soit du côté émail peut conduire à la destruction du revêtement vitrifié.

Les chocs thermiques les plus dangereux sont ceux causés par la projection de produit froid sur une surface émaillée chaude. Ils conduisent d'abord à la formation d'un réseau de fines fissures superficielles qui peuvent uniquement être détectés par test de choc thermique [3].

III.2.8. Résistance à l'attaque chimique

Les céramiques ou pièces métalliques émaillées à usage utilitaire (carreaux, vaisselle, sanitaires, ustensiles de cuisson, agroalimentaire...) doivent être résistants aux agents chimiques.

On peut dire que la résistance aux agents chimique dépend essentiellement de l'acidité. Or les émaux fusibles cuits à basse température contiennent beaucoup de fondant que sont principalement des basses. On peut donc dire que plus un émail est fusible moins ils résisteront mieux aux attaques chimiques.

Les éléments qui diminuent la résistance aux attaques chimiques acides et basiques sont par ordre croissant :

Li_2O , Na_2O , K_2O , l'attaquabilité des émaux progressant très vite avec l'augmentation du pourcentage de ces produits.

Les éléments qui augmentent la résistance aux attaques chimiques acides sont par croissant :

- BaO : à faible pourcentage ;
- B_2O_3 : si pas en excès ;
- CaO : efficace, sauf pour des % élevé ;
- Al_2O_3 : à faible % ;
- TiO_2 : à faible % cause de son pouvoir colorant ;

- SiO₂ : le plus efficace ;
- ZnO₂ : augmente la résistance aux attaques basiques mais diminue la résistance aux attaques acides pour un émail, la résistance aux agents chimiques basique est plus difficile à trouver, car, malgré ce que l'on pourrait supposer, les ions alcalins sont défavorables.

III.2.9. La porosité

Elle correspond au rapport du volume des espaces vides sur le volume global du matériau. La porosité est dite continue si les pores sont interconnectés entre eux, et ouverte si les pores débouchent à l'extérieur. On parle de macro porosité lorsque les pores font plus de 100µm de diamètre et de micro porosité si le diamètre est inférieur à 5µm. Les rapports respectifs de la micro porosité et de macro porosité ainsi que la taille des pores conditionnent les propriétés mécaniques et la repousse osseuse dans le matériau. Ces paramètres devront donc être précisés séparément pour caractériser une céramique [6].

III.3. Propriétés générales du tesson céramique et de la couche de glaçure

III.3.1. Propriétés générales du tesson céramique

Tesson et glaçure devant être fortement liés après la cuisson et la couche de glaçure devant avoir une épaisseur parfaitement définie, les propriétés du tesson sont importantes, car la couche de glaçure doit pouvoir être immobilisée ; elle doit d'abord adhérer au tesson avant et après la fusion et présenter la surface désirée – sans qu'à aucun endroit ni aucun moment n'apparaisse de défaut qui compromette l'aspect du produit fini ou son utilisation.

Les propriétés suivantes du tesson sont importantes pour la pose de la glaçure :

Pour une pose de la glaçure sur terre crue :

- ✓ résistance mécanique du tesson cru ;
- ✓ réduction de volume par séchage ;
- ✓ absorbance.

Dans tous les cas :

- ✓ porosité (et absorbance) ;
- ✓ état de surface.

Les propriétés suivantes sont importantes pour la coloration, l'aspect de surface, l'adhérence et l'absence de fissures de la couche de glaçure solidifiée :

- ✓ réduction de volume à la cuisson ;
- ✓ coloration au feu ;
- ✓ suintement ;

- ✓ composition en oxydes et en minéraux.

Généralement, on trouve dans le tesson avant cuisson un mélange de différents minéraux cristallins dont les grosseurs de grains sont très différentes : mica, argiles, kaolins, quartz et feldspaths, éventuellement argiles réfractaires, calcaire et/ou dolomite et/ou talc, ainsi que carbone, oxydes de fer, oxyde de titane avec pyrite et autres impuretés.

III.3.2. Propriétés générales des couches de glaçure

Puisque les surfaces des objets en céramique doivent généralement remplir plusieurs fonctions différentes, et qu'en dehors d'un rôle décoratif, elles doivent répondre à des exigences déterminées selon leur usage, nous avons souvent besoin de former différemment la couche de glaçure solidifiée.

Elle doit être :

- ✓ limpide, transparente et brillante, incolore ou colorée ;
- ✓ ou bien trouble, opaque et brillante, blanche ou colorée.

Ou encore cristallisée, opaque ou opalescente, soyeuse à mate, blanche ou colorée [10].

a) A l'état brut

Avant cuisson, les propriétés sont estimées essentiellement à partir de celles de la composition minérale des ingrédients utilisés et de leurs propriétés (particulier de leurs comportements en suspension aqueuse), ainsi que du mode et de l'intensité de la pulvérisation et de la préparation des constituants de la glaçure.

b) Propriétés des poudres

Les glaçures sous forme de poudre peuvent subir une démixtion si on les agite et si elles sont constituées de particules de densité ou de formes différentes. C'est pourquoi les particules constitutives doivent avoir des textures identiques, et les composés de masse volumique élevée, comme les frites au plomb, le rutile, le basalte, devraient être utilisés sous forme de poudres aussi finement moulues que possible. Cela vaut aussi pour l'utilisation de ce genre de matières premières pour les barbotines de glaçure.

c) Propriétés des suspensions aqueuses

Les glaçures sont plus ou moins visqueuses selon leur teneur en substances solides. Plus cette teneur est élevée, plus la suspension est visqueuse. Mais la viscosité des glaçures dépend aussi de la quantité de substances argileuses qu'elles contiennent, en effet, de telles substances peuvent absorber de l'eau.

d) Température de cuisson optimale

Généralement, on ne fixe pas la température de cuisson optimale d'après les exigences de la glaçure, mais plutôt d'après les propriétés du tesson, qu'il doit conserver à cette température. La température de cuisson optimale est déterminante pour propriétés de la glaçure liquide, comme la viscosité, la tension superficielle, le pouvoir dissolvant,... etc, dont les valeurs sont liées à la température. Dans tous les cas, pour que s'établisse un équilibre de la température de cuisson optimale. Pour que la glaçure puisse fondre aussi à cette température, elle doit avoir la composition adéquate.

III.4. Propriétés des couches de glaçures en cours de séchage et après séchage

La couche de glaçure se compose à ce stade d'une pâte plus ou moins poreuse et spongieuse de grains de tailles diverses, avec le plus souvent une cohérence faible.

III.5. Retrait de la couche de glaçures au séchage

La couche de glaçure appliquée subit ensuite un important retrait par assèchement si sa recette contient des substances argileuses prédominant, ou si elle contient de grandes quantités de substances susceptibles d'absorber de l'eau. Le retrait au séchage est inférieur lorsque la glaçure renferme davantage de substances rigides (quartz, feldspath, ... etc.) et est obtenue avec des poudres et des barbotines moins finement moulues. Ainsi les barbotines présentant un important retrait au séchage, comme les engobes, doivent autant que possible être appliquées sur un tesson cru, ce type de tesson présentant lui aussi un retrait au séchage approprié, tandis que des glaçures très fines s'appliquent mieux sur un tesson précuit.

Les glaçures habituelles sont « maigres », présentent un retrait au séchage infime (très petit), et conviennent donc peu à des tessons crus ou humides ; les glaçures d'argile n'adhèrent qu'aux tessons précuits en couches très minces, sans peler.

C'est pourquoi les glaçures pour mono-cuisson, conçues pour application sur une pièce crue, doivent être fixées précisément en fonction du retrait au séchage du tesson et/ou être appliquées au bon moment, lorsque le retrait par séchage du tesson a déjà commencé depuis suffisamment longtemps. Sinon il faudra compter avec des défauts, tels que des glissements ou des écaillages.

On évite un retrait important de la couche de glaçure au séchage lorsque la barbotine est appliquée au pistolet, de sorte que chaque goutte puisse sécher aussitôt la surface du

tesson. Cela empêche que les gouttes forment un film humide cohérent (surface brillante et humide par aspersion. De toute manière, ce genre de surface aspergée serait très friable, spongieuse et peu fiable vis-à-vis des attaques pouvant survenir au début du palier de chauffage [10].

III.6. L'adhérence de la glaçure au tesson

L'adhérence de la couche de glaçure sèche, brute et pas encore cuite dépend de différents facteurs :

- L'adhérence peut être considérablement améliorée par la présence d'une grande quantité de substances argileuses dans la glaçure. Mais cette quantité ne doit pas être importante au point d'intensifier le retrait de la glaçure au séchage. C'est pourquoi on cherche généralement à avoir au moins 10% d'argile ou de kaolin dans la glaçure.
- L'adjonction de colles organiques telles que des sucres, de la dextrine, du blanc d'œuf, de la colle de cellulose, de la gomme arabique,... etc, peut fortement augmenter l'adhérence de la glaçure au tesson, mais modifie aussi parfois le comportement de la barbotine à l'aspiration et au séchage sur le tesson. L'augmentation de l'adhérence n'est pas seulement provoquée par une action de collage, mais aussi par un ralentissement de la restitution de l'eau de la barbotine, suite au colmatage des ouvertures des pores du tesson.
- La vitesse de désorption de l'eau de la barbotine sur le tesson a une influence essentielle sur l'adhérence de la glaçure au tesson : plus les pores du tesson aspirent rapidement l'eau de la barbotine, donc plus la couche de glaçure sèche vite, et plus la couche sèche colle mal, plus l'élimination, de l'eau est lente, plus la glaçure sèche ne colle solidement. Des restes de glaçure desséchés dans les récipients à glaçure et sur les mélangeurs la démontrent lors du nettoyage. La porosité et l'absorbance du tesson jouent un grand rôle, il en est de même de l'hygroscopie de la barbotine et du degré de dispersion des plus fines particules de la glaçure.
- Les retraits au séchage et à la cuisson de la glaçure devraient se dérouler de façon analogue à ceux du tesson au séchage et à la cuisson, pour peu qu'une adhérence optimale de la couche de glaçure soit garantie la fusion. C'est particulièrement important pour les glaçures brutes et les glaçures pour cuisson à haute température, qui peuvent ne pas comporter de frites, mais aussi pour les glaçures d'argile.
- Toute pollution de la surface du tesson pouvant se former lors du séchage du fait du dépôt de composants hydrosolubles de la pâte (efflorescences) de séchage), toute sort

de poussière, ou encore toute trace de graisse- de telles traces peuvent se former même en manipulant le tesson- gênent le mouillage du tesson par la glaçure sous forme de suspension aqueuse et peuvent ainsi entraîner une diminution, voire une disparition, de l'adhérence.

- Une seconde application de la glaçure sur une première couche brute en cours de séchage ou déjà séchée peut diminuer l'adhérence de la glaçure au tesson, les deux couches peuvent alors peler et se désolidariser du tesson, une interaction complexe entre plusieurs processus physiques étant à l'œuvre.
- Un échauffement rapide diminue l'adhérence d'une couche de glaçure brute ; même sur un tesson cru, une glaçure normale (barbotine maigre) colle souvent mal, ce qui se remarque en général clairement lors du chauffage avant la température de cuisson optimale entre 400 et 900°C.

