

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA JIJEL**



**FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**



**THÈSE**

**Présentée pour obtenir le diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Génie des Matériaux**

**Par :**

**M<sup>me</sup> SAMRA BENKACEM**

**Thème :**

---

**Développement Et Caractérisation D'un Émail De La  
Céramique Sanitaire D'El-Milia-Jijel**

---

**Soutenue le : 15/10/2020**

**Devant le Jury :**

<b>Abdelmalek Roula</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. M.S.B.Y. Jijel</b>	<b>Président</b>
<b>Kamel Boudeghdegh</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. M.S.B.Y. Jijel</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mohamed Hamidouche</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. F.A. Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Karim Moussaceb</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.M. Béjaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>Farhat Bouzerara</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. M.S.B.Y. Jijel</b>	<b>Examineur</b>
<b>Nourredine Bouaouadja</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. F.A. Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Fouzia Zehani</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. M.S.B.Y. Jijel</b>	<b>Invitée</b>



Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire de la Société de la Céramique Sanitaire (SCS) d'El-Milia Jijel (Algérie) et en collaboration avec Laboratoire d'Energétique Appliquée de Matériaux (LEAM), département du génie des procédés, faculté des sciences et de la technologie, université Mohamed Seddik Ben Yahia. Jijel, sous la direction de monsieur **Kamel Boudeghdegh** maître de conférences A, je tiens à le remercier de m'avoir confié et dirigé ce travail.

Une partie de cette thèse de Doctorat en Sciences est inscrite dans le cadre d'un Projet de Recherche de Formation Universitaire PRFU intitulé « **Optimisation des conditions de valorisation des déchets industriels et matières premières locales dans la composition des pièces en céramique sanitaire** ».

Je tiens à remercier également Mme **Fouzia Zehani** professeur à l'université de Jijel pour sa participation active à ce travail, sa disponibilité et son aide tout au long de ces années de travail. Grâce à son esprit pédagogue, elle m'a fait prendre conscience du côté passionné et exaltant de la recherche scientifique.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le professeur à l'université de Jijel **Abdelmalek Roula** qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ma soutenance de Doctorat Science.

Je souhaite également à remercier vivement Monsieur **Mohamed Hamidouche**, Professeur à l'université de Sétif, de m'avoir permis de réaliser des analyses thermiques et granulométriques, et d'avoir jugé ensuite mon travail en tant qu'examineur de cette thèse.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur **Nourredine Bouaouadja** Professeur à l'université de Sétif, ainsi que Monsieur **Karim Moussaceb** Professeur à l'université de Béjaia. Je tiens à leur remercier d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie très chaleureusement Monsieur **Farhat Bouzerara** Professeur à l'université de Jijel, qui m'a conseillé et aidé pour la réalisation d'analyses de microdureté de Vickers, ainsi pour sa participation au membre de jury.

Je remercie profondément Monsieur, **Youghourta Belhocine** Maître de conférences A à l'université de Skikda pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses, et

---

## REMERCIEMENTS

---

qui j'en suis sûr me seront bénéfiques dans les années futures. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements à l'ensemble du personnel de la Société Céramique Sanitaire (SCS) pour l'intérêt qu'ils ont porté pour l'élaboration de mes échantillons. Je tiens donc tout particulièrement à remercier Monsieur **Kamel Mekrache** ingénieur de laboratoire de l'usine HADDAD CERAMIC, SARL El Eulma Sétif pour leurs conseils avisés en tant que céramiste professionnel ainsi ses remarques concernant l'élaboration et l'approvisionnement des poudres pour des émaux et également pour des substrats.

J'exprime mes remerciements à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, particulièrement les membres du laboratoire des matériaux de département physique de l'université Jijel, pour la réalisation des mesures de microdureté de Vickers.

Je n'oublie pas de remercier le personnel administratif, ingénieurs et les techniciens pour leurs différents coups de mains et leurs accueils.

Je dédie ce modeste travail :

Avant tout, louange à **ALLAH** qui m'a donné la force, le courage et la patience de mettre en œuvre ce modeste travail.

A l'esprit de mon père **Saleh Benkacem**, mes pensées à ma mère **Louiza Benkacem** pour son soutien et son encouragement permanent. Ce travail représente le témoignage de toute ma reconnaissance et mon estime à l'égard de mes parents.

A mon mari **Walid Boulif**, qui m'a bien beaucoup aidé mais surtout qui m'a supporté et soutenu dans les moments difficiles. Qu'il trouve ici ma sincère gratitude. A mes enfants **Meriem** et **Haroun Mohamed Saleh** qui m'ont été à la fois un espoir et une motivation pour faire cette thèse et obtenir un diplôme de doctorat.

A mes sœurs **Mounia**, **Fouzia** et **Soumia**, mes frères, ma famille et belle famille, mon beau père, ma belle-mère, mes belles sœurs, mes nièces et neveux, qui m'ont toujours soutenu durant mes études.

LISTE DES FIGURES .....	i
LISTE DES TABLEAUX .....	iv
NOMENCLATURES ET ABRÉVIATIONS .....	vi
LETTRES GRECQUES .....	xi
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>1</b>

## **CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS ET SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES**

I.1 Historique .....	06
I.2 Introduction .....	06
I.3 Définition de la céramique sanitaire .....	07
I.4 Classification de la céramique sanitaire .....	07
I.4.1 La porcelaine .....	07
I.4.2 Le grès sanitaire .....	07
I.5 Fabrication des pièces sanitaires .....	07
I.5.1 Types des matériaux .....	07
I.5.1.1 En vitréous .....	07
I.5.1.2 En grès fin .....	08
I.5.1.3 En gros grès .....	08
I.5.2 Composition des tessons .....	08
I.5.2.1 Vitréous .....	08
I.5.2.2 Grès fin et gros grès .....	08
I.5.3 Méthode générale de fabrication .....	08
I.6 Définition des émaux .....	09
I.7 Classification des émaux .....	10
I.7.1 Selon la fusibilité .....	10
I.7.2 Selon le mode de fabrication .....	10
I.7.2.1 Émaux crus .....	10
I.7.2.2 Émaux frites .....	11
I.7.3 Selon la réflexion de la surface .....	11
I.7.4 Selon la transparence .....	11
I.7.5 Selon la couleur .....	11
I.8 Matières premières utilisées dans les émaux .....	11
I.8.1 Les matières premières plastiques .....	12
I.8.1.1 Les argiles .....	12
I.8.1.2 Les kaolins .....	14
I.8.2 Les matières premières non plastiques .....	16
I.8.2.1 Les dégraissants et leur rôle .....	16
I.8.2.1.a Les argiles cuites (chamottes) .....	17
I.8.2.1.b La silice .....	17
I.8.2.1.c Le quartz .....	18
I.8.2.1.d Les rebuts de cuisson .....	18
I.8.2.2 Les fondants et leur rôle .....	19
I.8.2.2.a Les feldspaths .....	19
I.8.2.2.b Les carbonates de calcium .....	20
I.8.2.2.c Les carbonates doubles de chaux et de magnésium (dolomie) .....	21
I.8.2.2.d Le talc .....	22
I.9 Composition chimique des émaux et formule de Seger (formule empirique) .....	23
I.9.1 Classification des oxydes et leur rôle .....	23

I.9.1.1 Les modificateurs de réseau (fondants).....	23
I.9.1.1.a L'oxyde de calcium (CaO).....	23
I.9.1.1.b L'oxyde de baryum (BaO).....	24
I.9.1.1.c L'oxyde de magnésium (MgO).....	24
I.9.1.1.d L'oxyde de zinc (ZnO).....	24
I.9.1.1.e L'oxyde de potassium (K <sub>2</sub> O).....	25
I.9.1.1.f L'oxyde de sodium (Na <sub>2</sub> O).....	25
I.9.1.2 Les oxydes amphotères.....	25
I.9.1.2.a L'oxyde d'aluminium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	25
I.9.1.2.b L'oxyde de fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	26
I.9.1.3 Les formateurs de réseau.....	26
I.9.1.3.a L'oxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> ).....	26
I.9.1.3.b L'oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	26
I.9.1.3.c L'oxyde de zirconium (ZrO <sub>2</sub> ).....	27
I.9.1.3.d L'oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ).....	27
I.9.2 Formule limites des émaux.....	27
I.10 Méthodes d'émaillage.....	28
I.10.1 Émaillage par pulvérisation.....	28
I.10.2 Émaillage par trempage.....	30
I.11 Propriétés des émaux.....	31
I.11.1 Propriétés thermiques.....	31
I.11.1.1 Dilatation et contraction de l'émail.....	31
I.11.1.2 La tension superficielle de l'émail fondu.....	32
I.11.1.3 La fusibilité.....	32
I.11.1.4 La résistance thermique.....	33
I.11.2 Propriétés physiques.....	34
I.11.2.1 La viscosité.....	34
I.11.2.2 La porosité.....	34
I.11.2.3 Retrait de la couche des émaux au séchage.....	34
I.11.3 Propriétés esthétiques.....	35
I.11.3.1 L'acidité.....	35
I.11.3.2 Brillance et matité.....	36
I.11.3.3 La blancheur et l'opacité.....	36
I.11.4 Propriétés chimiques.....	37
I.12 Interface émail-tesson.....	37
I.13 L'adhérence de l'émail au tesson.....	38
I.14 Défauts des émaux.....	39
I.15 Conclusion.....	40
Références bibliographiques.....	41

## **CHAPITRE II MÉTHODOLOGIES ET CARACTÉRISATION DES MATIÈRES PREMIÈRES**

II.1 Introduction.....	45
II.2 Techniques de caractérisation.....	45
II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	45
II.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	47
II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	47
II.2.4 Spectroscopie Raman.....	48
II.2.5 Analyses thermiques.....	48
II.2.5.1 Analyse thermique différentielle (ATD).....	49

II.2.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	49
II.2.6 Spectrométrie de fluorescence X (SFX).....	49
II.2.7 Analyse granulométrique.....	50
II.2.8 Mesure le taux de l'humidité des matières premières.....	50
II.2.9 Mesure de la perte au feu des matières premières.....	51
II.2.10 Propriétés rhéologiques des barbotines des émaux.....	52
II.2.10.1 Contrôle de la densité.....	52
II.2.10.2 Contrôle du refus.....	53
II.2.10.3 Détermination de la fluidité.....	53
II.2.11 Émaillage des pièces en céramique.....	53
II.2.12 Cuisson de pièces émaillées.....	53
II.2.13 Détermination le taux d'absorption d'eau.....	55
II.2.14 Propriétés mécaniques des céramiques émaillées cuites.....	56
II.2.14.1 Résistance mécanique à la flexion (trois points).....	56
II.2.14.2 Microdureté par essai Vickers.....	57
II.2.15 Mesure de la blancheur des céramiques émaillées après cuisson.....	58
II.2.16 Étude de la réflectance des pièces émaillées.....	60
II.2.17 Résistance aux attaques chimiques.....	60
II.2.17.1 Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante.....	60
II.2.17.1.a Résistance des surfaces émaillées à l'acide citrique.....	60
II.2.17.1.b Résistance des surfaces émaillées à l'acide chlorhydrique.....	60
II.2.18.2 Résistance des surfaces émaillées aux bases à température ambiante.....	61
II.2.18.3 Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux tâches.....	61
II.2.19 Test de résistance au tressailage (Méthode d'Harkort).....	61
II.3 Matières premières.....	62
II.3.1 Kaolins.....	62
II.3.1.1 Kaolin Remblend.....	62
II.3.1.1.a Analyses par IRTF du kaolin RMB.....	62
II.3.1.1.b Analyse quantitative par SFX du kaolin RMB.....	63
II.3.1.2 Kaolin de Djebel Debbagh DD <sub>1</sub> .....	65
II.3.1.2.a Analyse DRX du kaolin DD <sub>1</sub> .....	65
II.3.1.2.b La morphologie d'un kaolin DD <sub>1</sub> .....	66
II.3.1.2.c Analyse par IRTF du kaolin DD <sub>1</sub> .....	66
II.3.1.2.d Analyse quantitative par SFX du kaolin DD <sub>1</sub> .....	68
II.3.1.2.e Analyse granulométrique du kaolin DD <sub>1</sub> .....	69
II.3.1.3 Approche numérique pour calculer l'indice de cristallinité de la kaolinite... ..	60
II.3.2 Feldspath sodique.....	70
II.3.2.1 Analyse quantitative par SFX du feldspath sodique.....	71
II.3.2.2 Test de fusibilité du feldspath sodique.....	71
II.3.2.3 Analyse granulométrique du feldspath sodique.....	72
II.3.3 Quartz Bir El-Ather.....	73
II.3.3.1 Analyse quantitative par SFX du quartz.....	73
II.3.3.2 Analyse granulométrique du quartz.....	73
II.3.4 Carbonate de calcium.....	74
II.3.4.1 Analyse quantitative par SFX du carbonate de calcium.....	75
II.3.5 Zircon.....	75
II.3.5.1 Analyse quantitative par SFX du zircon.....	76
II.3.5.2 Analyse par Raman du zircon.....	76
II.3.6 Dolomie.....	77



II.3.6.1 Analyse quantitative par SFX de la dolomie.....	77
II.3.7 Oxyde de zinc.....	77
II.3.7.1 Analyse quantitative par SFX du ZnO.....	77
II.3.8 Silicate de sodium.....	77
II.3.9 Argile Hycast VC.....	78
II.3.9.1 Analyse quantitative par SFX de l'argile Hycast VC.....	78
II.4 Calcul théorique des émaux.....	78
II.4.1 Calcul de l'acidité.....	78
II.4.2 Calcul de la tension superficielle.....	79
II.4.3 Calcul le coefficient de dilatation thermique.....	79
II.4.4 Calcul le rapport silice/alumine.....	80
II.5 Conclusion.....	81
Références bibliographiques.....	81

**CHAPITRE III EFFET DU RAPPORT ZIRCON/ZNO SUR LES PROPRIÉTÉS  
DES ÉMAUX OPAQUES**

III.1 Introduction.....	85
III.2 Préparation des émaux de la céramique sanitaire.....	85
III.3 Tamisage des émaux.....	88
III.4 Contrôle des propriétés rhéologiques des émaux en suspension.....	88
III.5 Caractérisations des émaux.....	90
III.5.1 Analyse ATD/ATG des céramiques émaillées crues.....	90
III.5.2 Identification des phases par DRX.....	91
III.5.3 Détermination de la taille des cristallites.....	93
III.5.4 Observation par MEB.....	93
III.5.5 Analyse par spectroscopie IRTF.....	98
III.5.6 Analyse par spectroscopie Raman.....	99
III.5.7 Caractéristiques physiques des céramiques émaillées après cuisson.....	100
III.5.7.1 Mesure le taux d'absorption d'eau.....	100
III.5.7.2 La résistance à la flexion.....	101
III.5.7.3 Mesure la microdureté de Vickers.....	102
III.5.8 La blancheur des céramiques émaillées.....	105
III.5.9 La réflectance des céramiques émaillées.....	106
III.5.10 Résultats aux attaques chimiques.....	107
III.5.10.1 Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante.....	107
III.5.10.1.a Résistance des surfaces émaillées à l'acide citrique.....	107
III.5.10.1.b Résistance des surfaces émaillées à l'acide chlorhydrique.....	107
III.5.10.2 Résistance des surfaces émaillées à la base à température ambiante.....	107
III.5.10.3 Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux tâches.....	107
III.5.11 Résultats du test de la résistance au tressillage (Méthode d'Harkort).....	108
III.5.12 Contrôles visuels.....	108
III.5.13 Calcul théorique des émaux.....	109
III.5.13.1 Calcul la composition chimique selon la formule de Seger.....	109
III.5.13.2 Calcul de l'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport silice/alumine des émaux préparés.....	112
III.4 Conclusion.....	113
Références bibliographiques.....	115

**CHAPITRE IV POTENTIALITÉ DE L'UTILISATION D'UN KAOLIN DE  
DJEBEL DEBBAGH DANS LA PRÉPARATION DES ÉMAUX**

IV.1 Introduction.....	119
IV.2 Préparation des émaux à partir du kaolin DD <sub>1</sub> .....	119
IV.3 Caractérisations des émaux.....	121
IV.3.1 Analyse granulométrique des émaux étudiés .....	121
IV.3.2 Analyse ATD/ATG des céramiques émaillées.....	124
IV.3.3 Identification des phases par DRX.....	127
IV.3.4 Détermination de la taille des cristallites.....	127
IV.3.5 Observation par MEB.....	128
IV.3.6 Analyse par spectroscopie IRTF.....	133
IV.3.7 Analyse par spectroscopie Raman.....	134
IV.3.7 La blancheur des céramiques émaillées à base de kaolin DD <sub>1</sub> .....	135
IV.3.8 Mesure le taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées.....	136
IV.3.9 Propriétés mécaniques des céramiques émaillées.....	136
IV.3.9.1 Résistance à la flexion et la microdureté de Vickers.....	136
IV.3.10 Résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques.....	138
IV.3.11 Résultats du test de résistance au tressillage.....	138
IV.3.12 Calcul théorique des émaux.....	139
IV.4 Conclusion.....	140
Références bibliographiques.....	141
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>144</b>
ANNEXES.....	a-r
TRAVAUX DE RECHERCHE DE LA THÈSE.....	A-B
ABSTRACT	
RÉSUMÉ – ملخص	

## CHAPITRE I

Figure I.1: Fabrication des pièces en céramiques sanitaires.....	09
Figure I.2: Éléments structuraux de bases des argiles.....	13
Figure I.3: a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et b) représentation d'une plaquette de kaolinite.....	14
Figure I.4: Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite ( <i>d</i> : Espace interfoliaire).....	15
Figure I.5: Organigramme de la réaction kaolinite-mullite.....	16
Figure I.6: Transformations allotropiques du quartz.....	18
Figure I.7: Principe de la pulvérisation d'un émail.....	29
Figure I.8: Mouillage de la surface émaillée.....	29
Figure I.9: Coupe du tesson émaillé par trempage.....	31
Figure I.10: L'interface émail-tesson.....	38

## CHAPITRE II

Figure II.1: Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl).....	46
Figure II.2: La courbe de cuisson des céramiques sanitaires.....	54
Figure II.3: Principe de fonctionnement d'un four tunnel.....	55
Figure II.4: Schéma du dispositif de la résistance à la flexion trois points.....	56
Figure II.5: Schéma d'un indenteur de type Vickers.....	57
Figure II.6: Mesure de la blancheur des céramiques émaillées.....	58
Figure II.7: La blancheur L* et les coordonnées de couleur a* et b*.....	59
Figure II.8: Spectre IR du kaolin RMB.....	63
Figure II.9: Analyse par DRX du kaolin DD <sub>1</sub> .....	65
Figure II.10: Photo MEB du kaolin DD <sub>1</sub> .....	66
Figure II.11: Spectre IR du kaolin DD <sub>1</sub> .....	67
Figure II.12: Distribution granulométrique du kaolin DD <sub>1</sub> .....	69
Figure II.13: Cônes de fusion du feldspath sodique.....	71
Figure II.14: Distribution granulométrique du feldspath sodique.....	72
Figure II.15: Distribution granulométrique du quartz.....	74
Figure II.16: Spectre Raman du zircon.....	76

**CHAPITRE III**

Figure III.1: Les étapes principales de la préparation d'un émail.....	88
Figure III.2: Analyses ATD/ATG des céramiques émaillées crues E <sub>4</sub> et E <sub>5</sub> .....	91
Figure III.3: Diffractogrammes des rayons X des émaux E <sub>1</sub> et E <sub>9</sub> après cuisson à la température de 1250 °C.....	92
Figure III.4 : Micrographies MEB des surfaces émaillées a) échantillon E <sub>1</sub> , b) échantillon E <sub>4</sub> , c) échantillon E <sub>5</sub> et d) échantillon E <sub>9</sub> , montrant le zircon (indiqué par des rectangles), le quartz (indiqué par des cercles) et la phase vitreuse (indiquée par des flèches).....	93
Figure III.5: Spectres IRTF des émaux dans le domaine 1400 - 400 cm <sup>-1</sup> .....	98
Figure III.6: Spectres Raman des émaux E <sub>1</sub> et E <sub>9</sub> dans l'intervalle 0 - 1200 cm <sup>-1</sup> .....	99
Figure III.7: Effet du rapport ZrSiO <sub>4</sub> /ZnO sur la résistance à la flexion des céramiques émaillées.....	101
Figure III.8: Variation de la microdureté de Vickers des céramiques émaillées en fonction de la charge d'indentation appliquée.....	103
Figure III.9: Empreinte Vickers observée au microscope optique après l'application d'une charge de 1000 gf (avec l'utilisation d'un objectif 40x).....	104
Figure III.10: Réflectance de la surface pour les émaux E <sub>1</sub> , E <sub>5</sub> et E <sub>9</sub> en fonction de la longueur d'onde.....	106

**CHAPITRE IV**

Figure IV.1: La distribution granulométrique de l'échantillon EaDD <sub>1</sub> .....	121
Figure IV.2: La distribution granulométrique de l'échantillon EbDD <sub>1</sub> .....	121
Figure IV.3: La distribution granulométrique de l'échantillon Eref.....	122
Figure IV.4: Les distributions granulométriques des échantillons EaDD <sub>1</sub> , EbDD <sub>1</sub> et Eref.....	123
Figure IV.5: Analyse ATD/ATG de l'échantillon EaDD <sub>1</sub> .....	125
Figure IV.6: Analyse ATD/ATG de l'échantillon EbDD <sub>1</sub> .....	125
Figure IV.7: Analyse ATD/ATG de l'échantillon Eref.....	126
Figure IV.8: Analyses ATD/ATG des échantillons crus.....	126
Figure IV.9: Diffractogrammes des rayons X des échantillons EaDD <sub>1</sub> , EbDD <sub>1</sub> et Eref	

après cuisson à la température de 1250 °C.....	127
Figure IV.10 : Micrographies MEB des surfaces émaillées a) échantillon EaDD <sub>1</sub> , b) échantillon EaDD <sub>1</sub> et c) échantillon Eref.....	129
Figure IV.11: Spectres IR des émaux étudiés dans le domaine 1400-400 cm <sup>-1</sup> .....	132
Figure IV.12: Spectres Raman des émaux étudiés EaDD <sub>1</sub> , EbDD <sub>1</sub> et Eref dans le domaine 00- 1200 cm <sup>-1</sup> .....	133
Figure IV.13: Micrographies MEB et les distributions granulométriques à l'échelle logarithmique des échantillons a) EaDD <sub>1</sub> , b) EbDD <sub>1</sub> et c) Eref.....	134
Figure IV.14: Empreinte Vickers observée au microscope électronique à balayage après l'application d'une charge de 1000 gf de l'échantillon EaDD <sub>1</sub> .....	137
Figure IV.15 : Photographies de la pièce en céramique, pièce émaillée en crue et pièces émaillées cuites.....	139

**CHAPITRE I**

Tableau I.1: Critères pour la bonne poudre crue.....	12
Tableau I.2: Classification des oxydes selon Seger.....	23
Tableau I.3: La formule limite des oxydes (fractions molaires) pour les émaux sanitaires de 1225-1350 °C...	28
Tableau I.4: L'aspect de l'émail en fonction de l'acidité.....	35

**CHAPITRE II**

Tableau II.1: Échelle de résistance au tressailage d'après Harkort.....	61
Tableau II.2: Composition chimique du kaolin Remblend.....	64
Tableau II.3: Composition chimique du kaolin de Djebel Debbagh (DD <sub>1</sub> ).....	68
Tableau II.4: Les indices de cristallinité des différents kaolins.....	70
Tableau II.5: La composition chimique du feldspath sodique.....	71
Tableau II.6: La composition chimique du quartz Bir El-Ather.....	73
Tableau II.7: La composition chimique du carbonate de calcium.....	75
Tableau II.8: La composition chimique du zircon.....	76
Tableau II.9: La composition chimique de la dolomie.....	77
Tableau II.10: La composition chimique de l'oxyde de zinc.....	77
Tableau II.11: La composition chimique de l'argile Hycast VC.....	78
Tableau II.12: Facteurs propres de tension superficielle des oxydes.....	79
Tableau II.13: Les facteurs Appen des oxydes pour calculer le coefficient de dilatation thermique.....	80

**CHAPITRE III**

Tableau III.1: Composition chimique (pourcentage massique) des matières premières....	86
Tableau III.2: Les formulations des émaux étudiés (% en poids) et leurs rapports ZrSiO <sub>4</sub> /ZnO.....	86
Tableau III.3: Propriétés rhéologiques des barbotines.....	89
Tableau III.4: Largeur à mi-hauteur et taille des cristallites estimée à partir de l'équation de Scherrer.....	93

Tableau III.5: Le taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées.....	100
Tableau III.6: Microdureté de Vickers des céramiques émaillées à la charge de 1000 gf.	104
Tableau III.7: Valeurs de la blancheur des céramiques émaillées .....	105
Tableau III.8: Contrôle visuel des céramiques émaillées.....	108
Tableau III.9: Masse moléculaire, pourcentage massique, fraction molaire et pourcentage molaire des différents oxydes dans la formulation n°1.....	110
Tableau III.10: Fraction molaire des oxydes dans la formulation n°1.....	110
Tableau III.11: Fraction molaire selon Seger des oxydes dans la formulation n°1.....	111
Tableau III.12: La composition des émaux selon la formule de Seger.....	111
Tableau III.13: L'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport silice/alumine des émaux.....	112

## **CHAPITRE IV**

Tableau IV.1: Les formulations des émaux étudiés.....	119
Tableau IV.2: Propriétés rhéologiques des barbotines élaborées.....	120
Tableau IV.3 : La composition chimique des oxydes des émaux étudiés selon Seger.....	120
Tableau VI.4: Largueur à mi-hauteur et taille des cristallites estimées à partir de l'équation de Scherrer.....	128
Tableau VI.5: Les paramètres de la blancheur des émaux étudiés.....	135
Tableau VI.6 : Taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées.....	136
Tableau VI.7 : Propriétés mécaniques des céramiques émaillées.....	136
Tableau VI.8 : La perte de masse des échantillons après le test de résistance aux attaques chimiques.....	138
Tableau VI.9 : L'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) des échantillons.....	139

**NOMENCLATURES**

<b>Signification</b>	<b>Symboles</b>	<b>Unité</b>
Acide chlorhydrique	HCl	
Acide citrique cristallisé	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> . 1H <sub>2</sub> O	
Acidité	A	
Albite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O	
Angstrom	Å	
Anorthite	6SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO	
Béryllium	Be	
Blancheur	L*	%
Borax	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
Bore	B	
Bromure de potassium	KBr	
Calcium	Ca	
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	
Carbonate de magnésium	MgCO <sub>3</sub>	
Celsiane	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .BaO	
Centimètre	cm	
Charge	F	gf ou N
Cobalt	Co	
Coefficient de la tension superficielle	G	dyne /cm
Constante de Scherrer	K	
Coordonnées de couleurs	a* et b*	
Cristobalite	SiO <sub>2</sub>	
Cuivre	Cu	
Degré Celsius	°C	
Degré d'humidité	H	%
Densité d'émail en suspension	D	
Diagonale de l'empreinte	d	µm
Diamètre des particules de pourcentage inférieur à 10%	D <sub>10</sub>	µm
Diamètre des particules de pourcentage inférieur à 90%	D <sub>90</sub>	µm
Diamètre médian	D <sub>50</sub>	µm
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	
Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	
Distances interréticulaires	d	Å
Dolomie	CaCO <sub>3</sub> .MgCO <sub>3</sub>	
Dureté HB	HB	
Eau oxygénée	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Épaisseur de la barrette émaillée	b	cm
Facteurs propres des oxydes	G <sub>i</sub>	dyne/cm
Feldspath barytique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .BaO	
Feldspath calcique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .CaO	
Feldspath lithique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .Li <sub>2</sub> O	
Feldspath potassique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .K <sub>2</sub> O	
Feldspath sodique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .Na <sub>2</sub> O	
Feuillets aux deux couches	O, T	
Feuillets aux quatre couches	T, O, T, O	
Feuillets aux trois couches	T, O, T	
Fraction molaire	Fm	



---

## NOMENCLATURES ET ABRÉVIATIONS

---

Fraction molaire de l'alumine	$FAl_2O_3$	
Fraction molaire de la silice	$FSiO_2$	
Force qui provoque la rupture de l'email	$F_r$	Kg.f
Gramme	g	
GigaPascal	GPa	
Halloysite	$Si_2Al_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	
Hauteur de la barrette émaillée	Ha	cm
Heure	h	
Hydrogène	H	
Hydroxyde de sodium	NaOH	
Hydroxyle	$OH^-$	
Indices cristallins	$CI_1$ et $CI_2$	
Indices de Miller	hkl	
Indice de réfraction	n	
Intensité maximale	$I_{max}$	
Joule	J	
Kaolinite	$Si_2Al_2O_5(OH)_4$	
Kilogramme-force	Kgf	
Kilovolt	Kv	
Largeur de la barrette émaillée	Lb	cm
Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction	La	
Lithium	Li	
Litre	L	
Manganèse	Mn	
Masse après la perte	$m_2$	g
Masse de barbotine humide	$M_h$	g
Masse de l'échantillon humide	$M_0$	g
Masse du résidu sèche	$M_r$	g
Masse finale de la barrette émaillée après l'essai	$M_{ap}$	g
Masse initiale	$m_1$	g
Masse initiale de la barrette émaillée	$M_{av}$	g
Masse volumique de l'eau	$\rho_{H_2O}$	$g/cm^3$
Microdureté de Vickers	HV	Kgf/mm <sup>2</sup> ou GPa
MilliAmper	mA	
Milligramme	mg	
Millilitre	ml	
Millimètre	mm	
Minute	min	
Monoxyde de bore	$B_2O$	
Monoxyde de plomb	PbO	
Mullite	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	
Nanomètre	nm	
Newton	N	
Nickel	Ni	
Octaèdres d'aluminium	$Al(OH_6)$	
Orthose	$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$	
Oxydes acides	$RO_2$	
Oxydes amphotères	$R_2O_3$	
Oxydes basiques	RO et $R_2O$	
Oxyde d'aluminium	$Al_2O_3$	

## NOMENCLATURES ET ABRÉVIATIONS

Oxyde d'antimoine	SbO <sub>2</sub>	
Oxyde de bismuth	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Oxyde de bore	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Oxyde de brome	BrO <sub>2</sub>	
Oxyde de calcium	CaO	
Oxyde de chrome	CrO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Oxyde d'étain	SnO <sub>2</sub>	
Oxyde de fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Oxyde de lithium	Li <sub>2</sub> O	
Oxyde de manganèse	MnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Oxyde de magnésium	MgO	
Oxyde de phosphore	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
Oxyde de plomb	PbO	
Oxyde de potassium	K <sub>2</sub> O	
Oxyde de silicium	SiO <sub>2</sub>	
Oxyde de sodium	Na <sub>2</sub> O	
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	
Oxyde de vanadium	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Oxyde de zinc	ZnO	
Oxyde de zirconium	ZrO <sub>2</sub>	
P Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Z	%
P B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y	%
Pentoxyde de phosphore	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Poids de la fiole remplie par le mélange	m <sub>mlg</sub>	g
Poids de la fiole vide	m <sub>f</sub>	g
Pourcentage massique	P	%
Pourcentage molaire	Pm	%
P SiO <sub>2</sub> + P TiO <sub>2</sub> + P ZrO <sub>2</sub>	X	%
Potassium	K	
Radiation de rayons X	Cu K <sub>α</sub>	
Raies du cuivre	K <sub>α1</sub> , K <sub>α2</sub> et K <sub>β</sub>	keV
Rapport silice/alumine	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Refus	R	%
Résistance mécanique à la flexion	Rf	Kgf /cm <sup>2</sup>
Seconde	s	
Silicate de magnésium	SiO <sub>2</sub> .3MgO	
Silicate de sodium	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
Silicate de zirconium (zircon)	ZrSiO <sub>4</sub>	
Silice amorphe	SiO <sub>2</sub>	
Silicium	Si	
Sodium	Na	
Spinelle	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	
Sulfate de baryum	BaSO <sub>4</sub>	
Symbole général pour les atomes métalliques	R	
Système cristallographique triclinique	C1	
Talc	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	
Taux d'absorption d'eau	T <sub>abs</sub>	%
Taux de l'humidité	H	%
Température de transition vitreuse	T <sub>g</sub>	°C
Tétraèdres de silice	SiO <sub>4</sub>	

Tridymite	SiO <sub>2</sub>
Trioxysde de soufre	SO <sub>3</sub>
Volt	V
Zirconium	Zr

## ABRÉVIATIONS

<b>Signification</b>	<b>Symboles</b>
Analyse thermique différentielle	ATD
Analyse thermogravimétrique	ATG
Infrarouge approche numérique	IR-N
Commission Internationale de l'Eclairage	CIE
Djebel Debbagh	DD
Diffraction de Rayons X	DRX
Échantillon a à base de kaolin	DD <sub>1</sub>
Échantillon b à base de kaolin	DD <sub>1</sub>
E <sub>1</sub>	Échantillon 1
E <sub>2</sub>	Échantillon 2
E <sub>3</sub>	Échantillon 3
E <sub>4</sub>	Échantillon 4
E <sub>5</sub>	Échantillon 5
E <sub>6</sub>	Échantillon 6
E <sub>7</sub>	Échantillon 7
E <sub>8</sub>	Échantillon 8
E <sub>9</sub>	Échantillon 9
Eref	Échantillon de référence
Full Width at Half Maximum	FWHM
Halloysite	H
Infrarouge à transformée de Fourier	IRTF
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	JCPDS
Kaolinite	K
Microscope Electronique à Balayage	MEB
Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet	Nd: YAG
Perte au feu	P.A.F
Quartz	Q
Remblend	RMB
Reverse Indentation Size Effect	RISE
Spectrométrie de fluorescence X	SFX
Société Française Donges Metz	SFDM
Ultraviolet	UV
Zircon	Z

Signification	Symboles	Unité
Angle de diffraction de Bragg	$\theta$	$^{\circ}$
$\gamma$ – alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Coefficient de dilatation thermique	$\alpha$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\alpha$ -cristobalite	$\alpha\text{-SiO}_2$	
$\beta$ -cristobalite	$\beta\text{-SiO}_2$	
Facteur propre à chaque oxyde	$\alpha_i$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
Flux lumineux incident	$Q_0$	
Flux lumineux réfléchi	$\varphi_r$	
Intensité de vibration de déformation de la liaison Al-OH	$I(\gamma_2)$	
Intensités des vibrations de valence des groupements OH	$I(\gamma_1)$ et $I(\gamma_3)$	
Longueur d'onde des rayons X	$\lambda$	$\text{\AA}$
Polymorphe de basse température	$\alpha$ -quartz	
Polymorphe de haute température	$\beta$ -quartz	
Taille de grain du plan cristallin	$\phi$	$\text{\AA}$

---

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

Les émaux céramiques sont composés d'un mélange de matières premières particulières qui, après avoir été broyées et appliquées sur un corps en céramique. Ils sont transformés totalement ou partiellement en une couche vitrifiée au cours d'un processus de cuisson [1], le corps en céramique et l'émail subissent une mono-cuisson à environ 1250 °C afin de développer les réactions de l'interface émail-tesson qui fixent finalement la composition minéralogique, la microstructure, les propriétés physico-chimiques et esthétiques du matériau. L'émail céramique dans les installations sanitaires est synonyme d'hygiène, d'esthétique, de facilité d'entretien et de robustesse. La singularité de ce matériau tient non seulement à sa beauté, mais aussi à sa blancheur, sa surface non poreuse (imperméable), sa résistance aux rayures et à l'abrasion et ainsi qu'aux changements de température et aux produits chimiques sont d'autres avantages de la céramique. Ces propriétés font de la céramique un matériau extrêmement résistant et durable.

Dans la présente thèse, une large exploration de ces matériaux sera présentée.

Les formulations des émaux céramiques sanitaires constituent d'un mélange de grand nombre d'oxyde d'acides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ), basiques ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{ZnO}$ ) et oxydes amphotères ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sont soigneusement développés pour satisfaire à la fois l'aspect esthétique (brillant, transparence ou opacité et blancheur) et les exigences techniques (compatibilité avec le substrat en céramique, la résistance chimique et bonnes propriétés mécaniques pour résister à l'usure, au attaque ou des conditions d'impact dérivées de l'utilisation) [2].

En général, un émail très opaque est favorable aux produits sanitaires. L'opacité de l'émail est produite par l'interaction entre la dispersion de la phase cristalline dans une matrice vitreuse et la lumière incidente, ce qui entraîne la réflexion de la lumière et une différence notable d'indice de réfraction entre la matrice vitreuse et la phase cristalline [3].

Les facteurs qui contrôlent l'opacité des émaux incluent la différence de l'indice de réfraction entre la phase vitreuse et l'opacifiant, le nombre, la taille, la forme, la distribution des particules d'opacifiant, la longueur d'onde de la lumière incidente et l'épaisseur de l'émail.

Les opacifiants les plus fins produisent des émaux de haute opacité [4]. Parmi eux on peut citer, zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  qui sont bien connus utilisés pour produire des émaux opaques.

Dans notre thèse nous avons utilisé le zircon et le  $\text{ZnO}$  comme des agents opacifiants, le zircon (silicate de zirconium) est souvent utilisé dans les émaux céramiques. Il est introduit dans la composition des émaux principalement sous forme de silicate de zirconium, rarement

sous forme d'oxyde pur en raison de son prix cher. Le zircon est utilisé aussi comme agent opacifiant, du fait de son indice de réfraction élevé (1.92-1.97) [5 et 6], sa faible dilatation thermique, sa bonne résistance aux chocs thermiques et sa inertie chimique très élevée même au contact de la phase vitreuse [7], tandis que l'addition de ZnO améliore la brillance d'un émail, contrôle le coefficient de dilatation thermique et réduit la viscosité de l'émail, contribuant parfois à l'opacité de l'émail [8]. Il est bien confirmé dans la littérature que le  $ZrSiO_4$  améliore l'opacité, notamment en présence de ZnO lorsque le rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  est égal à 10 [9].

De nos jours, remplacer les matériaux importés par des matières premières locales est une démarche économique et raisonnée à cause de la disponibilité et du faible coût des matières premières locales. L'Algérie est l'un des pays du monde où les matières premières disponibles sont abondantes, principalement : le kaolin, le feldspath, le quartz, la calcite et la dolomie. De nombreux chercheurs ont déjà publié des travaux de recherches sur l'utilisation de ces matières premières dans le domaine de la céramique [10 et 11].

Le kaolin semble être l'une des matières premières la plus importante en céramique en particulier pour les émaux, il est utilisé pour introduire deux principaux oxydes de l'alumine et de la silice dans les émaux. Le kaolin est principalement ajouté pour son effet stabilisant sur la suspension aqueuse des céramiques émaillées afin d'obtenir la couche de l'émail consolidée à la cuisson [12].