III.7. Différent échanges entre le tesson et la glaçure

❖ échanges lors de l'application de la glaçure

En fonction de sa porosité et de absorbance, le tesson absorbe (au cours de l'application de la barbotine sur les tessons poreux et précuits) une plus ou moins grande quantité d'eau, plus ou moins vite, issue de la barbotine, dans le même temps, la quantité de matière solide à la surface du tesson reste la même.

L'absorbance du tesson repose sur l'entrelacement de pores capillaires (la porosité apparente, dit également porosité ouvert), cet entrelacs se compose essentiellement de méso pores (diamètre de 2 à 50 nm) et de micropores (diamètre <2nm), plutôt que de macropores (>50nm).

L'eau issue de la barbotine diffuse dans les pores capillaires et en expulse l'air vers la surface du tesson. Cette eau doit être à son tour expulsée du tesson avant cuisson par séchage.

❖ Echanges au cours du séchage

Pendant le séchage, l'eau doit disparaître des pores du tesson et de la glaçure. La vitesse de vaporisation de l'eau dépend de l'humidité relative de l'atmosphère extérieure, de l'épaisseur du tesson de la forme des pores et de leur taille.

Les tessons précuits séchant plus vite que les tessons crus après émaillage, la structure capillaire des premiers étant mieux développée que celle des seconds. Un séchage lent et total après vitrification résorbe les défauts éventuels : l'eau vaporisée à la surface des pièces émaillées provoque une dépression engendrant une aspiration en direction de la surface externe et faisant migrer l'infime filet d'eau contenu dans les pores vers l'extérieur. Si le

séchage est trop rapide, le filet d'eau dans les capillaires se rompt, le transport d'eau continu est interrompu et perturbé, le séchage devient irrégulier, incomplet ou retardé.

❖ **Echanges lors de la cuisson de la glaçure**

Lors de la cuisson d'une pièce émaillée, il se produit un dégagement de gaz, soit en raison de la composition chimique telles que la décomposition des carbonates et la déshydratation de l'argile, soit parce qu'il y a de l'air emprisonné dans la glaçure en poudre ou dans le tesson (si dernier est poreux) [3].

❖ **Echanges lors du refroidissement**

Lors de refroidissement se forme la structure définitive de la couche de glaçure et du tesson jusqu'au domaine de températures comprises entre environ 500 à 700°C°. En dessous, la glaçure et éventuellement la phase vitreuse du tesson sont solidifiées.

Toutefois, jusqu'à la température ambiante, les volumes du tesson et de la glaçure diminuent malheureusement le plus souvent dans des proportions différentes en raison de la baisse de la température, soit de façon continue, soit, dans certains domaines, de façon brutale par suite de modifications structurales de constituants cristallins. Ici sont surtout significatives les transformations des formes cristallines de SiO₂, lesquelles engendrent, particulièrement pour le tesson, des changements de volume soudains lorsque le quartz α passe en quartz β à 575°C° ou lorsque la cristobalite α passe en cristobalite β vers 280°C (figure.III.1).et la couche de glaçure ne présente aucune contraction brutale aux températures correspondantes (figure.III.2).

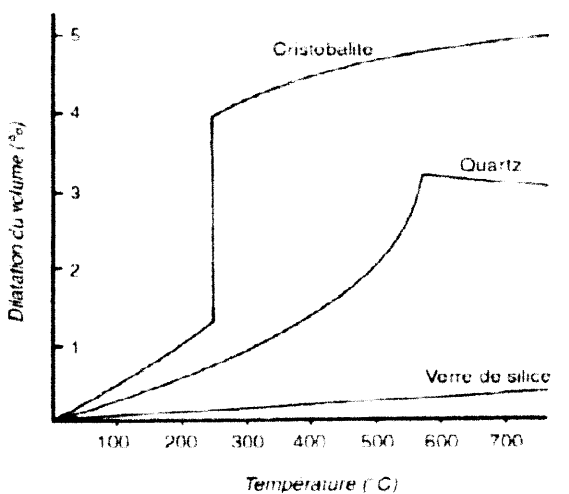


Figure.III.1: Représentation schématique de la Dilatation Thermique de SiO₂ cristallin et amorphe

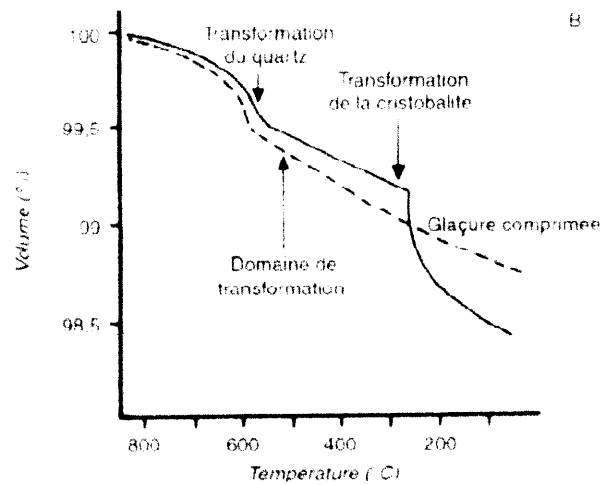


Figure.III.2: Représentation schématique de changement de volume d'un tesson riche en quartz et en cristobalite

III.8. Réactions de la glaçure liquide avec l'atmosphère de four

Dans une cuisson oxydante, l'atmosphère du four est bien sur constituée d'azote, mais contient aussi, généralement, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

Elle renferme également de l'oxygène, car la cuisson oxydante s'effectue sous excès d'air. L'oxygène diffuse dans la couche de glaçure et tous les composés présents dans la glaçure fondue seront oxydés, ce qui agit sur les couleurs et les surfaces.

Dans le cas d'une cuisson neutre, qui se déroule généralement dans un four électrique, il n'y a pas d'excès d'air. La proportion d'oxygène de l'air présente initialement dans le four est utilisée pour la combustion d'impuretés organique et pour d'autres processus oxydants, qui ont lieu au début de la cuisson, de sorte que puissent régner dans le four des conditions légèrement réductrices aux conditions de four, son atmosphère se dilate, et il ne circule aucun air frais, quand le four n'est température d'une cuisson optimale. Pendant que la température augmente dans le pas « aéré ». Cela n'arrivera pas avant le refroidissement, lorsque le volume de gaz dans le four se réduit alors à nouveau.

Dans une cuisson réductrice, qui s'effectue dans une atmosphère sous défaut d'oxygène, on trouve toujours des composants combustibles et oxydables-par exemple, H₂ ou CO gazeux, carbone solide, suie-, que les oxydes de la glaçure fondue chercheront à extraire.

La migration de l'oxygène hors de la glaçure vers l'atmosphère du four ou dans la glaçure est plus facile et plus rapide dans des liquides peu visqueux, voir fluides, que dans des glaçures très visqueuses.

III.9. Réaction chimiques entre la glaçure et le tesson

Les réactions chimiques entre la glaçure et le tesson déterminent la stabilité et l'adhérence de la glaçure au tesson cuit.

La glaçure fondue peut dissoudre certains constituants du tesson puisqu'en tant que liquide elle est plus mobile et plus riche en fondants. Pour ce faire, le pouvoir dissolvant du liquide doit être particulièrement grand, mais pas trop élevé pour éviter la « corrosion » du tesson. Cela se régule par des teneurs mesurées de SiO₂ et Al₂O₃ dans la glaçure.

L'intercouche doit être se former correctement, surtout dans les cas de basses températures de cuisson et d'un tesson poreux et manquant de fermeté

La formation correcte de l'intercouche est possible dans les conditions suivantes :

- glaçures présentant une bonne mouillabilité (faible tension superficielle), « riche en PbO ou en B₂O₃ » ;
- glaçures fondues peu visqueuses ;
- glaçures basiques, c.-à-d. à faible teneur en SiO₂, pour des tessons « acides », (riche en quartz) ;
- glaçures « acides » pour des tessons calcaires ;
- un bon pouvoir dissolvant de la glaçure fondue du fait d'une très forte teneur en oxydes alcalins, en oxyde de plomb et de bore ;
- une longue durée de cuisson et un maintien suffisamment long de la température de cuisson optimale.

Les réactions suivantes ne sont généralement pas souhaitées :

- formation accrue de bulles dans la glaçure, ce qui se produit le plus souvent en cas de « sur-cuisson » ;
- une glaçure basique mate absorbe une quantité trop importante de SiO₂ du tesson, ce qui la rend brillante au lieu de mate (cas observé pour des émaillages trop minces) ;
- une glaçure transparente incolore dissout trop fortement un engobe ;
- une glaçure de couleur claire absorbe une quantité trop importante d'oxyde de fer d'un tesson chauffé au rouge, et se colore trop [10].

III.10. L'aspect d'une glaçure

L'aspect de la surface cuite est entièrement déterminé par l'ensemble des facteurs suivants :

- La composition des poteries et la température de cuisson ;
- La composition des ingrédients de la glaçure ;
- L'épaisseur de la couche de la glaçure avant cuisson et le type de surface de la poterie avant l'émaillage ;
- Le profil exact de la courbe de cuisson courbe (température/temps) ;
- Le type d'atmosphère du four ;
- Les propriétés des fondants de la glaçure et leur réaction avec le tesson, éventuellement la vitesse d'écoulement des gaz des fumées ou la vaporisation de constituants de la glaçure ;
- L'apparition ou la séparation d'une ou plusieurs phases lors du refroidissement.

III.11. La différence entre le verre et la glaçure

Pour fabriquer des objets en verre, on doit uniquement prendre en considération les propriétés du verre à l'état liquide dans le domaine de déformation plastique (liquide surfondu) et solide, au contraire, les glaçures céramiques sont fortement liées au tesson, qui a une composition différente de celle des glaçures. Les glaçures céramiques doivent donc être compatibles avec le tesson, doivent en tout premier lieu conserver leur forme, leur couleur et leur aspect de surface sur le tesson, et doivent réagir plus ou moins avec le tesson. On doit donc prendre en considération les propriétés et la composition du tesson.

Pendant la cuisson de la glaçure, l'enduit liquide ne doit pas s'écouler sur la surface inclinée ; on le rend visqueux par une teneur relativement élevée en Al_2O_3

Au contraire, les verres fondus doivent être aussi fluides que l'eau, de sorte qu'ils puissent être « clarifiés », nets et sans bulle. Par exemple, les mélanges destinés aux verres à bière sont fondus à environ $1500^{\circ}C$ dans un four à cuve. C'est pourquoi leur teneur en Al_2O_3 est très faible.

Alors que dans les verres, le matériau est presque toujours homogène, cela n'est pas le cas pour les couches de glaçure. La glaçure est en contact avec le tesson d'une part, et l'atmosphère du four d'autre part ; le matériau peut absorber ou rejeter des composés chimiques différents par chacune de ses deux surfaces. C'est pourquoi pour presque toutes les couches de glaçure, on note une composition différente selon que l'on se place au contact du tesson, à la surface extérieure ou au milieu de la couche. Une telle inhomogénéité est la règle pour les glaçures céramiques ; qu'elle soit visible à l'œil nu est l'exception. Les couches de glaçure étant généralement très minces (la plupart ont une épaisseur de 0,1 à 0,3mm), leur aspect et leur composition subissent l'influence de leur environnement [10].