Nous nous sommes intéressés dans notre étude aux matières premières locales, il s'agit principalement du kaolin de Djebbel Debbagh noté DD, qui est une matière naturelle, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Il se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupent environ 60% de la région. Pour nous permettre d'expliquer les comportements physico-chimiques et thermiques des émaux locaux, le kaolin de Djebel Debbagh ( $DD_1$ ) est l'un des kaolins qui contient plus d' $Al_2O_3$  et moins d'oxydes ferrique donc il est moins pollué, tandis que dans les kaolins  $DD_2$  et  $DD_3$  présents une quantité de soufre et une forte teneur en oxyde de manganèse respectivement.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de proposer des solutions pour le développement et l'amélioration de la qualité des pièces en céramique sanitaire cas : l'usine de

Céramique Sanitaire d'El-Milia-Jijel. Parmi les problèmes évoqués dans l'industrie de céramique sanitaire on trouve :

- ◆ Comment améliorer les propriétés mécaniques, physico-chimiques et esthétiques (la blancheur), afin d'obtenir une composition adéquate et comment maîtriser le mécanisme d'interaction émail-tesson car il détermine la qualité du produit final ?
- ◆ Comment prendre en considération les changements éventuels dans la rhéologie, les effets du gradient thermique et la compatibilité chimique pour permettre la valorisation du kaolin DD<sub>1</sub> dans l'industrie céramique sanitaire ?

Dans ce contexte nous avons effectué cette thèse de doctorat afin de répondre aux problèmes de l'industrie céramique sanitaire.

L'objectif de notre travail est ciblé deux volets de recherche :

- ◆ Le premier volet est basé sur l'effet du rapport du  $ZrSiO_4/ZnO$  dans la composition des émaux afin d'avoir une formulation optimale qui répond aux exigences de l'industrie Céramique Sanitaire.
- ◆ Le second volet est consacré à la valorisation de matière première locale qui est le kaolin de Djebel Debbagh DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux de l'industrie céramique sanitaire, ensuite une étude approfondie basée sur des analyses microscopiques et macroscopiques pour évaluer l'effet du kaolin DD<sub>1</sub>.

Pour ce faire, après une introduction générale, ce travail est structuré comme suit :

**Le premier chapitre** comprend les résultats d'une recherche bibliographique dirigée vers l'étude des émaux des céramiques sanitaires et de leurs classifications ainsi que leur procédé de fabrication. Ensuite ce chapitre donne une courte synthèse sur les transformations thermiques des matières premières utilisées pour les émaux de la céramique sanitaire, une brève description de la composition chimique des émaux et la formule de Seger et nous décrivons tous les procédés d'émaillage et les propriétés physico-chimiques des émaux.

**Le deuxième chapitre** présentera des méthodes de caractérisation rhéologiques, chimiques, esthétiques et mécaniques de matériaux crus et cuits, notamment la diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à



transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie Raman, l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'évaluation des propriétés mécaniques à savoir : La résistance à la flexion, la microdureté de Vickers et la mesure de degré de la blancheur de nos échantillons. Ainsi dans ce chapitre nous avons donné des renseignements scientifiques sur toutes les matières premières utilisées dans la réalisation de ce travail. Parmi ces matières on trouve : le kaolin RMB, le kaolin DD<sub>1</sub>, le feldspath sodique, le quartz, le zircon, le carbonate de calcium, la dolomie et le ZnO.

**Le troisième chapitre** répond au premier objectif de cette étude. Il est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et discussions de l'effet des rapports de  $ZrSiO_4/ZnO$  sur les propriétés physico-chimique et la blancheur des émaux de la céramique sanitaire.

**Le quatrième chapitre** répond au second objectif de ce travail. Il présente l'utilisation du kaolin DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux de céramiques sanitaires. Ensuite nous avons effectué des différentes analyses de caractérisation sur nos échantillons : Propriétés physico-chimiques, mécaniques, le degré de la blancheur, DRX, IRTF, Raman, MEB et analyses granulométrique.

Notre souhait est que cette démarche expérimentale et scientifique, appliquée pour l'intégration de matière première locale kaolin DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux de l'industrie céramique sanitaire afin de contribuer au développement durable de notre pays.

Finalement, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et présente des perspectives concernant les futurs travaux.

**Références bibliographiques**

- [1] A. T. Achuthan, K. N. Maiti. Examination of industrial practice of ceramic glaze making with emphasis on particle size distribution. *J. Trans. Ind. Ceram. Soc.* Vol. 66 (2), P. 89–96, 2007.
- [2] I. Atkinson, I. Teoreanu, M. Zaharescu. Characterization of multicomponent oxides system for glazes applications. *J. Rev. Chim.* Vol. 59 (9), P. 990–993, 2008
- [3] R. Casasola, J. M. Rincon, M. Romero. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles – a review. *J. Mat. Sci.* Vol. 47, P. 553–582, 2012.
- [4] K. Meinssen. Ceramic Glaze Materials: The Top Ten List. *J. Ceram. Eng. Sci. Proc.* Vol. 18, P. 308–319, 1997.
- [5] V. I. Voevodin. Non-fritted opaque glaze for sanitary ceramicware. *J. Glass. Ceram.* Vol. 7, P. 23–24, 2000.
- [6] R. A. Eppler. Putting Colour into Glazes and Enamels. *J. Trans. Ind. Ceram. Soc.* Vol. 62 (4), P.181–191, 2003.
- [7] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle. Thermal stability of zircon ( $ZrSiO_4$ ). *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 28, P. 2199–2211, 2008.
- [8] A. R. Jamaludin, S. R. Kasim, Z. A. Ahmad. The effect of  $CaCO_3$  addition on the crystallization behavior of ZnO crystal glaze fired at different gloss firing and crystallization temperatures. *J. Sci. Sinter.* Vol. 42, P. 345–355, 2010.
- [9] M. Romero, J. Ma. Rincon, A. Acostab. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 23, P. 1629–1635, 2003.
- [10] F. Chouia, H. Belhouchet, F. Sahnoune, F. Bouzrara. Reaction sintering of kaolin-natural phosphate mixtures. *J. Ceram. Int.* Vol. 41, P. 8064–8069, 2015.
- [11] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, F. Zenikheri, A. Guechi, L. Foughali, N. Karboua. Preparation and characterization of ZnO microfiltration membrane and its support using kaolin ( $DD_3$ ) and  $CaCO_3$ . *J. Cerâmica* Vol. 62, P. 186–190, 2016.
- [12] A. Belda, J. Marco, R. Girreno, A. Escardino, E. Sanchez, J. L. Amoros, E. Bou, S. L. Fritia. Effect of the kaolin proportion contained in the glaze layer on glaze behaviour in firing. in *Proceeding books of the Qualicer, Castellon, Spain*, P. 49–63, 1998.

---

**CHAPITRE I**  
**GÉNÉRALITÉS ET SYNTHÈSES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## I.1 Historique

La connaissance des procédés nécessaires à la réalisation des émaux sur poterie remonte à la plus haute antiquité, probablement au moins à 5000 ans. Puisqu'on savait faire des émaux un peu partout dans le monde bien avant les premiers balbutiements de la chimie, il est clair que la technique employée devait être simple et les matières premières abondantes et largement répandues. Avant d'aborder plus en détail l'aspect chimique de la formulation des émaux, il peut être intéressant de considérer les méthodes employées par les anciens pour élaborer des émaux et les appliquer. Ils ont atteint des résultats qui ne le cèdent en rien aux meilleures réussites actuelles, avec des méthodes artisanales empiriques, ne reposant sur aucune connaissance scientifique ou théorique.

Les égyptiens, qui furent sans aucun doute les premiers à faire de la faïence utilisèrent les composés sodiques existant en abondance dans les déserts du proche orient. Les perles, les ornements et les petites sculptures recouverts des émaux turquoise et qu'on appelle pâte égyptienne sont probablement les plus anciens objets recouverts d'émail. L'émail sur pâte égyptienne s'obtenait en incorporant à l'argile des sels solubles de sodium. Au cours du séchage, l'eau en s'évaporant les déposait à la surface des pièces, ou la cuisson les transformait en émail. Il est possible qu'au début de tels émaux aient été obtenus accidentellement. Il est probable qu'un peu d'alcali minéral, abondant dans le désert, c'est trouvé mélangé par hasard, lors du façonnage des pièces, aux argiles et aux silicates de magnésie provenant aussi du désert. L'observation de ce phénomène et son utilisation dans la fabrication des œuvres d'art et des objets utilitaires sont des bons exemples de la manière dont l'homme a fait progresser la technique [1].

## I.2 Introduction

Les émaux céramiques représentent une famille de produits faisant partie d'un groupe très important de substances vitreuses. Un certain nombre d'oxydes minéraux ont la propriété de former un verre et parmi ceux-ci la silice et l'anhydride borique. Les émaux sont des mélanges complexes des minéraux tels que kaolin, alumine, wollastonite, quartz, silice, feldspath, calcite, talc, dolomie, oxyde de zinc, oxyde stannique, oxyde de zirconium et zircon. Le but de l'émaillage est de remédier à la porosité de certaines pâtes, et donner aux pièces un plus bel aspect avec une surface résistante à la rayure, susceptible de pouvoir se prêter à certains effets décoratifs et surtout se nettoyer facilement [2].

### **I.3 Définition de la céramique sanitaire**

Ce que l'on appelle céramique (mot qui vient du grec keramikos, signifiant argile) sanitaire est soit de la porcelaine vitrifiée soit du grès émaillé, qui a l'avantage d'être plus stable à la cuisson, subissant moins de retrait.

La céramique sanitaire, qui est un grès émaillé ou une porcelaine vitrifiée, est le matériau traditionnel des équipements destinés à la salle de bains (receveur de douche, lavabo, WC, vasque...) ou à la cuisine (évier).

### **I.4 Classification de la céramique sanitaire**

Schématiquement, les matériaux constitutifs des appareils sanitaires peuvent se classer en deux catégories :

#### **I.4.1 La porcelaine**

Porcelaine sanitaire et vitréous, qui est un produit à masse compacte, vitrifiée ; la vitrification se traduit par une cassure vitreuse ; elle se définit par le pourcentage d'eau absorbée moyen.

#### **I.4.2 Le grès sanitaire**

Le grès sanitaire qui est un produit à masse réfractaire, additionnée éventuellement de chamotte et dont la cassure présente des grains plus ou moins gros.

### **I.5 Fabrication des pièces sanitaires**

#### **I.5.1 Types des matériaux**

Toute pièce sanitaire est constituée par un tesson recouvert, là où cela est nécessaire (usage, esthétique), d'une couche d'émail colorée, transparente ou bien opaque. Selon le format des pièces, le tesson est en vitréous ou bien en grès fin [3] :

##### **I.5.1.1 En vitréous**

Il s'agit d'un matériau non poreux à très forte teneur (60 à 80%) en phase vitreuse.

### **I.5.1.2 En grès fin**

La teneur plus faible en phase vitreuse (d'où une légère porosité rendue inoffensive par la couche d'émail) limite les déformations à la cuisson et permet donc la fabrication, outre des mêmes pièces qu'en vitréous, de produits de plus grand format (évier, bac à douche...).

### **I.5.1.3 En gros grès**

Sa structure, plus rigide à la cuisson, conduit à l'utiliser pour la fabrication des pièces de grand format mais l'écarte des précédents produits (lave-mains, lavabos, cuvettes...).

## **I.5.2 Composition des tessons**

### **I.5.2.1 Vitréous**

La masse à l'état cru se compose d'une phase plastique et d'une phase dite dégraissante. La phase plastique, qui représente 45 à 60% de la composition, est constituée par un mélange d'argiles et de kaolins. Les argiles, qui confèrent la plasticité et la cohésion au tesson cru, peuvent aussi participer au développement de la phase vitreuse au cours du traitement thermique. Les kaolins améliorent le comportement au coulage et renforcent la blancheur sur cuit du tesson. Quant à la phase dégraissante, elle comprend les feldspaths (sodiques et mixtes) et les silices sous des granulométries bien définies qui, lors du traitement thermique, vont être à l'origine de la formation de la phase vitreuse. La fraction la plus grossière des silices constitue, après cuisson, l'ossature du matériau et confère à celui-ci un comportement dilatométrique en accord avec celui de la couche d'émail. Un auxiliaire de vitrification tel que le talc est souvent utilisé pour améliorer la cinétique de vitrification et abaisser la température de cuisson.

### **I.5.2.2 Grès fin et gros grès**

À côté de la phase argileuse (avec présence ou non des kaolins) qui permet le façonnage et la céramisation du matériau, sont présentes des chamottes sous différentes répartitions granulométriques. Le grès fin se distingue par l'utilisation de chamotte à granulométrie fine (avec présence possible de talc comme auxiliaire de vitrification) [3].

## **I.5.3 Méthode générale de fabrication**

Si le principe général est similaire quel que soit le type de matériau, chaque unité de production présente des traits particuliers, résultat de son histoire, du chemin de son

développement, de la nécessité où elle se trouve de s'adapter à son marché.

La colonne comprend cinq étapes (voir Figure I.1):

- Préparation de la masse sous forme d'une barbotine.
- Coulage des pièces en moule plâtre ou sous pression.
- Séchage des pièces par air chaud.
- Émaillage manuel ou par robot.
- Cuisson en four continu ou intermittent.

Sur lesquelles viennent se greffer la préparation des bains d'émaux et la fabrication des moules de coulage.

Des contrôles sont effectués en permanence depuis les matières premières jusqu'aux produits finaux afin d'assurer un haut niveau de qualité [3].

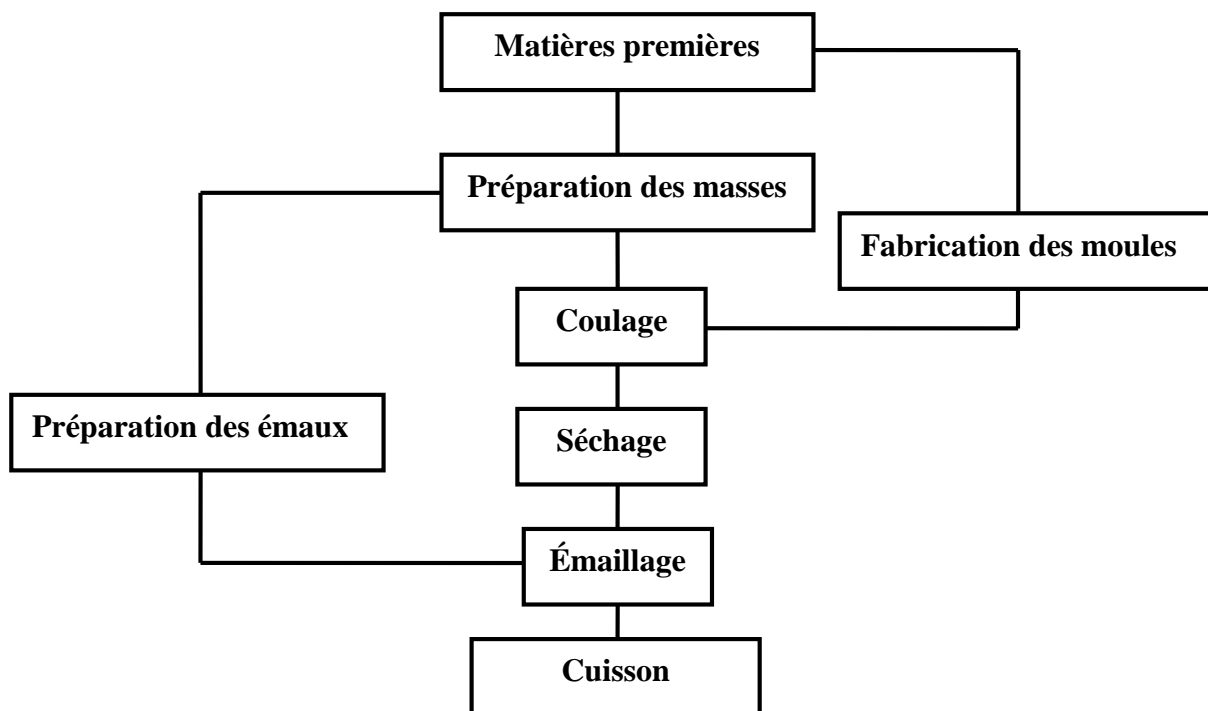


Figure I.1: Fabrication des pièces en céramiques sanitaires.

## I.6 Définition des émaux

Le nom émail vient du francique « smalt », déformé progressivement en « esmal » puis « émail », d'où en anglais « enamel or glaze ». On utilise aussi en technologie céramique le terme « glaçure » dont la différence avec l'émail est très subtile, les céramistes la réservant à un enduit vitrifiable déposé à la surface d'une céramique afin de la durcir, de la rendre imperméable ou de la décorer.

Afin de remédier à la porosité de céramique sanitaire, de manière générale, dans le but de leur donner un plus bel aspect et les rendre d'une utilisation plus agréable et plus pratique, on recouvre les pièces céramiques d'une composition de vernis qui donne après cuisson une surface vitrifiée et d'aspect très lisse. Ces vernis sont des films de structure vitreuse formés par traitement d'un mélange de poudres préalablement déposées à la surface, films qui fondent et recouvrent le tesson (substrat céramique) [4].

Les mots vernis, glaçure, émail et couverte semblent être synonyme, mais il semble qu'on peut et qu'on doit même attribuer à chacun d'eux une signification propre [5].

Les émaux sont des matériaux traditionnels dont l'élaboration et la mise en forme sont connues et utilisées depuis l'antiquité. La synthèse de certains pigments permettant de les colorer est même connue depuis 4500 ans, comme le "bleu égyptien" par exemple ( $\text{CaO-CuO-4SiO}_2$ ). Ce sont des produits de la famille du verre, essentiellement constitués de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Ils sont généralement appliqués sur un substrat dans l'objectif d'applications traditionnelles de décoration, de marquage ou de protection. Les émaux sont des silicates alcalins, alcalino-terreux ou borosilicates complexes, composés de matières réfractaires, fondantes [6] et de produits d'addition comme des pigments, ayant chacun leurs propres spécificités et rôles sur les caractéristiques physico-chimiques (viscosité à la température de transition, etc.) et propriétés finales (dureté, opacité, couleur, blancheur, brillance etc.) [7]. Les compositions varient donc très largement suivant les propriétés fonctionnelles du produit final [8, 9].

## **I.7 Classification des émaux**

Les émaux peuvent être différenciés et classés selon plusieurs critères.

### **I.7.1 Selon la fusibilité**

Généralement les émaux qui ont une température de fusion au-dessus de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sont dits émaux mal fusibles [10].

### **I.7.2 Selon le mode de fabrication**

Les émaux sont classés en deux catégories :

#### **I.7.2.1 Émaux crus**

Ordinairement les émaux mal-fusibles sont des émaux crus, puisque leurs composants sont insolubles dans l'eau, ce qui permet de faire un broyage humide. Ce sont des mélanges de



minéraux naturels broyés qui peuvent être identique ou proches de ceux mis en œuvre pour réaliser les compositions de tessons.

### **I.7.2.2 Émaux frites**

Les émaux frites sont bien fusibles renferment des composés solubles dans l'eau par exemple la soude, le potasse, le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et en plus l'oxyde de bore.

Il serait nécessaire de faire une fusion totale de tous les composants ensemble jusqu'à l'obtention d'un sous-produit vitreux nommé fritte.

Après cette opération on fait un broyage humide de tous les composants.

### **I.7.3 Selon la réflexion de la surface**

Émail brillant, satiné ou mat.

### **I.7.4 Selon la transparence**

Émail transparent, translucide ou opaque.

### **I.7.5 Selon la couleur**

Émail incolore, blanc, noir ou coloré [11].

## **I.8 Matières premières utilisées dans les émaux**

Le principe de fabrication de la céramique est fondé sur la propriété que possède l'argile de former avec l'eau, dans des proportions convenables, une pâte liante et ductile que l'on peut modeler et cuire afin d'obtenir sans déformation des produits finaux durs. La matière première est très importante dans la céramique dans divers aspects. Elle est un des facteurs les plus décisifs pour la qualité d'un produit final, l'utilisation de la matière première appropriée est critique pour produire la céramique de la haute qualité à un coût minimal.

Les matières premières utilisées dans l'industrie des céramiques sanitaires traditionnelles sont, le plus souvent, des minéraux que l'on trouve dans la nature, comme : l'argile, le kaolin, le feldspath, le quartz et la calcite. Les compositions céramiques qui mises en forme sont réalisées à partir d'un mélange de divers constituants [12]. Ce n'est que dans quelques cas, comme lors de la réalisation de grosses pièces sanitaires, que l'on cherche à limiter au maximum la variation dimensionnelle, le retrait, intervenant lors de la cuisson [13]. Ceci impose alors de faire préalablement réagir à haute température certains des constituants lors d'un cycle thermique

appelé chamottage afin que les réactions à l'état solide entraînent de fortes variations dimensionnelles n'interviennent pas lors de l'opération de fusion [14].

Des critères généraux pour de bonnes poudres crues sont illustrés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Critères pour la bonne poudre crue [15].

Composition	Homogène
Impureté	Aucun
Stœchiométrie	Stœchiométrique
Phase	Stable
Forme des particules	Uniforme et sphérique pour la plupart des applications
Dimension des particules	Petit
Distribution	Adéquate

Les différentes classes de matières premières susceptibles d'être employées dans les compositions céramiques sont divisées en deux grandes catégories [16].

### I.8.1 Les matières premières plastiques

Ce sont essentiellement les argiles et les kaolins qui augmentent fortement le volume en présence d'eau.

#### I.8.1.1 Les argiles

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches volcaniques dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique, sous l'action des agents atmosphériques [17].

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux (la forme de ces silicates est en feuillets) [18]. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets (voir Figure I.2). 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 [19]. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates, est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Les argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les argiles classées en plusieurs groupes, trois contiennent les principaux constituants des argiles utilisés dans l'industrie céramique se sont [20] :

- Le groupe des kaolinites
- Le groupe des illites
- Le groupe des montmorillonites

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice ( $\text{SiO}_4$ ) et les octaèdres d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ), illustrés sur la Figure I.2 a et b respectivement [21].

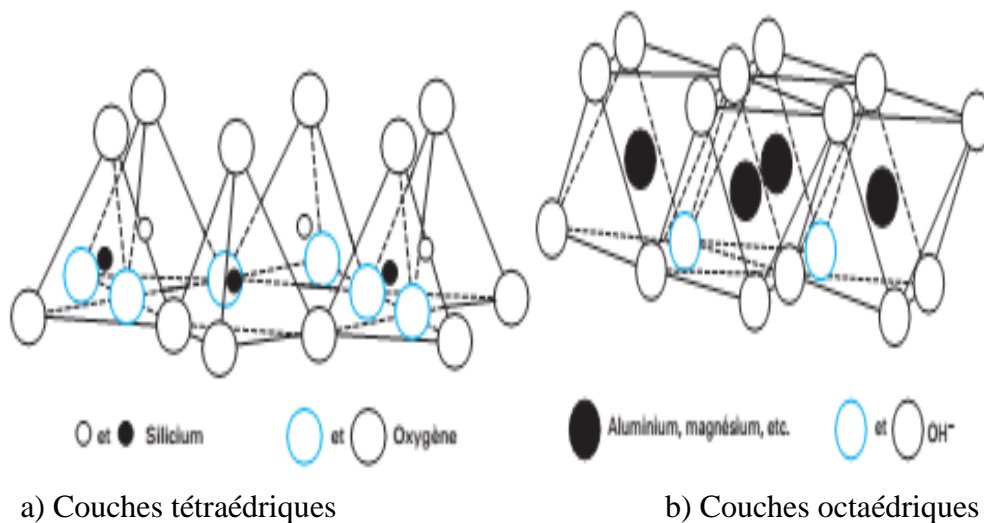


Figure I.2: Éléments structuraux de bases des argiles [21].

Ces deux couches peuvent s'associer de différentes façons : on distingue les feuillets à deux couches (O, T), les feuillets à trois couches (T, O, T) et les feuillets à quatre couches (T, O, T, O).

Les matières premières plastiques que l'on trouve à l'état naturel sont des silicates d'alumines, dont la structure bidimensionnelle justifie l'appellation des minéraux phylliteux. Cette morphologie particulière confère à la pâte argileuse des propriétés caractéristiques de plasticité, gonflement à l'eau, formation de colloïdes, etc. Le mécanisme de fixation de l'eau sur les particules élémentaires, appelées micelles, permet d'expliquer le phénomène de gonflement des argiles imbibées d'eau, ainsi que le phénomène inverse appelé retrait lorsque les matières perdent l'eau au cours du séchage.

Des couches d'eau viennent souvent s'intercaler entre les feuillets, ce qui est à l'origine des propriétés plastiques des argiles. Cette caractéristique est notamment exploitée lors du moulage des céramiques traditionnelles au départ d'une pâte aqueuse (barbotine) [22].

### I.8.1.2 Les kaolins

Le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui dérive du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête [23]. Ce type d'argile, a été exploité à l'origine dans un terrain granitique contenant des feldspaths altéré à proximité d'un village appelé Kauling [24]. Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont kaolinite, l'halloysite, la dickite et la nacrite. Le constituant essentiel des kaolins est la kaolinite de formule structurale  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

L'analyse chimique d'une kaolinite pure a donné les proportions suivantes en % en poids :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.50\% \quad \text{SiO}_2 = 46.50\% \quad \text{P.A.F}(\text{H}_2\text{O}) = 13.90\%$$

La kaolinite s'utilise en premier lieu dans les céramiques domestiques comme elle est la source principale pour la fabrication de la plupart des matériaux réfractaires. Les espèces chimiques types qui présentent un intérêt pour les réfractaires sont présentées par la kaolinite alumineuse qui est l'élément fondamental de la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique [25 et 26]. La kaolinite est blanche quand elle est pure [27], mais peut être colorée par les hydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocres) ou vert [20], cette roche se présente sous forme de tablettes hexagonales (voir Figure I.3 a) de 0.1 à 10  $\mu$ , ayant une épaisseur de 0.04 à 0.11  $\mu$  [27] parfois allongées ou réduites à de simples losanges (voir Figure I.3 b)).

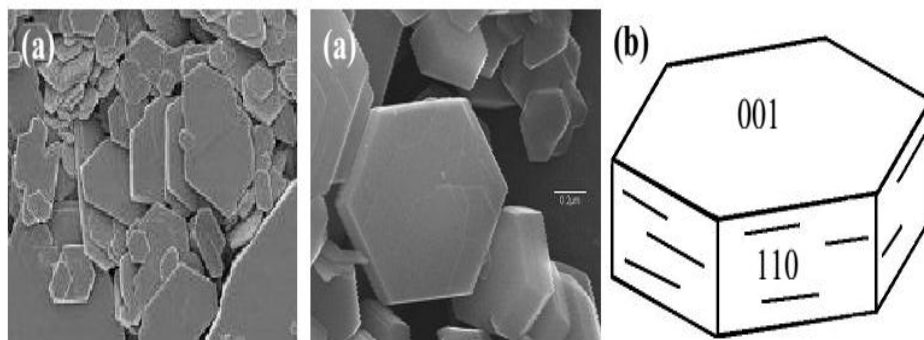


Figure I.3: a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et b) représentation d'une plaquette de kaolinite [20].

La kaolinite présente une structure de type 1 : 1, avec une équidistance d'environ 7 Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (voir Figure I.4). Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau

hexagonal, soit des OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1.

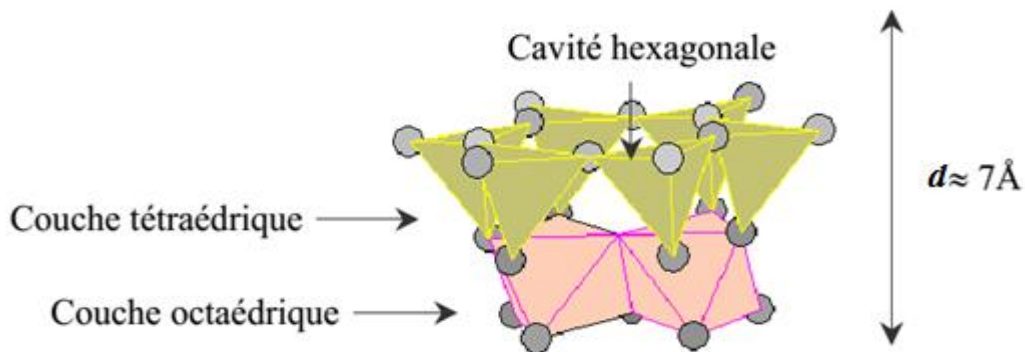
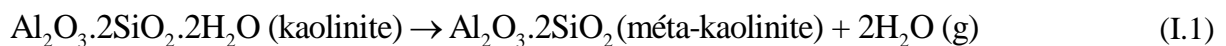


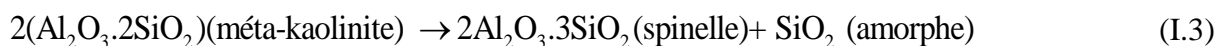
Figure I.4: Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite ( $d$  : Distances interréticulaires) [20].

Plusieurs études ont été faites au sujet du comportement du kaolin au cours d'un traitement thermique, la première étape dans cette série de transformation est la réaction endothermique située dans le domaine de température entre 450-600 °C pour la majorité des auteurs, elle est due en effet au dégagement de la totalité de l'eau de constitution contenant dans la kaolinite avec la formation d'une kaolinite déshydroxylée définie comme le méta-kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [28, 29 et 30].

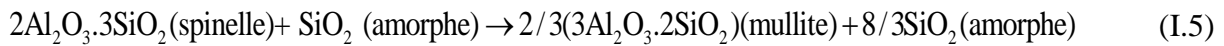
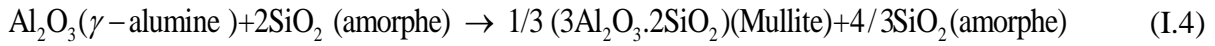
La réaction globale est la suivante :



Le début de la réorganisation structurale de la méta-kaolinite est à une température d'environ 980 °C, avec une réaction exothermique. Le début de la recristallisation de la méta-kaolinite forme soit une phase d'alumine gamma ( $\gamma$ ) ou soit une structure spinelle (mullite sur stœchiométrique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) suivant les réactions suivantes [31, 32 et 33] :

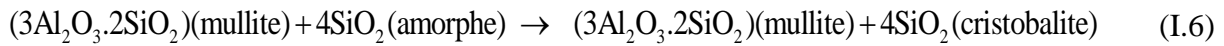


Aux températures plus élevées vers 1100 °C, la mullite est formée d'après les réactions suivantes [34] :

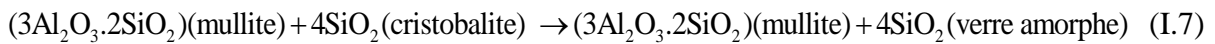


La quantité de mullite augmente avec l'augmentation de la température [31].

La transformation au-dessus de 1100 °C est due à la formation de la cristobalite selon la réaction suivante [35] :



Au-dessus de 1500 °C la cristobalite est transformée au verre amorphe selon la réaction suivante [30 et 34] :



L'organigramme de la Figure I.5 montre les étapes de transformation de kaolinite en mullite à haute température.

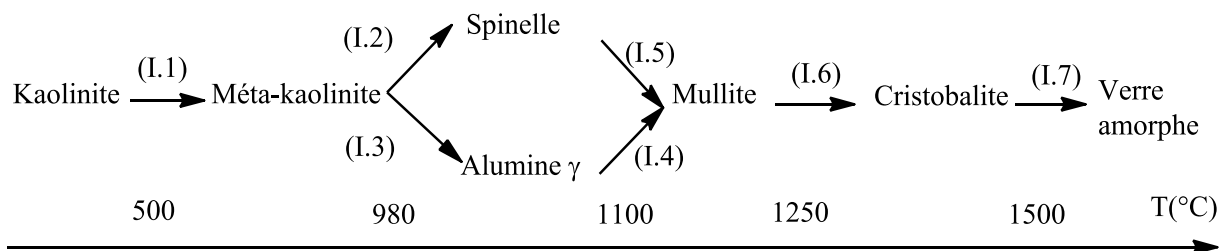


Figure I.5: Organigramme de la réaction kaolinite-mullite.

L'apparition de la mullite est très importante dans la consolidation des produits céramiques silicatés car cela crée un réseau de cristaux aciculaires plus ou moins organisé rigidifiant le matériau à haute température et augmentant sa résistance mécanique après cuisson, elle possède aussi une bonne résistance aux chocs thermiques due à un faible coefficient de dilation thermique ( $\alpha < 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [31].

### I.8.2 Les matières premières non plastiques

Les matériaux non plastiques peuvent être divisés en deux classes :

#### I.8.2.1 Les dégraissants et leur rôle

Ce sont essentiellement les argiles cuites (chamottes), la silice (quartz), les rebuts de cuisson.

La fabrication de produits composés uniquement de matériaux plastiques (argiles et kaolins) présente un grave inconvénient. Nous savons qu'une argile a la propriété de fixer une quantité d'eau d'autant plus grande que l'argile est composée de particules fines. Ce faisant, elle subit une augmentation du volume proportionnel à cette quantité. Ce phénomène est réversible et se déroule en sens inverse lors du séchage.

L'adjonction de matières dégraissantes aux argiles diminue la plasticité et les rend moins grasses, mais elle a aussi pour effet de réduire le retrait de séchage et de faciliter le façonnage des produits. Les ajouts de dégraissants aux argiles ont généralement pour effet d'augmenter la porosité des pâtes crues sèches, de faciliter le séchage des produits en diminuant la quantité d'eau au cours de séchage, de donner un squelette à la pâte en cru et en cuit. Les avantages d'un dégraissant varient avec la nature du dégraissant poreux (chamotte) absorbera de l'eau et risque ainsi d'entraîner une moindre diminution de la proportion d'eau nécessaire au façonnage qu'un dégraissant non poreux (sable). L'efficacité des dégraissants dépend, non seulement, de leur granularité. Un sable très fin n'est pas très efficace.

Il ne faut pas oublier que c'est l'argile qui donne de la cohésion aux pâtes et qu'un ajout assez important de dégraissant peut réduire les résistances mécaniques des produits.

Parmi les matières dégraissantes on a :

#### **I.8.2.1.a Les argiles cuites (chamottes)**

Les chamottes sont constituées par des argiles calcinées généralement à une température supérieure à la température de cuisson des pâtes qu'elles composent. Dans ce cas, elles sont parfaitement inertes et réduisent les retraits. Si elles sont cuites à une température inférieure à la température de cuisson des produits, elles prennent à nouveau du retrait à la cuisson des pièces. Les chamottes entrent souvent dans des compositions de grés, essentiellement pour les grosses pièces. La cuisson se fait dans des fours coulants, rotatifs et tunnels, après cuisson, ces chamottes sont broyées tamisées et classées par grosseur avant d'être introduites dans les mélanges. Les chamottes entrent souvent dans des compositions de grés, essentiellement pour les grosses pièces [27].

#### **I.8.2.1.b La silice**

La silice  $\text{SiO}_2$  est l'un des minéraux les plus abondants sur la surface de la terre et elle est en conséquence utilisée pour de nombreuses applications [4], elle est une matière polymorphe dont on connaît une dizaine de variétés cristallisées, amorphe et opale [27]. La

silice à l'état libre elle se trouve surtout sous la forme cristallisée quartz  $\alpha$  (dans les quartzites), mais elle se 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. La silice cristallisée possède de nombreuses variétés allotropiques la plus fréquente et la plus stable est le quartz  $\alpha$  ou quartz de basse température qui se transforme en fonction de la température en plusieurs variétés allotropiques, d'abord en quartz  $\beta$  ou quartz de haute température, puis en d'autres variétés cristallographiques telles que la tridymite  $\alpha$  et  $\beta$  et surtout la cristobalite  $\alpha$  et  $\beta$  [32].

### I.8.2.1.c Le quartz

C'est la silice à l'état cristallisé, le quartz représenterait environ 11% de la masse de la croûte terrestre, il se trouve sous la variété allotropique, quartz  $\alpha$  dite de basse température. S'il n'était pas cristallisé on pourrait dire qu'il est une sorte de verre naturel cependant les conditions de sa formation (refroidissement lent) en ont fait un cristal. En le faisant fondre de nouveau on peut le transformer, selon la convenance, en verre, en jouant sur le temps de refroidissement. La transformation quartz vers tridymite à 870 °C ne se produit que lorsque le quartz est libre et nécessite une vitesse de cuisson extrêmement lente (condition de réversibilité thermodynamique). La cuisson du quartz  $\alpha$  entraîné de la transformation de la structure cristalline selon le schéma suivant [32] :

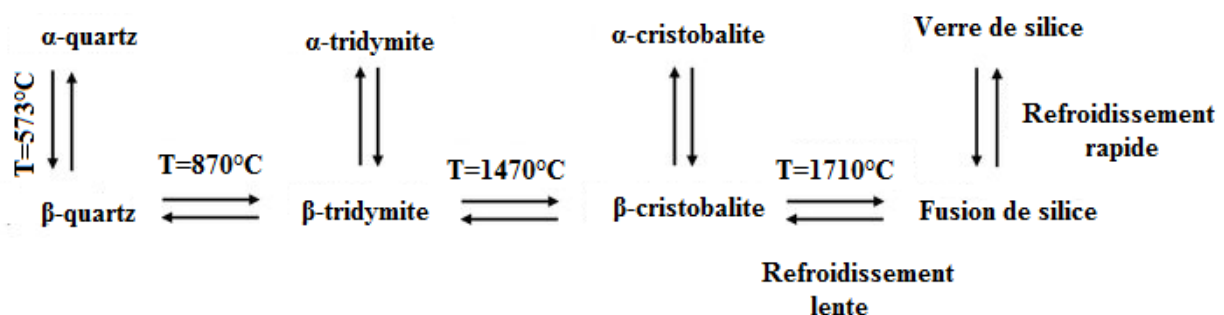


Figure I.6: Transformations allotropiques du quartz [32].

### I.8.2.1.d Les rebuts de cuisson

La cuisson des chamottes étant onéreuse, la récupération des dégraissants, soit à partir de produits hors d'usage (débris de réfractaires provenant de la démolition des fours), soit à partir de déchets de fabrications de produits céramiques. Il faut à veiller que ces tessons ne contiennent pas de composés nuisibles à la composition des produits fabriqués [27].