III.12. Les défauts dans les glaçures

Les défauts sont des phénomènes ou des propriétés indésirables apparaissant ou se manifestant dans des couches de glaçure. Dans certain cas, ils pourront être considérés comme des défauts, alors que dans d'autres cas, ils seront recherchés et serviront à des objectifs décoratifs particuliers.

Des défauts peuvent apparaître dans n'importe quel état de la glaçure : dans la barbotine, pendant la cuisson (glaçure fondue), dans la couche séchée. Les causes de ces défauts et les remèdes (voir annexe II).

Partie expérimentale

Chapitre I:
Les techniques d'élaborations

I.1. Introduction

Les techniques d'élaboration sont les différentes méthodes qui sont utilisés pour but de déterminer les propriétés physico-chimique, coefficient de dilatation et l'acidité (l'aspect de l'émail)... etc.

I.2. Préparation des échantillons

La préparation des glaçures demande des matières très pures. Après le concassage des matières premières tel que le feldspath et du quartz pour faciliter l'opération de broyage, car ces deux matières sont des aspects très durs.

I.2.1. Choix des matières premières

Les matières premières disponibles dans le stock de l'usine et en fonction des propriétés désirées, on trouve les matières premières suivantes :

- a. **Le feldspath** : deux types de feldspath utilisé le feldspath sodique et le feldspath potassique. Utilisé dans l'émail pour assurer la dureté et la résistance mécanique après la cuisson.
- b. **La dolomie** : utilisée dans la composition de l'émail pour augmenter la résistance mécanique et la dureté après la cuisson.
- c. **Le kaolin DD1** : Le kaolin DD1 est un kaolin très pur. Il ne contient que de la kaolinite et d'halloysite avec un taux d'impureté inférieure à 1%. Utilisé dans la composition de l'émail pour augmenter la blancheur, la résistance mécanique et la dureté après la cuisson.
- d. **Le carbonate de calcium** : est une poudre très fine de couleur blanche, utilisée dans les émaux pour augmenter la dureté après la cuisson.
- e. **Le kaolin de Remblend** : le kaolin est une matière qui contient essentiellement du kaolin, on extrait la kaolinite par un traitement physique.
- f. **L'oxyde de zinc** : est une poudre très fine de couleur blanche, utilisée dans les émaux pour activer l'action fluidifiante et donne une bonne brillance après la cuisson.
- g. **Silicate de zirconium** : est une poudre très fine, utilisée dans la composition de l'émail, influe négativement sur la brillance des émaux, elle augmente la dureté et la résistance mécanique du matériau en lui communiquant sa blancheur.
- h. **Le quartz de bir El-Ather** : le choix de ce quartz est motivé du fait de sa teneur maximal en SiO_2 et de sa teneur minimal en Fe_2O_3 le rôle de quartz dans un émail est d'augmenter sa résistance mécanique.

I.3. Méthode de préparation

La méthode de préparation de l'émail consiste à faire le protocole expérimental suivant :

Après le choix des matières premières et la détermination de l'humidité, et le calcul des recettes, nous préparons l'émail comme suite :

- Procéder aux pesées nécessaires ;
- Broyer le quartz et la dolomie dans la jarre avec une quantité d'eau nécessaire (40%) ;
- La jarre posée entre les rouleaux, et en laisse tourner pendant deux à trois heures ;
- Après en ajoute les restes des matières premières déjà pesés et une autre quantité d'eau (40% en poids) ;
- Entre temps si l'email est floclé, en ajoute quelque goutte de silicate de sodium.

A la fin de ces étapes, nous obtenons un émail dont les propriétés rhéologiques sont contrôlées par les trois testes (résidu, densité, viscosité).

Remarque : Quant la densité normal et la viscosité élevée, on ajoute quelque goutte de silicate de sodium.

I.3.1. Méthode d'émaillage

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de trempage et l'application des émaux sur la surface des pièces céramiques se fait après séchage des pièces façonnées (moulées).

L'application de cette méthode consiste à tremper rapidement une pièce céramique dans un bain d'email, puis l'enlever. L'épaisseur de la couche d'email obtenu après trempage dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels :

- ❖ La densité de l'émail ;
- ❖ La viscosité ;
- ❖ La porosité de support ;
- ❖ Le coefficient de dilatation ;
- ❖ Le temps de d'immersion ;
- ❖ Le temps de prise (séchage).

Remarque : les supports très poreux ont tendance à prendre plus d'émail que le moins poreux [24].

I.3.2. Cuisson des pièces émaillées

La cuisson est l'opération décisive des produits céramiques émaillés, se réalise dans un four tunnel dans les mêmes de l'usine.

En premier lieu on fait le chargement des pièces émaillées et séchées dans des gazettes réfractaires, ces dernières seront mis dans des chariots qui seront ensuite enfournés puis cuits à la température 1250°C pendant un temps de 24 heures compris le temps de refroidissement [24].

I.4. Les analyses effectuées dans le laboratoire de la SCS

1.4.1. Analyses physiques

I.4.1.1. L'humidité

Nous pesons 200g de matières premières(M_0) dans un capsule tarée, on règle l'étuve à $T=110^\circ\text{C}$. Nous y plaçons la capsule et quant la matière première devenait sèche, nous repesons(M_1).

Expression des résultats

L'humidité est calculée selon la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{I.1. [24].}$$

Ou :

M_0 : Masse de l'échantillon humide.

M_1 : Masse de l'échantillon sec.

H : Degré d'humidité(%).

Exemple : Le kaolin DD1

$$H(\%) = \frac{200 - 184.2}{200} \times 100$$

H=7.9%.

Dans le laboratoire de SCS, il y a plusieurs analyses effectuées, parmi ces analyses on trouve :

I.4.1.2. Contrôle de la densité

La densité est le rapport de la masse d'un corps par rapport à son volume. On fait ce contrôle :

- Chaque phase de préparation de l'email.
- Après chaque correction sur l'email.

Appareillage :

- Fiole d'un volume 100ml.
- Balance technique.

Procédé :

On pèse la fiole à vide (P_0), on occupe par l'email, on repese la remplie de nouveau (P_1). Pour calcul les résultats on utilise la formule suivante :

$$D = \frac{(P_1 - P_0)}{100} \dots\dots\dots I.2. [24].$$

Avec :

D : La densité.

P₀ : Poids de la fiole vide.

P₁ : Poids de la fiole remplie par le mélange.

I.4.1.3. Contrôle du refus après le tamisage

Après le tamisage le refus est le pourcentage en poids des particules grossiers qui ne passent pas à travers les ouvertures d'un tamis.

La méthode de détermination du refus après le tamisage, on fait ce contrôle :

- Chaque préparation de l'email.
- Chaque coulée.

Appareillage

- ✓ Balance technique ;
- ✓ Tamis 63µm ;
- ✓ Etuve ;

- ✓ Eau de robinet.

Procédé

On ajoute 100g de l'émail dans le tamis, on fait couler doucement l'eau de robinet, on estime que le tamisage est terminé lorsque l'eau traversant le tamis est tout à fait claire.

Les refus sont récupérés dans une capsule. On recueillera les refus qu'on pèsera sur la balance technique.

Remarque : la norme du refus doit être inférieure à 1%.

I.4.1.4. Contrôle de la viscosité

La viscosité est le temps d'écoulement d'un certain volume de l'émail à travers un orifice ayant un diamètre calibré. Cette procédure a pour objet de déterminer la vitesse d'écoulement d'un émail.

On fait ce contrôle :

- A chaque phase de préparation de l'émail ;
- A chaque correction de l'émail ;
- A chaque coulée.

**Appareillage**

- Fiole de 100ml ;
- Viscosimètre LEHMAN (coup Ford) avec un orifice de diamètre de 2.6mm ;
- Chronomètre.

Procédé

On remplit la coupe fond avec l'émail en tenant fermé l'orifice, pour remplir la fiole de 100ml en comptant le temps d'écoulement à l'aide d'un chronomètre.

Remarque : La norme de la viscosité de l'émail est inférieure à 60s.

I.4.1.5. Emaillage

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de trempage et l'application des émaux sur la surface des pastilles céramiques se fait après séchage des pastilles molliées.

L'application de cette méthode consiste rapidement les pastilles dans un bain d'émail. A la fin en place les pastilles à l'air libre pour sèche.

I.4.1.6. Cuisson

Les pastilles sont placées dans le four de production, pour subir le cycle thermique pendant une durée de 24heures. A la sortie du four les pastilles sont prêtes pour les tests.

I.4.1.7. La porosité

Matériel utilisé

- Balance de précision ;
- Bouilleur ;
- Raclette ;
- Papier abrasif ;
- Four de production.

Procédé

- Coulées les barrettes dans un moule en plâtre, après le démoulage, sécher les pendant 21heures à température ambiante, puis dans une étuve à 110°C pendant 4heures ;
- Emailler les barrettes aux trois côtés ;
- Enfournier dans le four de production ;
- Peser les échantillons ;
- Plonger les échantillons dans l'eau du brouilleur ou ils sont portés a ébullition pendant 3heures et refroidir pour 21heures ;
- Retirer les échantillons d'eau. Essayer sur la surface par une ligne mince et repeser sur la balance analytique ;
- Pour calculer la porosité on utilise la formule suivante :

$$\text{La porosité} = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \times 100 \dots \dots \dots \text{I.3. [24].}$$

P₁ : poids initial de l'échantillon.

P₂ : poids final de l'échantillon.

I.4.2. Les analyses mécaniques**I.4.2.1. La résistance à la flexion****Matériels utilisés**

- Moule en plâtre ;
- Etuve ;
- Raclette ;
- Pied à coulisse ;
- Appareil de mesure ;
- Four de production.

Procédé

- Des barrettes émaillé et cuit ;
- Mesurer la hauteur «h», la base «b» ;
- Placer la barrette sur deux supports distants de l=10cm ;
- Mettre l'appareil en branche ;
- A la rupture, on a la valeur obtenu «p» affichée sur l'écran.

Pour calculer la résistance à la flexion on utilise la formule suivante :

$$S = \frac{3 \times p \times l}{2 \times b \times h^2} \dots \dots \dots \text{I.4. [24].}$$

I.5. Calcul des émaux**I.5.1. Calcul de l'acidité «A»**

L'acidité c'est le rapport de la valence acide sur le rapport de la valence basique.

Avec :

Valence acides= (%mol SiO₂+ %molTiO₂+ %mol ZrO₂) + 3× (%mol B₂O₃+ %mol P₂O₅).

Valence basiques= (Somme% mol RO+ Somme% mol R₂O) +3× (%molAl₂O₃+ %molFe₂O₃).