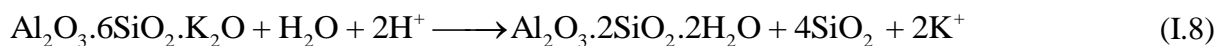


### I.8.2.2 Les fondants et leur rôle

Les fondants ont les propriétés des dégraissants à froid, la fonction principale du fondant c'est d'abaisser la température de fusion. De cette façon, la cohésion en cuit, la densification sont facilitées et la température de cuisson réduite. Les meilleurs fondants sont ceux qui permettent d'abaisser le point de vitrification sans abaisser le point de fusion. Parmi les fondants, on peut citer [27] :

#### I.8.2.2.a Les feldspaths

Les feldspaths constituent un groupe minéral abondant et représente environ 60% de la croûte terrestre [36]. En combinaison avec d'autres minéraux, ils forment des granites, des diorites, des syénites. Ils sont présents dans des nombreux dépôts sédimentaires et se trouvent dans presque toutes les roches ignées et métamorphiques [37]. A partir d'une roche magmatique, la concentration plus ou moins élevée de la silice peut déterminer la formation du feldspath, les feldspaths sont considérés comme des roches mères de l'argile puisque suivant un cycle géologique naturel, les feldspaths sont destinés à se transformer en argile en libérant leurs métaux alcalins. Par exemple, le feldspath potassique réagit avec de l'eau pour donner de la kaolinite selon la réaction [27] :



Alors les feldspaths sont des roches dures composées essentiellement de silice, d'alumine et d'alcalin, ces derniers permettent lors de la cuisson la formation de verres relativement fusibles qui permettant une densification à plus basse température.

La formule chimique générale des feldspaths est :  $\text{XY}_4\text{O}_8$

Là où X : généralement Na, k, ou Ca.

Y : représente Al ou Si mais parfois substitué par Fe [38].

Les feldspaths plus fréquemment utilisés sont :

- **Feldspath potassique (orthose)** : de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , fondant par excellence des produits céramiques vitrifiés. Son action en tant que fondant est lent et progressif, avec un long palier de vitrification. Il présente une fusion incongruente vers 1150 °C.
- **Feldspath sodique (albite)** : de formule  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O})$ , plus actif que l'orthose, présente cependant un palier de vitrification moins étendu. Il présente une fusion congruente vers 1100 °C.

- **Feldspath calcique (anorthite)** : de formule  $(6\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO})$  est caractérisé par un palier de vitrification très court et une température de fusion congruente élevée vers  $1532\text{ }^\circ\text{C}$  [3].

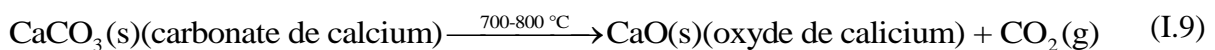
Il existe aussi une variété de feldspath lithique :  $\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.\text{Li}_2\text{O}$ . La celsiane est un feldspath barytique ( $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.\text{BaO}$ ). Les plagioclases sont constitués de cristaux mixtes d'albite et d'anorthite, ce sont donc des feldspaths sodo-calciques. Ils sont présents dans la plupart des feldspaths mixtes ou à dominante sodique. Mais dans la nature il est très rare de rencontrer une de ces variétés à l'état pur. Généralement les feldspaths potassiques contiennent de l'albite et les feldspaths sodiques un peu d'anorthite et présentent aussi d'autres mélanges plus complexes. La plupart des feldspaths contiennent des impuretés de fer, des traces de magnésie et un taux assez variable de quartz libre ( $\text{SiO}_2$ ) [39].

Le feldspath est l'ingrédient le plus important dans la fabrication des céramiques, après l'argile. Comme le feldspath ne possède pas de point de fusion précis, il fond progressivement selon les variations de températures. Cette propriété facilite la fusion du quartz et des argiles et permet, grâce à un mélange approprié, de moduler cette importante phase dans la fabrication de la céramique. Les feldspaths sont utilisés comme fondants pour constituer une phase vitreuse à basse température. Ils augmentent la résistance, la ténacité et la solidité du noyau céramique et cimentent la phase cristalline des autres ingrédients, en amollissant, fondant et fluidifiant les autres constituants [40].

### I.8.2.2.b Les carbonates de calcium

Produits très réfractaires seuls, ce sont des fondants très énergiques à haute température une fois liés à la silice et à l'alumine des argiles.

Le carbonate de calcium de formule  $\text{CaCO}_3$  se dissocie en  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  selon la réaction : [41]



La réaction entraîne donc un dégagement gazeux consécutif à la décomposition de la calcite. Ce dégagement gazeux se faisant au sein d'un matériau poreux et fragile, il peut être également préjudiciable à la cuisson [14].

$\text{CaO}$  est réfractaire mais peut se combiner avec la silice et l'alumine pour former des silico-aluminates fusibles selon la réaction [41] :



On trouve le carbonate de calcium sous forme de carbonate plus ou moins purs (calcite, craie, calcaire et marbre). Concernant le carbonate de magnésium est utilisé pour régler la fluidité d'un émail [27].

### I.8.2.2.c Les carbonates doubles de chaux et de magnésium (dolomie)

La dolomie est un minéral double de carbonates de calcium et de magnésium ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) [42]. Son nom vient de celui du géologue et minéralogiste français. Deodrat de Dolomieu, qui l'a identifié au 18<sup>ème</sup> siècle. Théoriquement, le minéral contient 54.3% de  $\text{CaCO}_3$  et 45.7% de  $\text{MgCO}_3$ .

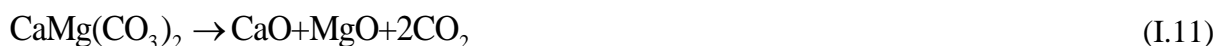
La dolomie est formée soit par précipitation directe des solutions riches en magnésium, d'où la dolomie primaire, soit par imprégnation des roches calciques par des eaux très salines riches en magnésium, d'où la dolomie secondaire. La formation de la dolomie par précipitation sous conditions normales est rare, par suite on pense que la plus part des dépôts sont de type secondaire. La dolomie est souvent associée par des impuretés tels que :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SO}_3$  plus de traces de d'autres oxydes. Elle est souvent rose, incolore, blanche, jaune, grise ou marron [27].

La dolomie se présente en couche alternée de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Mg}^{2+}$ . Sa structure cristalline est rhomboédrique [27].

Wiedemann et coll. ont étudié la décomposition thermique de la dolomie, ils ont trouvé que ce phénomène est complexe car ce minéral contient un carbonate double de Ca et de Mg [43]. Cette décomposition thermique dépend de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. On trouve que [44] :

- a) La pression partielle du  $\text{CO}_2$  est faible ( $< 200$  Torr)

La décomposition s'effectue en une seule étape, suivant la réaction :



Pour une température comprise entre 600 °C et 800 °C la réaction est complète [45].

- b) La pression partielle du  $\text{CO}_2$  est élevée ( $> 200$  Torr) la décomposition se déroule en deux étapes selon les réactions suivantes :

La décomposition de la première étape se produit par une formation de carbonate, oxyde de magnésium et dioxyde de carbone et à une température comprise entre 700 °C et 800 °C selon la réaction suivante.



La décomposition du carbonate dans la deuxième étape se produit par une formation d'oxyde de calcium et dioxyde de carbone à une température comprise entre 900 °C et 960 °C selon la réaction suivante [43, 44 et 45] :



En résumé, le gaz carbonique s'échappe en deux étapes lorsque la dolomie est portée aux températures voulues [46].

La dolomie est décomposée à une température supérieure à 900 °C et elle est composée essentiellement d'oxyde de calcium et oxyde de magnésium qui sont faiblement cristallisés et fortement réactifs [43].

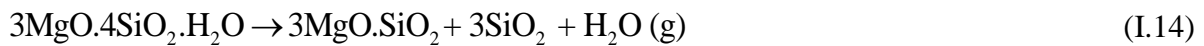
#### **I.8.2.2.d Le talc**

Le talc est une espèce minérale composée de silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Il est utilisé dans le monde entier dans de nombreuses applications industrielles. Sa lamellarité est une des propriétés essentielles pour son utilisation comme charge minérale dans les domaines, de la céramique source de MgO qui agit comme fondant, il donne à haute température avec les argiles des cristallisations de cordiérite qui confèrent au tesson une bonne résistance au choc thermique et une dilatation peu élevée [47].

Le talc possède une grande inertie et sa stabilité chimique, ce qui permet de le mélanger à la plupart des produits organiques et minéraux et résiste aux des fortes attaques chimiques et aux des températures avoisinant les 900 °C. En outre, le talc est hydrophobe, il peut aussi fixer les molécules organiques puis les relâcher progressivement sans les altérer [22].

Le talc fait partie de la famille des phyllosilicates constitué de deux feuillets tétraédriques liés avec un feuillet octaédrique [48], sa structure en feuillet qui est relié entre eux par des forces de Van der Waals, ce qui permet aux feuillets de glisser les uns sur les autres.

Pendant le processus de déhydroxylation de talc l'enstatite, silice amorphe et eau sont formées selon la réaction [49 et 50] :



L'emploi du talc dans les émaux assure le MgO (qui se trouve en grande proportion environ 32%) et aussi apportera une certaine matité soyeuse et de l'opacité.

### I.9 Composition chimique des émaux et formule de Seger (formule empirique)

Un émail se compose après cuisson, d'une combinaison de plusieurs oxydes différents et complémentaires. Les oxydes utilisés en émaux céramiques sont classés en trois grands groupes dénommés base, amphotère et acide.

La classification des oxydes telle qu'elle a été établie au 19<sup>ème</sup> siècle par le chimiste allemand Seger est réunie dans le Tableau I.2. Cette classification est généralement adoptée dans tous les calculs céramiques.

L'utilisation des mots base et acide dans les textes concernant la céramique n'est pas celle qu'on a utilisé couramment en chimie. Ces mots désignent seulement une classification empirique déterminée par Herman Seger dans ses formules dont le but est simplement de déterminer trois groupes d'oxydes distincts avec des rôles et des comportements différents [12].

#### I.9.1 Classification des oxydes et leur rôle

Selon Herman Seger (formule stoechiométrique). Par définition, le total des oxydes basiques doit impérativement faire le chiffre 1.00 [10].

Tableau I.2: Classification des oxydes selon Seger.

Oxydes basique RO et R <sub>2</sub> O (fondants)	Oxydes amphotères R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ni base - ni acide)	Oxydes acides RO <sub>2</sub> (formateurs)
CaO, BaO, MgO, ZnO, Li <sub>2</sub> O, PbO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>

#### I.9.1.1 Les modificateurs de réseau (fondants)

##### I.9.1.1.a L'oxyde de calcium (CaO)

Il agit comme modificateur de réseau, c'est un fondant puissant à haute température, mais du fait de sa réfractarité, il aura tendance à durcir les émaux basse température à moins

d'être en présence d'autre fondant à base de plomb ou de sodium ; mais il peut se combiner facilement à la silice pour former notamment la wollastonite qui se forme en milieu acide à 1125°C.

Il est introduit dans les émaux sous forme de craie  $\text{CaCO}_3$ , borocalcite, spath fluor ( $\text{CaF}_2$ ) bien connu comme fondant dans l'industrie céramique. Sous forme de craie, il risque de provoquer des bouillonnements dus au dégagement de  $\text{CO}_2$ .

Les émaux contenant  $\text{CaO}$  sont propices à l'opacification au zircon [51].

#### **I.9.1.1.b L'oxyde de baryum (BaO)**

C'est un fondant souvent utilisé en substitution de  $\text{CaO}$  à condition de ne pas dépasser 5%, car sa réfractarité rendrait la surface des émaux mate. Il diminue l'élasticité, la tension superficielle et la viscosité ; il diminue le coefficient de dilatation.

Matières apportant  $\text{BaO}$  : L'oxyde de baryum est très peu utilisé, car il a tendance à se carbonater assez facilement à l'air libre, c'est pourquoi il est introduit dans les émaux sous forme de carbonate de baryum (withérite) [51].

#### **I.9.1.1.c L'oxyde de magnésium (MgO)**

L'oxyde de magnésium intervient comme modificateur de réseaux. En règle générale, pour des teneurs inférieures à 5%,  $\text{MgO}$  augmente la fusibilité des masses fondues et la brillance des émaux. Au-delà de 5%, la réfractarité augmente, il est donc conseillé de l'utiliser dans des émaux cuits à haute température. Il diminue le coefficient de dilatation, s'il y a cristallisation de silicate ou de cordiérite, l'effet est plus net. Il augmente fortement la tension superficielle et la viscosité [51].

Matières premières apportant  $\text{MgO}$  : carbonate de magnésium (giobertite), dolomie et talc.

#### **I.9.1.1.d L'oxyde de zinc (ZnO)**

L'oxyde de zinc est utilisé fréquemment comme fondant aux moyennes et hautes températures [52]. Il peut être actif en petites, par contre à quantité plus grandes, il peut produire la matité et la sécheresse.  $\text{ZnO}$  a une action plus fondante que  $\text{MgO}$ , il permettra d'augmenter la brillance des émaux et de faciliter le mouillage du support diminuant sensiblement les défauts de retraitement. Dans les flux très acides (riche en silice),  $\text{ZnO}$  peut se combiner avec  $\text{SiO}_2$  pour former un silicate nommé willémitte :  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$ . Cette propriété sera mise à profit pour

l'élaboration des émaux cristallisés surtout lorsqu'il entrera en forte proportion. Il est capable de modifier un grand nombre de couleurs à base d'oxyde.

A forte teneur 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.

Les ajouts de ZnO améliorent la brillance d'un émail, contrôlent le coefficient de dilatation thermique et réduisent la viscosité de l'émail, contribuant parfois à l'opacité de l'émail et donne un émail résistant aux attaques acides [51].

#### **I.9.1.1.e L'oxyde de potassium ( $K_2O$ )**

L'oxyde de potassium possède un rayon ionique important et il agit comme modificateur de réseaux. Ces actions principales sont : augmentation de la fusibilité, forte augmentation du coefficient de dilatation, diminution de la viscosité et de la tension superficielle et diminution de la stabilité vis-à-vis des agents chimiques et notamment des agents acides.

Matières premières apportant  $K_2O$  : feldspath potassique, les pegmatites (mélange de silice de feldspaths) et néphéline (fusibilité plus importante que les feldspaths) [51].

#### **I.9.1.1.f L'oxyde de sodium ( $Na_2O$ )**

L'oxyde de sodium joue le rôle de l'oxyde de potassium, il est rarement introduit pur dans les compositions vitrifiables céramiques. Le pouvoir fondant de  $Na_2O$  est sensiblement équivalent à celui de  $K_2O$ , mais son coefficient de dilatation est moins élevé. La viscosité sera sensiblement diminuée avec l'utilisation de  $Na_2O$  par rapport à  $K_2O$  ; par contre, il diminue moins la tension superficielle.

Matières apportant  $Na_2O$  : feldspath sodique, les pegmatites et néphéline [51].

### **I.9.1.2 Les oxydes amphotères**

#### **I.9.1.2.a L'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ )**

L'alumine est considérée comme anti-dévitriquant, car elle a tendance à consolider le réseau de la structure vitreuse lorsqu'elle intervient comme oxyde formateur. Du fait de sa haute réfractarité (point de fusion 2010 °C),  $Al_2O_3$  est introduit dans des proportions molaires bien définies.

L'augmentation de l'alumine dans un émail en restant dans les proportions ci-dessus, ne modifie que très peu la fusibilité et le coefficient de dilatation. Par contre, la viscosité et la tension superficielle sont très nettement augmentées lorsque le pourcentage d'alumine augmente et l'alumine peut favoriser la brillance de l'émail. En outre, une augmentation du pourcentage d'alumine en renforçant la structure vitreuse rendra l'émail plus résistant chimiquement et mécaniquement. L'alumine le plus souvent introduite sous forme de kaolin ou de molochnite, ou d'un fondant naturel (feldspath, syénite) ou sous forme de bayérite (hydrate).

#### **I.9.1.2.b L'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

L'oxyde de fer est peut-être le plus important des oxydes colorants. Il se trouve dans la plupart des roches telles que les argiles.

#### **I.9.1.3 Les formateurs de réseau**

##### **I.9.1.3.a L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ )**

C'est l'oxyde fondamental du verre, et donc des émaux, c'est le principal formateur de verre par ses qualités que par son abondance et donc son prix attractif. La quantité de silice contenue dans les émaux peut varier de 50% à 75% compte tenu de sa réfractarité. Plus la quantité de silice sera importante, plus la cuisson de l'émail devra se faire à haute température. Un excès de silice peut amener à la dévitrification des émaux donc à l'apparition de cristaux. En augmentant les proportions de silice, la viscosité augmentera également ainsi que la tension superficielle de l'émail. La silice pure fond à 1710 °C, mais on abaisse facilement ce point de fusion de plusieurs centaines de degrés en ajoutant des modificateurs de réseau. Matières premières amenant de la silice sont : quartz, anhydride silicique et silicates d'alumine [51].

##### **I.9.1.3.b L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )**

Il augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases et améliore la résistance aux acides [12].

##### **I.9.1.3.c L'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ )**

C'est un opacifiant économique qu'on l'ajoute à environ 10%. Il peut être associé avec l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). En outre, les émaux opacifiés à la zircone présentent une meilleure résistance à la rayure et à l'abrasion.  $\text{ZrO}_2$  possède une conductivité thermique faible à



température ambiante, grande dureté, bonne résistance à l'usure, bonne inertie chimique, bonne résistance aux attaques chimiques.

Les composés de zirconium stabilisés présentent une excellente stabilité à des températures élevées et peuvent supporter des cuissons prolonges sans inconvénients. La cuisson doit se réaliser dans une atmosphère oxydante car l'atmosphère réductrice fait noircir l'émail [12 et 53].

#### **I.9.1.3.d L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )**

L'oxyde d'étain diminue le coefficient de dilatation, augmente l'élasticité de l'émail, la résistance aux acides et aux solutions alcalines et améliore la brillance.

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 [12].

#### **I.9.2 Formules limites des émaux**

Un autre moyen d'établir les quantités des divers oxydes susceptibles de trouver dans les émaux aux des températures données est la formule limite. Cette formule indique les quantités maximales et minimales de chaque oxyde pour un émail à une température donnée. En réalité, ce système est établi avec des gammes de température de 50 à 100 °C, bien qu'il soit possible de le faire avec des gammes plus précises. Puisque, comme nous l'avons vu, les quantités des divers oxydes dépendent de leur nature et de leur quantité relative, les formules limites ne peuvent donner que des indications générales. Par exemple, si la formule limite des émaux à 1150 °C indique qu'on peut trouver de 0 à 0.35 quantités moléculaires de magnésie, cela nous rappelle seulement les limites à l'intérieur desquelles on peut employer la magnésie. Quand on voudra déterminer la quantité exacte de cet oxyde, il faudrait connaître la quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , le degré de matité prévu pour l'émail, la quantité d'alumine et d'autres facteurs de même ordre, qui, ensemble, déterminent la quantité de  $\text{MgO}$  valable pour un émail particulier. Donc il y a beaucoup de variables à considérer.

Bien que les données fournies par les formules limites soient nécessairement vagues, elles servent couramment d'indications générales pour la composition des émaux. Le tableau suivant donne les formules limites pour les émaux sanitaires [1].

Tableau I.3: La formule limite des oxydes en fractions molaires pour les émaux sanitaires de 1125-1350 °C.

Oxydes basiques		Oxydes amphotères		Oxydes acides	
Na <sub>2</sub> O	0.2 – 0.40				
CaO	0.4 – 0.70				
MgO	0.0 – 0.35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 – 0.50	TiO <sub>2</sub>	0.0 – 0.05
ZnO	0.0 – 0.30	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 – 0.30	ZrO <sub>2</sub>	0.0 – 0.18
BaO	0.0 – 0.30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 – 0.35	SiO <sub>2</sub>	2.5 – 5.00
K <sub>2</sub> O	0.08 – 0.15				

### I.10 Méthodes d'émaillage

L'émaillage classique consiste à couvrir un matériau céramique d'émail dense et étanche. Une fois l'émail déposé, les pièces subissent un cycle de cuisson pour le ramollir en le portant à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. La gamme de températures s'étend conventionnellement de 550 °C à plus de 1300 °C. Lors de ce chauffage, la température atteinte ne doit pas détériorer le substrat : c'est pourquoi la température de transition de l'émail doit être nettement inférieure à la température de détérioration du matériau. Plusieurs techniques d'enduction peuvent être employées pour déposer la couche d'émail.

#### I.10.1 Émaillage par pulvérisation

Le principe consiste à disperser une suspension d'émail en gouttes dans l'air afin de diriger celles-ci vers la surface de l'objet à émailler (voir Figure I.7). La forte dispersion de la suspension aidant à mieux maîtriser le contrôle de l'application [54].

Les gouttes s'empilent sur la surface et forment une couche.

- Si le tesson est très poreux, les gouttes vont se solidifier au fur et à mesure qu'elles se déposent et former un amas poudreux.
- Si le tesson est moins poreux ou si le débit de pulvérisation est trop important les gouttes vont avoir le temps de former une couche mouillée laissant le temps nécessaire à la réorganisation partielle des particules sous l'effet des forces de tension superficielle (voir Figure I.8).

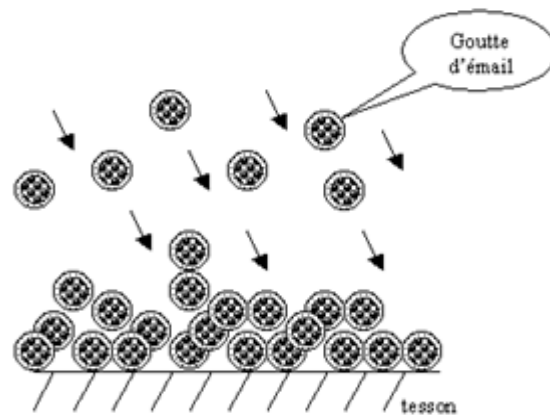


Figure I.7: Principe de la pulvérisation d'un émail.

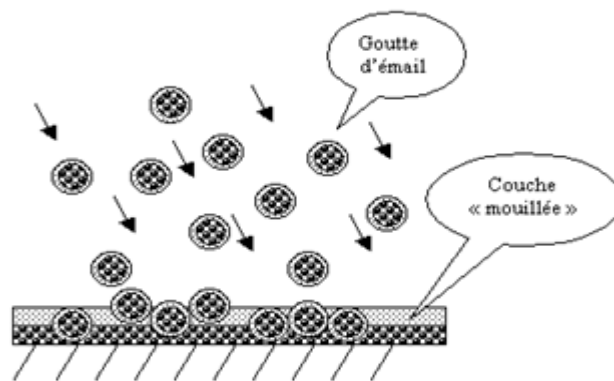


Figure I.8: Mouillage de la surface émaillée.

Il est important de bien régler le débit au pistolet et la pression d'air de pulvérisation selon le type de pistolet, les émaux doivent être soigneusement réduits en poudre et tamisés pour ne pas boucher le pistolet [54].

L'épaisseur de la couche d'émail obtenu 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 séchage.

### I.10.2 Émaillage par trempage

Dans ce cas, la pièce poreuse est plongée très rapidement dans une suspension aqueuse d'émail (voir Figure I.9). 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 d'émail 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 d'émail. Les forces de capillarité du tesson (pièce) permettent à l'eau de pénétrer dans celui-ci, attirant et plaquant ainsi les minéraux de la solution sur la surface poreuse.

On émaille par fois au trempé des pièces très peu poreuses et même parfois 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 d'émail.

Cette méthode est valable pour l'émaillage des pièces relativement légères et peu encombrants, c'est un procédé rapide et efficace pour appliquer l'émail en couche régulière sur la pièce.

Le cas du trempage diffère beaucoup de la pulvérisation. La couche déposée par capillarité sur le tesson est en partie constituée des particules les plus fines attirées en surface du bain par les forces de tension superficielle de la suspension. Ces particules les plus fines et très mobiles enveloppent l'objet trempé au fur et à mesure de sa pénétration dans le bain d'émail. Elles forment, tout comme une barbotine sur le plâtre d'un moule, une peau de coulage super fine. Mais dans le cas du trempé cette peau de coulage super fine s'intercale entre le tesson et la couche supérieure de l'émail constituée des particules de la masse, plus grosses en taille et plus denses [54].

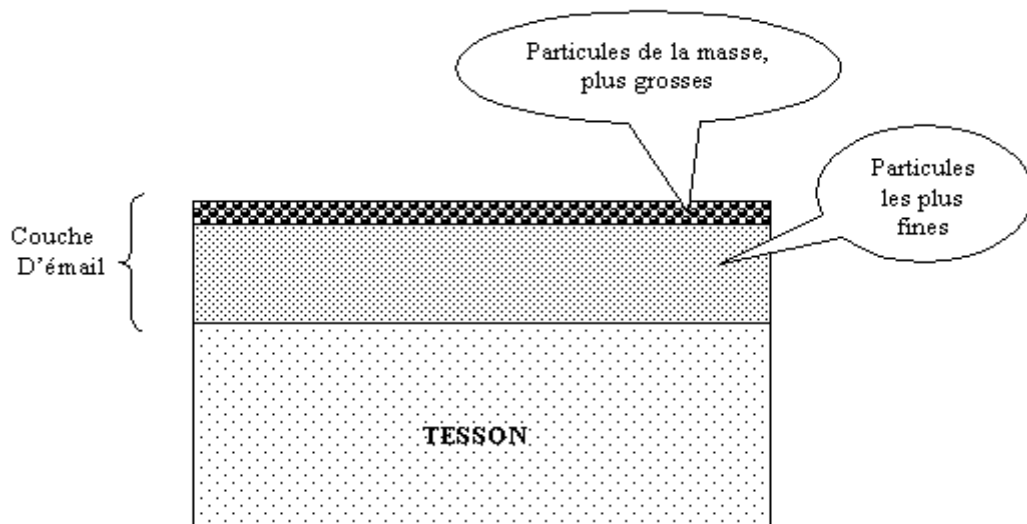


Figure I.9: Coupe du tesson émaillé par trempage.

## I.11 Propriétés des émaux

Les émaux céramiques présentent des propriétés différentes sous leurs différents états, poudre, suspension, couche sèche, liquide fondu ou couche de verre solidifiée. Le céramiste peut modifier ces propriétés par le choix des matériaux, le mode de préparation, le protocole d'application, les conditions de cuisson et de refroidissement, ainsi que par le support de l'émail (le tesson).

### I.11.1 Propriétés thermiques

#### I.11.1.1 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 rétracte 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 et K) par ordre croissant sont gros par rapport à l'atome de silicium(Si). Quand 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. C'est lors du refroidissement, entre 400 et 20 degrés que le rapport des coefficients de dilatation joue le rôle le plus important. Si on entend les pièces casser à cette étape du refroidissement, c'est que le coefficient de dilatation (et donc de contraction) de l'émail est trop important, il y a tressillage. Il est alors conseillé de diminuer la quantité de K et de Na dans l'émail. On pourra souvent remplacer le potassium et le sodium par du lithium

(Li) pour garder couleur et texture et de régler le problème de tressailage. Le seul problème est alors le coût [14].

### **I.11.1.2 La tension superficielle de l'émail fondu**

La tension superficielle de l'émail fondu 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 l'émail fondu 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 îlots et des gouttes. Ce défaut peut disparaître en augmentant la température de cuisson, la tension superficielle diminuant quand la température augmente.

La surface de l'émail liquide s'enrichit souvent en des constituants qui modifient fortement la tension superficielle de l'émail. Ainsi observe-t-on une différence entre la composition de la couche supérieure de l'émail et celle de la surface en contact avec le tesson. Un mauvais mouillage du tesson par émail sera également causé par un tesson poussiéreux au gras, tant et si bien que malgré une application égale, pendant la fusion.

L'émail peut se contracter en gouttelettes, ou même glisser et s'écouler. Une application de l'émail d'épaisseur irrégulière, provoquer des fissures dans la couche d'émail brut, et une tension superficielle élevée favorisent l'apparition de ce défaut au début de la fusion.

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

Si on met en contact deux émaux présentant des tensions très différentes, celle qui a la plus petite tension aura tendance à s'étaler sur l'autre : l'émail de plus faible tension pénètre dans l'autre. Ce fait est exploité des fins décoratives ; la contraction de la couche d'émail du fait de sa très forte tension donne des possibilités décoratives quand elle est utilisée de façon appropriée (émail en peau de serpent).

A forte tension superficielle, l'émail se met en boule et mouille très mal le tesson [54].

### **I.11.1.3 La fusibilité**

Une bonne fusibilité d'un émail doit :

- Napper convenablement à la cuisson en donnant une couche unie, lisse et glacée.
- Avoir une bonne fluidité (recouvrement), les gouttes et traînés doivent 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.

Les oxydes basiques augmentent la fusibilité, principalement le plomb et les alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ ).

Les oxydes amphotères tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durcit la composition ainsi que  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , par contre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente la fusibilité.

Les oxydes acides tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmentent la réfractivité tandis que  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un fondant énergétique.

On peut les classer au point de vue pondéral, selon l'augmentation de la fusibilité :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Pendant le processus de cuisson la fusibilité est améliorée 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 aux des températures parfois plus basses que la température de fusion de composé fondant le plus bas. Par exemple en mélangeant de l'alumine (point de fusion à  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ) et de la silice (point de fusion à  $1710\text{ }^\circ\text{C}$ ), 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  $1540\text{ }^\circ\text{C}$ .

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 [51].

#### **I.11.1.4 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 de l'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 fissures superficielles fines qui peut uniquement être détecté par test de choc thermique [53].

### **I.11.2 Propriétés physiques**

#### **I.11.2.1 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 sans couleur, par action décroissant :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus énergétique puis  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ .

L'oxyde de zinc et 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 diminuant 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.

#### **I.11.2.2 La porosité**

En général, les émaux céramiques possèdent une porosité minimale. Pour évaluer cette porosité, on détermine la quantité d'eau pouvant être absorbée dans des conditions bien définies. On mesure en fait le poids d'eau absorbée. Il est évident que plus le taux d'absorption d'eau est élevé, plus la pièce est poreuse.

#### **I.11.2.3 Retrait de la couche des émaux au séchage**

La couche d'émail appliquée subit ensuite un important retrait par assèchement si sa formulation 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 l'émail renferme d'avantage de substances rigides (quartz, feldspath, etc.) et avec des poudres et des barbotines moins finement moulues. Ainsi les barbotines présentant un important retrait au séchage, doivent autant que possible être appliqués sur un tesson cru, ce type de tesson présentant lui aussi un retrait au séchage approprié, tandis que des émaux très fins s'appliquent mieux sur un tesson précuit.



Les émaux habituels sont maigres, présentent un retrait au séchage infime, et conviennent donc peu aux substrats crus ou humides ; les émaux d'argile n'adhèrent qu'aux tessons préculés en couches très minces, sans peler.

C'est pourquoi les émaux 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 d'émail 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 [8].

### I.11.3 Propriétés esthétiques

#### I.11.3.1 L'acidité

Les combinaisons de bases et acides constituant les composés céramiques (pâtes et émaux) peuvent être assimilées des sels complexes dans lesquels il reste une prédominance plus ou moins grande de fonction acide ou base.

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

Tableau I.4: L'aspect de l'émail en fonction de l'acidité [53].

Acidité	Aspect de l'émail
0.70 à 0.80	Farineux
0.80 à 1.45	Mat
1.45 à 1.90	Brillant possible
1.90 à 2.00	Brillant
2.00 à 2.90	Brillant sur
Au-delà de 2.90	dévitrification

### I.11.3.2 Brillance et matité

La brillance d'un émail est en fonction du pouvoir réfléchissant de la lumière éclairante ; ce pouvoir dépend de l'indice de réfraction du produit. Les produits qui augmentent le plus la brillance sont d'abord Pb et Ba, viendront ensuite, à degré moindre, les alcalis et le bore.

Le zinc et la chaux améliorent à condition d'être utilisés en faible pourcentage.

La transparence d'un émail peut être affectée par les nombreux facteurs et en particulier :

- Absence de dévitrification. (Cette dévitrification est due à un excès d'acidité)
- Voile laiteux. (Ce voile est souvent provoqué par un excès de chaux qui est difficilement soluble dans le flux vitreux).
- Attaques chimiques par composés sulfureux : les vapeurs sulfureuses se condensent sur l'émail, réagissent en particulier avec les alcalins pour donner des sulfates alcalins non solubles dans le flux vitreux ; ils donnent à la surface de l'émail des dépôts blanchâtres en forme de lentille qui se décolent facilement.
- Dans les cas les plus graves, on obtient des émaux avec une croûte.
- Présence de bulles.

La formation de bulles est provoquée par l'existence ou la formation au sein de l'émail de petits volumes gazeux qui sous influence de la température se dilatent et se réunissent les uns aux autres pour former des bulles. Pour se dégager et venir crever en surface, les bulles devront vaincre la viscosité de l'émail.

Les émaux complètement fondus ont normalement une surface brillante et luisante, car en fondant, ils s'étalent en une saine, facile à nettoyer. Par contre si un émail n'est pas complètement fondu au feu, ou si son viscosité est trop à la cuisson, sa surface peut être légèrement brillante et par conséquent, plus ou moins mate [8].

### I.11.3.3 La blancheur et l'opacité

La blancheur et l'opacité sont introduites dans l'émail par dispersion d'une phase provoquant une diffusion de la lumière du fait de l'augmentation de l'indice de réfraction. Ces particules sont choisies parmi des oxydes à fort indice de réfraction comme par exemple : la cassitérite ( $\text{SnO}_2$ ), l'anatase, le brookite, le rutile (polymorphe  $\text{TiO}_2$ ), le zircon et la zircone.

La blancheur est une propriété utilisée pour comparer la qualité des pièces en céramiques émaillées, elle dépend de la quantité des oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) dans les matières premières et en plus de régime de la cuisson. Pour avoir une céramique blanche, la quantité des oxydes

colorants ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) ne doit pas dépasser les 0.30-0.40%. 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  qui peut 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. De nos jours, les agents de blanchiment industriels avec différentes formules chimiques on a commencé à être utilisé dans les compositions des émaux à la place du zircon, afin de réduire le coût des matières premières.

Les émaux opaques présentent une quantité considérable de phase cristalline opacifiante finement dispersée, présentant une différence notable d'indice de réfraction par rapport à la matrice vitreuse. Les opacifiants confèrent une opacité à l'émail en dispersant et en réfléchissant la lumière incidente sur le revêtement. Les facteurs qui contrôlent l'opacité des émaux comprennent la différence d'indice de réfraction entre le verre et l'opacifiant, le nombre, la taille, la forme et la distribution des particules d'opacifiant, la longueur d'onde de la lumière incidente et l'épaisseur de l'émail [55 et 56].

#### **I.11.4 Propriétés chimiques**

Les céramiques émaillées à usage utilitaire sanitaires doivent être résistants aux agents chimiques. On peut dire que la résistance aux agents chimiques dépend essentiellement de l'acidité. Ainsi que, les émaux fusibles cuits à basse température contiennent beaucoup de fondant. On peut donc dire que plus un émail est moins fusible, ils résisteront mieux aux attaques chimiques. Les éléments qui diminuent la résistance aux attaques chimiques acides et basiques sont par ordre croissant :  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , 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  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ .

$\text{ZnO}$  : augmente la résistance aux attaques basiques des émaux mais diminue la résistance aux attaques acides. [8].

#### **I.12 Interface émail-tesson**

Pendant la cuisson, l'émail interagit avec le tesson, une partie de l'émail va couler dans le corps et une partie du matériau du corps va se mélanger avec l'émail de sorte qu'une couche

intermédiaire est formée entre le corps et l'émail. Cette couche lie le tesson et l'émail ensemble. Il est appelé l'interface émail-tesson (voir Figure I.10).

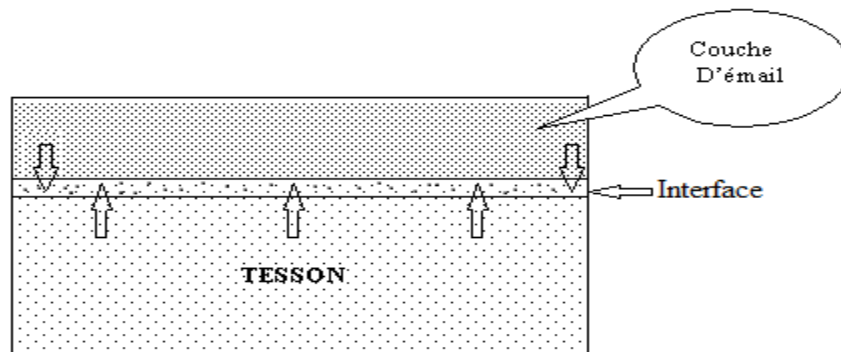


Figure I.10: L'interface émail-tesson.

La couche d'interface produit une liaison forte entre l'émail et le tesson qui réduit la tendance à crafter ou à peler [12].

### I.13 L'adhérence de l'émail au tesson

L'adhérence de la couche de l'émail 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 l'émail, mais cette quantité ne doit pas être importante au point d'intensifier le retrait de l'émail au séchage. C'est pourquoi on cherche généralement à avoir au moins 10% d'argile ou de kaolin dans l'émail.
- L'adjonction de colles organiques telles que des sucres, de la dextrine, de la colle de cellulose et de la gomme arabique, peut fortement augmenter l'adhérence de l'émail au tesson, mais modifié aussi parfois le comportement de la barbotine 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 l'émail au tesson : plus les pores du tesson aspirent rapidement l'eau de la barbotine, donc plus la couche d'émaux sèche vite, et plus la couche sèche colle mal ; plus l'élimination, de l'eau est lent plus la couche de l'émail sèche solidement. La porosité et l'absorption 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 l'émail.

- Les retraits au séchage et à la cuisson de l'émail 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 d'émail soit garantie la fusion. C'est particulièrement important pour les émaux bruts et les émaux pour cuisson à haut température, qui peuvent ne pas comporter de frites, mais aussi pour des émaux d'argiles.
- Toute pollution de la surface du tesson pouvant se former lors du séchage du fait du dépôt de composants hydrosolubles de la pâte de séchage, toute sorte 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 l'émail sous forme de suspension aqueuse et peuvent ainsi entraîner une diminution, voir une disparition, de l'adhérence.
- Une seconde application de l'émail sur une première couche brute en cours de séchage ou déjà séchée peut diminuer l'adhérence d'émail 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 d'émail brute ; même sur un tesson cru, un émail normal (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 [8].

#### **I.14 Défauts des émaux**

Les défauts des émaux peuvent être définis comme des imperfections sur la surface de l'émail qui rendent l'article émaillé impropre à son utilisation future . Ces défauts sont le résultat final visible mais dont les origines peuvent se présenter dès l'élaboration du tesson à émailler jusqu'à son utilisation finale de même que de l'élaboration de l'émail jusqu'à sa cohésion finale sur son support. L'absence de défauts repose sur la parfaite adéquation entre le support et son revêtement émail.

On peut arriver par ces remarques aux deux résultats généraux (voir Annexe A).

### I.15 Conclusion

A l'issue de la synthèse bibliographique nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Le développement des émaux a fait l'objet d'un certain nombre d'études. En effet du point de vue chimique, l'émail est une substance en verre qui comprend un réseau de silicate modifié avec des alcalis et d'autres éléments pour produire les propriétés souhaitées. Les émaux peuvent être : transparents ou opaques, incolores ou colorés, brillants ou mats. Les compositions en matières premières peuvent varier considérablement selon la température de cuisson, selon la nature du tesson à émailler et selon les propriétés envisagées.

La recherche bibliographique nous a permis de faire une étude approfondie sur les matières premières d'une part et sur les oxydes utilisés dans les émaux d'autre part. Sachant qu'un émail est un système complexe contient de la silice et très souvent d'alumine, de chaux, de soude, de potasse ; parfois, d'opacifiant à base d'oxyde d'étain ou de zircon et de colorants, les combinaisons entre tous ces éléments sont donc infinis. Cependant, ils ont chacun un rôle particulier et il est rarement possible d'obtenir simultanément toutes les qualités requises. La mise en place de ces combinaisons se fera dans un premier temps par le calcul de la composition de l'émail afin que celui-ci possède les qualités requises et dans un deuxième temps par l'aménagement de cette composition afin qu'elle soit facile à utiliser.

L'évaluation de la qualité d'un émail repose essentiellement sur le comportement de sa fusibilité (interaction émail-tesson), des propriétés rhéologiques, des propriétés physico-chimiques, des propriétés mécaniques et des aspects esthétiques (couleur, transparence, opacité, brillance, blancheur etc.).

**Références bibliographiques**

- [1] D. Rhodes. La Poterie, terres et glaçures. ed. Dessain, Tolra1, Paris, P. 68, 116, 117, 1984.
- [2] R. Casasola, J. Ma. Rincon, M. Romero. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles - a review. *J. Mater. Sci.* Vol. 47 (2), P. 553–582, 2012.
- [3] D. G. Brulon. Les diverses céramiques définitions, origines, compositions, techniques. P. 1–6, 1995.
- [4] J. M. Haussonne, C. Carry, J. Barton, P. Bowen. Céramiques et verres, principes et techniques d'élaboration. Vol. 16, 1ed. Press polytechniques et universitaires Romandes. P. 326, 2005.
- [5] A. Arcondéguy. Thèse de doctorat. Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables. 2008.
- [6] Y. Deriemont. Émaillage des métaux. ed. techniques de l'ingénieur. m.1514, 2010.
- [7] H. L. Doussal, M. Vouillemet. Céramiques de bâtiment carreaux et produits sanitaires. ed. technique d'ingénieur, 2014.
- [8] W. E. Matthes. Émaux et glaçures céramiques plus de 1100 formules. 2ed. groupe Eyrolles, P. 27, 2010.
- [9] A. Turner. A ceramic monthly handbook, Glazes: Materials, Recipes and Techniques. ed. Amer. Ceram. Soc. USA. P. 6, 2004.
- [10] J. Datcharry. Compréhension et maîtrise des glaçures, des Fours et des Cuissons aux températures de Grès (1180 °C), P. 14, 2003.
- [11] E. Cooper. The Potter's Book of Glaze Recipes. ed. university Pennsylvania Press. Philadelphia, USA, P.15, 2004.
- [12] H. Norsker, J. Danisch. Glazes for the Self-Reliant Potter. ed. Springer Fachmedin Wiesbaden, P. 17, 102, 1993.
- [13] E. Martini, D. Fortuna, A. Fortuna, G. Rubino, V. Tagliaferri. Sanitser. An innovative sanitary ware body, formulated with waste glass and recycled materials. *J. Cerâmica.* Vol. 63, P. 542–548, 2017.
- [14] J. M. Haussonne. Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique. 1ed. Presses polytechnique et universitaires romandes, P.67, 2002.
- [15] M. Naito, N. Shinohara, K. Uematsu. Raw Materials, Handbook of Advanced Ceramic. 1ed. Academic Press, P. 81, 2003.

- [16] W. Ryan. Properties of ceramic raw materials. 2ed. Pergaman Press, New york, P. 21, 1978.
- [17] J. M. Huggett. Clay minerals. Encyclopedia of Geology. P. 358-365, 2005.
- [18] M. Kornmann. Matériaux de terre cuite matières de base et fabrication. ed. techniques de l'ingénieur. 2009.
- [19] N. el Yakoubi. Thèse de doctorat. Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed. 2006.
- [20] F. G. Bennadji. Thèse de doctorat. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite. 2007.
- [21] F. Bultel. Thèse de doctorat. Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels. École nationale des Ponts et Chaussées. 2001.
- [22] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz. Traité des matériaux introduction à la science des matériaux. 3ed, Vol. 1, P. 123, 2002.
- [23] E. Sloan. A preliminary reports on the clays of south Carolina. ed. Columbia. S. C. The state company. State printer, P. 46, 1904.
- [24] P. Y. Chen, M. L. Lin, Z. Zhi. On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. J. App. Clay. Sci. Vol. 11, P. 1–25, 1997.
- [25] F. Singer, S. S. Singer. Industrial Ceramics. 1ed. Chapman. Hall, P. 27, 1963.
- [26] W. E. Worrall. Ceramic raw materials. 2ed. The institue of ceramics, Pergamon Press, P. 17, 1982.
- [27] Société national des matériaux de construction. Théorie générale Terre cuite, sanitaire, carreaux de faïence.
- [28] T. Rikioui, A. Tafraoui, S. Lebaili, A. Mekkaoui. Emploi du métakaolin de la région sud-ouest d'Algérie dans la formulation du béton économique. XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Algérie, Tlemcen, 2011.
- [29] S. Specer, R. Mouron, J. Ph. Raçon. Thèse de doctorat. Mise en évidence des ressources de matière première pour la fabrication de produits en terre cuite et céramique sur l'île de mayotte. 2004.
- [30] B. R. Ilic, A. A. Mitrovic, L. R. Milicic. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin; J. Hem. Ind. Vol. 64 (4), P. 351–356, 2010.
- [31] K. Boussois. Thèse de doctorat. Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées. 2013.
- [32] K. Mishchik. Thèse de doctorat. Ultrafast l-induced modification of optical glasses: A spectroscopy insight into the microscopic mechanisms. 2012.



- [33] H. Insley, R. H. Ewell. Thermal behavior of the kaolin minerals. *J. Rese. Nat. Bur. Stand.* Vol. 14, P. 615–627, 1935.
- [34] C.Y. Chen, G. S. Lan, W.H. Tuan. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *J. Ceram. Inter.* Vol. 26, P. 715–720, 2000.
- [35] H. D. Glass. High-temperature phases from kaolinite and halloysite. *J. Am. Min.* Vol. 39 (3-4), P. 193–207, 1953.
- [36] A. O. Surendranathan. *An Introduction to Ceramics and Refractories.* ed. Groupe Français Taylor, P. 208, 2015.
- [37] J. C. Kyonka, R. Cook. The Properties of Feldspars and Their Use in White wares. *engineering experiment station bulletin.* Vol. 51 (422), 1954.
- [38] S. Imola. *Applied ceramic technology.* Vol. 1, ed. mandragora, P. 11, 2002.
- [39] O. F. Tuttle, N. L. Bowen. High temperature albite and contiguous feldspars. *J. Geol.* Vol. 58, P. 572, 1950.
- [40] R. F. Geller, A. S. Creamer. Investigation of feldspar and its effect in pottery bodies. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 14, P. 30, 1931.
- [41] T. Manfredini, M. Hanuskova. Natural raw materials in traditional ceramic manufacturing. *J. Univ. Chem. Techn. Metal.* Vol. 47 (4), P. 465–470, 2011.
- [42] H. Bounib. Thèse doctorat sciences. Élaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base de kaolin DD<sub>3</sub> et la dolomite (5-20% poids). 2013.
- [43] H. G. Wiedemann, G. Bayer. Note on the thermal decomposition of dolomite. *J. Therm. Acta.*, Vol. 11. P. 479–485, 1987.
- [44] K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold. Thermal decomposition of dolomite (calcium magnesium carbonate) studied by <sup>25</sup>Mg solid-state nuclear magnetic resonance. *J. Therm. Acta.* Vol. 230, P. 331–337, 1993.
- [45] M. Samtani, D. Dollimore, F.W. Wilburn, K. Alexander. Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide. *J. Therm. Acta.* Vol. 367–368, P. 285–295, 2001.
- [46] J. P. Nicolet, J. P. Vernet. Analyse thermique différentielle : application au problème des carbonates, *Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* Vol. 69 (318) P. 97–106, 1965.
- [47] B. Ersoy, S. Dikmen, A. Yildiz, R. Goren, O. Elitok. Mineralogical and physicochemical properties of talc from Emirdag, Afyonkarahisar, Turkey. *J. Ear. Sci.* Vol. 22, P. 632–644, 2013.

- [48] E. F. Aglietti. The effect of dry grinding on the structure of talc. *J. App. Clay. Sci.* Vol. 9, P. 139–147, 1994.
- [49] P. Ptáček, K. Lang, F. Soukal, T. Opravil, E. Bartonícková, L. Tvrđík. Preparation and properties of enstatite ceramic foam from talc. *J. Euro. Cer. Soc.* Vol. 34, P. 515–522, 2013.
- [50] W. Ding, J. Ouyang, H. Yang. Synthesis and characterization of nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) powders from natural talc. *J. Pow. Tech.* Vol. 292, P. 169–175, 2016.
- [51] H. Memmott. *An Artist's Guide to the Use of Ceramic Oxides*. Deakin University Press, P. 53, 1986.
- [52] D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H. R. Fernandes, J. M. F. Ferreira. The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27, P. 1665–1670, 2007.
- [53] Page Consulté le 08/06/2020, Smart. Conseil, Évaluation de l'aspect d'une glaçure par le calcul [en ligne], Adresse URL <https://smart2000.pagesperso-orange.fr/Calcul%20Aspect%20Glacure.htm>
- [54] Page Consulté le 08/06/2020, Smart. Conseil, Émaillage et tension superficielle [en ligne], Adresse URL [http://smart2000.pagesperso-orange.fr/tension\\_superficielle\\_email.htm](http://smart2000.pagesperso-orange.fr/tension_superficielle_email.htm)
- [55] R. Blonski. The effect of zircon dissolution on the color stability of glazes. *J. Ceram. Eng. Sci. Proc.* Vol. 15, P. 249–265, 1994.
- [56] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A.M. Ferrari, T. Manfredini, C.O. Petter, M.C. Fredel. Influence of firing temperature on the color developed by a  $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$  pigmented opaque ceramic glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27, P. 179–84, 2007.

---

**CHAPITRE II**  
**MÉTHODOLOGIES ET CARACTÉRISATION**  
**DES MATIÈRES PREMIÈRES**

---

## **I.1 Introduction**

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisation des matières premières d'une part et la caractérisation de nos échantillons crus ainsi après cuisson d'autre part. Afin d'effectuer une étude approfondie, nous avons pris en considération des analyses microscopiques et macroscopiques à savoir : les analyses physico-chimiques, thermiques, mécaniques, esthétique (blancheur).

## **II.2 Techniques de caractérisation**

### **II.2.1 Analyse minéralogique**

#### **II.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

Les études par diffraction des rayons X sont conduites au moyen d'un diffractomètre RX D8 Advance Brucker MPD utilisé la radiation Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) en configuration Bragg-Brentano. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  est dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé au moyen d'un compteur à scintillations recueillant l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence. La loi de Bragg (Équation (II .1)) décrit la corrélation entre les distances réticulaires  $d$  (distances entre les plans de diffraction) de l'échantillon cristallin avec l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$ , la longueur d'onde  $\lambda$  étant fixée. La diffraction du rayonnement se manifeste alors par des pics d'intensités variables à des angles  $\theta$  caractéristiques correspondant donc à une distance réticulaire  $d$  particulière [1].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II .1})$$

La mesure de la position angulaire de chaque pic de diffraction issue d'un même diffractogramme de DRX apporte de précieux renseignements sur la structure cristalline (Figure II.1).

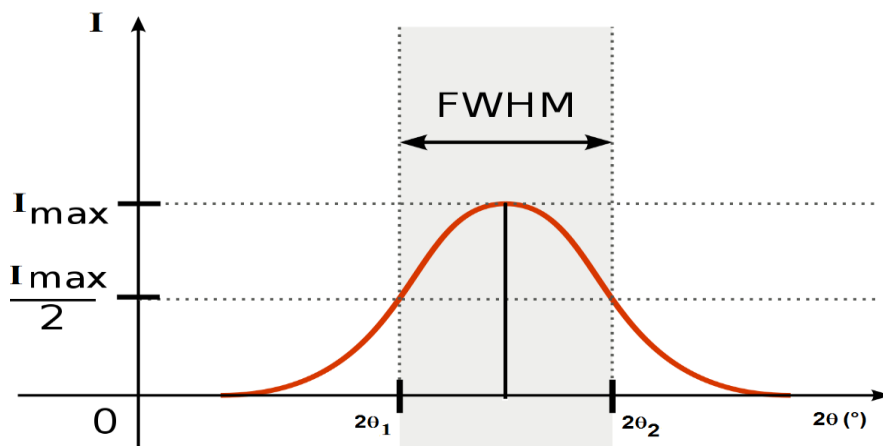


Figure II.1: Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl).

Si les cristaux analysés sont exempts de défauts cristallins et de micro-déformations (distorsion élastique), l'élargissement du pic de diffraction dépend uniquement de la taille de cristallites et des caractéristiques du diffractomètre. Dans le cas des cristaux ioniques (oxyde), la distorsion élastique due à la quantité totale des défauts cristallins est très limitée et on peut donc négliger l'effet de la distorsion élastique à l'échelle atomique dans l'élargissement de pics de diffraction. Nous pouvons alors déterminer la taille moyenne de cristallites en premier approximation à partir de l'élargissement de pic en utilisant la formule classique de Scherrer (équation II.2) :

$$\phi = \frac{K \lambda}{L \cos(\theta)} \quad (\text{II.2})$$

Où  $\phi$  est la taille de grain du plan cristallin (hkl) étudié (Å).

$K$  est la constante de « Scherrer ». Elle vaut 0.90 mais généralement arrondie à 1.

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

$L$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (noté FWHM sur la Figure II.1).

$\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg [2]. Dans le cadre de cette étude, la tension et l'intensité de travail sont respectivement de 45 kV et 25 mA. Les longueurs d'onde utilisées sont celles correspondant aux raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre (anticathode de cuivre). Un détecteur linéaire couplé à un monochromateur graphite arrière permet d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  du cuivre et de fait une éventuelle fluorescence de l'échantillon. L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers de base de données JCPDS.

### **II.2.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est utilisé pour grouper des informations sur la surface des matériaux en agrandissant l'image à l'échelle microscopique de la surface du matériau à analyser. En microscope électronique à balayage, un faisceau d'électrons est produit, accélérés et focalisés pour attaquer la surface du matériau à analyser. Lorsque le faisceau attaque l'échantillon, les électrons se divisent en quatre groupes : les électrons arrêtés qui s'arrêtent sur des spécimens remarquables en l'excitant par donation de leur énergie aux électrons du matériel ; les électrons absorbés qui absorbent les électrons du matériau les éjectent sur celui-ci ; les électrons déviés et réfléchis.

Tous ces électrons sont détectés par des détecteurs différents et en conséquence une image est produite représentant les détails de forme de la surface et de la rugosité du matériau à une échelle micrométrique. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif [3].

La morphologie du kaolin DD<sub>1</sub> et de la surface des céramiques émaillées ont été identifiées par le microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil de référence (WD S, JEOL JSM 6360 LV). Son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques

### **II.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement polychromatique infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, au moyen de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par

conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent d'identifier le matériau [4].

Les analyses infrarouges ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu Japan qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge polychromatique ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) et mesure les nombres d'onde auxquelles le matériau est absorbant et les intensités des absorptions. Les produits à analyser étant sous forme pulvérulente, les essais sont réalisés en mode transmission. Ainsi, pour la préparation des échantillons, une pastille de KBr (ultra pur, 99.09%, grade spectroscopique IRTF) qui contient une pointe de spatule du produit à analyser (3% poids) est confectionnée et soumise au rayonnement infrarouge.

#### **II.2.1.4 Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non-destructive, sans préparation de l'échantillon et sans contact. N'importe quel type d'échantillon peut être analysé, quel que soit son état (solide, liquide et gaz), sa forme et sa nature (minérale ou organique). C'est une analyse subnanométrique de la matière en utilisant comme sonde la liaison chimique ( $\sim 0.1\text{ nm}$ ). Cette technique est basée sur l'interaction lumière-matière c'est-à-dire qu'elle exploite l'interaction entre les liaisons chimiques de la zone illuminée et l'onde électromagnétique (un laser émettant dans les conditions d'analyse standard et dans une longueur d'onde allant de l'UV à l'IR, de 350 à 1064 nm) [5].

Les analyses de matière première zircon et les émaux après cuisson ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Horiba LabRam HR dans la gamme ( $100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ ). La raie du laser Nd:YAG à 632.8 nm a été utilisée comme rayonnement excitant d'une puissance inférieure à 17 mW.

#### **II.2.2 Analyses thermiques**

Généralement, l'analyse thermique est définie comme la mesure de la variation de certains paramètres et de certaines propriétés physiques en fonction de la température ; les méthodes que nous avons utilisé pour la caractérisation de nos matériaux crus (substrat-émail) sont :

### **II.2.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon. C'est ainsi qu'elle permet tout d'abord de distinguer les transformations endothermiques, les transformations exothermiques et les phénomènes invariants (se produisant à températures fixes) [6].

### **II.2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique [7]. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD/ATG couplés s'est accru ces dernières années.

Dans le CHAPITRE III les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif STA 409, tandis que dans le CHAPITRE IV ont été réalisés aussi à l'aide d'un dispositif DSC/ATD/ATG (SDT Q 600 - TA instrument) avec l'alumine- $\alpha$  comme matériau de référence. Nous avons placé environ 40 mg de mélange de poudre crue dans un creuset en alumine. Les capsules sont soumises à un flux d'azote à 10 ml/min afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Le chauffage est effectué de 25 à 1050 °C à la vitesse de 10 °C/min. La calibration de l'appareillage est vérifiée quotidiennement par la température ( $\pm 0.5$  °C) et de l'enthalpie de fusion ( $\pm 0.5$  J/g) sous flux d'azote.

### **II.2.3 Spectrométrie de fluorescence X (SFX)**

La spectrométrie de fluorescence X permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative ; c'est-à-dire qu'elle permet d'identifier la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon (liquide, céramique, polymères) à l'exception des éléments très légers (H, B, Be, Li, ect). Malgré tous ces avantages, la spectrométrie de fluorescence X contrairement à la diffraction des rayons X ne permet pas d'accéder à la structure cristalline des matériaux. Le principe de l'analyse est l'excitation



d'échantillon avec un rayonnement standard (sollicitation avec un tube à rayons X) en l'ionisant puis en analysant le rayonnement propre réémis par chaque échantillon.

Nous avons utilisé cette technique d'analyse pour déterminer la composition chimique des éléments majeurs (> 1 poids%) dans les matières premières brutes utilisées dans notre étude. L'appareil utilisée est de marque KLA Tencor D500 est de références Rigaku ZSX Primus IV. Il est capable d'analyser la composition chimique avec des teneurs en éléments lourds (Al, Ti, Ni, Fe, Cu, ect) ainsi qu'en éléments plus légers (Si, Mg ...) et aussi permette d'analyser la composition chimique en oxydes [8].

#### **II.2.4 Analyse granulométrique**

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille de particules élémentaires ou de grains. Les méthodes qui permettent cette mesure doivent être reproductibles ; c'est pourquoi elles suivent des normes strictes.

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition dimensionnelle en poids des éléments d'une matière, autrement dit, elle permet la séparation des différentes classes d'éléments. La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau [9]. Pour des poudres fines du zircon, kaolin DD<sub>1</sub>, feldspath sodique, quartz et les émaux à base de kaolin DD<sub>1</sub> on a utilisé un granulomètre laser : la poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Le laser diffracte sur les particules. La mesure des diamètres de particules est comprise entre 0.02 et 2000 microns (en fonction du préparateur d'échantillons de dispersion). Un préparateur d'échantillons de dispersion est connecté à un banc optique. Il est équipé d'une cassette cellule de mesure codifiée, automatiquement reconnue par le système qui se configure pour fonctionner avec le préparateur d'échantillons de dispersion. La suspension ainsi obtenue est introduite dans un granulomètre de type (HORIBA, model Analyzer LA-960).

Le type de dispersion est une voie sèche, avec pression d'air réglable, alimentation réglable et trémies interchangeables détectées automatiquement par le système. Le mécanisme de dispersion est réalisé par l'accélération des particules dans un flux d'air comprimé à laquelle s'ajoute la collision des particules entre elles et avec les parois. La commande de la pression d'air par incréments de 0.02 bar dans une plage de 0 à 4 bars.

### II.2.5 Mesure le taux de l'humidité des matières premières

Nous pesons 100 g de matière première  $M_0$  (masse initiale humide) dans une capsule tarée, la capsule est introduite à l'étuve de type Memmert à 110 °C pendant 15 mn pour sécher l'échantillon, on pèse régulièrement jusqu'à masse constante on obtient donc  $M_1$  la masse de la matière sèche (évaporation de l'eau libre).

Le taux de l'humidité est calculé selon la formule suivante :

$$H\% = 100 \left( \frac{M_0 - M_1}{M_0} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où :

$H$  est le taux de l'humidité (%).

$M_0$  est la masse de l'échantillon humide (g).

$M_1$  est la masse de l'échantillon sec (g).

### II.2.6 Mesure de la perte au feu des matières premières

La perte au feu permet de mesurer les gaz volatiles généralement ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) lors de la calcination des matières premières, le protocole suivi dans notre thèse est :

La procédure de la perte de feu est décrite par Nelson et Sommers (1996) [10] comme suit :

Toutes les matières premières brutes déjà séchées dans l'étuve à 100 °C, on prend une masse initiale soit  $m_1 = 4\text{g}$  est introduite dans le four. On augmente progressivement la température jusqu'à 1000 °C, cela se fait maintenir pendant 1 h. Ensuite on laisse refroidir l'échantillon puis on fait à nouveau la pesée après avoir calciné l'échantillon soit sa masse notée ( $m_2$ ).

La perte au feu P.A.F est donnée par la formule suivante :

$$P. A. F = 100 \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où :

$P. A. F$  est la perte au feu.

$m_1$  est la masse après le séchage.

$m_2$  est la masse après la calcination à 1000 °C.

## II.2.7 Propriétés rhéologiques des barbotines des émaux

### II.2.7.1 Contrôle de la densité

La densité de l'email résultante, a été déterminée par pesée hydrostatique. On utilise comme matériels une fiole d'un volume de 100 ml et une balance électronique. On pèse la fiole à vide ( $m_{fi}$ ), on remplit par la barbotine de l'email, on refait la peser la fiole remplie par le mélange ( $m_{mlg}$ ). Pour déterminer la densité on utilise la formule suivante [11] :

$$D = \frac{m_{mlg} - m_{fi}}{\rho_{H_2O} V} \quad (II.5)$$

Avec :

$D$  est densité de la barbotine de l'email.

$m_{mlg}$  est le poids de la fiole remplie par le mélange en g.

$m_{fi}$  est le poids de la fiole vide en g.

$\rho_{H_2O}$  est la masse volumique de l'eau ( $1g/cm^3$ ).

$V$  est le volume du béccher de 100 ml.

### II.2.7.2 Contrôle du refus

Le résidu après tamisage est le pourcentage en poids des particules grossiers qui ne passent pas à travers les ouvertures d'un tamis. La détermination du pourcentage de refus sur tamis des barborines après le calcul de la densité est très importante. On pèse la masse de barbotine de chaque mélange  $M_h$ , ensuite faire passer à travers le tamis 63  $\mu m$  (tamisage par voie humide 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). Le résidu est récupéré dans une capsule est séché dans l'étuve ( $T=100\text{ }^\circ C$ ), puis peser la masse de résidu  $M_r$ , ensuite calculer le pourcentage de refus par la formule :

$$R\% = \frac{M_h - M_r}{M_h} \quad (II.6)$$

Où :

$R$  est le pourcentage de refus (%).

$M_h$  est la masse de barbotine humide (g).

$M_r$  est la masse du résidu sèche (g).

On fait le contrôle de la densité et le refus à chaque préparation de la barbotine de l'émail et à chaque coulée.

### **II.2.7.3 Détermination de la fluidité**

La fluidité est le temps d'écoulement d'un certain volume de l'émail en suspension à travers un orifice ayant un diamètre calibré. Cette procédure a pour objet de déterminer la vitesse d'écoulement d'une barbotine. La détermination de la fluidité des barbotines a été faite à l'aide d'un appareil de mesure nommé coupe de Ford de type LEHMAN avec un orifice de diamètre de 2.6 mm. On remplit la coupe fond avec la barbotine en tenant fermé l'orifice, pour remplir la fiole de 100 ml en comptant le temps d'écoulement à l'aide d'un chronomètre.

### **II.2.8 Émaillage des pièces en céramique**

La barbotine des émaux préparée a été appliquée sur des corps séchés en céramique sanitaire, ces corps ont été fournis par la Société de Céramique Sanitaire (SCS) d'El-Milia-Jijel, qui contiennent 27% en poids du kaolin RMB, 27% en poids de l'argile Hycast VC, 16% en poids du feldspath sodique et 30% en poids du quartz.

Il faut noter que l'émaillage est effectué par trempage des pièces de différentes dimensions selon la caractérisation à faire.

### **II.2.9 Cuisson de pièces émaillées**

Les pièces émaillées sont cuites dans le four tunnel de l'unité de production céramique sanitaire d'El Milia Jijel à 1250 °C suivant la courbe de cuisson [12] représenté à la Figure II.2 pendant 21 h.

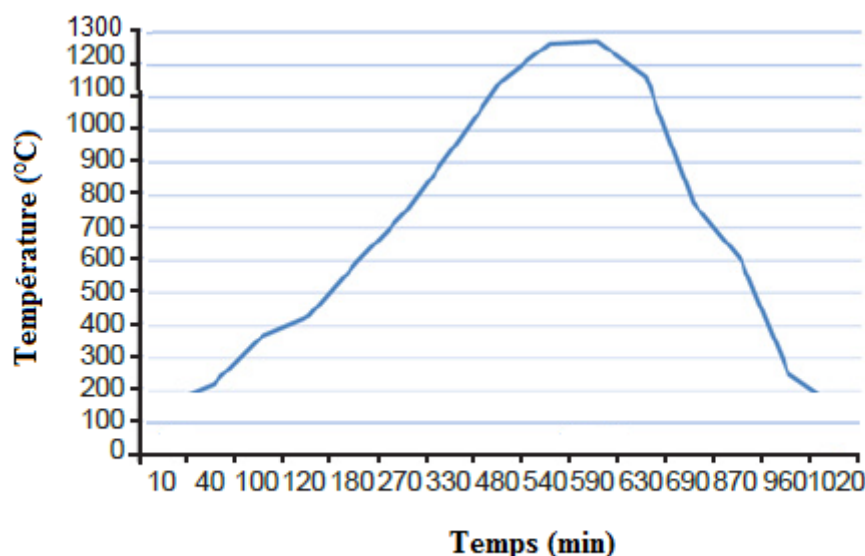


Figure II.2: La courbe de cuisson des céramiques sanitaires.

Les fours tunnels se sont essentiellement des tunnels réfractaires desservis par des rails transportant des wagonnets de four (voir Figure II.3). Ces derniers comportent des supports réfractaires sur lesquels on dépose les produits séchés. Les wagonnets sont poussés à travers les fours à intervalles prédéfinis, à contre-courant d'un flux d'air aspiré par un ou plusieurs ventilateurs vers un conduit d'évacuation situé à proximité de la zone d'entrée des wagonnets. La plupart des fours tunnels fonctionnent aujourd'hui au gaz, la température étant maximale dans la zone de cuisson située vers le centre du four. Les produits entrants sont préchauffés par les gaz chauds en provenance de la zone de cuisson, tandis que l'air entrant refroidit les produits cuits et est lui-même préchauffé pour assurer sa fonction de combustion. Une fraction de cet air en provenance de la zone de refroidissement s'évacue généralement vers les séchoirs adjacents, ce qui permet des économies significatives en combustible. Les chambres de cuisson et les wagonnets de four sont rendus étanches à l'air secondaire grâce à un joint de sable. Dans le domaine de la terre cuite, les fours de construction récente sont rendus étanches avec de l'eau ou d'autres solutions mécaniques améliorées. L'objectif de ces opérations est de réduire les temps de cuisson et la consommation énergétique en ayant une chambre de cuisson étanche au gaz.

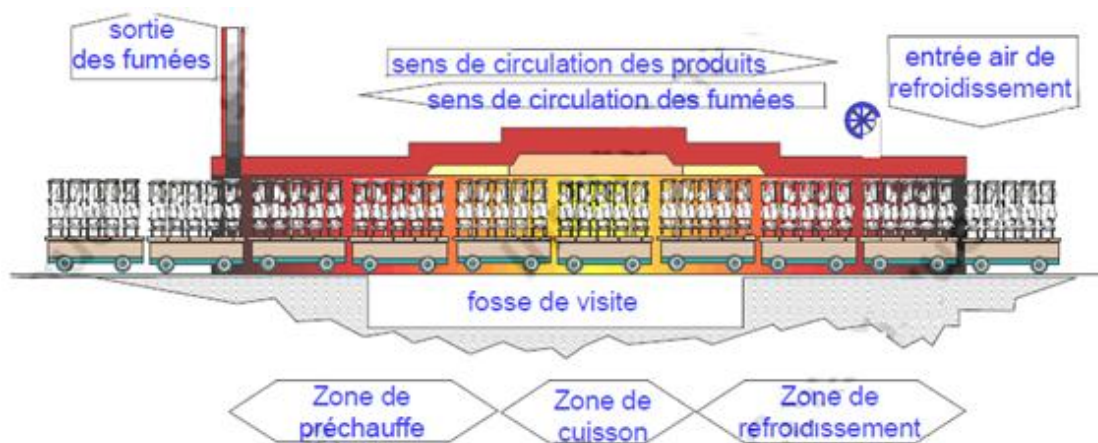


Figure II.3: Principe de fonctionnement d'un four tunnel.

Bien évidemment, les pièces émaillées doivent être cuites dans une atmosphère oxydante. L'épaisseur de tous les émaux est de (0.20 à 0.40 mm) après le cycle de cuisson.

### II.2.10 Détermination le taux d'absorption d'eau

La détermination du taux d'absorption d'eau permet d'évaluer le pourcentage d'eau qui occupe les vides répartis au sein d'une céramique émaillée. On pèse l'échantillon avant l'essai soit sa masse notée  $m_{av}$ , ensuite on immerge la barrette émaillée cuite de dimension  $7 \times 2 \times 1$  cm dans un bouilleur rempli d'eau distillée, porté à l'ébullition pendant trois heures. Ensuite on laisse refroidir la barrette 21 h, puis on les retire. Ensuite, l'échantillon est soigneusement essuyé avec un chiffon absorbant toute l'eau de surface ; puis, on le pèse à nouveau soit sa masse finale de la barrette après l'essai notée  $m_{ap}$ . Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la formule suivante :

$$\mathbf{Tabs(\%)} = \mathbf{100 \left( \frac{m_{ap} - m_{av}}{m_{av}} \right)} \quad (\text{II.7})$$

$m_{av}$  est la masse initiale de la barrette émaillée.

$m_{ap}$  est la masse finale de la barrette émaillée après l'essai [13].

**II.2.11 Propriétés mécaniques des céramiques émaillées**

**II.2.11.1 Résistance mécanique à la flexion (trois points)**

L'essai de la résistance à la flexion permet également de mesurer la résistance à la rupture de matériau. La détermination de la résistance à la rupture d'une pièce émaillée contre la flexion sous l'effet d'une charge appliquée par un appareil de type NETSZH (dimensions de l'échantillon est  $9 \times 2 \times 2$  cm). La résistance mécanique à la flexion est donnée par la formule suivante [14] :

$$\mathbf{Rf} = \frac{3 F_r Lb}{2 b ha^2} \tag{II.8}$$

**Rf** est la résistance mécanique à la flexion (Kgf /cm<sup>2</sup> ou MPa).

**F<sub>r</sub>** est la force qui provoque la rupture de la barrette émaillée (Kg.f).

**Lb** est la largeur de la barrette émaillée (9 cm).

**b** est l'épaisseur de la barrette émaillée (2 cm).

**ha** la hauteur de la barrette émaillée (2 cm).

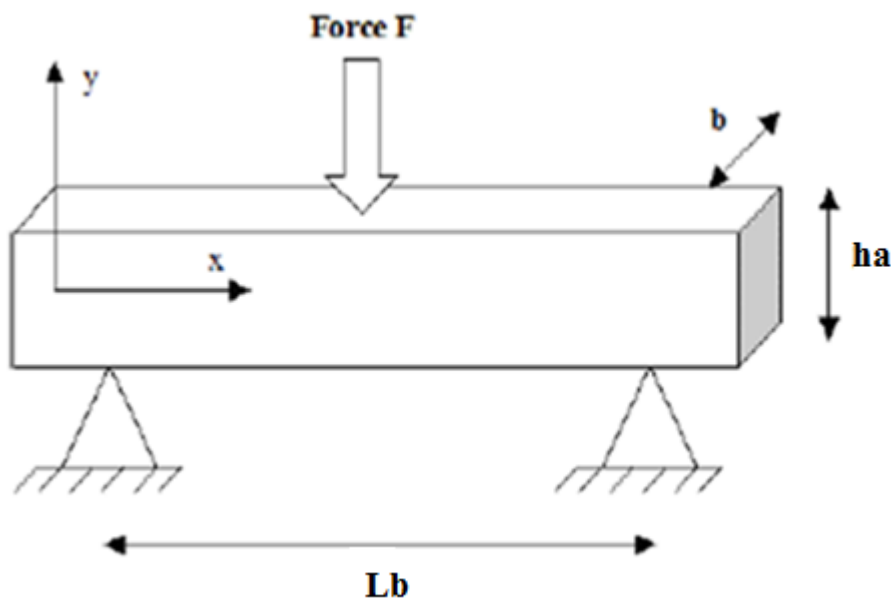


Figure II.4: Schéma du dispositif de la résistance à la flexion trois points.

II.2.11.2 Microdureté par essai Vickers

La microdureté d'un matériau caractérise la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps dur. L'indentation Vickers présente de nombreux avantages tels que sa simplicité de mise en œuvre, sa facilité d'utilisation et nécessité des échantillons de petite dimension. Le principe de l'indentation Vickers consiste à appliquer un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carrée d'angle au sommet  $136^\circ$  sur la surface du matériau à tester [15]. Lors du chargement, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations plastiques et élastiques au niveau de la zone de contact. Lors du retrait de la pointe, une empreinte résiduelle persiste (Figure II.5).

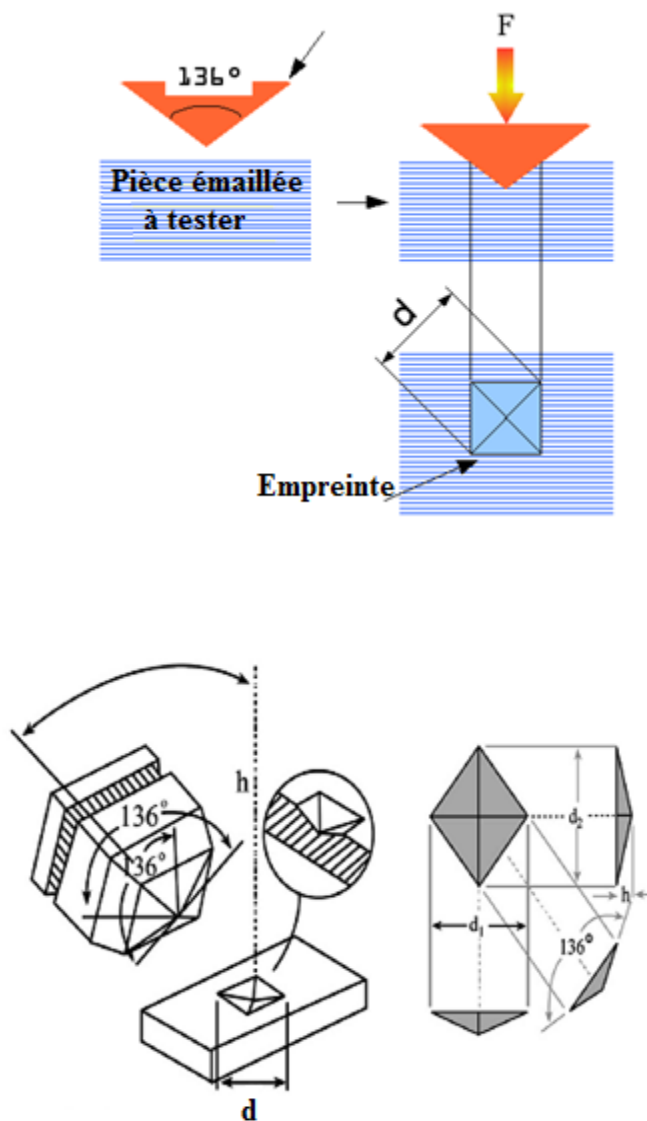


Figure II.5: Schéma d'un indenteur de type Vickers.



Pour réaliser les mesures, l'appareillage utilisé est un microduromètre Zwick. Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le temps de maintien optimal qui a été évalué à 30s [16]. Pour corrélérer les résultats, une dizaine d'empreintes a été effectuée pour quatre charges différentes (100, 200, 500 et 1000 gf).

La microdureté Vickers (**HV**) est calculée par la formule suivante :

$$\mathbf{HV} = 1854.4 \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{d}^2} \quad (\text{II.9})$$

Ou **HV** exprimé en Kgf/mm<sup>2</sup> si la charge **F** est donnée en gf et la diagonale de l'empreinte **d** en µm. La dureté est s'exprimée en GPa, dans ce cas, il suffit d'exprimer **F** en N dans la relation précédente (II.9).

D'un point de vue pratique, la valeur de la diagonale **d** s'obtient par la moyenne des deux diagonales **d**<sub>1</sub> et **d**<sub>2</sub>. L'empreinte de Vickers dans le CHAPITRE III a été capturé par un microscope optique de type BK6000. Tandis que, dans le CHAPITRE IV elle a prise par un microscope électronique à balayage (MEB) de type (WD S, JEOL JSM 6360 LV).