On pose:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\%mol SiO_2 + \%mol TiO_2 + \%mol ZrO_2) = X \\ (\%mol B_2O_3 + \%mol P_2O_5) = Y \\ (Somme \% mol RO + Somme \% mol R_2O) = 1 \\ (\%mol Al_2O_3 + \%mol Fe_2O_3) = Z \end{array} \right.$$

Donc l'acidité:

$$A = \frac{X+3Y}{1+3Z} \dots\dots\dots I. 5.$$

I.5.2. Calcul la tension superficielle de la glaçure

C'est la force qui tend à rapprocher les molécules de la surface d'un liquide sur une longueur égale à l'unité. Elle est généralement mesurée en **dyn /cm**.

$$G = g_1P_1 + g_2P_2 + g_3P_3 + \dots + g_nP_n = \sum g_iP_i \dots\dots\dots I.6. [23,25].$$

Avec :

g_i : facteur propres des oxydes.

P_i : le pourcentage molaire.

Les coefficients de la tension superficielle des oxydes sont rassemblés dans le tableau suivant :

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂
g(dyn/cm)	5.8	5.1	4.3	5.2	0.1	2.9	2.9	0.0	4.5	3.5

Tableau. I.1 : Facteurs propres de la tension superficielle de chaque oxyde.

I.5.3. Calcul le coefficient de dilatation thermique «α»

Il caractérise la capacité d'allongement des dimensions de la matière pour une augmentation de température donnée.

Le coefficient de dilatation thermique «α» est calculé par :

$$\alpha = \alpha_1P_1 + \alpha_2P_2 + \alpha_3P_3 + \dots + \alpha_nP_n = \sum \alpha_iP_i \dots\dots\dots I.7. [6.19.26].$$

α : Le coefficient de dilatation thermique.

α_i : représente un facteur propre de chaque oxyde.

P : Le pourcentage molaire des différents oxydes.

Les coefficients de dilatation thermique des oxydes céramiques sont résumés dans le tableau suivant :

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂
(α_i) $\times 10^{-7}$ °C ⁻¹	-0.3	1.3	0.55	0.6	4.65	3.95	0.38	0.3	0.5	-0.6

Tableau. I.2 : Facteurs propres de coefficient de dilatation thermique des oxydes.

I.5.4. Détermination de la température de fusion (T_f)

A partir de la détermination de l'indice de fusibilité on peut déterminer la température de fusion de l'émail.

❖ **Calcul de fusibilité**

$$F = \frac{\alpha^1 n^1 + \alpha^2 n^2 + \dots + \alpha_i n_i}{b_1 m_1 + b_2 m_2 + \dots + b_i m_i} \dots \dots \dots \text{I.8. [26].}$$

Avec :

α_i : coefficient de fusibilité des oxydes fusible.

b_i : coefficient de fusibilité des oxydes difficilement fusible.

n et m sont les teneurs pondérales des oxydes correspondants.

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	ZnO
Coefficient de fusibilité	1.2	0.8	0.8	0.6	1	1	1	1

Tableau. I.3 : Coefficient de fusibilité de chaque oxyde.

I.5.5. Formule de SEGER

I.5.5.1. Formules stœchiométrique

➤ **Définition et principe**

La formule stœchiométrique est basée sur la théorie de Seger, chimiste allemand qui a établi la série de cônes gyroscopiques portant son nom. La principale utilisation de la formule Seger tient à ce qu'elle représente un instrument de contrôle simple pour aligner entre eux les rapports molaires des trois groupes d'oxydes et a l'intérieur d'un même groupe [21, 27]. Elle joue aussi un rôle important dans l'interprétation des phénomènes de cuisson des pâtes et des glaçures. Il est donc important de pouvoir écrire une formule de pâte « universelle », dite aussi formule unitaire. Elle est exprimée par le nombre de molécules de chacun des composés

chimiques contenus dans la pâte. Aussi, elle est déterminée par le calcul à partir de la composition chimique centésimale de la pâte cuite. Et se représente en trois colonnes.

I.5.5.2. Calcul la composition chimique de l'émail

A partir de la composition chimique des matières premières (voir annexe I) on fait le calcul de la composition chimique de l'émail.

On calcule le pourcentage massique de chaque oxyde.

Exemple : (recette N°=3) pour S_iO_2

$$S_iO_2 = [(45.31 \times 6 + 68 \times 34 + 98.5 \times 26 + 0.06 \times 10 + 15.75 \times 33 + 0.2 \times 7 + 0 \times 1.25)] = 57.057\%$$

$$S_iO_2 = 57.057\%$$

De la même manière on calcule le pourcentage de différent oxyde.

Les oxydes	Pourcentage en poids %
S_iO_2	57.057
T_iO_2	0.07
ZrO_2	10.361
Al_2O_3	10.644
Fe_2O_3	0.135
Na_2O	3.635
K_2O	0.121
MgO	14.851
CaO	2.805
ZnO	1.25

Tableau. I.4 : La composition chimique de l'émail.

I.5.5.3. Calcul les fractions molaire

Pour les fractions molaires on utilise la formule suivante :

$$F = \frac{\% \text{ en poids}}{M} \dots \dots \dots I. 9.$$

Avec :

F : Fraction molaire.

M : poids (masse) moléculaire.

D'après la formule, on trouve les fractions molaires de chaque oxyde.

Exemple pour SiO₂ on trouve :

$$F(\text{SiO}_2) = (57.057/60.08) = 0.95$$

$$F(\text{SiO}_2) = 0.95$$

De la même manière on calcule les fractions molaires des différents oxydes

Selon la formule de «SEGER» on trouve :

Oxydes basiques	Oxydes acides	Oxydes amphotères
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O}=0.058 \\ \text{K}_2\text{O}=0.01 \\ \text{ZnO}=0.015 \\ \text{MgO}=0.069 \\ \text{CaO}=0.264 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2=0.949 \\ \text{TiO}_2=0.0008 \\ \text{ZrO}_2=0.084 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3=0.104 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3=0.0008 \end{array} \right.$
Somme=0.409		

D'après la formule de «SEGER» la somme des oxydes basiques est égale à 1.

Donc on divise tous les oxydes par 0.409 et on trouve :

Oxydes basiques	Oxydes acides	Oxydes amphotères
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O}=0.143 \\ \text{K}_2\text{O}=0.004 \text{TiO}_2=0.02 \\ \text{ZnO}=0.038 \text{ZrO}_2=0.205 \\ \text{MgO}=0.169 \\ \text{CaO}=0.646 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2=2.317 \\ \text{ZrO}_2=0.205 \\ \text{TiO}_2=0.02 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3=0.254 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3=0.002 \end{array} \right.$
Somme=1		

L5.5.4. Calcul du pourcentage molaire (P)

$$P(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$1.549 \longrightarrow 100\%$$

$$0.104 \longrightarrow P(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$P(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6.736\%$$

De la même manière on peut calculer les autres recettes.

Les oxydes	Masse moléculaire	Fraction molaire(F)	Fraction molaire(F)	Le pourcentage molaire(P)
SiO_2	60.08	0.949	2.317	61.287
TiO_2	79.88	0.084	0.205	0.056
ZrO_2	123.20	0.0008	0.02	5.426
Al_2O_3	101.96	0.104	0.254	6.735
Fe_2O_3	159.60	0.0008	0.002	0.055
Na_2O	61.98	0.058	0.143	3.785
K_2O	94.19	0.01	0.646	0.084
MgO	40.30	0.015	0.038	4.492
CaO	56.08	0.264	0.169	17.089
ZnO	81.38	0.069	0.004	0.991
Somme		1.554		100

Tableau. I.5 : Les fractions molaires, les masses moléculaires et les pourcentages molaires des oxydes.

I.5.5.5. Calcule le rapport Silice/Alumine «S/A»

Le rapport Silice/Alumine par définition c'est le rapport de fraction molaire silice sur la fraction molaire alumine :

$$S/A = \frac{F(S)}{F(A)} \dots \dots \dots \text{I. 10.}$$

Avec :

F(S) : Fraction molaire de la silice.

F(A) : Fraction molaire de l'alumine.

Exemple pour la recette n°3 : $S/A = 2.317/0.245 = 9.45$

I.6. La blancheur

La mesure de la couleur blanche a été faite avec l'appareil MINOLTA CR-410 sachant que nos échantillons sont mesurés à l'Entreprise de carbonate de calcium & Granulat (E.N.G) d'El Khroub. Les résultats sont résumés dans tableau ci-dessous :

Recette	La blancheur (L%)	(a*)	(b*)
Ref1	88.74	-0.1	+2.9
Ref2	91.52	-0.54	+2.99
R3	91.69	-0.17	+2.47
R6	92.88	-0.25	+3.45
R7	93.58	-0.58	+2.96
R9	91.75	-0.05	+2.53

Tableau. I.6 : La blancheur de quelque échantillon.

I.7. Analyses chimiques

I.7.1. Attaque chimique

I.7.1.1. Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante

Soumettre la surface émaillée au contact d'une solution d'acide citrique à la température ambiante pendant un temps déterminé et procéder à l'examen de l'aspect de la surface émaillée.

L'acide citrique (qui n'est qu'un composant commun des organismes vivants puisqu'il participe aux processus métaboliques de toutes les cellules du corps) est un des acides les plus répandus permet les végétaux et il figure dans presque tous les fruits, dans le bois, dans les champignons et même dans le tabac.

Quelque caractéristique technique :

- Action nettoyante ;
- Anticalcaire ;
- Dissolution de la rouille ;
- Détruit les champignons, les algues (lichens), les bactéries ;
- Antibactérien ;
- pH acide ;
- Détartre l'ion, l'émail, les machines à laver/ à café ;

- Non toxique pour l'homme et l'environnement ;
- L'acide citrique ne convient pas à l'émail, à l'aluminium, au marbre, en général à toutes les surfaces sensibles aux acides.

Matériels utilisés

- une éprouvette graduée de 100 ml ;
- des pipettes de 1 ml ;
- un torchon de coton blanc ou on lin ;
- un crayon de dureté HB ;
- des verres de montres de 40 mm de diamètre ;
- une balance précise à 0.1 g près ;
- une ampoule loupe de 3.5V montée sur un boîtier 4.5V.

Mode opératoire

- Préparation de la solution d'essai
Peser, à 0.1g d'acide citrique cristallisé ($C_6H_8O_7, 1H_2O$) pur pour analyse et les dissoudre dans 100 ml d'eau fraîchement.
- Description de l'essai
 - Utiliser une solution d'acide citrique fraîchement préparé (moins de 6h) ;
 - Déposer sur chaque éprouvette, à l'aide d'une pipette, 1 ml de la solution d'acide citrique de façon à former une seule goutte sur la surface émaillée ;
 - Laisser réagir pendant 15 minutes ;
 - Recevoir cette goutte dans un verre de montre de façon à éviter l'évaporation. Le verre de montre repose sur l'éprouvette par le bord rose ;
 - Après le temps prescrit, enlever le verre de montre et nettoyer l'éprouvette sous un courant d'eau déminéralisée.

Expression des résultats

Elle est schématisée sur la figure (I.1).

-Si aucune attaque n'est visible

Tracer cinq traits parallèles sur la surface essayée à l'aide d'un crayon HB, puis essuyer la surface à l'aide de chiffon sec. Pour une bonne appréciation, il est indispensable que les traits de crayon soient prolongés de part et d'autre de la partie attaquée.

- Les traits de crayon sont effacés : l'émail est classée AA.
- Les traits ne sont pas effacés, nettoyer à l'aide d'un chiffon humide :

-Les traits sont effacés, l'émail est classée A.

-Ils ne le sont pas, l'émail est classée B.

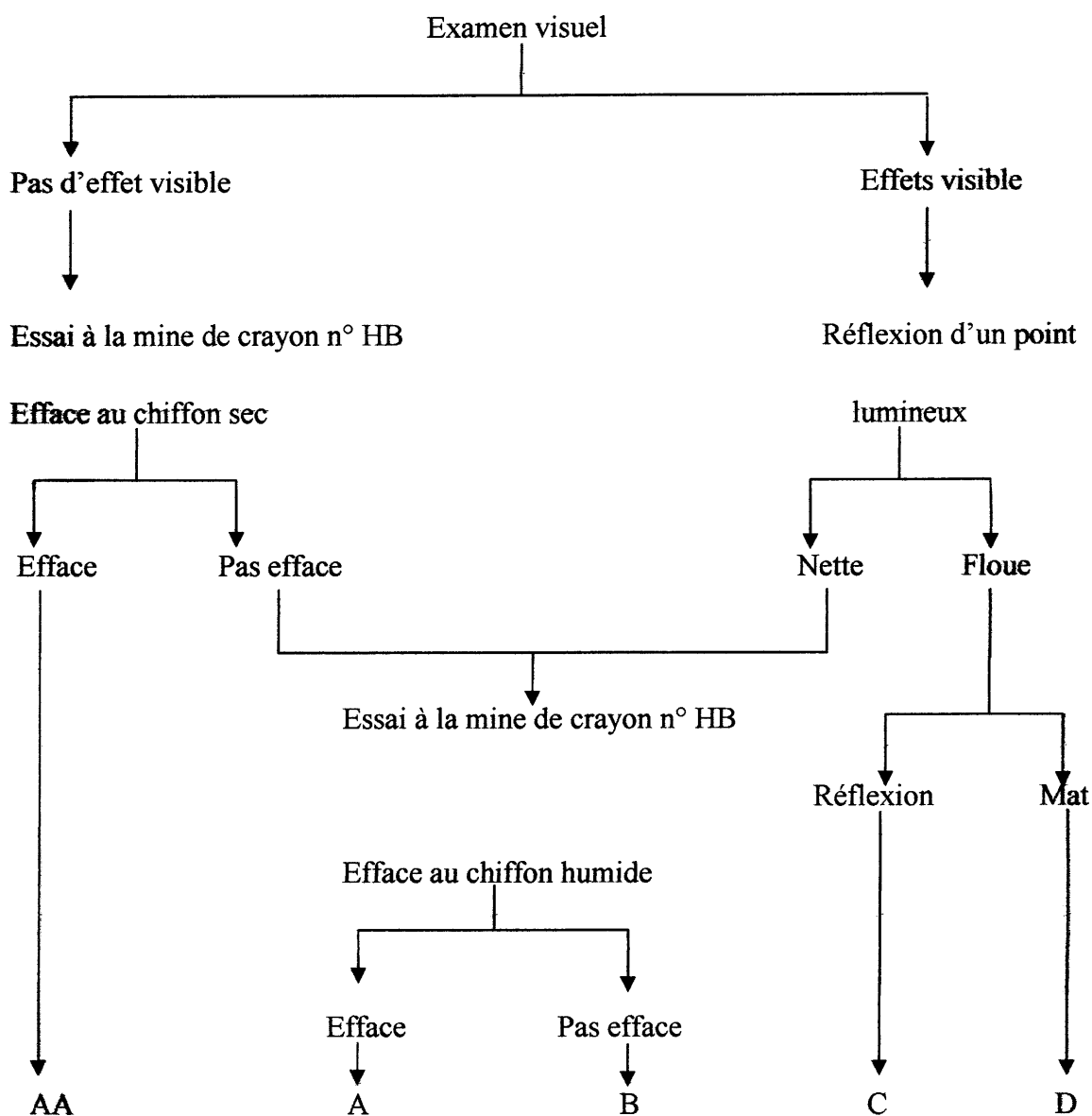


Figure. I.1 : Expression de résultats.

I.7.1.2. Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches

Evaluer l'importance des dégradations subies par l'émail mis en contact avec certains produits chimiques ou colorants.

Verrerie et solution

- Verres de montre (diamètre 40 mm) ;
- Eprouvette graduée de 50 ml ;
- Eau oxygénée à 20 ml ;
- Solution de permanganate de potassium (10 g/l).

Mode opératoire

- Préparation des solutions ;
- Description de l'essai ;
- Déposer quelques gouttes des produits cités en différents endroits de l'éprouvette ;
- Placer sur chaque produit un verre de montre ;
- Laisser agir les produits pendant 2h ;
- Retirer alors les verres. Rincer les éprouvettes avec l'eau déminéralisée et les essuyer avec un linge propre.

Expression des résultats

- Pour l'eau oxygénée, évaluer l'attaque à l'aide de l'essai à la mine de crayon ;
- Pour le permanganate de potassium (colorant), noter s'il y a : tâche, légère tâche ou absence de coloration.

I.8. Méthode spectroscopiques

I.8.1. La spectroscopie Infrarouge

L'analyse FTIR est effectuée au laboratoire MPCA du département de génie des procédés, F.S.T université de Jijel

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analyse, elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentés dans le matériau.

I.8.1.1.Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre a transformée de Fourier qui et les envoie sur l'échantillon un rayonnement IR et mesure les langueurs d'onde aux quelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

-Instrumentation

Un spectromètre infra-rouge est composé de :

- Une source de lumière ;
- Un compartiment à échantillon ;
- Un prisme pour décomposer la lumière de la source (système dispersif) ;
- Un détecteur ;
- Un enregistreur [28].

Le rayonnement de la source lumineuse multi fréquentielle et l'intensité égale dans le temps en un interferogramme, qui n'est pas une fonction de la fréquence mais du temps (ce qui signifie une transformation du domaine des fréquences en du temps).

Après traverser en un spectre (donc dans le domaine des fréquences) par une opération mathématique appelé « transformée de Fourier» [29].

I.8.1.2. Type de vibration

Il existe deux types de vibration moléculaires : les vibrations d'allongement et les vibrations de déformations.

Une vibration d'allongement est une vibration au cours de laquelle deux atomes se rapprochent et s'éloignent, le long de deux axes commun.

Dans une vibration de déformation, ce sont les angles entre liaisons qui sont modifiés. En effet les perturbations survenant dans la répartition des diverses vibrations responsables des interactions qui se produisent entre cette molécule et le champ électromagnétique [29].

- **Mode opératoire**

- Gratter la surface émaillée des pièces céramiques ;

- Broyer la poudre de l'émail.

- Méthodes d'échantillonnage :

La méthode consiste à broyer quelques milligrammes (0.1 à 0.2% d'échantillon) sec en présence de poudre de NaCl sec, dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite comprimé dans une presse hydraulique ou manuelle, sous une pression de 5 à 8 t/cm².

La pastille frittée qui en résulte, d'aspect translucide, correspond à une dispersion de l'échantillon dans une matrice solide (NaCl). Le spectre de la pastille translucide ainsi obtenue est caractéristique de l'échantillon, puisque le NaCl est transparent dans l'infrarouge [28].

Chapitres II :
Résultats et interprétations

II. Résultats et interprétations

II.1. Le choix des recettes

L'ensemble de ce travail est exécuté dans l'usine de production de la céramique sanitaire SCS d'El-Milia où nous disposons de toutes les installations nécessaires pour effectuer cette étude.

Les différentes recettes proposées sont résumées dans les tableaux suivants :

<i>Recette N°=1(Rf1^a)</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin RMB	6
Feldspath Na	34
Quartz bir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	14.5
Dolomie	7
Oxyde de Zinc	2.5
Somme	100

<i>Recette N°=2(Rf2^b)</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin RMB	6
Feldspath Na	34
Quartz bir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	7
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

<i>Recette N°=3</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	6
Feldspath Na	34
Quartzbir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Talc	7
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

<i>Recette N°=4</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	6
Feldspath Na	34
Quartzbir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	14.5
Dolomie	7
Oxyde de Zinc	2.5
Somme	100

<i>Recette N°=5</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	8
Feldspath Na	34
Quartz bir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	14.5
Dolomie	2.25
Talc	4
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

<i>Recette N°=6</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	10
Feldspath Na	32
Quartz bir El-Ather	24
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	7
Talc	-
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

<i>Recette N°=7</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	10
Feldspath Na	32
Quartzbir El-Ather	24
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	3
Talc	3
Oxyde de Zinc	2.25
Somme	100

<i>Recette N°=8</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	9
Feldspath Na	32
Quartz bir El-Ather	24
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	4
Talc	3
Oxyde de Zinc	2.25
Somme	100

<i>Recette N°=9</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
KaolinDD1	6
Feldspath K	34
Quartzbir El-Ather	26
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	7
Talc	-
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

<i>Recette N°=10</i>	
Matières premières	Pourcentage en poids (%)
Kaolin DD1	7
Feldspath Na	34
Quartzbir El-Ather	24
Carbonate de Ca	10
Silicate Zircon	15.75
Dolomie	5
Talc	3
Oxyde de Zinc	1.25
Somme	100

Tableau. II.1 : Les différentes recettes proposées.

Remarque : -Rf1^a meilleur échantillon de : K. Boudegdegh, V. Diella, A. Bernasconi, A. Roula et Y. Amirouche ; «composition effects on the whiteness and physical-mechanical properties of traditional sanitary- wareglaze ».

-Rf2^b meilleur échantillon de : Aguib Rahma et Laggoun Hadjer [30].

H.2.L'humidité :

L'humidité des matières premières est donnée dans le tableau suivant :

Matières premières	L'humidité en (% en poids)
Kaolin RMB	8.5
Kaolin DD1	7.9
Feldspath Na	0.4
Feldspath K	0
Quartzbir El-Ather	0.35
Carbonate de Ca	0
Silicate Zircon	0.45

Dolomie	0.1
Talc	0
Oxyde de Zinc	0

Tableau. II.2 : L'humidité des matières premières.

On remarque que l'humidité de matières plastique kaolin importé RMD est plus élevée que celle de matière locale kaolin DD1.

II.3. Résultats de la formule de SEGER

Les résultats obtenus sont exprimés en fraction molaire pour chaque oxyde et sont regroupés dans le tableau suivant :

	Oxydes	Rf1	Rf2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Basiques	CaO	0.6204	0.6436	0.5882	0.623	0.6995	0.9034	0.6988	0.6094	0.6436	0.5697
	MgO	0.1634	0.1695	0.1792	0.1637	0.0538	0.0052	0.1202	0.17	0.1695	0.1066
	K ₂ O	0.0063	0.0066	0.0039	0.0031	0.0031	0.001	0.0004	0.0033	0.0066	0.0165
	Na ₂ O	0.1377	0.1428	0.1813	0.138	0.1325	0.0173	0.1203	0.1448	0.1428	0.02186
	ZnO	0.0720	0.0373	0.0474	0.0722	0.1111	0.0731	0.0603	0.0725	0.0375	0.0886
	Somme	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Amphotères	Al ₂ O ₃	0.2167	0.2251	0.3227	0.2237	0.2471	0.5646	0.247	0.2854	0.2107	0.05871
	Fe ₂ O ₃	0.0029	0.0030	0.0055	0.0019	0.0326	0.0688	0.0026	0.0031	0.0030	0.00191
Acides	SiO ₂	2.2120	2.3113	3.1194	2.2178	2.2485	5.9329	2.0836	2.4816	2.3113	5.2282
	TiO ₂	0.0021	0.0022	0.0026	0.0020	0.0018	0.0008	0.0009	0.0022	0.0022	0.0065
	ZrO ₂	0.1814	0.2044	0.26	0.1821	0.1750	0.0254	0.1834	0.2207	0.2044	0.7217

Tableau. II.3 : Résultats de la formule de SEGER des différentes recettes.