### II.2.12 Mesure de la blancheur des émaux après cuisson

Toute source lumineuse émet des radiations lesquelles sont partiellement réfléchies, absorbées ou transmises à travers une surface (voir Figure II.6). Dans la mesure de la blancheur et des couleurs des émaux. Les mesures photométriques sont réalisées sur la lumière transmise et réfléchie.

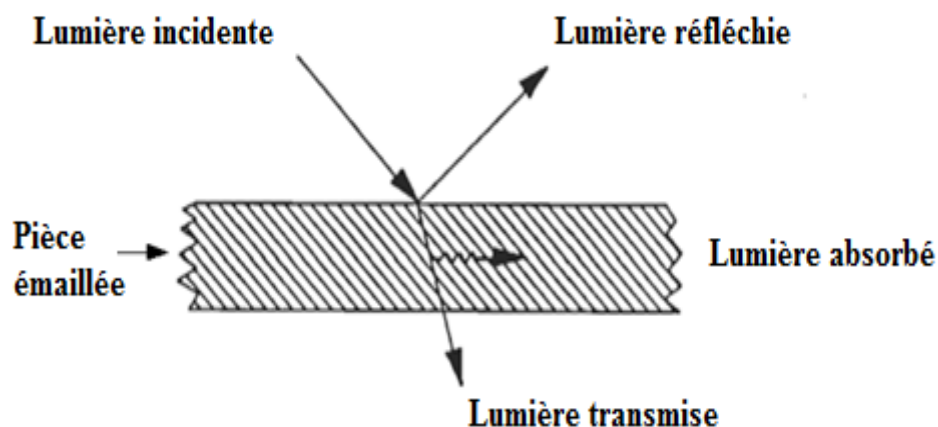


Figure II.6: Mesure de la blancheur des émaux.

La valeur de la blancheur  $L^*$  et les coordonnées de couleurs  $a^*$  et  $b^*$  sont déterminées d'après le système standard CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). La blancheur  $L^*$  nous donne en fait l'indice de blanc dans la pièce émaillée. Cette valeur varie de 0% (noir) à 100% (blanc). La coordonnée  $a^*$  représente le déplacement du vert (négatif) vers le rouge (positif). La coordonnée  $b^*$  représente le déplacement du bleu (négatif) vers le jaune (positif). La Figure II.7 illustre graphiquement les représentations des différentes coordonnées de couleur de l'indice de blancheur CIE Lab [17].

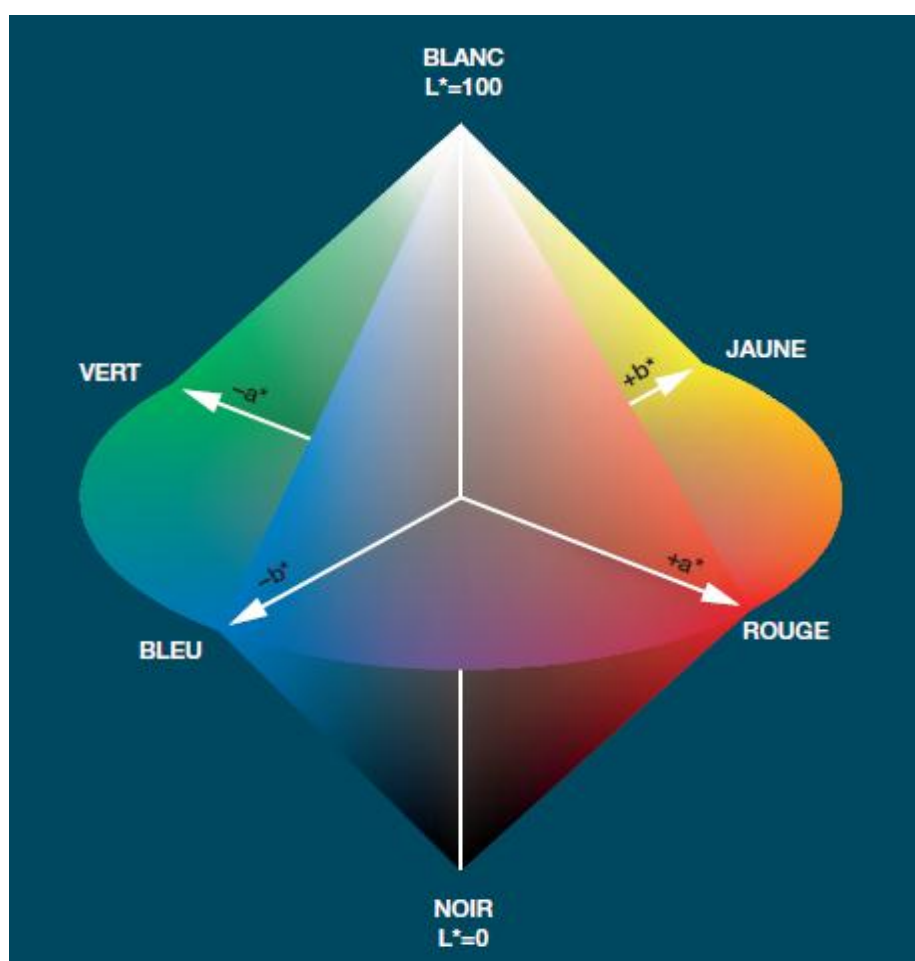


Figure II.7: La blancheur  $L^*$  et les coordonnées de couleur  $a^*$  et  $b^*$ .

Les valeurs de la blancheur  $L^*$  dans le CHAPITRE III ont été déterminées à l'aide d'un spectrorimètre de type Dr Langer micro color DATA STATION, tandis que dans le CHAPITRE IV la blancheur  $L^*$  et les coordonnées de couleur ont été évaluées à l'aide d'un spectrorimètre de type Konica Minolta en utilisant une plaque de  $\text{BaSO}_4$  comme référence. Dans le domaine des émaux céramique sanitaire, la blancheur  $L^*$  est le paramètre le plus étudié et le plus testé durant le contrôle de la qualité des émaux.

### **II.2.13 Étude de la réflectance des pièces émaillées**

La réflectance, également nommée indice de réflexion, est la proportion de lumière réfléchi par la surface d'un matériau. Elle est définie comme le rapport entre le flux lumineux réfléchi ( $\Phi_r$ ) et le flux lumineux incident ( $Q_0$ ) [18] :

$$\rho = \frac{\Phi_r}{Q_0} \quad (\text{II.10})$$

Elle s'exprime généralement sous la forme d'un pourcentage.

La réflectance d'une surface varie généralement en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

La réflectance de pièces émaillées a été mesurée à l'aide d'une spectroscopie JASCO V-650 UV-VIS en mode réflectance diffuse.

### **II.2.14 Résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques**

#### **II.2.14.1 Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante**

##### **II.2.14.1.a Résistance des surfaces émaillées à l'acide citrique**

Cette analyse, qui définit une méthode d'essai conventionnel pour évaluer la résistance des surfaces émaillées à un acide jugé représentatif de la gamme des acides susceptible de se trouver en contact avec les appareils sanitaires. Par convention, l'attaque de l'acide citrique est considérée comme représentative de la gamme des acides pouvant être en contact avec l'émail d'un appareil sanitaire [19]. Dans ce travail nous avons utilisé la norme française NF D14-508 (voir Annexe B) pour évaluer la résistance des surfaces émaillées aux acides.

##### **II.2.14.1.b Résistance des surfaces émaillées à l'acide chlorhydrique**

Pour tester la résistance à la solution de l'acide chlorhydrique diluée, les pièces émaillées de dimension  $7 \times 2 \times 1$  cm sont soumises pendant 7 jours à la solution d'acide chlorhydrique (3%) à la température ambiante afin de tester visuellement les changements sur la surface émaillée [20 et 21].

**II.2.14.2 Résistance des surfaces émaillées aux bases à température ambiante**

Les échantillons émaillés sont soumis à la solution de l'hydroxyde de sodium (3%, de pureté est égale 99%) pendant sept jours afin d'examiner visuellement la surface émaillée [20].

**II.2.14.3 Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches**

Dans cette thèse la résistance des émaux aux agents chimiques domestiques et aux tâches est évaluée par la norme française NF D14-508 (voir Annexe B).

**II.2.15 Test de résistance au tressailage (Méthode d'Harkort)**

Des éprouvettes d'essais de dimension  $7 \times 2 \times 1$  cm sont trempées dans un bain de glycérine porté à une température donnée à 120 °C pendant un temps de maintien déterminé (de 10 à 15 minutes), la température du bain de glycérine est donc élevée progressivement puis on plonge les échantillons brusquement dans l'eau à 20 °C (eau préalablement teintée à l'aide d'un permanganate de potassium), jusqu' à l'obtention de l'apparition des premières fissures [20]. S'il y a apparition de fissures, l'eau colorée en pénétrant dans les fissures ce qui permet de les détecter.

Le Tableau II.1 montre les températures d'apparition des fissures aux émaux avec le temps de maintien selon l'échelle de Harkort [22].

Tableau II.1: Échelle de résistance au tressailage d'après Harkort.

<b>Température d'apparition des premières fissures en °C</b>	<b>Durée quand l'échantillon tressaille au cours d'un stockage naturel</b>
120	Quelques jours
150	3 à 4 mois
160	15 mois
170-180	30 mois
190	Sans tressailage après 30 mois
200	Sécurité complète

## **II.3 Matières premières**

### **II.3.1 Kaolins**

Le kaolin joue un rôle prépondérant dans la fabrication des émaux de la céramique, il joue un grand rôle dans la suspension des barbotines de l'émail du fait de la finesse et de la forme de ces grains ( $< 2\mu\text{m}$ ). L'utilisation du kaolin dans les préparations des émaux doit néanmoins être limitée à cause de son retrait lors de la cuisson qui risque de causer des défauts sur les émaux. Un traitement physique et chimique du kaolin avant son utilisation dans la barbotine d'émail est nécessaire pour éliminer une partie des impuretés telles que l'hématite, la pyrite, le mica, la muscovite et une partie du quartz. En général les ball clays sont les plus demandés dans l'industrie céramique en général et plus particulièrement dans les émaux car ils augmentent l'opacité, la blancheur et l'éclat de l'émail [23].

Notre travail porte sur l'étude et la caractérisation physico-chimique de deux kaolins, le premier d'origine anglais qui nommé kaolin Remblend (RMB) et le second d'origine algérien qui nommé kaolin Djebel Debbagh DD<sub>1</sub>. Ces deux kaolins se différencient par leurs compositions minéralogiques et chimiques.

#### **II.3.1.1 Kaolin Remblend**

Le kaolin utilisé dans cette étude a été fourni par Imerys Minerals Ltd c'est un produit transformé, dérivé d'une grande mine à ciel ouvert près de St. Austell, Cornouailles, Royaume-Uni, le kaolin Remblend est une argile blanche, friable et réfractaire, composé principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium.

##### **II.3.1.1.a Analyses par IRTF du kaolin RMB**

Le spectre infrarouge du kaolin RMB représenté par la figure ci-dessous. Ce spectre est divisé en 2 zones principales.

- La première zone correspond aux bandes de fréquences élevées situées entre 3700-3400  $\text{cm}^{-1}$ .
- La seconde zone correspond aux fréquences plus faibles situées dans la zone des 1500-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans la première zone se trouvent les vibrations de valence des groupements OH. Les bandes d'absorption centrées sur les fréquences dans l'intervalle 3693 - 3697  $\text{cm}^{-1}$  (OH externes) et

dans l'intervalle  $3618\text{-}3622\text{ cm}^{-1}$  (OH interne), de large bande d'absorption de faible intensité centrée autour de l'intervalle  $1630\text{-}1656\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

La bande d'absorption dans l'intervalle  $1005\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison Si-O et à la liaison par étirement antisymétrique de Si-O-Si.

Les vibrations de déformation de la liaison Al-OH sont localisées aux  $913$  et  $915\text{ cm}^{-1}$ . D'après Russel et Fraser, les deux bandes d'intensité faible et pratiquement égale, situées entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de kaolinite [24].

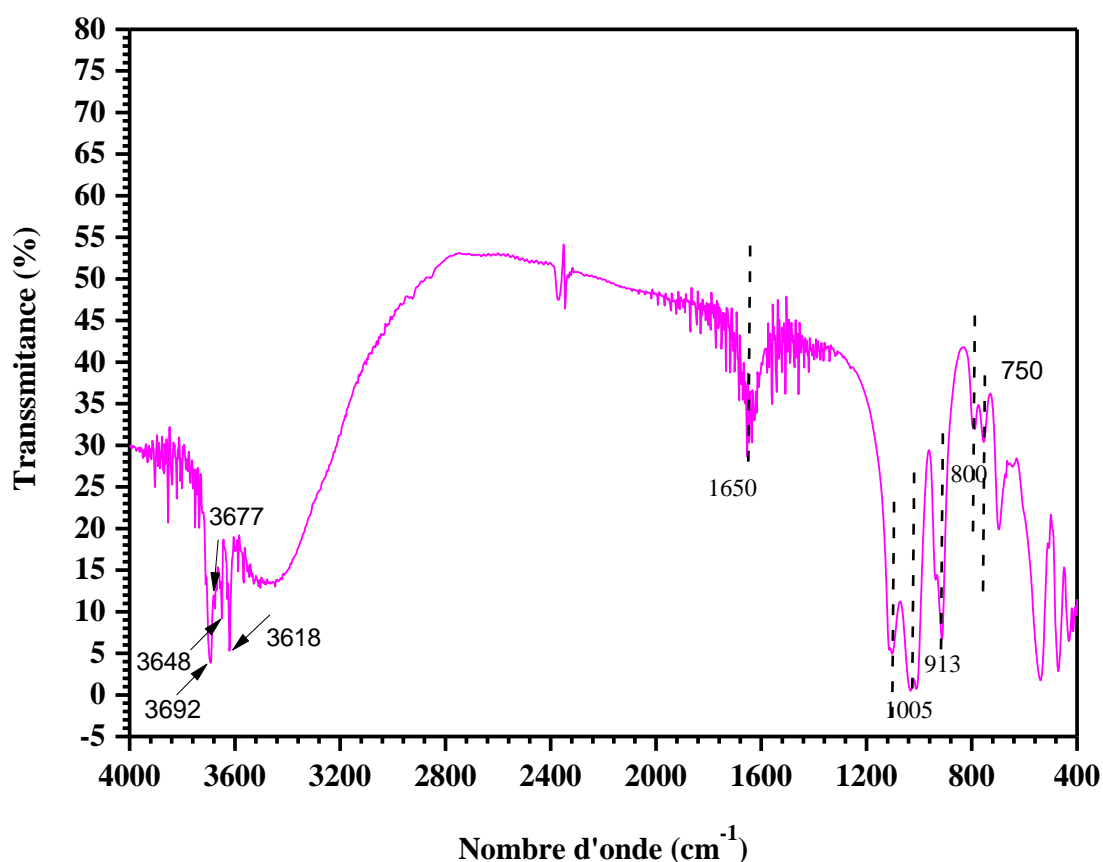


Figure II.8 : Spectre IR du kaolin RMB.

#### II.3.1.1.2 Analyse quantitative par SFX du kaolin RMB

Le Tableau II.2 donne la composition chimique en pourcentage massique du kaolin RMB.

Tableau II.2: Composition chimique en oxyde du kaolin Remblend.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P.A.F
P (%)	48.00	36.50	1.01	0.27	1.00	0.07	0.05	0	13

P : pourcentage massique (%).

La composition chimique du kaolin RMB montre que de fortes teneurs en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas négligeable. La perte au feu est relativement faible, se rapproche de la valeur théorique d'une kaolinite pure.

Sachant que le taux de l'humidité du kaolin Remblend est de l'ordre 7.95%.

### II.3.1.2 Kaolin de Djebel Debbagh DD<sub>1</sub>

Le kaolin de Djebel Debbagh, ou kaolin DD est un kaolin nature, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouve 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 ont suggéré d'autres températures de transformation [25]. Elle se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupé environ 60% de la région. Les kaolins de Djebel Debbagh qui se trouvent dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40%, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) varie de 0.56 à 3% et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin.

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0.5% en poids (kaolin DD<sub>1</sub> de première nuance), ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 µm. Il est considéré comme un produit de bonne qualité.

La densité absolue du kaolin DD<sub>1</sub> est mesurée avec un appareil de pycnomètre à hélium, est de 2.63 g/cm<sup>3</sup>.

II.3.1.2.a Analyse DRX du kaolin DD<sub>1</sub>

L'analyse DRX du kaolin DD<sub>1</sub> est menée au moyen d'un diffractomètre de rayons X sur une plage de 0 à 70 ° (voir Figure II.9).

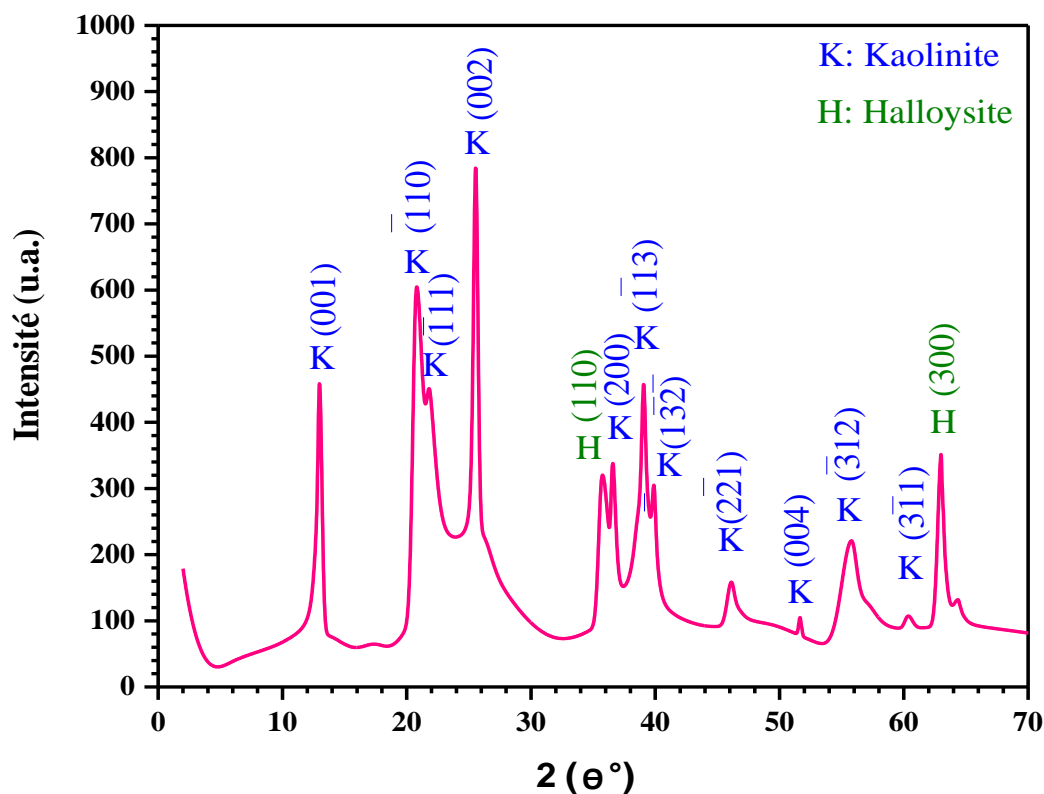


Figure II.9: Analyse par DRX du kaolin DD<sub>1</sub>.

L'indexation des pics montre que deux principales phases cristallines constituent le kaolin DD<sub>1</sub>, la première est représentée par la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) a été identifiée à l'aide du fichier de base de données JCPDS 14-0164. La deuxième phase est halloysite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) même composition que la kaolinite, avec en plus la possibilité d'accepter des molécules d'eau entre les feuillets, cette dernière phase a été identifiée à l'aide du fichier de base de données JCPDS file 29-1489. Nous n'avons pas détecté la présence du quartz et calcite.



### II.3.1.2.b La morphologie d'un kaolin DD<sub>1</sub>

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la morphologie et la taille des plaquettes de kaolinite présentées au sein du kaolin DD<sub>1</sub>. L'image obtenue est représentée dans la Figure II.10, cette image a révélé des agglomérats dont la forme est aléatoire, souvent très irrégulière si l'on comparé avec une kaolinite bien cristallisée, des feuilles allongées orientées dans toutes les directions.

Dans le kaolin, les agglomérats de forme aléatoire et mélangés favorisent une bonne porosité.

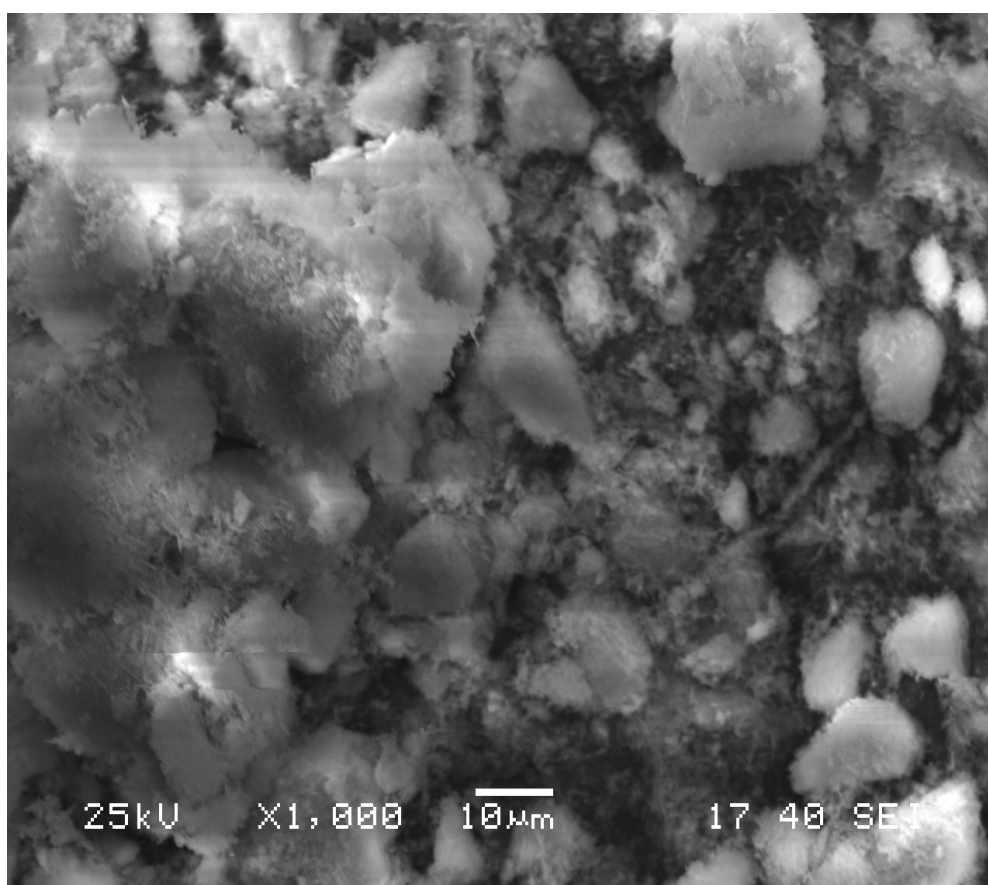


Figure II.10: Image MEB du kaolin DD<sub>1</sub>.

### II.3.1.2.c Analyse par IRTF du kaolin DD<sub>1</sub>

La Figure II. 11 présente le spectre infrarouge obtenu du kaolin DD<sub>1</sub> dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Le spectre est caractérisé par les bandes à 3698, 3647 et 3620 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations d'élongation des hydroxyles. Sachant que ces bandes ont fait l'objet de plusieurs études [26]. La bande à 3693 cm<sup>-1</sup> a été attribuée aux hydroxyles des bords du feuillet. La bande à 3647 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux hydroxyles de surface de la couche octaédrique en interaction avec

les oxygènes de base de la couche tétraédrique adjacente. La bande à  $3620\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux hydroxyles internes liés à l'aluminium. L'absence de l'intensité du pic à  $3673\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du kaolin DD<sub>1</sub> confirme la mauvaise cristallinité des plaquettes de ce kaolin.

Dans le domaine  $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , les spectres du kaolin mettent en évidence les bandes d'absorption aux  $1088, 1038, 910, 789, 690, 538, 467$  et  $435\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1088\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons entre le silicium et les oxygènes alors que celle à  $1038\text{ cm}^{-1}$  est caractérisée des vibrations d'élongation des liaisons Si–O–Si. La bande à  $910\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse Al–OH [27]. Les bandes observées aux  $789$  et  $690\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'longation des liaisons Si–O–Al et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface (OH). La bande à  $538\text{ cm}^{-1}$  est caractérisée de la vibration de déformation des liaisons Si–O–AlVI (aluminium en coordination octaédrique relié au silicium par l'intermédiaire des atomes d'oxygène). Les bandes aux  $467$  et  $435\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si–O [26].

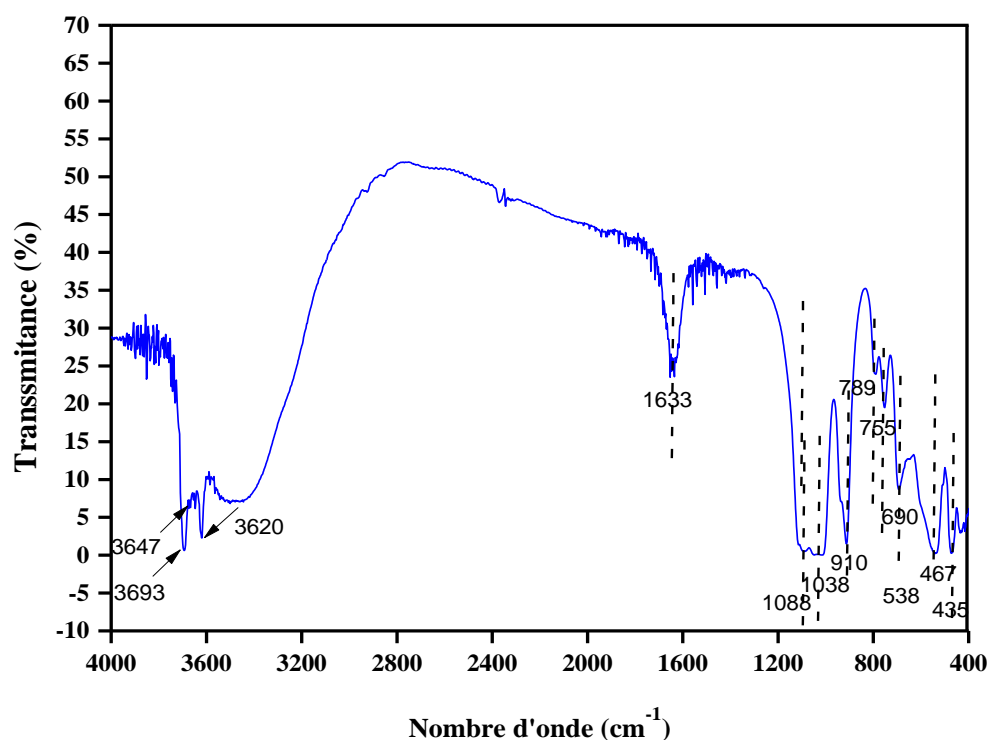


Figure II.11: Spectre IR du kaolin DD<sub>1</sub>.

L'halloysite présente dans notre échantillons DD<sub>1</sub> est mise en évidence par la présence de bandes de vibration dans les régions  $3050\text{-}3600$  et  $1633\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées à la liaison H–

O–H présente dans la structure de l’halloysite, la présence de ces deux types de bande est signée d’une halloysite 10 Å. Le fait que la bande à 789 cm<sup>-1</sup> plus réduite à une inflexion permet de mettre en évidence la présence d’halloysite [25].

**II.3.1.2.d Analyse quantitative par SFX du kaolin DD<sub>1</sub>**

Les principaux constituants du kaolin DD<sub>1</sub> sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3: Composition chimique en oxyde du kaolin de Djebel Debbagh (DD<sub>1</sub>).

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P (%)	44.85	38.49	0.06	0.11	0.01	0.02	16.46

Cette analyse montre que kaolin DD<sub>1</sub> est riche en alumine (38.49%), cette proportion est proche à celle d’une kaolinite pure (39.49 %). La teneur en silice atteint à 44.85% et le fer est quasiment absent, alors que les minéraux porteurs des alcalins (Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O) et alcalino-terreux (CaO et MgO) sont très peu présents, ce qui consolide la réfractarité du kaolin DD<sub>1</sub>. La perte au feu est assez importante (16.46%), elle est due principalement au départ de l’eau de constitution présente dans les différents minéraux argileux. Cette perte de feu est supérieure à celle associée à la déshydroxylation d’une kaolinite idéale (13.76 %). En fait, elle est plus proche de la valeur idéale de la perte au feu obtenue lors de la déshydroxylation de l’halloysite (16.85) [28].

On a constaté que le taux de l’humidité du kaolin DD<sub>1</sub> est de l’ordre 14.95%.

Donc le kaolin DD<sub>1</sub> comparativement avec le kaolin RMB, il est le plus demandé vu sa pureté, sa blancheur et les différents usages possibles surtout en céramique. Dans ce travail, nous avons utilisé le kaolin DD<sub>1</sub> pour deux raisons principales, la première le kaolin riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> et pour la deuxième raison contient des teneurs presque négligeables en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> inférieures à 1%. Le kaolin DD<sub>1</sub> peut conduire à des produits relativement blanchâtres comme les émaux blancs.

Chargui et coll. [29] ont montré que le kaolin DD<sub>1</sub>, dont le constituant principal est la kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), subit des transformations structurales et microstructurales successives au cours de sa cuisson. La dernière étape de transformation est la vitrification de la cristobalite, qui se produit à une température généralement supérieure à 1400 °C. La présence

de certaines impuretés, telles que CaO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O dans le kaolin initial favorise la vitrification au cirstobalite aux des températures plus basses.

### II.3.1.2.e Analyse granulométrique du kaolin DD<sub>1</sub>

Figure II.12 présente la distribution granulométrique du kaolin DD<sub>1</sub>, la courbe montre une distribution bimodale présentant deux points maximum, qui sont centrés aux environ 4.77 et 26.91 µm. Le résultat de la granulométrie montre que le diamètre médian D<sub>50</sub> est 18.46 µm. D<sub>50</sub> désigne le diamètre de particules au-dessous desquels se trouve respectivement 50% en masse de la population. En plus, les poudres du kaolin DD<sub>1</sub> contiennent chacune :

- Le diamètre de particules au-dessous desquels se trouve respectivement 10% en masse de la population D<sub>10</sub> égales à 4.10 µm.
- Le diamètre de particules au-dessous desquels se trouve respectivement 50% en masse de la population D<sub>50</sub> égales à 18.46 µm.
- Le diamètre de particules au-dessous desquels se trouve respectivement 90% en masse de la population D<sub>90</sub> égales à 74.99 µm.

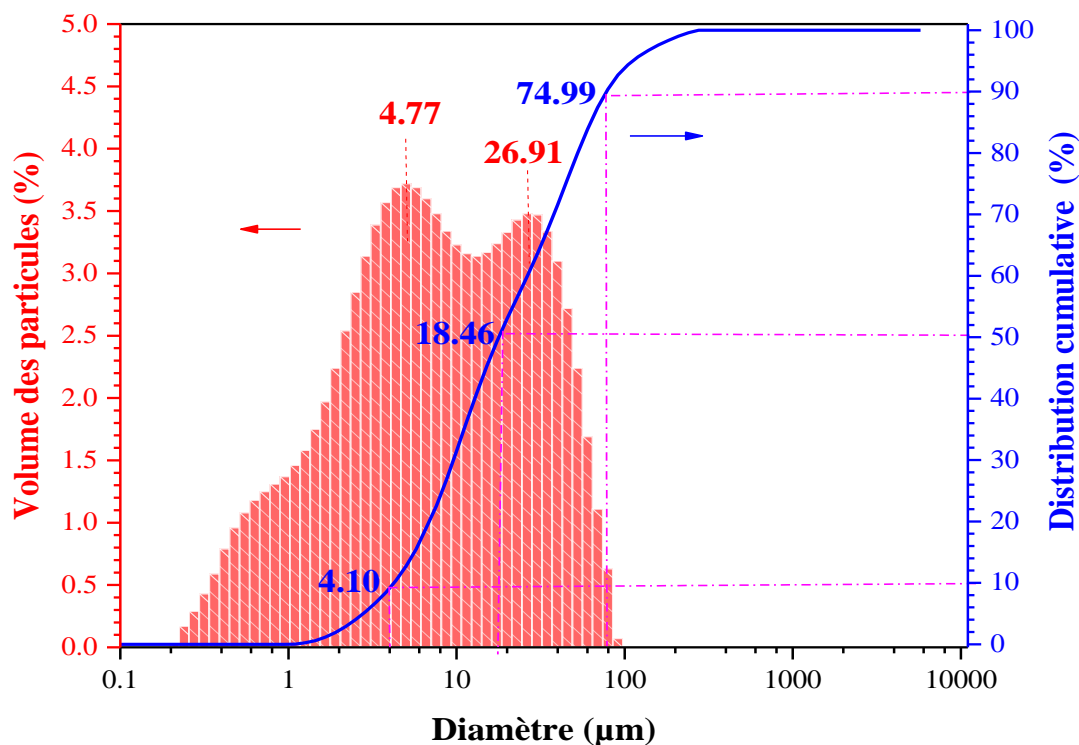


Figure II.12 : Distribution granulométrique du kaolin DD<sub>1</sub>.

**II.3.1.3 Approche numérique pour calculer l'indice de cristallinité de la kaolinite**

La maille élémentaire de la kaolinite possède quatre hydroxyles dont un seul interne. Une approche numérique (IR-N) basée sur les indices cristallins  $CI_1$  et  $CI_2$  à partir des intensités sélectionnées des modèles de vibration et des bandes OH à partir d'un spectre d'IRTF utilisant les équations suivantes [30] :

$$CI_1 = [I(\nu_1)]/[I(\nu_2)] \tag{II.11}$$

$$CI_2 = [I(\nu_3)]/[I(\nu_1)] \tag{II.12}$$

Où:  $I(\nu_1)$  et  $I(\nu_3)$  sont les intensités des vibrations de valence des groupements OH aux 3693 et 3620  $cm^{-1}$  respectivement et  $I(\nu_2)$  est l'intensité de vibration de déformation de la liaison Al-OH à 916  $cm^{-1}$ . Selon les valeurs obtenues des indices de cristallinité, les kaolinites ont été classées comme :

- Structures mal ordonnées lorsque : ( $CI_1 < 0.7$  et  $CI_2 > 1.2$ ).
- Structures partiellement ordonnées ( $0.7 < CI_1 < 0.8$  et  $0.9 < CI_2 < 1.2$ ).
- Structures ordonnées ( $CI_1 > 0.8$  et  $CI_2 < 0.9$ ).

Les indices de cristallinité  $CI_1$  et  $CI_2$  calculés à partir des spectres de l'infrarouge (voir Figure II.8 et Figure II.11) et sont résumés dans le Tableau III.4 qui suit :

Tableau II.4: Les indices de cristallinité des différents kaolins.

Indices	RMB	DD <sub>1</sub>
$CI_1$	0.57	0.41
$CI_2$	1.36	3.73

Selon ces valeurs, nous constatons les kaolins RMB et DD<sub>1</sub> sont classés comme structure mal ordonnée puisque ( $CI_1 < 0.7$  et  $CI_2 > 1.2$ ).

**II.3.2 Feldspath sodique**

Dans ce travail, le feldspath est le constituant majoritaire dans la formulation des émaux, il compose la matrice vitreuse des émaux de la céramique sanitaire, Il est introduit dans la composition pour éviter les défauts et assurer la netteté du produit fini [31]. Sachant que le feldspath sodique utilisé dans notre travail est importé de la région Çine-Aydin- Turquie.

### II.3.2.1 Analyse quantitative par SFX du feldspath sodique

La composition chimique du feldspath sodique est quantifiée sous forme d'oxydes, elle est reportée dans le Tableau II.5.

Tableau II.5: La composition chimique du feldspath sodique.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P (%)	70	18	0.06	0.09	0.70	0.45	0.30	10	0.40

Les résultats de ce tableau montrent que les oxydes majeurs dans la composition chimique du feldspath sodique sont SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O.

Il faut noter que le taux de l'humidité du feldspath sodique est de l'ordre 0.10%.

### II.3.2.2 Test de fusibilité du feldspath sodique

Il existe un test normalisé permettant de mesurer le comportement des feldspaths. Il s'agit du test de fusibilité. Il consiste à réaliser une quantité du feldspath sodique sur des cônes (voir Figure II.13) et de la placer dans un four et d'observer la déformation éventuelle de cette éprouvette en fonction de la température. La première étape est généralement un arrondissement de la pointe ou des arrêtes (temps initial de déformation). Puis si le feldspath est relativement fusible, l'éprouvette s'affaissera pour prendre une forme d'hémisphère dû au ramollissement du feldspath. Si le feldspath est très fusible, il se liquéfiera et s'étalera sur son support. Les points caractéristiques sont définis par les températures pour lesquelles les éprouvettes présentent des formes géométriques prédéfinies [32].



Figure II.13: Cônes de fusion du feldspath sodique.

Sur la base de test de fusibilité, la fusion de notre échantillon est bien perceptible à 1250 °C. Pour des températures plus élevées, une fusion étendue se manifeste pour le feldspath sodique riche en oxyde de sodium (10%).

### II.3.2.3 Analyse granulométrique du feldspath sodique

Nous avons présenté l'analyse granulométrique du feldspath sodique dans la Figure II.14, le feldspath sodique possède une population dominante dont les particules possèdent un diamètre égale à 39.80  $\mu\text{m}$ , le diamètre médian  $D_{50}$  est égale à 19.06  $\mu\text{m}$ .

En plus, les poudres de feldspath sodique contiennent chacune :

- $D_{10}$  égale à 1.14  $\mu\text{m}$ .
- $D_{50}$  égale à 19.06  $\mu\text{m}$ .
- $D_{90}$  égale à 82.43  $\mu\text{m}$ .