La formule de SEGER nous a permis de maîtriser les oxydes en fraction molaire dont les recettes, notamment les oxydes basiques. La somme des oxydes basiques est égale 1 ce qui résulte un bon indicateur de la température de fusion voulue.

II.4. Résultats des propriétés physiques et mécaniques

Les analyses physiques et mécaniques sont effectuées au niveau du laboratoire de SCS.

Les résultats de la résistance à la flexion sont résumés dans le tableau suivant :

Recette N°	B	h	P	S(MPa)
Rf1	1.94	1.88	237.47	50.65
Rf2	2.02	2.02	220.87	39.29
R3	2.07	1.9	285.1	56.07
R4	2	1.92	275.6	54.67
R5	2	1.96	210.52	40.24
R6	2.05	2	354.3	63.75
R7	2.07	2.01	371.37	65.03
R8	2.1	1.95	244.67	45.25
R9	2.05	1.92	272.57	52.81
R10	2.02	1.98	245.7	45.20
Normes de SCS				38.25

Tableau. II.4 : Résistance à la flexion.

Interprétation

On remarque que les valeurs de la résistance à la flexion de toutes les recettes sont supérieures à celle de la norme. Généralement la résistance à la flexion dépend de la composition chimique (oxydes) de l'échantillon étudié d'une part et d'autre part de la granulométrie. On constate que l'échantillon 07 possède la résistance à la flexion la plus élevée sachant qu'il contient le pourcentage le plus élevé du kaolin DD1 (10%).

Porosité

Les résultats de la porosité sont donnés dans le tableau suivant :

Recette	Poids initial	Poids final	Absorption %	Absorption_{moy} %
Rf1	55	55.04	0.073	0.243
	56.49	56.7	0.372	
	51.05	51.24	0.372	
	51.42	51.5	0.155	
Rf2	53.59	53.62	0.056	0.137
	62.29	62.42	0.208	
	59.43	59.52	0.151	
	52.83	52.9	0.132	
R3	49.26	49.27	0.020	0.146
	59.1	59.33	0.389	
	51.61	51.68	0.135	
	50.31	50.33	0.039	
R4	52.99	53.01	0.037	0.058
	56.74	56.78	0.070	
	52.34	52.36	0.038	
	56.13	56.18	0.089	
R5	58.8	58.96	0.272	0.288
	54.55	54.75	0.366	
	49.08	49.19	0.224	
	58.18	58.35	0.292	
R6	60.69	60.74	0.082	0.076
	58.14	58.16	0.034	
	54.9	54.96	0.109	
	64.14	64.19	0.078	
R7	62.59	64.64	3.275	0.892
	51.83	51.91	0.154	
	65.14	65.15	0.015	

	64.76	64.84	0.123	
R8	58.44	58.48	0.068	0.190
	59.72	59.82	0.167	
	56.2	56.44	0.427	
	60.3	60.36	0.099	
R9	58.72	58.75	0.051	0.101
	56.41	56.5	0.159	
	53.01	53.08	0.132	
	62.53	62.57	0.064	
R10	60.04	60.12	0.133	0.122
	63.56	63.61	0.078	
	58.48	58.6	0.205	
	54.26	54.3	0.074	

Tableau. II.5 : Les résultats de la porosité.

➤ Les résultats des refus, densité et porosité sont résumés dans le tableau suivant :

Recettes N°	Refus R(%)	Densité D (g/l)	Porosité Abs (%)	Viscosité $\eta(S)$
Rf1	0.5	1770	0.243	17.56
Rf2	0.4	1770	0.137	18.50
R3	0.3	1775	0.146	29
R4	0.4	1785	0.058	20.79
R5	0.5	1775	0.288	18.46
R6	0.3	1775	0.076	22.28
R7	0.2	1785	0.892	38.27
R8	0.4	1765	0.190	33
R9	0.3	1780	0.101	19.07
R10	0.2	1780	0.122	19.37
Norme SCS	< 1	[1740 – 1770]	-	<60

Tableau. II.6 : Les propriétés physiques.

Interprétation

Concernant les tests de la barbotine de l'émail on constate :

- On remarque que le refus des recettes proposées est très faible et le résidu en matière solide est négligeable, c'est-à-dire le broyage des matières premières est fini.
- En ce qui concerne la viscosité, On remarque que la valeur de la viscosité de toutes les recettes est dans les normes sachant que la recette N°7 est la plus élevée et la recette N°=1 possède la viscosité la plus faible.
- Concernant la densité, elle varie dans l'intervalle de la norme (1740 à 1770 g/l). On remarque que les recettes N°=4,7, 9 et 10 sont les plus denses et que la recette N°=8 moins dense.
- Le phénomène d'absorption d'eau est très important dans la fabrication des pièces céramiques. D'après les résultats obtenus, on constate que la valeur de la porosité est presque négligeable pour les échantillons 4, 6,7, ce qui explique l'imperméabilité parfaite de nos échantillons.

II.5. Les caractéristiques de l'émail :

Les caractéristiques de l'émail sont données dans le tableau suivant :

N° recettes	Rapport (S/A)	Fusibilité « F »	Coefficient de Dilatation « $\alpha \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ »	Tension superficielle (dyn/cm)
Rf1	10.20	0.197	60.38	361.19
Rf2	10.26	0.178	59.86	359.95
R3	9.66	0.139	54.49	350.775
R4	9.91	0.194	59.86	352.96
R5	9.10	0.222	60.14	362.71
R6	10.5	0.096	44.22	336.50
R7	8.44	0.193	59.61	367.79
R8	8.70	0.169	56.2	360.00
R9	10.96	0.179	60.20	359.10
R10	8.90	0.146	42.03	339.41

Tableau. II.7 : Les caractéristiques de l'émail

Interprétation

➤ Coefficient de dilatation thermique

D'après le calcul du coefficient de dilatation thermique on remarque que :

Le coefficient de dilatation thermique des recettes N° (1, 5, 9) est plus élevé ce qui explique le taux des fondants (K_2O , Na_2O , CaO) est assez important par contre le coefficient de dilatation thermique de la recette N°10 est plus faible ce qui résulte un taux des fondants aussi faible. Il faut noter que, le coefficient de dilatation thermique est proportionnel avec la viscosité.

L'expérience a montré que lorsque le coefficient de dilatation de l'émail et le tesson sont proches donne une meilleure interaction et cohésion donc la recette N°10 qui possède le coefficient le plus proche de tesson $\alpha_{p\grave{a}te} = 40.21 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

➤ La température de fusion(T_f)

A partir des calculs de la fusibilité des recettes, on constate que la fusibilité de toutes les recettes est très proche, ce qui explique la température de fusion de l'émail est presque la même.

➤ La tension superficielle

On constate que les tensions superficielles des recettes N°1, N°5 et N°8 sont plus élevées et la recette N°6 la plus faible.

D'après la théorie pour avoir une couche de glaçure lisse surface plane et homogène, il faut que la tension superficielle est la plus faible possible, donc le meilleur résultat de la tension superficielle c'est la recette N°6.

➤ Le rapport (S/A)

D'après le tableau(II.7), le rapport silice sur alumine des recettes est varié de 8.44 à 10.96, d'après la théorie pour avoir un émail vitrifiant, il faut que le nombre de molécules d'alumine égal à 1/10 du nombre de molécules de silice.

On trouve que les recettes N°= (1, 2, 3, 4 et 6) possèdent un rapport S/A plus proche de la valeur préféré.

II.6. Les propriétés esthétiques

Les résultats de l'acidité et la blancheur sont résumées dans le tableau suivant :

N° recettes	L'acidité « A »	Blancheur : L(%)
Rf1	1.443	88.74
Rf2	1.494	91.52
R3	1.704	91.69
R4	1.432	-
R5	1.318	-
R6	2.107	92.88
R7	1.296	93.58
R8	1.451	-
R9	1.533	91.75
R10	2.112	-

Tableau. II.8 : Les propriétés esthétiques.

a) L'acidité « A »

D'après les résultats obtenus l'acidité des recettes varie de 0.296 à 2.112 Comparons les aspects des recettes avec les valeurs de la théorie (voir le tableau. II.5), l'aspect de la glaçure des recettes

- ✓ R3, R8 et R9 sont brillant possible ;
- ✓ Rf1, R4, R5, R7 visuellement sont brillant ;
- ✓ R6, R10 sont brillant sur ;
- ✓ Rf2 soit brillant.

b) Blancheur : L(%)

La blancheur de notre échantillon a été mesurée à l'unité de fabrication de carbonate de calcium El-Khroub Constantine.

On remarque que les degrés de blancheur des recettes N°3, N°6, N°7 et N°9 sont mieux par rapport aux deux recettes de référence.

Le degré de la blancheur pour la recette N°3=91.69% est supérieur à celle de la Rf2 (L%=91.52%) sachant que cette recette contient les mêmes pourcentages des matières

premières sauf que on a remplacé le kaolin REMBLAND importé par le kaolin local DD1, ce qui implique que le DD1 joue un rôle important dans le contrôle de la blancheur grâce à sa faible teneur en éléments colorants comme le fer et le titane.

La recette N°7 possède la blancheur la plus élevée (93.58 %), sachant que cette recette contient 10% de kaolin DD1, 3% de talc et 3% dolomie ainsi qu'une valeur maximale de Zircon (15.75%). On s'expliquer que l'augmentation du pourcentage en kaolin DD1 et l'introduction de 3% du talc avec 3% dolomie résulte une blancheur élevée.