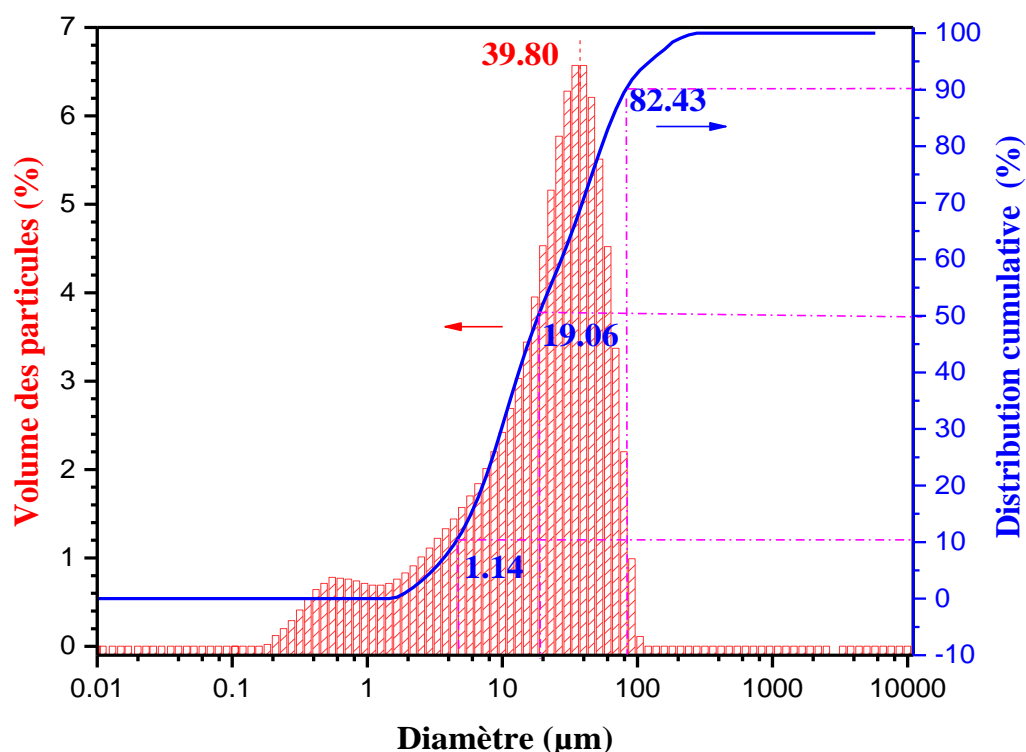


Figure II.14 : Distribution granulométrique du feldspath sodique.

### II.3.3 Quartz Bir El-Ather

On l'introduit la silice généralement dans les compositions sous forme de quartz broyé, mais aussi de silicates d'alumine ou d'alumino-silicates. Le quartz est fondu à diverses températures par addition d'un fondant ou d'un mélange de fondants ; et fait pour adhérer de manière satisfaisante à la surface de l'objet substrat par l'amphotère [33].

Le quartz utilisé dans cette étude est un quartz local de la région Bir El-Ather située à Tebessa à l'est d'Algérie. Le quartz utilisé, tamisé à 2 mm, d'origine naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie.

#### II.3.3.1 Analyse quantitative par SFX du quartz

La composition chimique du quartz Bir El-Ather est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.6: La composition chimique du quartz Bir El-Ather.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P (%)	98.50	0.26	0.40	0.04	0.19	0.13	0	0.09	0

L'analyse chimique du quartz Bir El-Ather montre que la teneur en silice est presque 100%, donc le quartz de Bir El-Ather est pur.

Il faut noter que le taux de l'humidité du quartz est de l'ordre 0.00%.

#### II.3.3.2 Analyse granulométrique du quartz

L'analyse granulométrique du quartz est représentée dans la Figure II.15, le quartz présente une population dominante dont les particules possèdent un diamètre de 45.42  $\mu\text{m}$ , le diamètre médian  $D_{50}$  est 17.11  $\mu\text{m}$ .



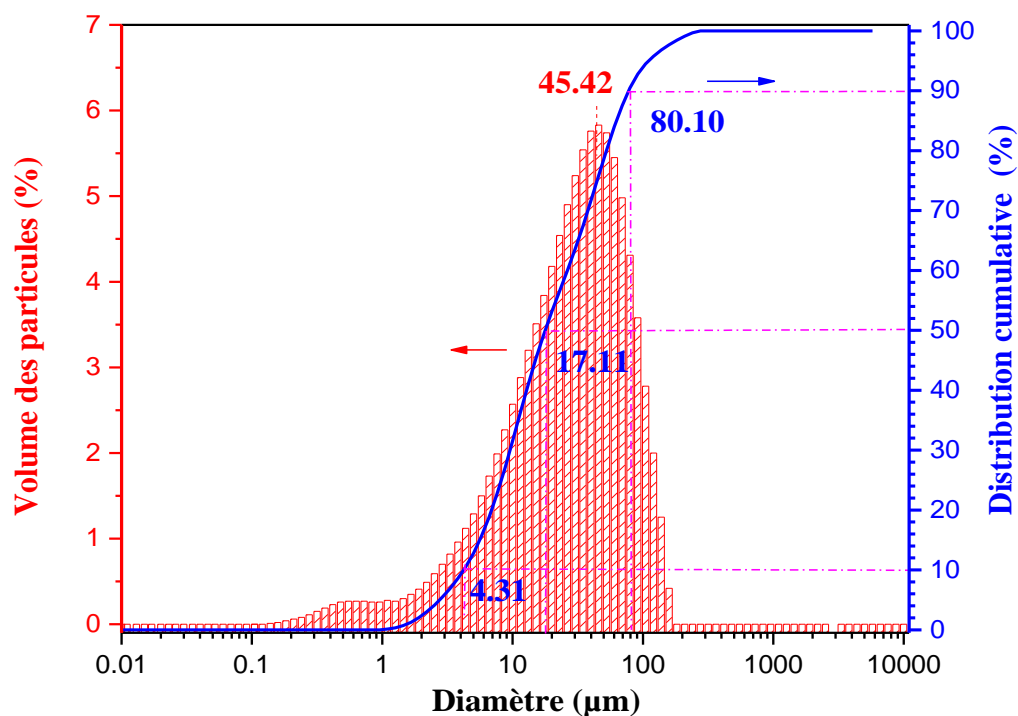


Figure II.15 : Distribution granulométrique du quartz.

En outre, les poudres du quartz contiennent chacune :

- $D_{10}$  égale à 4.31  $\mu\text{m}$ .
- $D_{50}$  égale à 17.11  $\mu\text{m}$ .
- $D_{90}$  égale à 80.10  $\mu\text{m}$ .

### II.3.4 Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un fondant actif pour les émaux à température de fusion élevée, elle contribue à la cristallisation et diminue la température de cuisson des émaux. La carbonate de calcium diminue aussi la viscosité des émaux à forte teneur en silice cela augmente la dureté du produit final [34].

Nous avons utilisé dans notre travail, le carbonate de calcium d'un gisement de calcaire situé à la région d'El-Khroub Constantine- Algérie.

### II.3.4.1 Analyse quantitative par SFX du carbonate de calcium

La composition chimique du carbonate de calcium est présentée dans le tableau suivant :

Tableau II.7: La composition chimique du carbonate de calcium.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P (%)	0.06	0.09	0.02	0	55.63	0.40	0.01	0	43.80

D'après ce tableau, on constate que l'oxyde de calcium est le composant majoritaire (55.63%) avec une perte au feu très élevée de l'ordre de (P.A.F = 43.80%). En effet ces valeurs sont très proche de la théorie, donc le carbonate de calcium de l'El-Khroub est considéré une matière pure.

Le taux de l'humidité du carbonate de calcium est de l'ordre 0.00%.

### II.3.5 Zircon

Le zircon est un minéral du groupe des silicates de formule chimique ZrSiO<sub>4</sub> qui cristallise, dans le système quadratique, en donnant des formes bitéragonales. On trouve le zircon sous forme de petits cristaux disséminés dans les roches intrusives acides et basiques (granites, diorites, syénites néphéliniques), plus fréquemment en plus gros cristaux dans les pegmatites à composition de granite ou de syénite. Le zircon présente un ensemble de propriétés qui le rendent particulièrement intéressant pour la préparation des émaux. Ces propriétés sont les suivantes : inertie chimique, réfractaire avec un point de fusion élevé, faible coefficient de dilatation thermique, et une conductivité thermique faible lorsqu'il est stabilisé [35]. Il est thermodynamiquement stable vis-à-vis de l'alumine, la dureté du zircon va de 7 à 7.5 sur l'échelle de Mohs. Le zircon est un opacifiant économique en ajoutant d'environ 10 %. Il peut être associé avec l'oxyde d'étain. En outre, les émaux opacifiés au zircon présentent une meilleure résistance à la rayure et à l'abrasion [36].

Le zircon choisi pour cette étude est micronisé, il est fourni par Chilches Materials sous la marque MICROZIR, Castellón, Espagne. La densité absolue de cette poudre est de 4.422 g/cm<sup>3</sup>.

#### II.3.5.1 Analyse quantitative par SFX du zircon

Tableau II.8 donne la composition chimique de cette matière.

Tableau II.8: La composition chimique du zircon.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P (%)	35	64.77	0.08	0.15	0	0	0	0	0

D'après le tableau ci-dessus nous constatons que les deux oxydes majeurs sont l'oxyde de zirconium et l'oxyde de silicium.

Sachant que le taux de l'humidité du zircon est de l'ordre 0%.

### II.3.5.2 Analyse par Raman du zircon

Le spectre Raman à la température ambiante de zircon est représenté sur la Figure II.16. Il présente une forte bande (étirement anti-symétrique du groupe SiO<sub>4</sub>) près de 1009 cm<sup>-1</sup> qui a été montré pour avoir la symétrie B<sub>1g</sub>. La bande près de 974 cm<sup>-1</sup> est assignée comme bande d'étirement Si-O avec symétrie A<sub>1g</sub>. Les bandes Raman du zircon sont localisées dans les régions à basse fréquence et sont attribuées à vibrations de flexion des groupes SiO<sub>4</sub> et ces bandes associées aux mouvements du groupe SiO<sub>4</sub> avec l'atome de Zr.

Nous avons remarqué que le spectre du zircon présenté dans notre travail correspond à celui du zircon déterminé par Dawson et coll. [37].

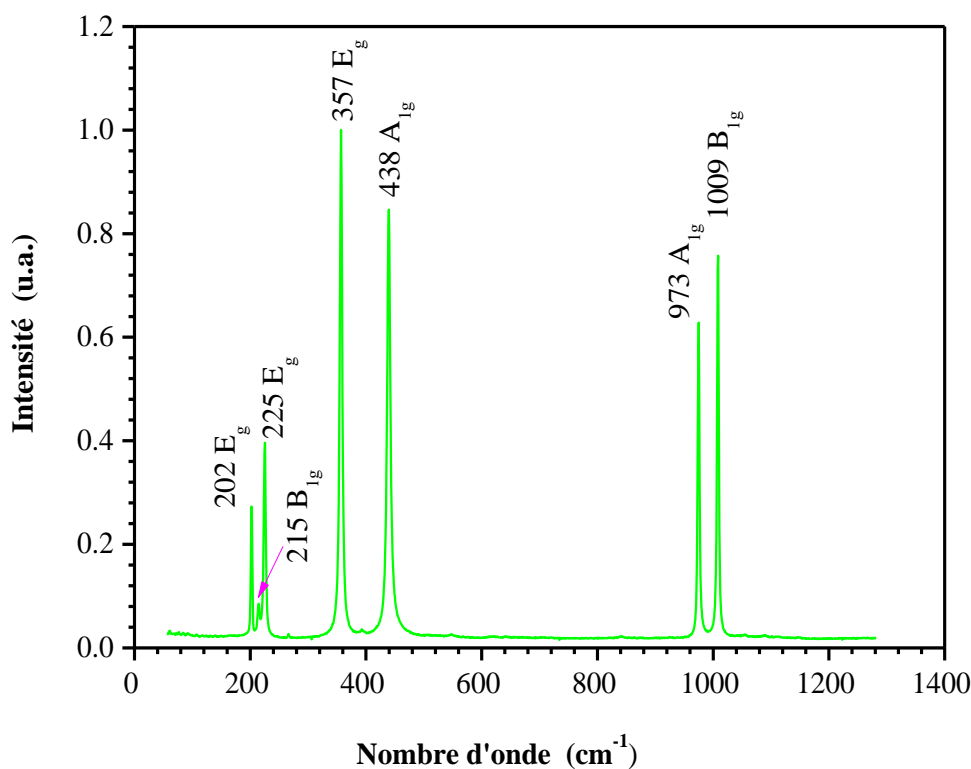


Figure II.16: Spectre Raman du zircon.

### II.3.6 Dolomie

La dolomie, est utilisée comme source de magnésie et de calcium dans les émaux céramiques [38]. La dolomie utilisée dans notre travail est d'origine d'un gisement situé à Tebessa, Algérie.

#### II.3.6.1 Analyse quantitative par SFX de la dolomie

Le Tableau II.9 donne la composition chimique de la dolomie.

Tableau II.9: La composition chimique de la dolomie.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P(%)	0.20	0.03	0.03	0.02	31.45	21.27	0	0	47

Évidemment, les oxydes majeurs dans la composition de la dolomie sont CaO et MgO.

Le taux de l'humidité de la dolomie est de l'ordre 0%.

### II.3.7 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc utilisé dans la composition de nos émaux a été fourni par l'Algérie du Maghreb Conception Industrie (MCI).

#### II.3.7.1 Analyse quantitative par SFX du ZnO

La composition chimique de l'oxyde de zinc est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.10: La composition chimique de l'oxyde de zinc.

Eléments	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
P(%)	98	0	0	0	0	0	0	0	2

D'après le tableau précédent nous constatons que ZnO est très pur.

Sachant que le taux de l'humidité l'oxyde de zinc est de l'ordre 0%.

### II.3.8 Silicate de sodium

L'ajout de silicate sodium de formule Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dans la composition des émaux a pour but de faire la défloculation et d'améliorer le processus de coulage [39], cet agent possède une pureté de 99.90% et rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O supérieur à 2.40/1.

### II.3.9 Argile Hycast VC

L'argile joue un rôle très important dans la composition de la barbotine du substrat. L'argile utilisée dans ce travail est nommée Hycast VC, cette matière est fournie par Imerys Minerals Ltd.

#### II.3.9.1 Analyse quantitative par SFX de l'argile Hycast VC

Nous donnons la composition chimique de cette argile dans le tableau suivant :

Tableau II.11: La composition chimique de l'argile Hycast VC.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
P (%)	52	31	1.20	0.20	0.40	2.10	0.20	01	12

Il faut noter que le taux de l'humidité de l'argile Hycast est de l'ordre 9.00%.

## II.4 Calcul théorique des émaux

### II.4.1 Calcul de l'acidité

Pour connaître l'aspect des émaux, l'acidité a été calculée par la formule suivante [40] :

$$\text{Acidité (A)} = \frac{\text{valences acides}}{\text{valences basiques}} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Avec : Valence acides} = (\mathcal{P} \text{ SiO}_2 + \mathcal{P} \text{ TiO}_2 + \mathcal{P} \text{ ZrO}_2) + 3 (\mathcal{P} \text{ B}_2\text{O}_3 + \mathcal{P} \text{ P}_2\text{O}_5)$$

$$\text{Valence basiques} = (\sum \mathcal{P} \text{ RO} + \sum \mathcal{P} \text{ R}_2\text{O}) + 3 (\mathcal{P} \text{ Al}_2\text{O}_3 + \mathcal{P} \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$\mathcal{P}$  désigne le pourcentage molaire.

$$\text{On pose: } \left\{ \begin{array}{l} (\mathcal{P} \text{ SiO}_2 + \mathcal{P} \text{ TiO}_2 + \mathcal{P} \text{ ZrO}_2) = \mathbf{X} \\ (\mathcal{P} \text{ B}_2\text{O}_3 + \mathcal{P} \text{ P}_2\text{O}_5) = \mathbf{Y} \\ (\sum \mathcal{P} \text{ RO} + \sum \mathcal{P} \text{ R}_2\text{O}) = 1 \\ (\mathcal{P} \text{ Al}_2\text{O}_3 + \mathcal{P} \text{ Fe}_2\text{O}_3) = \mathbf{Z} \end{array} \right.$$

Donc la relation de l'acidité devient :

$$A = \frac{X+3Y}{1+3Z} \quad (\text{II.14})$$

Le domaine le plus stable d'un émail sera donc compris dans les valeurs d'acidité A de 2.00 à 2.30. Les ajouts à un émail modifiant l'acidité au-delà de ces valeurs va vers le mat si  $A < 2.00$  et vers le dévitrifié si  $A > 2.30$ .

Le mat est le résultat d'une fusion immature. Le dévitrifié développe des cristallisations au refroidissement. Ces valeurs sont à prendre avec relativité par rapport aux conditions de cuisson, broyage et application.

#### II.4.2 Calcul de la tension superficielle

La tension superficielle c'est la force qui tend à rapprocher les molécules de la surface d'un liquide sur une longueur égale à l'unité. La tension superficielle G généralement mesurée en dyne/cm. Elle est calculée par l'équation suivante [41] :

$$G = \sum_{i=1}^n G_i P_i \quad (\text{II.15})$$

$G_i$  sont facteurs propres des oxydes.

$P_i$  est le pourcentage massique.

Les facteurs propres de tension superficielle des oxydes sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.12: Facteurs propres de tension superficielle des oxydes.

Oxydes	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
G(dyne/cm)	5.8	5.1	4.3	5.2	0.1	2.9	2.9	0.0	4.5	3.5

#### II.4.3 Calcul le coefficient de dilatation thermique

Il caractérise la capacité d'allongement des dimensions de la matière pour une augmentation de température donnée. La valeur du coefficient de dilatation thermique représente le degré d'extension d'un émail et contraction dans le processus de mise à feu. C'est un indicateur de la quantité de craquelures ce qui pourrait être attendu d'émail tiré sur un corps particulier. Dans un état idéal, si l'émail et le corps a le même coefficient de dilatation thermique, l'émail et le corps céramique aura la même quantité d'expansion.

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  des émaux est calculé par la formule suivante [42] :

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{100} \sum P_i \alpha_i \quad (\text{II.16})$$

$\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique.

$\alpha_i$  représente un facteur propre à chaque oxyde on appelle aussi facteur série de Appen ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

$P_i$  est le pourcentage molaire des différents oxydes.

Les facteurs de Appen des oxydes sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.13: Les facteurs de Appen des oxydes pour calculer le coefficient de dilatation thermique.

Oxydes	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
$\alpha_i(20-400\text{ }^{\circ}\text{C})$	-30	130	55	60	465	395	5-38	15-30	50	-60

Les valeurs de  $\alpha$  SiO<sub>2</sub> et  $\alpha$  TiO<sub>2</sub> dépendent de la teneur en SiO<sub>2</sub> :

Si  $P \text{ SiO}_2 \leq 67$   $\alpha \text{ SiO}_2 = 38$ , mais si  $100 \geq P \text{ SiO}_2 \geq 67$ , alors  $\alpha \text{ SiO}_2$  est calculé avec l'équation suivante :

$$\alpha \text{ SiO}_2 = 105 - P \text{ SiO}_2 \quad (\text{II.17})$$

Si  $80 \geq P \text{ SiO}_2 \geq 50$ ,  $\alpha \text{ TiO}_2$  est calculé avec l'utilisation de l'équation suivante :

$$\alpha \text{ TiO}_2 = 105 - 1.5 P \text{ SiO}_2 \quad (\text{II.18})$$

Sous l'effet d'une élévation de la température, le volume absolu augmente en l'absence de transformation modifiant la nature du matériau. Dans le cas général la dilatation est isotrope, du fait de l'orientation quelconque de chaque cristallite dans la phase solide. Il est connu que le coefficient de dilatation thermique des émaux doit être inférieur de 10% au coefficient de dilatation thermique du corps céramiques, ce qui garantit une résistance élevée aux revêtements d'émail [43].

#### II.4.4 Calcul le rapport silice/alumine

Le rapport silice/alumine par définition c'est le rapport de fraction molaire silice sur la fraction molaire alumine, il est calculé selon la formule suivante :

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{FSiO}_2/\text{FAl}_2\text{O}_3 \quad (\text{II.19})$$

**FSiO<sub>2</sub>** est la fraction molaire de la silice.

**FAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** est la fraction molaire de l'alumine [41].

De fortes fractions molaires en SiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribuent à augmenter l'opacité dans l'émail, mais tous les deux conduisent à une viscosité très élevée, alors pour cette raison il est indispensable de trouver un rapport de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'ordre 10 [44].

## **II.5 Conclusion**

A l'issue de ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation et méthodes de préparation de nos échantillons à savoir : caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique, mécanique, et optique. Cette méthodologie de caractérisation, nous a permis de mieux maîtriser la qualité de la matière première utilisée, les propriétés rhéologiques de l'émail, les phénomènes physico-chimiques lors de la cuisson corps céramique-émail et la qualité du produit fini.

## **Références bibliographiques**

- [1] T. Paradeep. A textbook of nanoscience and nanotechnology. ed. Tata Mc Graw Hill Education Private Limited, New Delhi, P. 127–128, 2012.
- [2] P. K. Harold, A. Leroye. Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2ed, Wiley. P. 01, 1974.
- [3] J. I. Goldstein, H. Yakowitz, D.E Newbury, E. Lifshin, J.W. Colby, J. R. Coleman. Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis. 1ed. Plenum Press, New York, London, P. 2, 1975.
- [4] M. Dalibart. Spectroscopie dans l'infra-rouge. Techniques de l'ingénieur, P. 2845, 2000.
- [5] S. Wartewig. IR and Raman spectroscopy: Fundamental processing. ed. Wiley, P. 30, 2003.
- [6] M. E. Brown. Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principales and practice. Vol. 1, ed. Elsevier Science B.V, P. 12, 20, 1998.
- [7] W. S. Kloss. Differential Thermal Analysis. Application and results in mineralogy. ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York. P. 1, 1974.



- [8] J. R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3ed. Plenum Press, New York, London, P. 5, 1983.
- [9] J. Fournier, C. B. Courtois, R. Paris, M. Vot. Analyses granulométriques Principes et Méthodes, Centre National de la recherche scientifique école pratique des hautes études, P. 100, 2012.
- [10] H. Konare, R. S. Yost, M. Doumbia, G. W. McCarty, A. Jarju, R. Kablan. Loss on ignition: Measuring soil organic carbon in soils of the Sahel. West Africa. Afr. J. Agr. Rese. Vol. 5 (22), P. 3088–3095, 2010.
- [11] H. Norsker, J. Danisch. Glazes for the Self-Reliant Potter. ed. Springer Fachmedien Wiesbaden, P. 156, 1993.
- [12] A. Bernasconi, V. Diella, N. Marinoni, A. Pavese, F. Francescon. Influence of composition on some industrially relevant properties of traditional sanitary-ware glaze. J. Ceram. Int. Vol. 38, P. 5859–5870, 2012.
- [13] J. Stuart, L. Tunnicliffe. The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies. J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 31, P. 1353–136, 2011.
- [14] D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H. R. Fernandes, J. M. F. Ferreira. The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains. J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 27, P. 1665–1670, 2007.
- [15] H. S. Guder, E. Sahin, O. Sahin, H. Gocmez, C. Duran, H.A. Cetinkara. Vickers and Knoop indentation microhardness study of  $\beta$ -SiAlON ceramic. Acta. Phys. Pol. A. Vol. 120, P. 1026–1033, 2011.
- [16] B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh. Synthesis of glass-ceramic glazes in the ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 27, P. 2311–2315, 2007.
- [17] C. Gagné. Thèse de maîtrise. Blanchiment des Pâtes Mécaniques et Chimico et thermomécaniques. Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.
- [18] A. D. Mcnaught, A. Wilkinson. International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Terminology : the Gold Book, 2ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, P. 1274, 1997.
- [19] S. Vane-Tempest, T. Kronberg, L. Froberg, L. Hup. Chemical resistance of fast-fired raw glazes in solutions containing cleaning agents, acids or bases. The Proceeding books of the Qualicer, Castellon, Spain, P. 155–163, 2004.

- [20] H. G. Schurecht, D. H. Fuller. Some effects of thermal shock in causing crazing of glazed ceramic ware. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 14 (8), P. 565–571, 1931.
- [21] R. C. D. A. Silva, S. A. Pianaro, S. M. Tebcherani. Preparation and characterization of glazes from combinations of different industrial wastes. *Ceram. Int.* Vol. 38, P. 2725–2731, 2012.
- [22] G. Bevilacqua. Glaze composition for treating ceramics, method of glazing ceramic articles and glazed ceramic articles. *Inter. Sear. Rep.* WO/038447, P. 1–30, 2016.
- [23] N. Bouzidi. Thèse de doctorat. Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. 2012.
- [24] J. D. Russel, A. R. Fraser. *Infrared methods.* ed. M. J. Wilson. London : Chapman and Hall, P. 11–67, 1996.
- [25] H. Chenga, R. L. Frostc, J. Yangc, Q. Liub, J. Heb. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite. *J. Spec. Acta. A.* Vol 77, P. 1014–1020, 2010.
- [26] K. L. Konan, J. Soro, J. Y. Y. Andji, S. Oyetola, G. Kra. Étude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* Vol. 30, P. 29–39, 2010.
- [27] B. B. D. Kenne, A. Elimbi, M. Cyr, J. D. Manga, H. K. Tchakoute. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *J. Asi. Ceram. Soc.* Vol. 3, P. 130–138, 2015.
- [28] B. Rabehi. Thèse de doctorat. Évaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh, 2013.
- [29] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G. Fantozzi. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.* Vol 57, P. 169–177, 2018.
- [30] L. Vaculíková, E. Plevová, S. Vallová, I. Koutník. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *J. Acta Geodyn. Geomater.* Vol. 8 (1), P. 59–67, 2011.
- [31] B. A. Ajayi, S. S. Owoeye. Characterization of okpilla feldspar deposit for glass and ceramic production. *Inter. J. Sci. Res.* Vol. 3 (11), P. 2319–7064, 2014.
- [32] D. Njoya, M. Hajjaji, C. Nkoumbou, A. Elimbi, M. Kwekam, A. Njoya, J. Yvon, D.

Njopwouo. Chemical and mineralogical characterization and ceramic suitability of raw feldspathic materials from dschang (Cameroon). *J. bull. Chem. Soc. Ethiop.* Vol. 24 (1), P. 39–46, 2010.

[33] M. J. Alewai. Thèse Ph.D. The formulation of glazes using raw materials from selected states in north eastern Nigeria. 2008–2009.

[34] A. R. Jamaludin, S. R. Kasim, Z. A. Ahmad. The effect of  $\text{CaCO}_3$  addition on the crystallization behavior of ZnO crystal glaze fired at different gloss firing and crystallization temperatures. *J. Sci. Sint.* Vol. 42, P. 345–355, 2010.

[35] P. J. Wilson, S. Blackburn, R. W. Greenwood, B. Prajapati, K. Smalley. The role of zircon particle size distribution, surface area and contamination on the properties of silica–zircon ceramic materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 31 (9), P. 1849–1855, 2011.

[36] R. J. Castilone, W. M. Carty, D. Sriram, R. L. Snyder. Crystallization of zircon in stoneware glazes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82 (10), P. 2819–2824, 1999.

[37] P. Dawson, M. M. Hargreave, G. F. Wilkinson. The vibrational spectrum of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). *J. Phys. C. Solid. State. Phys.* Vol. 4, P. 240–256, 1971.

[38] R. A. L. Soares, R. M. do Nascimento, C. A. Paskocimas, R. J. S. Castro. Evaluation of the addition of dolomite to red ceramic mass for the production of glazed ceramics. *J. Cerâmica.* Vol. 60 (356), P. 516–523, 2014.

[39] A. C. V. D. Obrega, R. H. D. L. Silva, E. P. Marinho, M. C. S. D. Melo. Industrial incorporation of post sintering waste of ceramic sanitary ware in its own composition. 16<sup>th</sup> NOCMAT, 2015.

[40] Page Consulté le 08/06/2020, Smart. Conseil. Évaluation de l'aspect d'une glaçure par le calcul [en ligne],

Adresse URL <http://smart2000.pagespersorange.fr/Calcul%Aspect%20Glaçure.htm>.

[41] N. Yalce, V. Sevinc. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceram. Int.* Vol. 26, P. 485–493, 2000.

[42] J. L. Amoros, A. Blasco, J. V. Carceller, V. Sanz. Acordo esmalte-suporte (II): expansao termica de suportes e esmaltes ceramicos. *Ceram. Ind.* Vol. 2 (1/2), P. 8–16, 1997.

[43] I. A. Levitskii, S. E. Barantseva, N. V. Mazura. Particulars of structure and phase formation in zirconium-containing frits and glazes. *Steklo keram.* (7), P. 25–28, 2009.

[44] M. Romero, J. Ma. Rincon, A. Acosta. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 23 (10), P. 1629–1635, 2003.

---

**CHAPITRE III**

**EFFET DU RAPPORT ZIRCON/ $ZnO$  SUR LES**

**PROPRIÉTÉS DES ÉMAUX OPAQUES**

---

### **III.1 Introduction**

Dans l'élaboration des matériaux à base d'oxydes, la science des céramiques sanitaires prend une place primordiale qui liée directement avec les composés corrélés à la nature. Une fois choisis les constituants en matière première de départ généralement les différents procédés mis en jeu, présentent souvent les mêmes étapes : homogénéisation des matières de départ, mise en forme et traitements thermiques.

ZrSiO<sub>4</sub> et ZnO sont parmi les matières les plus importantes couramment utilisés dans les émaux de l'industrie de céramique sanitaire [1]. Dans le cadre de ce chapitre, nous intéressons à l'effet du rapport ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO sur les propriétés physico-chimiques des émaux céramiques afin d'obtenir une nouvelle composition optimale de l'émail qui possède de meilleurs caractéristiques.

Pour atteindre l'objectif visé, premièrement nous présentons la préparation et l'étude des émaux. Puis nous exposerons les résultats obtenus par différentes techniques expérimentales. L'utilisation des techniques de caractérisation macroscopique et microscopique, permettra d'évaluer l'influence de différents rapports de ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO sur la qualité des produits.

### **III.2 Préparation des émaux de la céramique sanitaire**

Cette partie est consacrée à la description du procédé technologique de la préparation de l'émail. En règle générale, la barbotine est préparée par broyage des composants minéraux en présence d'une partie ou de la totalité des adjuvants nécessaires. La suspension obtenue sert à la préparation des différents bains d'émaux (certains bains d'émaux nécessitent une préparation particulière). Les ajouts (dispersants, épaississants et colles) permettent de régler le comportement rhéologique des bains d'émaux et les caractéristiques de la couche d'émail posée sur le corps céramique [2].

La composition chimique des matières premières sont présentées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1: Composition chimique (pourcentage massique) des matières premières.

Oxydes	Kaolin RMB	Feldspath sodique	Quartz	Carbonate de calcium	Dolomie	ZrSiO <sub>4</sub>	ZnO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.50	18	0.45	0.09	0.03	0	0
CaO	0.07	0.70	0.19	55.63	31.45	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01	0.06	0.40	0.02	0.03	0.08	0
MgO	0.27	0.	0.13	0.40	21.27	0	0
K <sub>2</sub> O	1	0.30	0.20	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0.10	10	0.09	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub>	48	70	98.50	0.06	0.20	35	0
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.09	0.04	0	0.02	0.15	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	98
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	64.77	0
P.A.F	13	0.40	0	43.80	47	0	2

Sachant que les teneurs des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> sont presque négligeables.

Les différentes formulations proposées des émaux et leurs rapports ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Les formulations des émaux étudiés (% en poids) et leurs rapports ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO.

Émaux	Kaolin RMB	Feldspath sodique	Quartz	Carbonate de calcium	Dolomie	ZrSiO <sub>4</sub>	ZnO	ZrSiO <sub>4</sub> / ZnO
<b>E<sub>1</sub></b>	6	34	26	10	7	13.50	3.50	3.85
<b>E<sub>2</sub></b>	6	34	26	10	7	14	3	4.66
<b>E<sub>3</sub></b>	6	34	26	10	7	15	2	7.50
<b>E<sub>4</sub></b>	6	34	26	10	7	15.50	1.50	10.33
<b>E<sub>5</sub></b>	6	34	26	10	7	15.75	1.25	12.60
<b>E<sub>6</sub></b>	6	34	26	10	7	16	1	16
<b>E<sub>7</sub></b>	6	34	26	10	7	16.25	0.75	21.66
<b>E<sub>8</sub></b>	6	34	26	10	7	16.50	0.50	33
<b>E<sub>9</sub></b>	6	34	26	10	7	16.75	0.25	67
<b>Eref</b>	6	34	26	10	7	14.5	2.5	5.8 [3]

Sachant que la formulation Eref a été préparée par Boudeghdegh et coll. [3] dans les mêmes conditions de nos échantillons.

Après le choix de matières premières et le calcul des formulations, nous préparons l'émail comme suit :

Premièrement on a broyé le quartz, la dolomie et un tiers de la quantité du kaolin RMB dans la jarre en ajoutant une quantité d'eau nécessaire afin d'homogénéiser le mélange et favoriser la réactivité ultérieure. Dans le présent travail, la méthode principale de broyage est basée sur le broyage en jarre [4 et 5]. Le broyage a été effectué aux particules dont la taille varie du millimètre à quelques centaines de micromètre et il permet de réduire la taille jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  (broyeur à billes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). On a utilisé un mélange de billes de trois diamètres différents (5, 10 et 20 mm). Le volume total de billes, y compris le vide a été estimé 50-60 % du volume intérieur de la jarre. Les billes de tailles différentes sont réparties selon les proportions suivantes, exprimée en pourcentage massique : 25% de petites, 50% de moyennes et 25% de grosses. Le broyage permet de réduire la taille des particules ainsi que le volume du vide entre particules, il est donc nécessaire de contrôler périodiquement si le volume de poudre est suffisant pour recouvrir toutes les billes. Si cela n'est plus le cas, il est nécessaire de retirer l'excès de billes afin de limiter au maximum la contamination de la poudre. La vitesse de rotation de la jarre est de l'ordre 400 tr/min. Puis on a ajouté le reste des matières premières déjà pesées auparavant et une autre quantité d'eau.

La jarre est posée entre deux rouleaux, et laisser tourner pendant deux aux trois heures, après avoir ajouté quelques gouttes de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) afin d'améliorer le processus de coulage. Entre temps si l'émail est floclé, on ajoute quelques gouttes de silicate de sodium pour faire aussi la défloculation. A la fin de ces étapes, nous obtenons un émail dont les propriétés rhéologiques sont contrôlées par les trois tests (résidu, densité et fluidité).

Le diagramme de préparation des émaux de la céramique sanitaire est présenté dans la figure suivante :

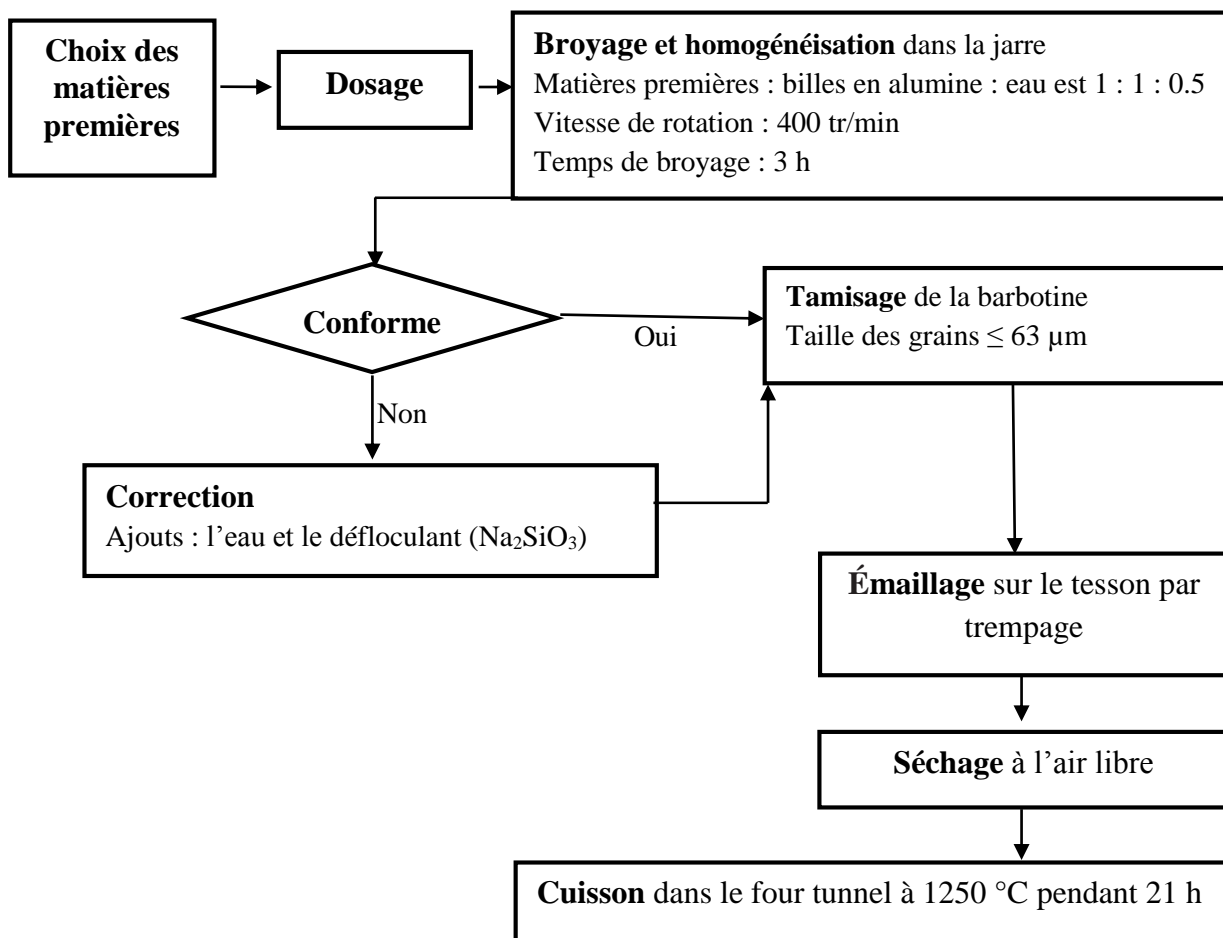


Figure III.1: Diagramme des étapes principales de la préparation d'un émail.

### III.3 Tamisage des émaux

Après le broyage, les barbotines en suspension sont passées à travers un tamis de diamètre 63  $\mu\text{m}$  afin de mesurer le refus de chaque suspension, ce dernier doit être inférieur à 1% selon les exigences de l'industrie céramique sanitaire.

### III.4 Contrôle des propriétés rhéologiques

Après le tamisage on contrôle directement la densité et on la corrige utilisant l'ajout d'eau jusqu'à l'obtention d'une valeur varie de 1.775 à 1.800, une fois la densité est maintenue, on ajoute goutte à goutte le silicate de sodium de telle façon à obtenir une fluidité souhaitée [6]. La fluidité des barbotines préparées a été déterminée par une mesure du temps d'écoulement de suspension à travers une coupelle Ford de 100 ml (ouverture de 2.6 mm), les



émaux doivent posséder assez de viscosité pour ne pas dépouiller les arêtes et ne pas former des gouttes à la base des pièces [7].

Les propriétés rhéologiques qui sont relevées de chaque suspension sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.3: Propriétés rhéologiques pour les barbotines.

<b>Barbotines</b>	<b>Refus (%)</b>	<b>Densité</b>	<b>Temps d'écoulement (s)</b>
<b>E<sub>1</sub></b>	0.50	1.775	24
<b>E<sub>2</sub></b>	0.40	1.765	23
<b>E<sub>3</sub></b>	0.40	1.775	25
<b>E<sub>4</sub></b>	0.10	1.775	25
<b>E<sub>5</sub></b>	0.20	1.765	20
<b>E<sub>6</sub></b>	0.20	1.775	26
<b>E<sub>7</sub></b>	0.50	1.775	20
<b>E<sub>8</sub></b>	0.70	1.775	20
<b>E<sub>9</sub></b>	0.30	1.770	20
<b>E<sub>ref</sub></b>	0.25	1.770	28 [3]
<b>Normes adoptées par l'industrie</b>	<1	1.775 – 1.800	<60

Les propriétés rhéologiques ont été étudiées afin de suivre la manière chronologique l'effet du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  sur la densité et la fluidité. Dans le traitement rhéologique, comme dans la plupart des autres procédés techniques impliquant des suspensions concentrées, il est très important de contrôler la densité et la fluidité afin d'obtenir des suspensions avec des propriétés rhéologiques appropriées. On constate que les résultats obtenus dans le Tableau III.3 ont respectés les normes adoptées par l'industrie SCS; concernant le refus des barbotines il vari de à 0.50 à 0.10 %. On peut dire que le résidu en matière solide est presque négligeable, c'est-à-dire le traitement des matières premières est prêt à l'emploi. En ce qui concerne le temps d'écoulement, il varie de 20 à 26 s, donc ces valeurs sont respectées les normes qui adoptées par l'industrie.

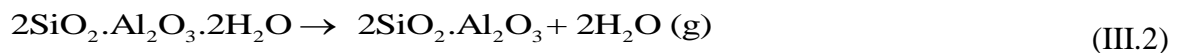
### III.5 Caractérisations des émaux

#### III.5.1 Analyse ATD/ATG des céramiques émaillées crues

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique des céramiques émaillées crues E<sub>4</sub> et E<sub>5</sub> sont représentées sur la Figure III.2. Pour interpréter les résultats obtenus, il est nécessaire de connaître le rôle de la composition chimique et minéralogique de chaque matière première, son comportement thermique et les transformations physico-chimiques qui se déroulent lors de traitement thermique. Dans la gamme de température de 200 à 465 °C, il y a une perte de masse sur la courbe ATG, peuvent être attribués à l'élimination de l'eau adsorbée dans les pores à la surface et la déshydroxylation du kaolin RMB, la perte de masses associée à ces pics est environ 5.12 %. On peut admettre que l'eau libre (non liée chimiquement) s'élimine à la température de 100 °C. A partir de 400 °C il y a le départ de l'eau de constitution, qui s'étale sur un domaine de températures variables selon la nature des minéraux silicatés [8]. Ce dernier provenant de la présence de groupements hydroxyles qui se transforme selon le schéma ci-après :

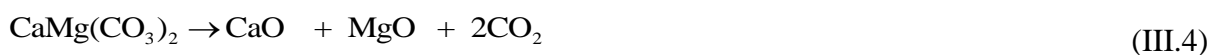


Le kaolin se déshydroxyle à partir de 500 °C ce phénomène est bien connu. Il est associé à l'élimination des groupements hydroxyles de la kaolinite au cours de la formation du métakaolin [9], la réaction de déshydroxylation du kaolin est la suivante :



Par la suite, le pic endothermique, compris entre 542 et 544 °C, a été observé dans la courbe de l'ATD correspond à la réaction de déshydroxylation de la kaolinite [10] :

Deux petits pics endothermiques aux environ 712 et 830 °C sont liés à la décomposition du carbonate de calcium et de la dolomie (les composés carbonatés) [11 et 12] avec une perte de masse équivalente à 2.11%. Il est évident que le carbonate de calcium et la dolomie se décomposent selon les réactions suivantes :



Le feldspath sodique se dissout dans une gamme de température de 1100-1150 °C générant une phase liquide pour faciliter la dissolution des autres constituants, et disparaît à 1150 °C [13]. D'autre part, dans la courbe ATD, le pic exothermique associé à la formation de spinelle ou à  $\gamma$ -alumine se produit généralement à 990 °C selon la littérature [14].

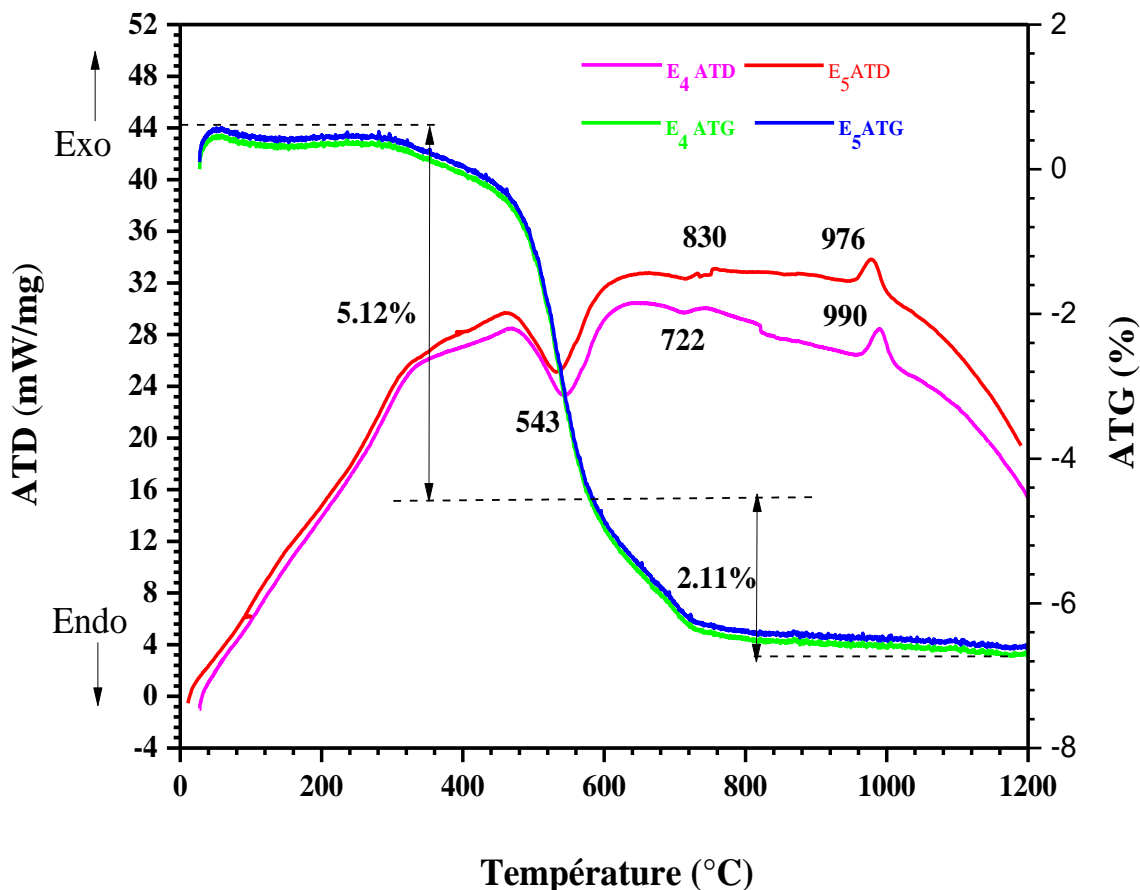


Figure III.2: Analyses ATD/ATG des céramiques émaillées crues E<sub>4</sub> et E<sub>5</sub>.

### III.5.2 Identification des phases par DRX

La Figure III.3 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X correspondant aux des émaux cuits E<sub>1</sub> et E<sub>9</sub>. Nous constatons que les pics de diffraction peuvent être attribués aux deux phases cristallines : le zircon et le quartz qui sont identifiés selon les fichiers de base de données JCPDS 06-0266 et JCPDS 46-1045 respectivement. On peut aussi observer que le zircon a précipité sous forme de phase cristalline avec différents rapports de ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO. En examinant les pics de zircon, il reste stable même après un processus de cuisson à 1250 °C [15].

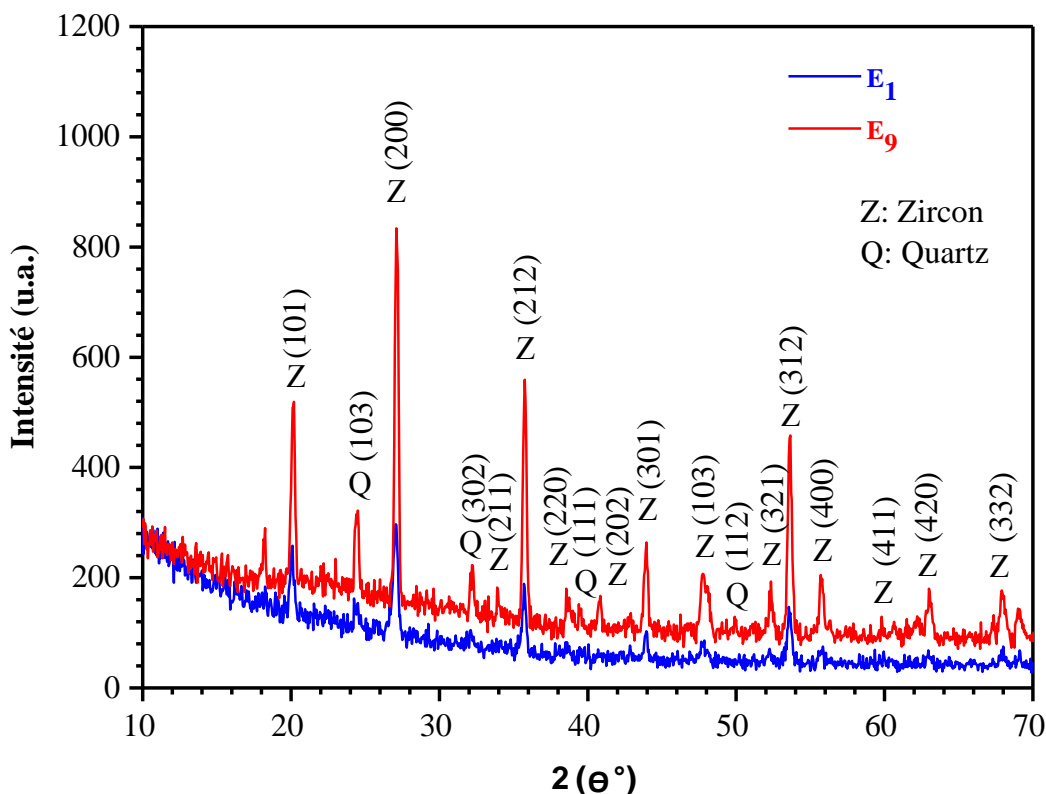


Figure III.3: Diffractogrammes des rayons X des émaux E<sub>1</sub> et E<sub>9</sub> après cuisson à la température de 1250 °C.

Il est à noter que lorsque le rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  varie de 3.85 à 67, l'intensité relative maximale de diffraction augmente, ce qui révèle à une augmentation en quantité de la phase cristalline formée.

Dans ce contexte, Castilone et coll. [16] ont étudié la cristallisation du zircon dans les émaux en céramique grès en fonction de la quantité de zircon ajoutée à la composition de départ de l'émail. Ils ont trouvé que des proportions élevées du zircon sont nécessaires pour obtenir l'opacité dans les émaux. Ainsi, les auteurs ont conclu que la quantité de zircon cristallisé était en fonction de la quantité de zircon ajoutée à la composition de départ de l'émail. Lorsque les ajouts de zircon sont inférieurs à 3% en poids, la plus grande partie du  $ZrSiO_4$  est dissoute et ne se recristallise pas par la suite dans l'émail. Tandis que, avec l'addition de zircon de 3 à 13% en poids, plus de  $ZrSiO_4$  est cristallisé proportionnellement à la quantité ajoutée. Lorsque des proportions d'addition de  $ZrSiO_4$  supérieurs à 13% en poids, tout le zircon est bien cristallisé.

**III.5.3 Détermination de la taille des cristallites**

La taille de cristallite pour les émaux E<sub>1</sub> et E<sub>9</sub>, a été déduite directement par diffractogramme des DRX à partir le pic le plus intense Z (200) (2Θ=27.11°), en appliquant la méthode de Scherrer.

Il convient de noter que la taille des grains de cristallite augmente avec l’augmentation du rapport ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO. Pendant le processus de chauffage, ZnO favorise la cristallisation du zircon dans l’émail et conduisant au développement de l’opacité [17].

Nous présentons dans le tableau suivant la largeur à mi-hauteur et la taille des grains cristallites estimée à partir de l’équation de Scherrer :

Tableau III.4: La largeur à mi-hauteur et la taille des cristallites estimée à partir de l’équation de Scherrer.

Émail	Largeur à mi-hauteur L (2θ)	Taille de cristallite φ (Å°)
E <sub>1</sub>	0.390	203.90
E <sub>9</sub>	0.285	288.86

Voievodin [18] a rapporté que la taille optimale des grains de cristaux de l’opacifiant qui a fourni une opacité maximale variée de 0.20 à 1.00 μm. De plus, l’existence de cristaux de zircon dont la taille des particules s’approche de la longueur d’onde de la lumière incidente améliore la diffusion de la lumière et garantit ainsi l’opacification [19]. Schabbach et coll. ont étudié l’effet de la taille du grain et de la forme des cristaux de zircon sur l’opacité des émaux céramiques, ils ont constaté que de fines particules sont toujours nécessaires pour une opacité élevée [20].

**III.5.4 Observation par MEB**

Les observations microstructurales des émaux E<sub>1</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>9</sub> avec différents rapports ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO sont présentées sur la Figure III.4. De toute évidence, tous les échantillons présentent des morphologies similaires. La surface de tous les émaux est complètement densifiée et certains cristaux de zircon blancs (indiqués par des rectangles sur la Figure III.4) sont observés. En outre, des morceaux de zone sombre (indiqués par des cercles sur la Figure III.4) qui sont entourés d’un groupe de cristaux de zircon peuvent être trouvés. Ces zones sombres semblent être les cristaux de quartz. De plus, les cristaux de zircon et quartz sont dispersés dans la phase vitreuse (indiquée par des flèches sur la Figure III.4). En outre, l’effet

du ZnO sur les propriétés microstructurales des émaux favorise la formation et la distribution précoces de la matrice vitreuse, ce qui permet d'obtenir des structures très homogènes et denses [21].

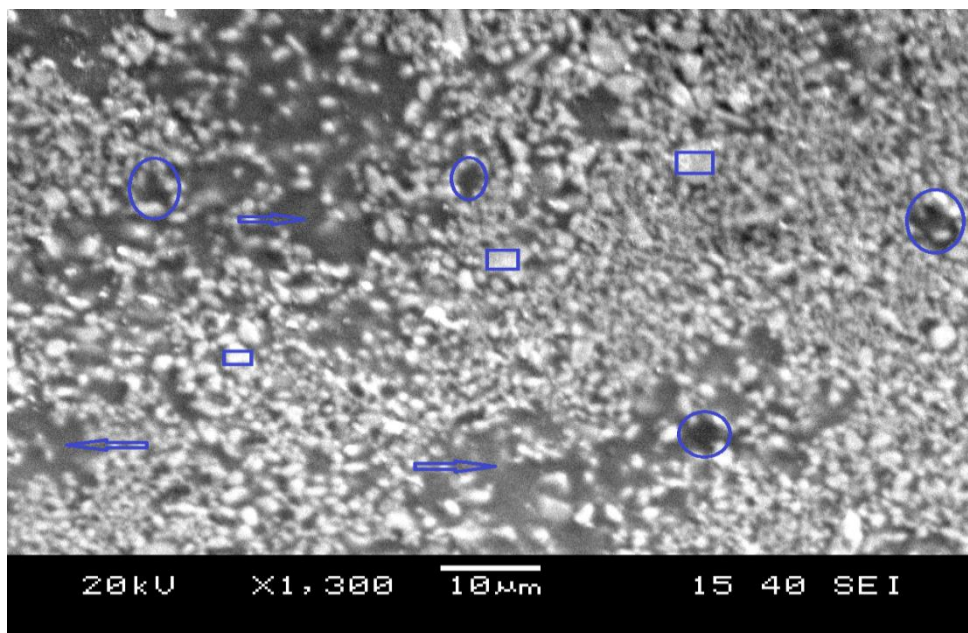
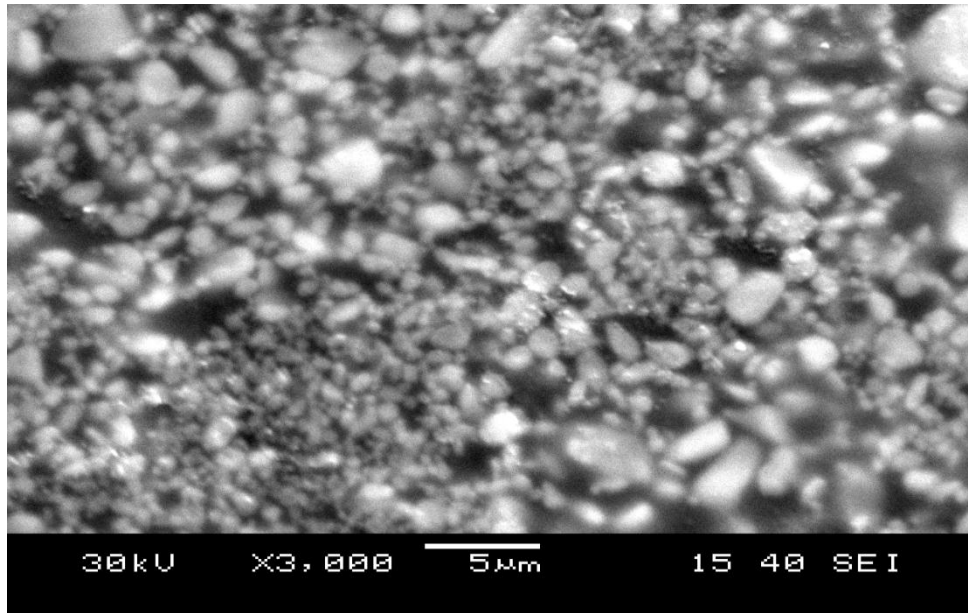


Figure III.4-a

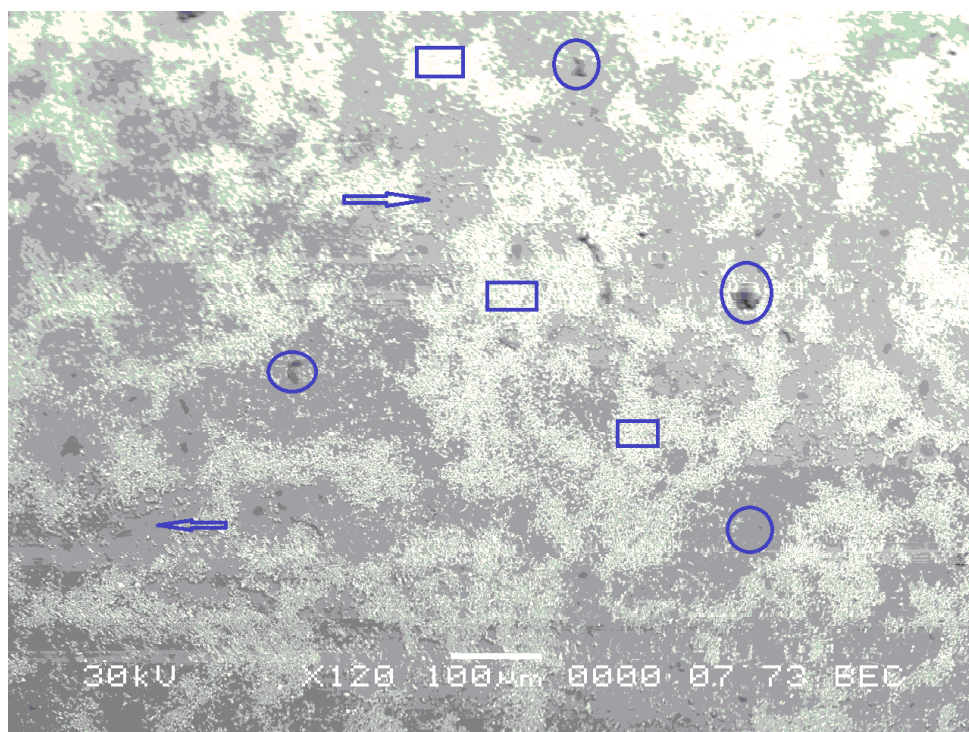
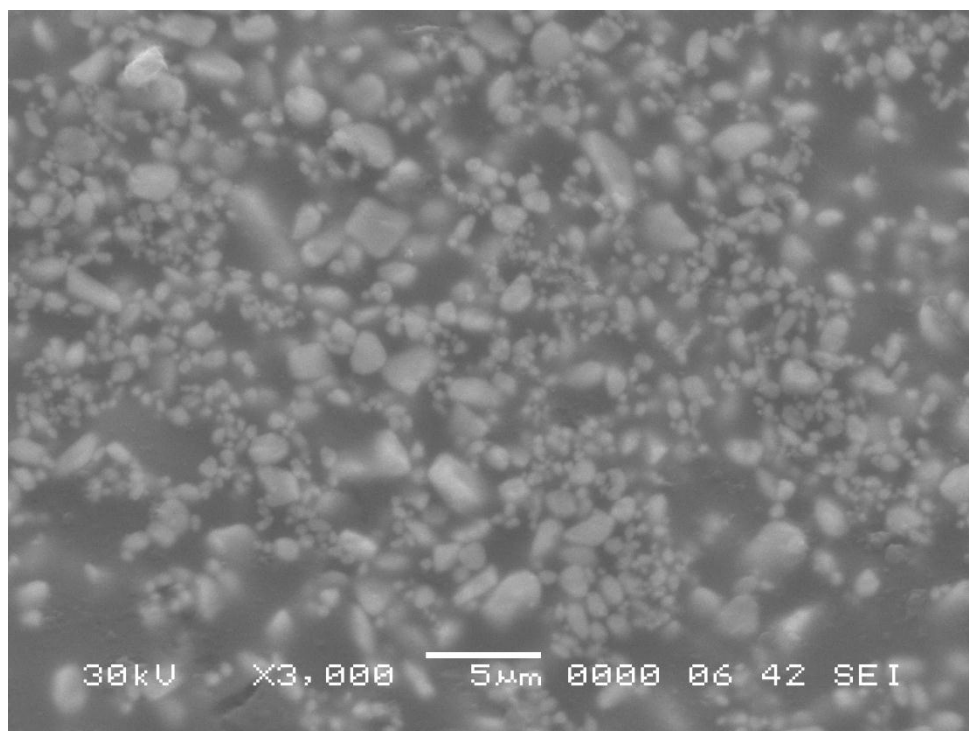


Figure III.4-b

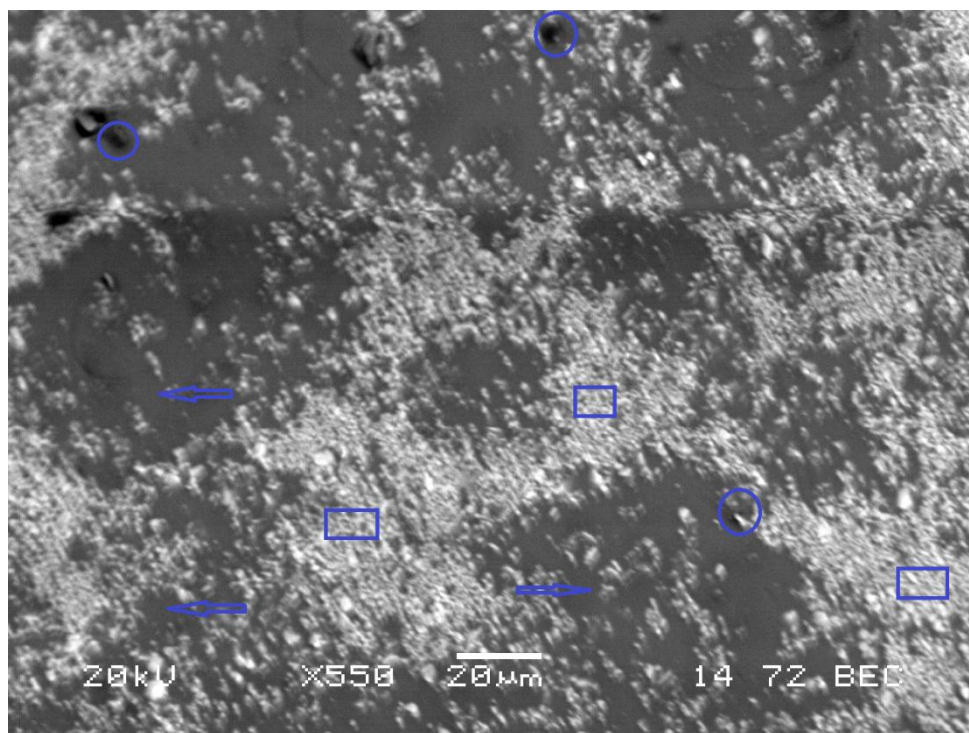
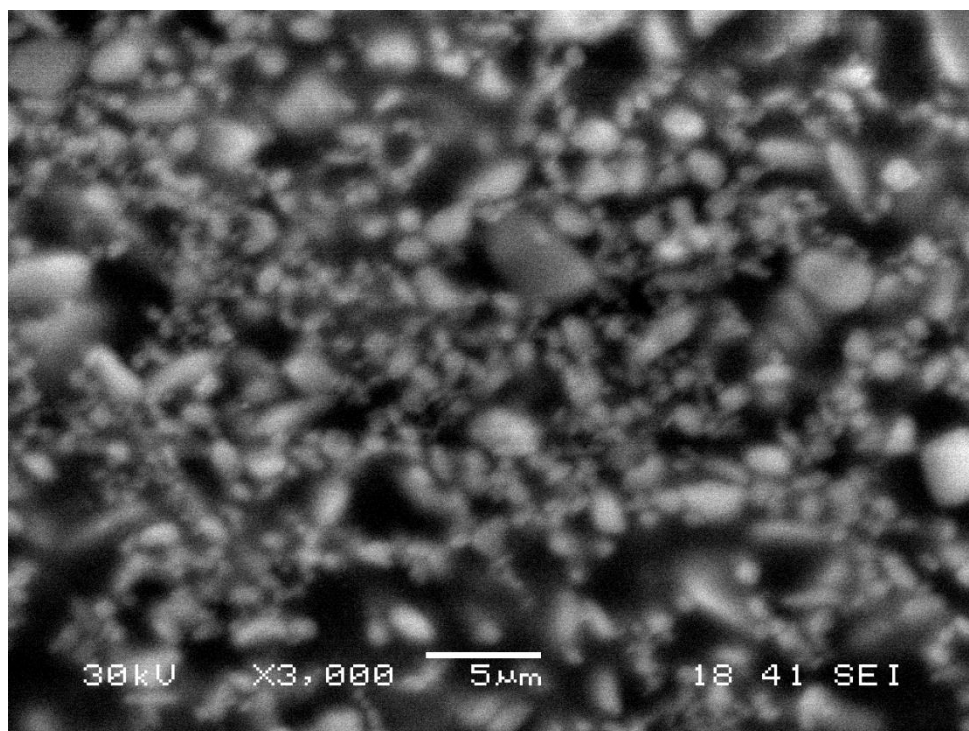


Figure III.4-c



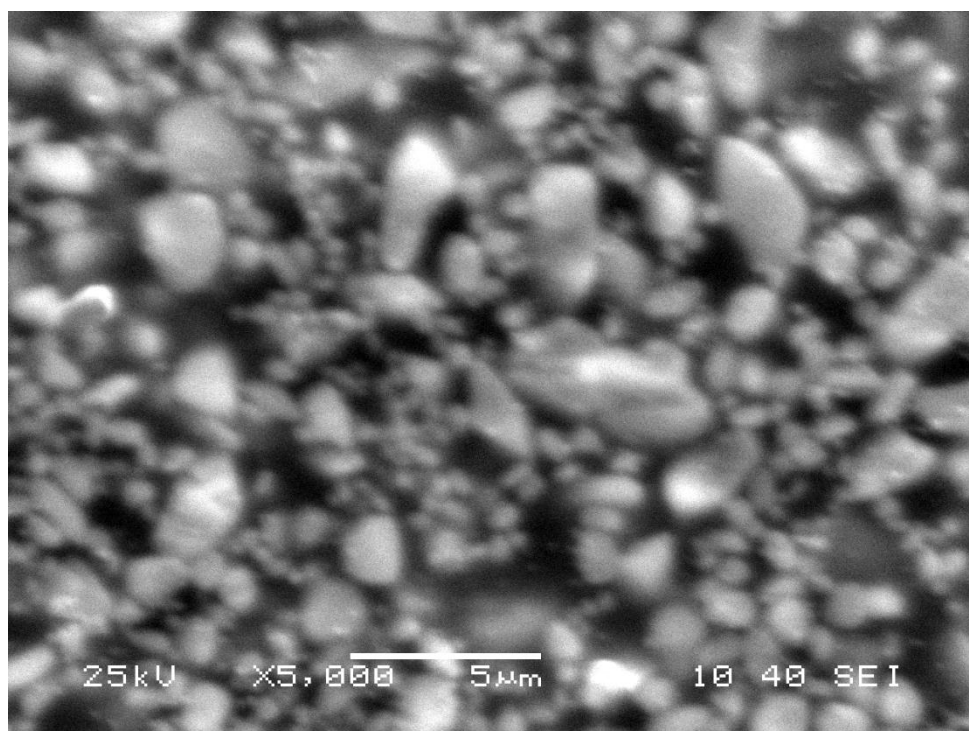
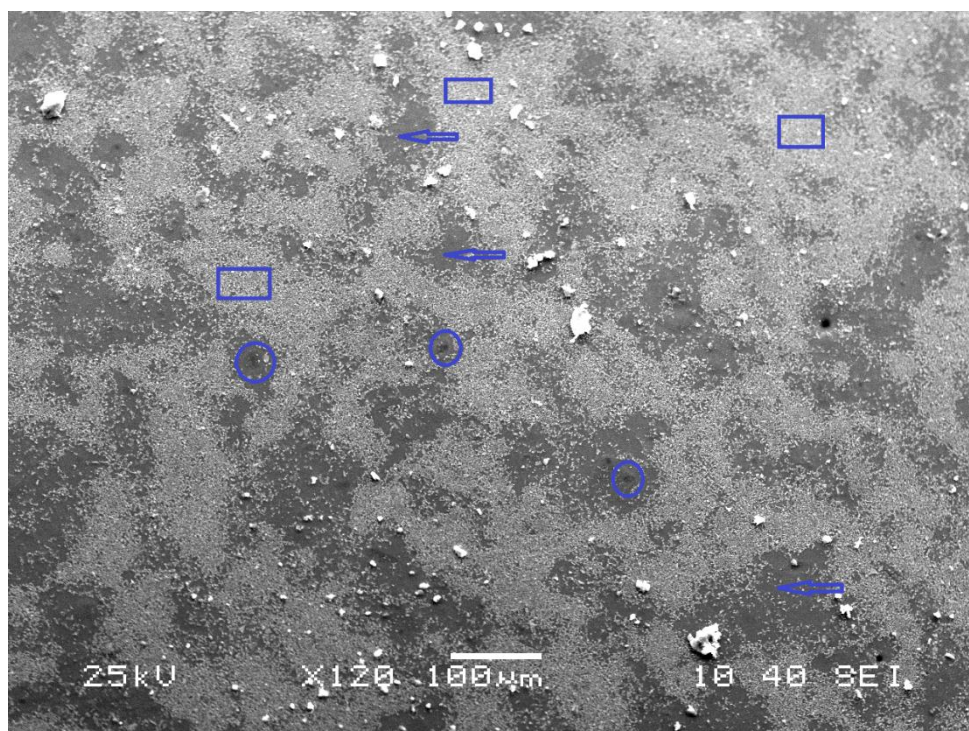


Figure III.4-d

Figure III.4 : Micrographies MEB des surfaces émaillées a) échantillon E<sub>1</sub>, b) échantillon E<sub>4</sub>, c) échantillon E<sub>5</sub> et d) échantillon E<sub>9</sub>, montrant le zircon (indiqué par des rectangles), le quartz (indiqué par des cercles) et la phase vitreuse (indiquée par des flèches).

Wang et coll. ont étudié le regroupement du zircon en émail brut, les auteurs ont constaté que le groupe de cristaux de zircon est le résultat des effets combinés de la réalisation des gaz et la phase liquide formée par la fusion de composants fusibles [22]. A l'étape de formation de la phase liquide, les bulles permettent au zircon de se déplacer et de s'agréger à leurs limites. Au fur et à mesure de la libération du gaz, ces cristaux ont mal à retrouver dans leur position initiale en raison de la viscosité de la masse fondue est faible.

### III.5.5 Analyse par spectroscopie IRTF

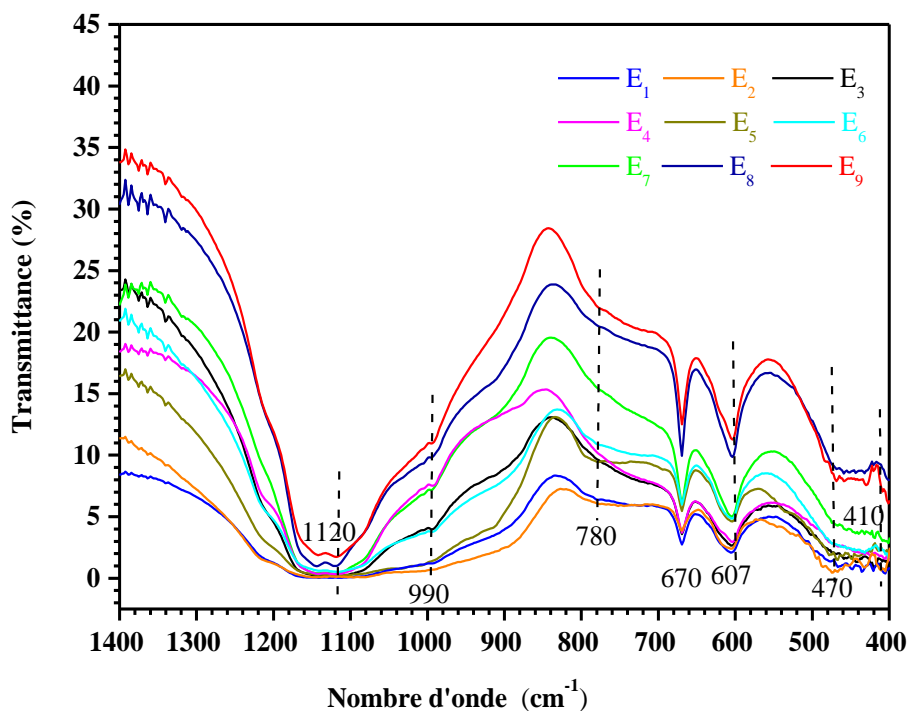


Figure III.5: Spectres IRTF des émaux dans le domaine 1400 - 400 cm<sup>-1</sup>.

Sur la Figure III.5, les spectres IRTF des émaux étudiés sont illustrés dans la région de l'infrarouge moyenne (1400-400 cm<sup>-1</sup>) montrent des larges bandes dues aux effets de chevauchement des vibrations et à la rotation des groupes structuraux (caractéristiques des solides dans l'état vitreux). Tous ces solides indiquent au moins trois bandes aux 1140, 990 et 470 cm<sup>-1</sup> [23], nous avons remarqué que toutes les bandes sont assez larges c'est-à-dire qu'il n'y a pas de pics aigus dans nos émaux, d'après cette observation, on peut conclure que les émaux étudiés ici présentent une structure désordonnée [24]. La bande IR qui concerne la silice pure est observée à 1140 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration asymétrique des liaisons Si-O-Si

dans les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  [23]. Cette bande est déplacée vers une fréquence inférieure à  $1120 \text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons  $E_8$  et  $E_9$  qui indique une perturbation de  $\text{Si-O-Si}$  par la présence d'une quantité importante du zircon [25]. De plus, la bande à  $990 \text{ cm}^{-1}$  est liée à des vibrations symétriques  $\text{Si-O-(Si, Al)}$  entre les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . La bande apparaît près de  $607 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux modes de vibration  $\text{Si-O-Zr}$  [26]. Nous avons remarqué que la transmittance de cette bande plus intense vis-à-vis l'augmentation de la quantité du zircon introduite. Par ailleurs les bandes situées aux  $470$  et  $410 \text{ cm}^{-1}$  sont dues à la déformation des vibrations des liaisons  $\text{Si-O-Si}$  et  $\text{Si-O-Al}$  respectivement [27].

### III.5.6 Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des deux émaux étudiés  $E_1$  et  $E_9$  sont illustrés sur la Figure III.6 dans le domaine de vibrations des solides cristallins entre ( $00-1200 \text{ cm}^{-1}$ ), une forte bande d'absorption près de  $1008 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison par étirement antisymétrique du groupe  $\text{SiO}_4$ . Autre bande d'absorption située à  $975 \text{ cm}^{-1}$  due à l'élongation de la liaison  $\text{Si-O}$  [28]. En plus, petites bandes aux  $438$ ,  $357$  et  $224 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux  $\text{ZrSiO}_4$  [29]. Les bandes de vibrations externes situées aux  $224$ ,  $213$  et  $201 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres  $E_1$  et  $E_9$  ont confirmé donc la présence de la phase cristalline de zircon avec une cellule unitaire tétragonale [30].