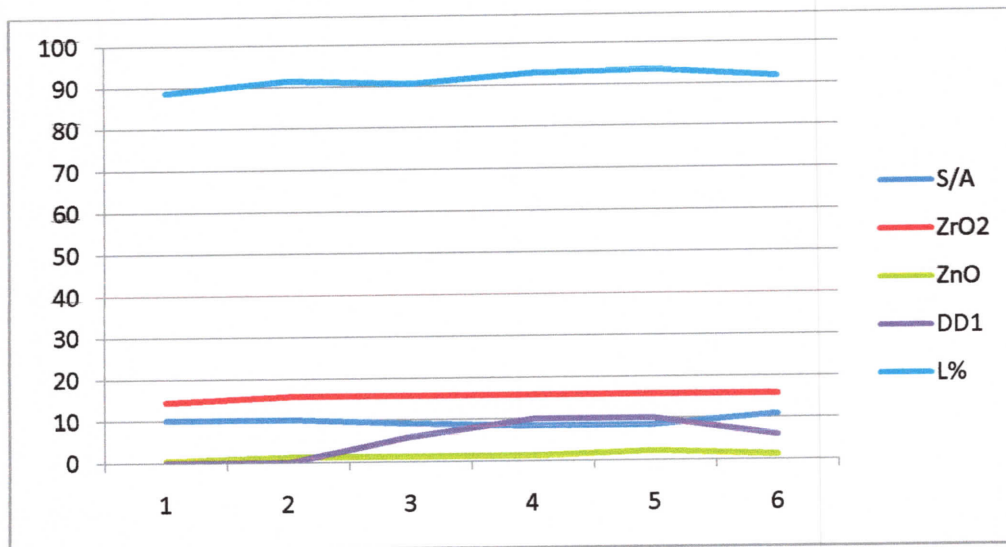


Figure. II.1 : La variation de la blancheur en fonction de kaolin DD1, le rapport Si/Al, le pourcentage en poids d'oxyde de zinc et de zircon.

Pour les recettes N°3, N°6 et N°7 on constate que la blancheur augmente avec l'augmentation du pourcentage en kaolin DD1, silicate de zirconium $ZrSiO_4$ et la diminution du pourcentage en ZnO ainsi que le rapport S/A.

D'une façon générale on peut dire que :

- L'augmentation du pourcentage de DD1 augmente la blancheur ainsi que la résistance à la flexion.
- L'augmentation de la teneur en silicate de zirconium conduit à une amélioration de la blancheur.
- La blancheur diminue avec l'augmentation de la teneur en ZnO et le rapport silice sur alumine (S/A).

II.7. Résultats des propriétés chimiques**II.7.1. Résistance des surfaces émaillées avec des acides à température ambiante**

Produit	N°recette	Les taches	Changement de couleur et de la brillance	Classe d'émail
Acide citrique	Rf1	Aucun	Aucun	AA
	Rf2	Aucun	Aucun	A
	R3	Aucun	Aucun	AA
	R4	Aucun	Aucun	AA
	R5	Aucun	Aucun	AA
	R6	Aucun	Aucun	AA
	R7	Aucun	Aucun	AA
	R8	Aucun	Aucun	AA
	R9	Aucun	Aucun	AA
	R10	Aucun	Aucun	AA

Tableau. II.9 : Résistance des surfaces émaillées avec l'acide citrique.

- Les résultats de la résistance des surfaces émaillées avec l'acide citrique montrent visuellement que le test est positif.
- Les glaçures contenant un grand pourcentage en zircon ont une bonne résistance aux acides ce qui donne une stabilité chimique pour les glaçures.

II.7.2. Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches

Produit	N°recette	Les taches	Changement de couleur et de la brillance	Classe d'émail
L'eau oxygénée	Rf1	Aucun	Aucun	AA
	Rf2	Aucun	Aucun	AA
	R3	Aucun	Aucun	AA
	R4	Aucun	Aucun	AA
	R5	Aucun	Aucun	AA
	R6	Aucun	Aucun	AA
	R7	Aucun	Aucun	AA
	R8	Aucun	Aucun	AA
	R9	Aucun	Aucun	AA

	R10	Aucun	Aucun	AA
--	------------	-------	-------	----

Tableau. II.10 : Résistance des surfaces émaillées avec l'eau oxygénée.

II.7.3. Résistance des surfaces émaillées avec le permanganate de potassium

Produit	N°recette	Les taches	Changement de la brillance
Le permanganate de potassium	Rf1	Aucun	Aucun
	Rf2	Aucun	Aucun
	R3	Aucun	Aucun
	R4	Aucun	Aucun
	R5	Aucun	Aucun
	R6	Aucun	Aucun
	R7	Aucun	Aucun
	R8	Aucun	Aucun
	R9	Aucun	Aucun
	R10	Aucun	Aucun

Tableau. II.11 : Résistance des surfaces émaillées avec le permanganate de potassium.

- L'oxyde de zinc augmente la résistance aux attaques chimiques basiques et diminue la résistance aux acides.

II.8.Méthodes d'analyses

II.8.1.La spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR sont réalisés au sein du laboratoire de MPCA, Université de Jijel :

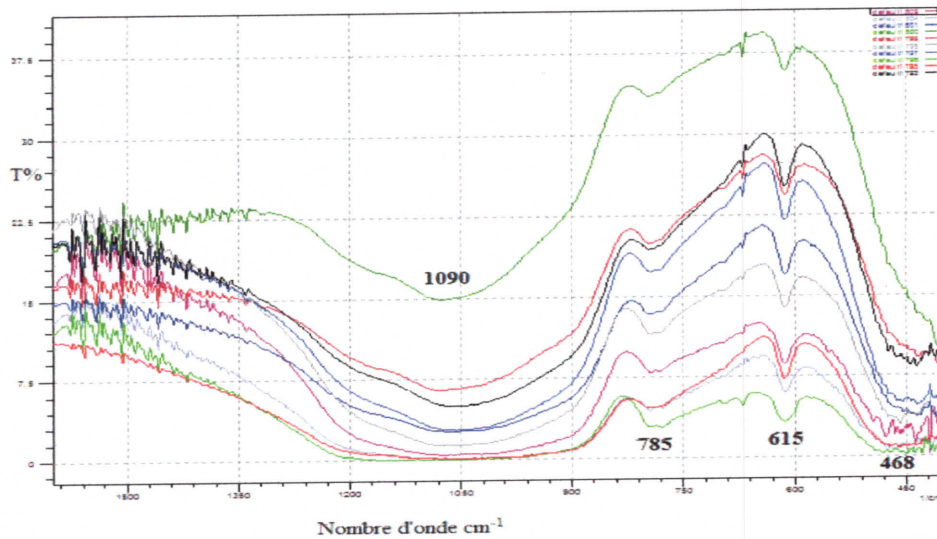


Figure. II.2 : Les spectres IR de différentes recettes des glaçures.

Tous les spectres sont obtenus par IRTF dans la région IR 1500-400 cm^{-1} . On remarque que les spectres de toutes les recettes sont identiques.

- Les valeurs des nombres d'ondes caractéristiques de la silice sont observées entre [1085-1130 cm^{-1}] et correspondent à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si dans le tétraèdre (SiO_4) [24].
- Le nombre d'ondes 785 cm^{-1} est associé à la liaison Si-O (Si, Al) et correspond à la vibration d'élongations symétriques entre les tétraèdres (étirage symétrique entre les tétraèdres).
- Le nombre d'onde de 615 cm^{-1} caractérise les vibrations de la liaison Si-O-Zr. L'intensité des bandes augmente avec l'augmentation de la qualité de ZrSiO_4 introduite [29,31].
- Le nombre d'onde située à 468 cm^{-1} est dû à la déformation des vibrations de la liaison Si-O-Si des silicates et de la liaison Si-O-Al [28,32]

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude Noua avons proposé huit échantillons et deux échantillons comme référence avec une composition différente ont été posé sur un substrat (tesson) en céramique de SCS et traités thermiquement dans un four tunnel à 1250 °C dans les conditions opératoires à l'échelle industrielle.

Ce travail a été effectué au sein de laboratoire de la société céramique sanitaire d'El-Milia(SCS), a pour objectif la proposition des nouvelles recettes pour les glaçures. On utilisant le kaolin locale DD1 avec une variation en pourcentage de la dolomie et de talc, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et esthétiques (la blancheur) d'un émail de la céramique sanitaire.

Il est conclu que :

- les résultats des propriétés physiques et chimiques de toutes les recettes respectent les normes de l'usine SCS.
- cette étude nous permet de confirmer l'importance de kaolin DD1 sur les comportements esthétiques, mécaniques et chimiques qui peut concurrencer le kaolin importé RMB avec des prix moins cher.
- l'augmentation de pourcentage en kaolin augmente la blancheur et la résistance à la flexion avec des valeurs élevées par rapport à la norme de l'usine.
- le pourcentage de zircon peut atteindre 15.75% dans la préparation des émaux et que l'oxyde de zinc ne doit pas avoir une valeur inférieure à 1.25%.
- le mélange de même pourcentage en talc et en dolomie dans la préparation d'un émail augmente la blancheur et la résistance à la flexion.
- les résultats expérimentaux montrent que la recette N°7 possède les meilleures caractéristiques avec un prix de revient moins cher.
- Les caractéristiques de la recette N°7 sont :
 - Blancheur : 93.58
 - Porosité : 0.892
 - Résistance à la flexion : 65.03
 - Rapport S/A : 8.44

- Acidité : 1.296
- Attaque chimique : teste positif.

Perspectives :

L'objectif de notre travail a été réalisé avec beaucoup de satisfaction afin de faire une étude approfondie, nous proposons :

- Etude la fusion de l'émail sur le tesson, utilisant l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) ;
- Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ;
- Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).

Annexe I

Analyse de quelques matières premières :

➤ Dolomie

Nomenclature : carbonate double de calcium et de magnésium.

▪ Analyse chimique

Oxyde	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P.A.F	Som
%	31.45	20.38	0.20	0.036	0.034	0.02	47	99.12

• Propriétés physiques

Couleur	Dureté	Porosité	Densité	T _f (°C)
Gris clair	3.54	0.8	2.89	1400

➤ Quartz BIR EL-ATHER

▪ Analyse chimique

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	PF	Som
%	98.5	0.45	0.4	0.13	0.8	0.2	0.09	0.04	0	100.61

➤ Kaolin de Remblend

▪ Analyse chimique

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	PF	Som
%	48	36.5	1.01	0.30	0.07	2	0.05	0.1	12	100.03

✓ Composition minéralogique

Kaolinite	Matière micacée	Feldspath	Autres minéraux
83%	13%	2%	2%

▪ Analyse granulométrique

<2μm	>10μm	>53μm
------	-------	-------

40%	18%	0.1%
-----	-----	------

Autres propriétés

Cohésion en cru	10.9Kgf/cm ² séché à 110°C
Concentration de coulage	67%
Vitesse de coulage	2mm ² /min
Absorption	9 à 1280°C
Retrait	11 à 1280°C
Blancheur	87% à 1280°C

➤ Feldspath sodique Na

▪ Analyse chimique :

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	P .A.F	Som
%	68	19.5	0.035	0.05	1.30	0.2	0.1	10.6	0.3	100.085

✓ Composition minéralogique :

Kaolinite	5.15%
Feldspath Na	80.29%
Feldspath K	2.37%
Quartz	11.21%
Autres minéraux	0.98%

• Analyse granulométrique

>63µm	<63 µm	<50µm	<40µm	<30µm	<20µm	<10µm	<5µm	<2.7µm
3%	97%	91.5%	83%	71%	51.8%	30.3%	17%	11.1%

➤ **Feldspath sodique K**

▪ **Analyse chimique :**

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	P .A.F	Som
%	70	17.4	0.15	0.8	11.1	0.05	3	0.5	103

✓ **Composition minéralogique :**

Kaolinite	4.49%
Feldspath Na	29.58%
Feldspath K	53.23%
Quartz	12.62%
Autre minéraux	0.07%

• **Analyse granulométrique**

>63μm	<63 μm	<50μm	<40μm	<30μm	<20μm	<10μm	<5μm	<2.7μm
3%	97%	90%	87%	73%	58%	36%	21%	13%

➤ **Carbonate de calcium(CaCO₃)**

▪ **Analyse chimique :**

Oxyde	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	P .A.F	Som
%	55.63	0.09	0.02	0.06	0.01	43.8	99.61

• **Propriétés physiques**

Dureté(Mohs)	3''%
Poids spécifique	2.7%
Densité apparent tassée	1.1%5
Blancheur	9%
Prise d'huile	19%
Humidité	0.1%

- Analyse granulométrique

Diamètre statistique moyen : 10µm	<40 µm	<5µm
50%	99.5%	25%

- Silicate de Zirconium

- Analyse chimique :

Oxyde	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P .A.F	Som
%	66	1.1	0.07	33	0.15	1	101.32

- Oxyde de Zinc

- Analyse chimique :

Oxyde	ZnO	P.A.F	Som
%	99.97	0	99.97

- Talc

- Analyse chimique :

Oxyde	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	P .A.F	Som
%	12	2	46	0.5	29	10.2	99.7

- Kaolin DD1

- Analyse chimique :

Oxyde	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P .A.F	Som
%	38.85	0.01	45.31	0.15	0.02	0.23	15.36	99.93

Annexe II

Quelques défauts dans les glaçures

Défauts avant la cuisson :

➤ Sédimentation rapidement de la barbotine

Cause :

- ✓ La recette comporte une forte teneur en composés alcalins ;
- ✓ La recette comporte une teneur élevée en magnésie ;
- ✓ La teneur en matière solides dans la barbotine est trop faible, la teneur en eau trop forte (viscosité trop faible) ;
- ✓ Trop peu d'ingrédients plastique capables d'absorber de l'eau.

Remèdes :

- ✓ Ajouter 5 à 10% d'argile ou de kaolin, 0.3 à 3% de bentonite, 0.5 à 2% de colle cellulosique ;
- ✓ Augmenter la masse de la barbotine en augmentant sa teneur en solide ;
- ✓ Placer le mélange sous agitation permanent.

Défaut avant la cuisson pendant le séchage :

➤ La glaçure se réduit en poudre au toucher

Cause :

- ✓ La couche de glaçure est trop faible adhérence au tesson ;
- ✓ Manque en ingrédients plastique argileux dans la recette de la glaçure
- ✓ Perte d'eau trop rapide de la barbotine à la surface de tesson ;
- ✓ Application de glaçure trop « sèche » par aspersion.

Remèdes :

- ✓ Ajouter 2 à 10% d'argile ou de kaolin à la recette ;
- ✓ Ajouter 0.5 à 1% de bentonite ;
- ✓ Ajouter des colles telles que la dextrine, la gomme arabique, les colles cellulosiques, etc...

Défaut de la glaçure à la cuisson :

➤ **La glaçure non fond pas totalement**

Cause :

- ✓ Température de cuisson trop basse ;
- ✓ Teneur trop élevée en SiO_2 et/ou Al_2O_3 ;
- ✓ Vaporisation de fondants (PbO , oxyde alcalin) pendant la cuisson ;
- ✓ Teneur trop importantes en (CaO , MgO , BaO).

Remèdes :

- ✓ Choisir une température de cuisson plus élevée ;
- ✓ Montre plus lentement en température, maintenir la température final plus longtemps ;
- ✓ Introduire des fondants sous forme de frites ;
- ✓ Modifier la recette : Introduire SiO_2 sous forme de silicates au lieu de quartz, augmenter la teneur en feldspaths, réduire la teneur en Al_2O_3 , utiliser plus d'ingrédients différents, augmenter la teneur en fondant.

Défaut après refroidissement :

➤ **Ecaillage de la couche de glaçure**

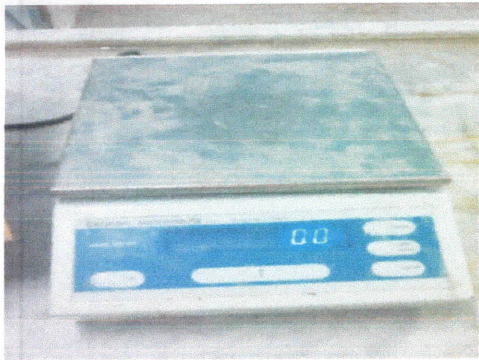
Cause :

- ✓ Le coefficient de dilatation thermique de la glaçure est trop faible par rapport à celui du tesson ;
- ✓ La glaçure ne contient pas assez d'oxyde alcalins ;
- ✓ Le tesson se vitrifie et se rétracte avant que la couche de glaçure commence à fondre.

Remèdes :

- ✓ Cuit à plus basse température ;
- ✓ Refroidir plus vite ;
- ✓ Modifier la composition de la glaçure : utiliser davantage d'oxyde alcalin moins de SiO_2 davantage de Al_2O_3 .
- ✓ Modifier la composition de la pate : utiliser davantage de feldspath, moins de quartz , davantage d'argile kaolinitiques afin réduit le coefficient de dilatation thermique du tesson

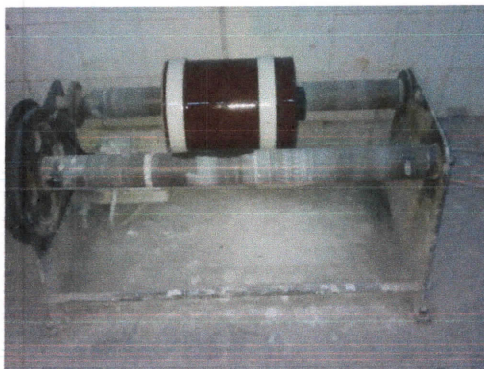
Appareillages



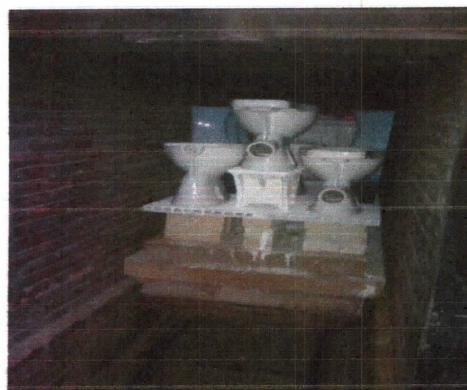
La balance



Un tamis



La jarre est posée entre les rouleaux



Le four tunnel



Le four intermittent



Le bouilleur

Références
BIBLIOGRAPHIQUE

Référence Bibliographique

- [1]: R.A. Eppler, D.R. Eppler. Glazes and Glass Coatings. Am. Ceram. Soc. Westerville: Ohio; 2000; 3-20.
- [2] : J.R. Taylor, A.C. Bull, Ceramic Glaze Technology. Pergamon Press: Oxford; 1986.
- [3] : Sainz I. G. Tile Brick Int. 1990;6: 21.
- [4] : L. Froberg, T. Kronberg, L. Hupa. J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29: 2153–2160.
- [5]: B. Karasu, E. Dolekcekic, B. Ozdemir. British Ceramic Transactions. 2001; 100:81–85.
- [6] : J.L. Amorós. Cerám. Ind. 2001;6 (4):41–50.
- [7] : R.L. Cook, C.D. Brunner. J. Am. Ceram. Soc. 1949; 32(12): 401-408.
- [8] : A. Fluegel. Thermal Expansion Calculation of Silicate Glasses at 210°C based on the Systematic Analysis of Global Databases;Glassproperties.com; 2006 ;20-25.
- [9] : Z. Swiecki. Stekla a Keramika. 1964;3:73–75.
- [10] : A.I. Avgystinik, Ceramic. Leningrad: stouizdat;1975 ; 3-6.
- [11] : A. Bernasconi, V. Diella, N. Marinoni, A. Pavese, F. Francescon. Ceram. Int. 2012;38 (7):5859-5870.
- [12] : J.Dejou ; Société Francophone de Biomatériaux Dentaires ; Cours-PDF ;«Les céramiques» 2009-2010 ; 30.
- [13] : Lalmi Khier ; « Etude Par Diffraction des RX de Matériaux à base de Kaolin de KT2 et DD». Mémoire de Magéster en Physique ;2009 ;97 :8-19.
- [14] : Nadia El Yakoubi ; «Pontentiés d'utilisation des Argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et Benhmed».Thèse de Doctorat 2006 ; 2310 :19-20.
- [15] : Rebiai Lakhdar ;«Etude thermodynamique de matériaux frites à base du kaolin Tamazert».Mémoire de Magister 2006 ;147 :3-37.
- [16] : Harrat Mohamed ;«Contibution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique ,étude sur site :unité maghreb céramique de touggourt».Mémoire de Magister 2007 ;92 :5-18.

Références bibliographiques

- [17] : Rebehi Bahia ;«Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du Kaolin de Djebel Debbagh».Thèse de doctorat 2013 ;82 :9-15.
- [18] : Henriel Doussal et Marcel Vouillement ; « technique de l'ingénieur » ; C940.
- [19] : A.Komar ; «Matériau et éléments de construction» ;2002 ; 300 :43-59.
- [20] : Jacques Datcharry ; « Compréhension et Maitrise des glaçures, des Fours et des Cuissons aux températures de grès».2010 ; 147 :9-25.
- [21] : Yvette Derimont ; «technique de l'ingenieur» M-1514.
- [22] : L. Esposito, A. Tucci, E. Rastelli, C. Palmonari, S. Selli. Am. Ceram. Soc. Bull. 2002; 81 (10):38–43.
- [23] : NevinYalçın, Vahdettin Sevinç. Ceram. Int. 2000;26:485–493.
- [24] : Documentation de céramique sanitaire d'El-Milia 1980.
- [25] : C.W. Pamelee, Ceramic glazes, Cahners Books Division of Cahners Publishing;Company:New York;1987 ; 4-7.
- [26] : A.A. Appen, The chemistry of glass (in Russian). Khimiya:Leningrad;1974 ;10-15.
- [27] : B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Razazadeh, J. Eur. Ceram. Soc. 2006;26:3809–3812.
- [28] : Cours –IR-4-2 [PDF].
- [29] : Ould sidi med.A et Sabeg.A ;«Etude spectroscopique(IRTF ,DRX) et thermodynamique du clinker Portland de Tébessa ;Mémoire d'ingénieur, promotion 2010 ;315 :60-61.
- [30] : Aguib Rahma et Laggoun Hadjer ; « Etude de l'influence de zircon et d'oxyde de zinc sur les comportements physico-chimiques et esthétiques (blancheur) de l'émail de la céramique sanitaire d'El-Milia ». Mémoire de master 2013.
- [31] : Sameh.I et Grandi.F ; «synthèses et caractérisation des oxydes ternaires obtenus par méthode citrate dans les systèmes M-Cr-O (M : Ni, Cu, Fe) ; Mémoire d'ingénieur, promotion 2005 ;20-25.
- [32] : JM.G. Rasteiro, T. Gassman, R. Santos, E. Antunes, Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes, Ceramics International 33 (2007) PP.345-354.