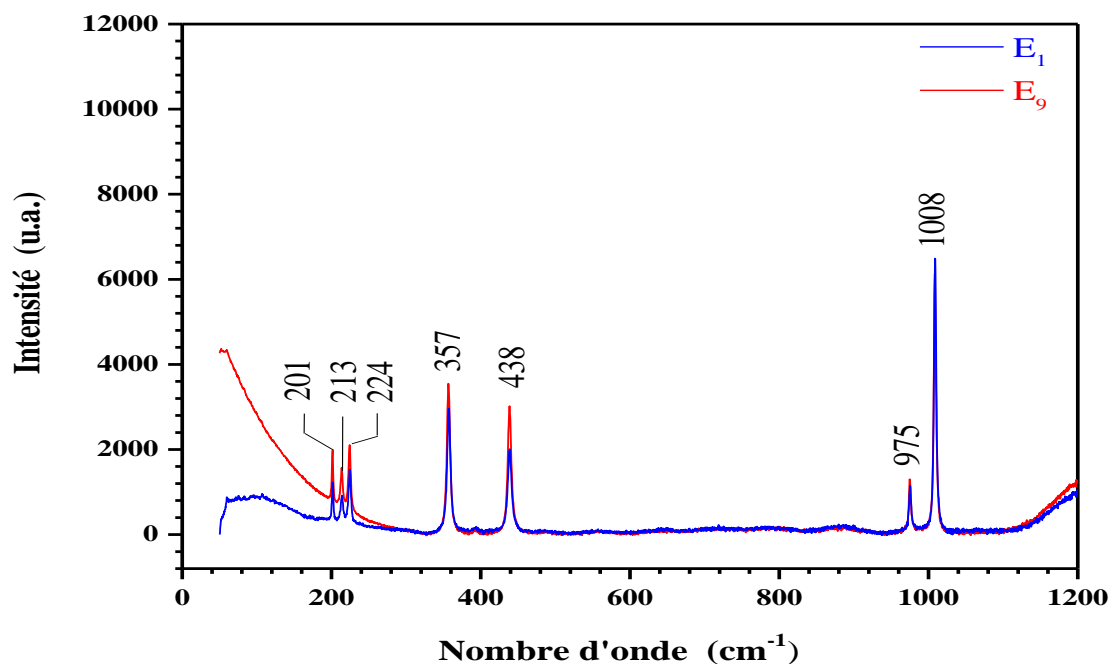


Figure III.6: Spectres Raman des émaux  $E_1$  et  $E_9$  dans l'intervalle  $0$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

**III.5.7 Caractéristiques physiques des céramiques émaillées**

**III.5.7.1 Mesure le taux d'absorption d'eau**

Les résultats du taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées mesurés après cuisson sont présentés au Tableau III.5.

Tableau III.5: Le taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées.

Céramiques émaillées	Taux d'absorption d'eau (%)
E <sub>1</sub>	0.05 ± 0.02
E <sub>2</sub>	0.06 ± 0.03
E <sub>3</sub>	0.14 ± 0.02
E <sub>4</sub>	0.06 ± 0.03
E <sub>5</sub>	0.11 ± 0.06
E <sub>6</sub>	0.15 ± 0.05
E <sub>7</sub>	0.11 ± 0.04
E <sub>8</sub>	0.11 ± 0.01
E <sub>9</sub>	0.06 ± 0.02
E <sub>ref</sub>	0.09 [3]

D'après les résultats obtenus on remarque que le taux d'absorption d'eau varie de  $0.05 \pm 0.02$  jusqu' au  $0.15 \pm 0.05\%$ , le phénomène d'absorption est très important dans la fabrication des émaux de la céramique sanitaire, la raison de faible valeur du taux d'absorption d'eau peut s'expliquer par un degré élevé de vitrification [31]. Nous considérons que cet aspect est lié à la formation de la phase liquide à une température de cuisson élevée, cette phase pénètre dans les pores et les ferme, par la suite favorise la densification entre les particules et diminuée la porosité [32].

Par ailleurs, les oxydes qui ont la plus grande influence sur l'absorption d'eau sont successivement SiO<sub>2</sub>, les fondants K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O. L'augmentation de la teneur de la silice dans l'émail et la présence d'une quantité suffisante des fondants et favorise la formation de la phase vitreuse nécessaire ce qui permet de éliminer la porosité. Par contre l'augmentation de la teneur en l'alumine augmente la proportion de la phase cristalline par rapport à la phase

vitreuse ; cette dernière sera relativement insuffisante pour enrober tous les cristaux et éliminer tous les pores.

### III.3.6.2 Résistance à la flexion

La Figure III.7 présente l'influence du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  sur la résistance à la flexion des échantillons en céramique émaillée, en fonction du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$ . Comme mentionné ci-dessus, tous les émaux de composition différente présentent un bon degré de densification, avec des phases de cristaux comme le zircon et le quartz qui sont dispersés dans une phase vitreuse à faible porosité. Ceci est attribué aux valeurs élevées de la résistance à la flexion. La résistance à la flexion de l'échantillon  $E_1$  est maximale avec un rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  égal à 3.85 et elle est estimée de l'ordre de  $62.27 \pm 4.72$  MPa.

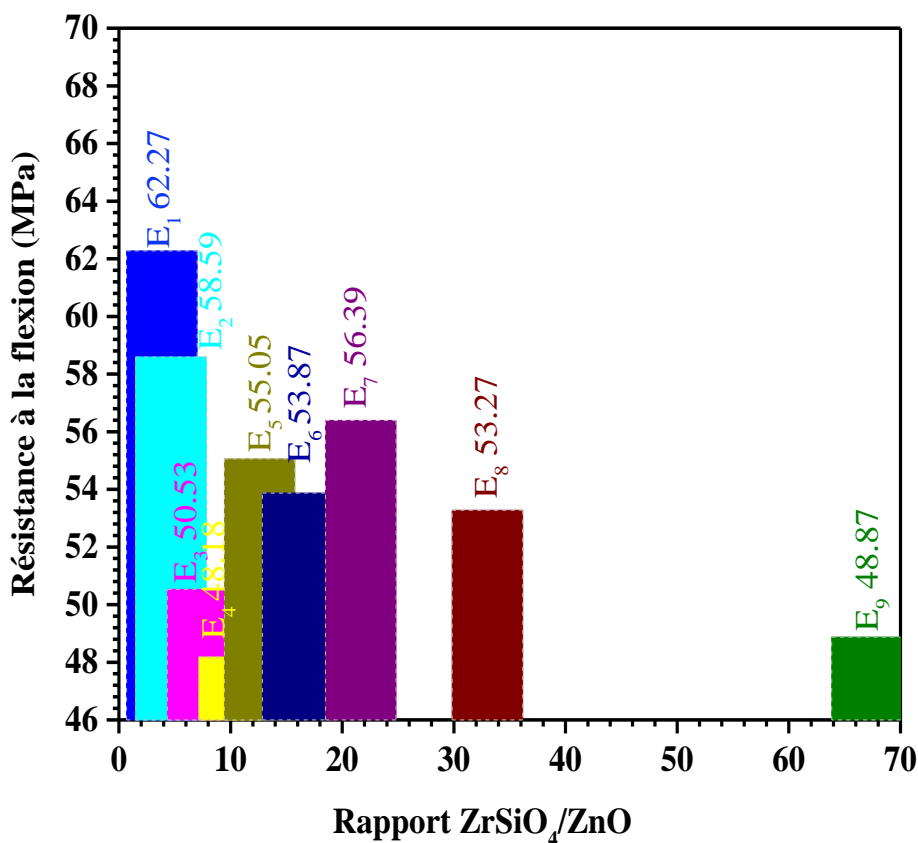


Figure III.7: Effet du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  sur la résistance à la flexion des céramiques émaillées.

Il est intéressant de noter que la résistance à la flexion de tous les échantillons varie de  $48.18 \pm 2.04$  à  $62.27 \pm 4.72$  MPa. Ces valeurs étaient satisfaisantes en termes de résistance à la flexion pour les appareils sanitaires émaillés [31].

La plupart des produits céramiques courants, en particulier la céramique traditionnelle renferme une proportion plus ou moins forte de la phase vitreuse qui joue le rôle de liants, entre les divers éléments cristallins. Cette consolidation des grains solides par des faibles quantités de phase vitreuse, confère des propriétés mécaniques aux produits. Par ailleurs, l'augmentation de la porosité favorise la rupture des liaisons, diminue le contact entre les particules, et lorsque l'énergie de la force dépasse celle des liaisons, les fissures commencent à se former le long de la section de l'échantillon et par conséquent la cassure se produit immédiatement [33].

### **III.5.7.3 Mesure la microdureté de Vickers**

La Figure III.8 montre l'évolution de la microdureté de Vickers en fonction de la charge d'indenteur. D'après cette figure on remarque que, la microdureté de Vickers dépend de la charge appliquée au pénétrateur, lorsque la charge augmente, la microdureté, montrant "Effet de taille d'indentation RISE " (Reverse Indentation Size Effect) [34].

A l'instar de Tabor [35] ont constaté d'une diminution de dureté aux très faibles charges ce qu'il attribue à un adoucissement du matériau en surface ou à la formation d'un film d'oxyde. Ceci met donc directement en cause le matériau lui-même et plus précisément sa microstructure. En effet, à l'échelle de l'empreinte, le matériau est rarement homogène. Les imperfections de la structure, les joints de grains ou encore les précipités peuvent venir influencer sur la mesure.

D'après la Figure III.8 nous avons observé aussi que la région de dureté indépendante de la charge peut être obtenue à des charge supérieur à 1000 gf.

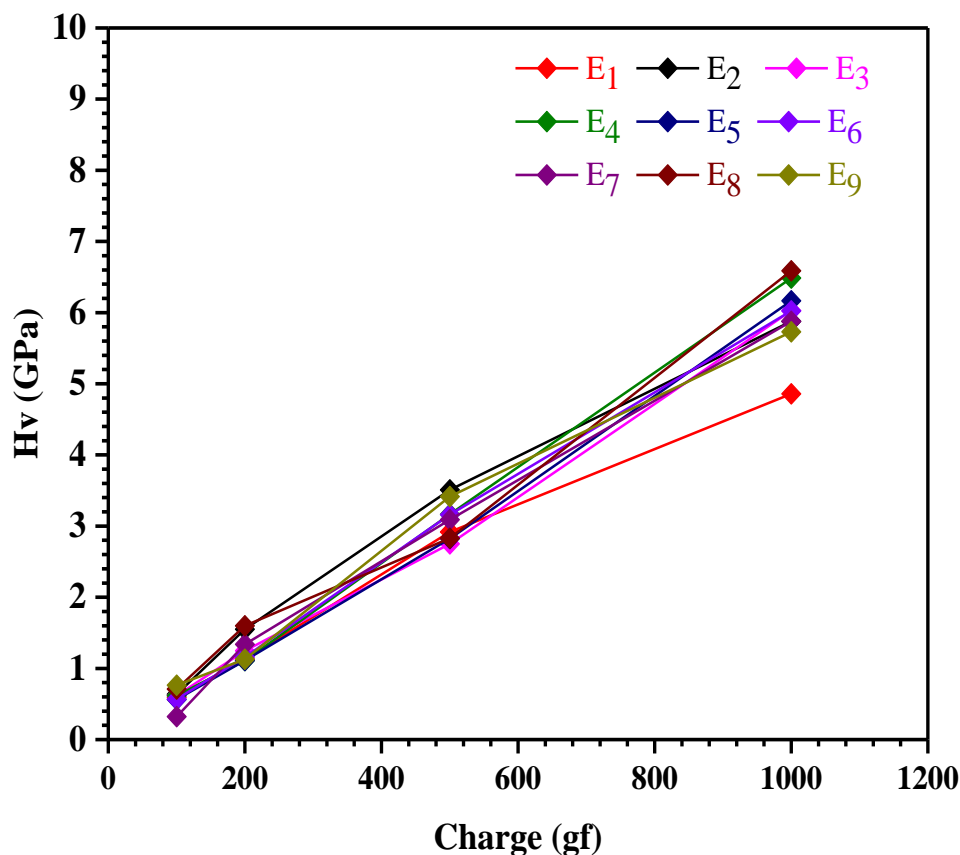


Figure III.8: Variation de la microdureté de Vickers des céramiques émaillées en fonction de la charge d'indentation appliquée.

La microdureté de toutes les séries expérimentales des pièces émaillées sont calculées selon la formule (II.9) (voir CHAPITRE II),  $d$  est la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$  qui est représentée dans la Figure III.9 et approximativement égale entre  $(4885 \pm 470)$  et  $(6587.81 \pm 241\text{MPa})$  à la charge de 1000 gf (voir Tableau III.6).

En effet, parmi les facteurs peuvent affecter la microdureté des émaux, la porosité revêt certainement une importance majeure. Il convient de souligner que l'augmentation de la porosité des surfaces émaillées entraînerait la formation d'empreintes indentées irrégulières.

En revanche dans cette étude, comme mentionné ci-dessus les valeurs de porosité, mesurées par le taux d'absorption d'eau, sont très faibles et varient entre (0.05% et 0.15%) (voir Tableau III.5), ce qui conduit à une amélioration de la qualité de surface des échantillons.

Le plus important encore, la microdureté des émaux n'est pas seulement liée aux matrices cristallines et vitreuses [36], mais également à la porosité de la surface de l'émail [37].

En d'autre terme, la diminution des valeurs de porosité des céramiques émaillées et l'enrichissement de la phase vitreuse en cristaux de zircon contribuent à améliorer la microdureté. La valeur la plus élevée de la microdureté ( $6587.81 \pm 241$  MPa) est celle de l'échantillon E<sub>8</sub>, avec un rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  de 33 ; cela est dû à la présence d'un grand nombre de cristaux de zircon dans la matrice vitreuse.

Tableau III.6: Microdureté de Vickers des céramiques émaillées à la charge de 1000 gf.

Céramiques émaillées	Microdureté de Vickers (MPa)
E <sub>1</sub>	4858.41 ± 470
E <sub>2</sub>	5877.05 ± 129
E <sub>3</sub>	6026.97 ± 304
E <sub>4</sub>	6486.40 ± 214
E <sub>5</sub>	6165.35 ± 271
E <sub>6</sub>	6023.91 ± 82
E <sub>7</sub>	5875.82 ± 201
E <sub>8</sub>	6587.81 ± 241
E <sub>9</sub>	5729.35 ± 223

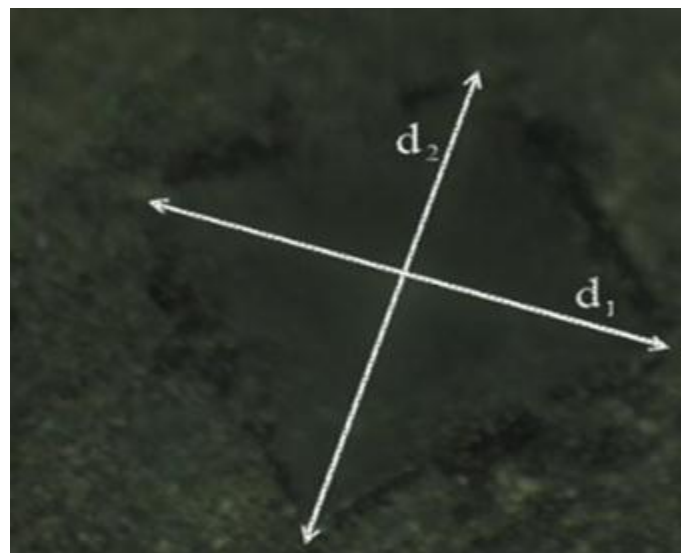


Figure III.9: Empreinte Vickers observée au microscope optique après l'application d'une charge de 1000 gf (avec l'utilisation d'un objectif 40x).



**III.5.8 La blancheur des céramiques émaillées**

Selon Tableau III.7, les valeurs de la blancheur sont très élevées ; typique des émaux blancs de céramiques sanitaires. Une augmentation de la valeur de blancheur (87.00 %) est observée pour l'échantillon E<sub>5</sub>, en raison de la présence de cristaux de zircon après la cuisson.

Tableau III.7: Valeurs de la blancheur des céramiques émaillées.

<b>Céramiques émaillées</b>	<b>Blancheur L* (%)</b>
<b>E<sub>1</sub></b>	75.20
<b>E<sub>2</sub></b>	79.70
<b>E<sub>3</sub></b>	79.50
<b>E<sub>4</sub></b>	82.20
<b>E<sub>5</sub></b>	87.00
<b>E<sub>6</sub></b>	79.50
<b>E<sub>7</sub></b>	84.40
<b>E<sub>8</sub></b>	82.40
<b>E<sub>9</sub></b>	85.80
<b>E<sub>ref</sub></b>	85.70 [3]

Dans ce contexte, Aparici et coll. [38] ont examiné l'effet du cycle de cuisson sur la blancheur des émaux. Les auteurs ont trouvé une proportionnalité directe entre la fraction volumique de cristaux de zircon et la blancheur de l'émail.

Cependant, la diminution de la teneur en ZnO dans l'émail augmente la blancheur, car celle-ci est liée à l'amélioration du développement de la couleur et augmente la luminosité ainsi que la qualité de surface de l'émail [30]. Ces effets du ZnO dans les émaux opaques apparaissent en relation avec la présence de zircon.

Les caractéristiques de l'échantillon E<sub>5</sub> avec un rapport de ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO égal à 12.60 ont montré beaucoup de satisfaction à savoir : la valeur la plus élevée pour la blancheur (87.00%) ainsi qu'une valeur élevée pour la résistance à la flexion (55.05 ± 6.67 MPa) et une microdureté de Vickers élevée (6165.35 ± 271 MPa).

III.5.9 La réflectance des céramiques émaillées

Les propriétés optiques d'un émail dépendent de la distribution d'énergie à chaque longueur d'onde qui est une fonction de la lumière absorbée et diffusée à chaque longueur d'onde dans la région de 400-700 nm (voir Figure III.10). Pour chaque fréquence dans le visible tous les composants des trois émaux E<sub>1</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>9</sub> ont à la fois un coefficient d'absorption et de diffusion, qui contribuent aux propriétés optiques de l'émail. A titre d'exemple un opacifiant fortement diffusant peut habituellement générer une réflectance élevée.

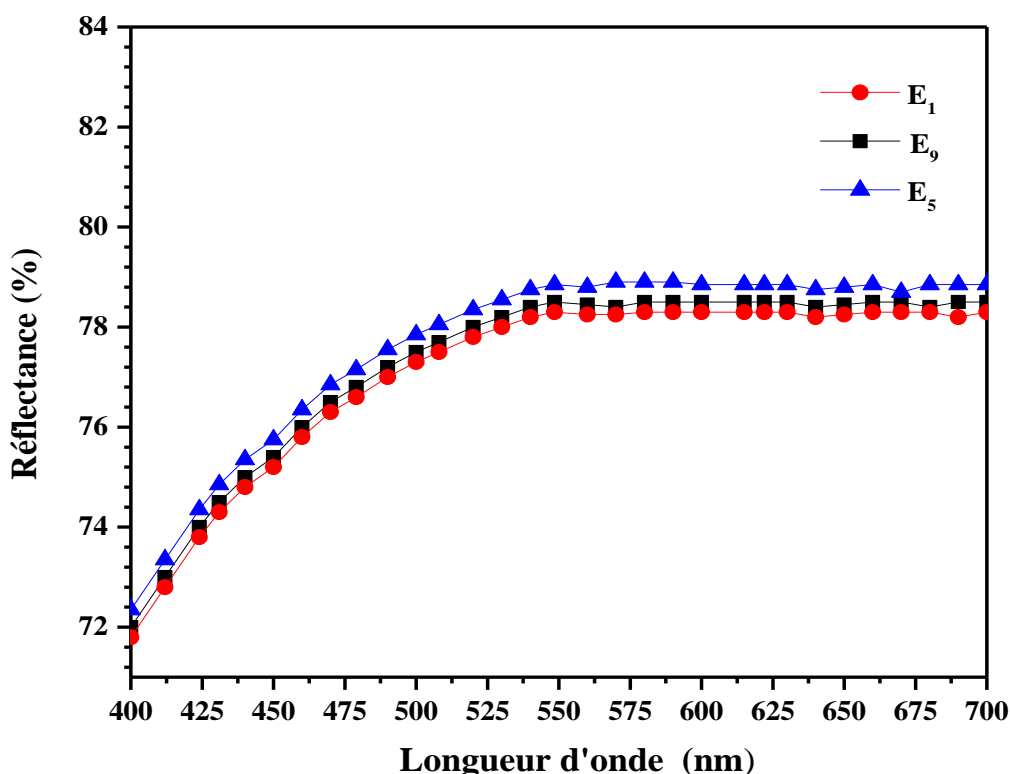


Figure III.10 : Réflectance de la surface pour les émaux E<sub>1</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>9</sub> en fonction de la longueur d'onde.

Généralement, la réflectance totale dépend de l'épaisseur de la couche de l'émail, de la présence de phases cristallines et de la couleur du tesson [39]. Aucune différence significative n'a été observée dans les courbes de réflectance des échantillons E<sub>1</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>9</sub>. La réflectance de l'émail E<sub>5</sub> est la plus élevée ce qui implique une meilleure diffusion de la lumière comme le montrent également les paramètres de blancheur dans le Tableau III.8.

Levitskii et coll. ont trouvé que la surface des émaux constituée de cristaux du  $ZrSiO_4$  disposés morphologiquement dans une phase vitreuse et le résultat de la grande différence entre l'indice de réfraction de zircon ( $n = 1.92-1.97$ ) et celui du composant vitreux ( $n = 1.53$ ), l'émail disperse fortement la lumière, ce qui donne un maximum de réflexion [40].

### **III.5.10 Résultats aux attaques chimiques**

#### **III.5.10.1 Résistance des surfaces émaillées aux acides à température ambiante**

##### **III.5.10.1.a Résistance des surfaces émaillées à l'acide citrique**

Les résultats obtenus de la résistance des surfaces émaillées avec l'acide citrique ont montré visuellement sur la surface ni tâche, ni changement de couleur et de brillance, donc on estime que le test est positif et par conséquent nos émaux, on les classe dans le groupe AA. Il faut noter que les émaux qui contiennent un pourcentage élevé en zircon ont une bonne résistance au acide citrique ce qui donne une stabilité chimique aux émaux [41].

##### **III.5.10.1.b Résistance des surfaces émaillées à l'acide chlorhydrique**

Le test de la résistance des surfaces émaillées à la solution de HCl (3%) a montré visuellement aucun changement de leur surface donc le test est positif.

D'après Atkinson et coll. [42] les émaux à teneur plus élevée en  $ZrSiO_4$  sont bien résistés aux acides.

#### **III.5.10.2 Résistance des surfaces émaillées à la base à température ambiante**

Toutes les surfaces émaillées sont résistantes à un test réalisé avec une solution à 3% de NaOH, aucun changement n'a été observé dans leurs surfaces : couleurs, brillances.

#### **III.5.10.3 Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux tâches**

Les résultats de la résistance des surfaces émaillées avec l'eau oxygénée sont similaires avec l'acide citrique tandis que nous avons remarqué très légère tâche avec l'attaque par le permanganate de potassium. Il faut noter que cette bonne résistance peut être due à la composition très bien équilibrée en matières premières et la présence des cristaux du zircon dans les produits finaux [43].

De plus, la dissolution de ZnO dans la phase vitreuse augmente considérablement la résistance chimique des émaux [44 et 45].

Conformément aux normes NF D14-506 et NF D14-508, après le test, nous constatons aucun changement significatif sur la surface des échantillons étudiés, donc ils sont dans la classe AA.

**III.5.11 Résultats du test de la résistance au tressailage (Méthode d’Harkort)**

Tous les échantillons ont subi au test de choc thermique (test de Harkort) qui a été effectué à différentes températures de 100, 120, 150, 160, 180 et 200 °C. Les résultats obtenus du test par tressailage ont révélé aucune fissuration apparaitre sur la surface. A cet effet, les émaux étudiés seront résistés longtemps à la fissuration.

**III.5.12 Contrôles visuels**

Outre les propriétés physico-chimiques, l’examen visuel de nos échantillons est nécessaire afin d’observer l’adhérence entre l’email et le tesson, la brillance, les déformations et la couleur de l’email. Le tableau suivant présente le contrôle visuel de nos émaux.

Tableau III.8 : Contrôle visuel des céramiques émaillées.

<b>Céramiques émaillées</b>	<b>Adhérence email-tesson</b>	<b>Brillance</b>	<b>Fissures et défauts</b>
E <sub>1</sub>	Bon	Moyenne	Aucune
E <sub>2</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>3</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>4</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>5</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>6</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>7</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>8</sub>	Bon	Bonne	Aucune
E <sub>9</sub>	Bon	Bonne	Aucune

L’aspect de surface de tous les émaux était homogène et aucun de défauts (bulles, fissures), en raison de la faible quantité de ZnO. On sait que de très grandes quantités de cet oxyde peuvent provoquer des pinhole et des piqûres [46].

**III.5.13 Calcul théorique des émaux**

**III.5.13.1 Calcul la composition chimique de l'émail selon la formule de Seger**

A partir de la composition chimique des matières premières et les formulations des émaux expérimentaux (voir Tableau III.1 et Tableau III.2), on fait le calcul de la composition chimique de l'émail.

On calcule le pourcentage massique de chaque oxyde.

A titre d'exemple, le pourcentage massique de l'oxyde de silicium pour la formulation n°1 est calculé selon la formule suivante :

$$P \text{ SiO}_2 = [(48 \times 6) + (70 \times 34) + (99 \times 26) + (0.06 \times 10) + (35 \times 14.50) + (0.20 \times 7) + (0 \times 2.50)] / 100$$

$$P \text{ SiO}_2 = 57.79\%$$

De la même manière on calcule le pourcentage massique de différent oxyde (voir Tableau III.9).

Pour calculer les fractions molaires on utilise la formule suivante :

$$F_m = \frac{P_i}{M} \tag{III.5}$$

Avec :

**F<sub>m</sub>** : fraction molaire.

**P<sub>i</sub>** : Pourcentage massique (%).

**M** : poids moléculaire (g /mol).

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

A titre d'exemple pour la fraction molaire de SiO<sub>2</sub>.

$$F_m(\text{SiO}_2) = (58.14) / (60.08) = 0.967$$

De la même manière on calcule les pourcentages molaires des différents oxydes (voir Tableau III.9), ensuite on peut calculer le pourcentage molaire *P* comme suit :

$$1.549 \longrightarrow 100\%$$

$$0.967 \longrightarrow P(\text{SiO}_2)$$

$$P(\text{SiO}_2) = 62.05\%$$

Tableau III.9: Masse moléculaire, pourcentage massique, fraction molaire et pourcentage molaire des différents oxydes dans la formulation n°1.

<b>Oxydes</b>	<b>Masse moléculaire (g /mol)</b>	<b>Pourcentage massique (Pi) (%)</b>	<b>Fraction molaire (Fm)</b>	<b>Pourcentage molaire(P) (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.08	57.79	0.96	62.05
<b>TiO<sub>2</sub></b>	79.88	0.06	0.001	0.05
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	123.20	8.75	0.07	4.58
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	101.96	8.73	0.08	5.52
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	159.60	0.14	0.001	0.05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	61.98	3.43	0.05	3.58
<b>K<sub>2</sub>O</b>	94.19	0.25	0.002	0.17
<b>MgO</b>	40.30	2.83	0.07	4.54
<b>CaO</b>	56.08	14.48	0.26	16.65
<b>ZnO</b>	81.38	3.50	0.04	2.77
<b>Somme</b>		100	1.55	100

Selon la formule de Seger et par convention les oxydes sont classés comme dans le tableau suivant :

Tableau III.10: Fraction molaire des oxydes dans la formulation n°1.

<b>Oxydes basiques</b>	<b>Fraction molaire</b>	<b>Oxydes amphotères</b>	<b>Fraction molaire</b>	<b>Oxydes acides</b>	<b>Fraction molaire</b>
<b>CaO</b>	0.26				
<b>MgO</b>	0.07				
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.002				
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.05	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.08	<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.96
<b>ZnO</b>	0.04	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.001	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.001
				<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0.07
<b>Somme</b>					
<b>Oxydes Basiques</b>	0.422				

D'après la formule de Seger [47] la somme des oxydes basiques est égale un, donc on divise tous les oxydes par 0.422 et on trouve les valeurs qui présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.11: Fraction molaire selon Seger des oxydes dans la formulation n°1.

Oxydes basiques		Oxydes amphotères		Oxydes acides	
<b>CaO</b>	0.601				
<b>MgO</b>	0.164				
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.007				
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.129				
<b>ZnO</b>	0.100	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.199	<b>SiO<sub>2</sub></b>	2.238
		<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.002	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.002
<b>La somme des oxydes basiques</b>	1			<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0.165

De la même manière on peut calculer les autres formulations.

Les compositions des émaux en oxydes dans les émaux sont présentées dans le Tableau III.12.

Tableau III.12: La composition des émaux selon la formule de Seger.

Émaux	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<b>E<sub>1</sub></b>	0.129	0.007	0.601	0.164	0.100	0.199	0.002	2.238	0.002	0.165
<b>E<sub>2</sub></b>	0.131	0.006	0.609	0.166	0.087	0.202	0.002	2.277	0.002	0.174
<b>E<sub>3</sub></b>	0.135	0.006	0.628	0.171	0.060	0.208	0.002	2.359	0.002	0.192
<b>E<sub>4</sub></b>	0.137	0.007	0.637	0.174	0.045	0.211	0.002	2.402	0.002	0.201
<b>E<sub>5</sub></b>	0.138	0.007	0.642	0.175	0.038	0.213	0.002	2.424	0.002	0.206
<b>E<sub>6</sub></b>	0.139	0.007	0.647	0.176	0.031	0.215	0.002	2.446	0.002	0.211
<b>E<sub>7</sub></b>	0.140	0.007	0.652	0.179	0.023	0.216	0.002	2.469	0.002	0.216
<b>E<sub>8</sub></b>	0.141	0.007	0.657	0.179	0.016	0.218	0.002	2.492	0.002	0.221
<b>E<sub>9</sub></b>	0.142	0.007	0.662	0.180	0.008	0.220	0.002	2.515	0.002	0.226
<b>Eref [3]</b>	0.132	0.007	0.619	0.168	0.073	0.204	0.003	2.281	0.002	0.181

Où SiO<sub>2</sub> est l'oxyde principal pour tous les échantillons qui possède une valeur de fraction molaire entre 2.238 et 2.515, tandis que la fraction en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est comprise entre 0.199 et 0.220

[48] et de très faibles fractions en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> sachant que ces derniers sont des agent colorants et nuisibles dans les émaux blancs.

**III.5.13.2 Calcul de l'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport silice/alumine des émaux préparés**

Les résultats obtenus pour les valeurs de l'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport silice/alumine sont résumées dans le Tableau III.13.

Tableau III.13 : L'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport silice/alumine des émaux.

Émaux	A	G (dyne /cm)	$\alpha_{\text{émail}} (\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E <sub>1</sub>	1.50	359.79	59.91	11.22
E <sub>2</sub>	1.52	359.25	59.71	11.25
E <sub>3</sub>	1.56	358.23	59.30	11.32
E <sub>4</sub>	1.59	357.72	59.09	11.36
E <sub>5</sub>	1.60	357.47	58.99	11.37
E <sub>6</sub>	1.61	357.21	58.88	11.39
E <sub>7</sub>	1.62	356.96	58.78	11.41
E <sub>8</sub>	1.63	356.70	58.68	11.42
E <sub>9</sub>	1.65	356.45	58.57	11.44

D'après les résultats obtenus l'acidité des émaux varie de (1.50 à 1.65) comparons les aspects des formulations avec les valeurs de la théorie (voir Tableau I.4), on constate que l'aspect de nos émaux est brillant possible.

On remarque que la tension superficielle des émaux étudiés est faible, ce qu'il résulte une surface de l'émail régulière, lisse, brillante et les coups d'aiguille fondront facilement.

Pour une estimation approximative du coefficient de dilatation thermique, sa valeur a été théoriquement calculée selon l'équation II.16 (voir CHAPITRE II). Lorsque le rapport ZrSiO<sub>4</sub>/ZnO augmente de 3.85 jusqu' à 67, le coefficient de dilatation thermique diminué, il en résulte que tous les émaux deviennent thermiquement stables ; ce qui est dû à la diminution du coefficient de dilatation thermique des émaux et sa compatibilité avec le coefficient de dilatation thermique du tesson soit égal à  $42.1 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .



D'une part, ceci est obtenu en augmentant le contenu en zircon dans la phase vitreuse ; sachant que cette dernière se dilate beaucoup plus que le zircon [49].

D'autre part, on sait que le coefficient de dilatation thermique des émaux doit être supérieur de 10% au coefficient de dilatation thermique du substrat, ce qui assure une résistance thermique élevée des revêtements [22] et pour assurer une interaction forte dans l'interface émail-tesson. Par conséquent, cette discussion confirme l'absence de problème de craquelage et de fissures causé par l'effet de contrainte dû à l'incompatibilité du coefficient de dilatation thermique de l'émail et tesson. Plesingerova et coll. ont constaté que si le coefficient de dilatation thermique de l'émail est supérieur à celui de coefficient de la dilatation thermique du tesson, il en résulte une contrainte de traction est importante qui dépasse la résistance de l'émail, ce dernier par la suite se fissure pendant le processus de refroidissement. Ils ont trouvé aussi, plus la couche d'émail est mince (200-250  $\mu\text{m}$ ), plus la fissure est possible [50]. D'après cette constatation, on peut dire, outre la composition et les phases qui existent dans les émaux, la résistance à la flexion des éprouvettes émaillées dépend de la différence du coefficient de dilatation thermique du tesson et l'émail et de l'épaisseur de la couche d'interface entre eux.

De plus, les valeurs du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) de tous les émaux sont faibles car le ZnO peut réduire le coefficient de dilatation thermique de l'émail [51].

On remarque aussi que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des émaux vari de (11.22 à 11.44) d'après la théorie, pour avoir un émail vitrifiant, il faut que le nombre de molécules de silice soit égal au 10 du nombre de molécules d'alumine [42].

### **III.4 Conclusion**

Nous avons évalué l'effet du rapport  $\text{ZrSiO}_4/\text{ZnO}$  sur les propriétés des émaux opaques, afin de trouver une composition optimale. A l'issu de ce travail expérimental, nous pouvons résumer les résultats obtenus comme suit :

- Les résultats par diffraction des rayons X ont permis d'identifier le zircon et le quartz comme des phases cristallines présentes dans tous les émaux indépendamment du rapport  $\text{ZrSiO}_4/\text{ZnO}$ .
- On a constaté aussi que le rapport  $\text{ZrSiO}_4/\text{ZnO}$  augmente de 3.85 à 67, provoque à une augmentation de la taille des particules de cristallite de zircon de 203.90 à 288.86 Å.
- La morphologie par MEB a confirmé que la microstructure des émaux présente des cristaux de zircon et de quartz dispersés dans la matrice vitreuse pour différents rapports de  $\text{ZrSiO}_4/\text{ZnO}$ .

- La spectroscopie IRTF a révélé que tous les émaux avec des rapports  $ZrSiO_4/ZnO$  différents possèdent des structures désordonnées.
- La résistance à la flexion des céramiques émaillées non seulement dépend de la composition et des phases, mais également de la différence du coefficient de dilatation thermique de l'émail et du tesson et de l'épaisseur de la couche intermédiaire tesson-émail.
- L'échantillon optimal  $E_5$  correspondant au rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  de l'ordre 12.60 possède les meilleures caractéristiques à savoir : la résistance à la flexion élevée ( $55.05 \pm 6.67$  MPa), la microdureté de Vickers élevée environ ( $6165.35 \pm 271$  MPa) et en particulier la blancheur la plus élevée de l'ordre de 87%.
- Les résultats obtenus ont montré que la présence de zircon dans l'émail peut améliorer la durabilité chimique des émaux étudiés, en outre, la dissolution de ZnO dans la phase vitreuse augmente la résistance aux attaques chimiques.
- Les résultats de la réflectance des émaux montrent une grande réflexion de la lumière, qui suggère une bonne surface réfléchissante.
- D'une façon générale, les résultats expérimentaux ont montré beaucoup de satisfaction en termes de blancheur, de brillance, de texture de la surface, de microdureté de Vickers et de la résistance à la flexion.

**Références bibliographiques**

- [1] F. Knies, K. Shrantz, C. Aneziris, L. Gauckler, T. Graule. Super-hydrophilic ceramic glazes for Sanitaryware. *J. Ceram. Tech.* Vol. 7 (1), P. 53–64, 2016.
- [2] H. L. Doussal, M. Vouillemet. *Céramiques de bâtiment carreaux et produits sanitaires*, ed. technique d'ingénieur, 2014.
- [3] K. Boudeghdegh, V. Diella, A. Bernasconi, A. Roula, Y. Amirouche. Composition effects on the whiteness and physical-mechanical properties of traditional sanitary-ware glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 35, P. 3735–3741, 2015.
- [4] A. Bernasconi. Thèse PhD. Sanitary-ware: from the industrial macro characterization to the atomic scale analysis, 2012.
- [5] A. Bernasconi, V. Diella, A. Pavese, N. Marinoni, F. Francescon. Characterization of traditional sanitary-ware glazes using classical and unconventional analytical methods. *J. Euro. Min. Conf.* Vol. 1, P. 262–269, 2012.
- [6] N. Yalce, V. Sevinc. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *J. Ceram. Int.* Vol. 26, P. 485–493, 2000.
- [7] V. A. Nikulin, B. A. Ivanov, N. V. Klyuenkov. Mechanization of glazing sanitary wares. *Steklo Keram.* 4, P. 32–33, 1976.
- [8] M. Kubliha, V. Trnovcova, J. Ondruska, I. Stubna, O. Bosak, T. Kaljuvee. Comparison of dehydration in kaolin and illite using DC conductivity measurements. *App. Clay. Sci.* Vol. 149, P. 8–12, 2017.
- [9] B. R. Ilic, A. A. Mitrovic, L. R. Milicic. Thermal treatment of kaolin clay to obtain métakaolin. *J. Hem. Ind.* Vol. 64 (4), P. 351–164, 2010.
- [10] D. Yeskis, A. F. K. V. Groos, S. Guggenheim. The dehydroxylation of kaolinite. *Am. Mineral.* Vol. 70, P. 159–356, 1985.
- [11] K. Gasek, J. Partyka, M. Gajek, W. Panna. Characteristic of synthesis and transformations of hardystonite in willemite glass-crystalline glaze based on thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 125, P. 1135–1142, 2016.
- [12] H. G. Wiedeman. Note on the thermal decomposition of dolomite. *J. Therm. Chimica. Acta.* Vol. 121, P. 479–485, 1987.
- [13] W. M. Carty, U. Senapati. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, P. 03–20, 1998.
- [14] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, F. Valdivieso. Algerian kaolinite used for mullite formation. *App. Clay. Sci.* Vol. 38, P. 304–310, 2008.

- [15] B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh. Synthesis of glass-ceramic glazes in the ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27, P. 2311–2315, 2007.
- [16] R. J. Castilone, W. M. Carty, D. Sriram, R. L. Snyder. Crystallization of zircon in stoneware glazes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82 (10), P. 2819–2824, 1999.
- [17] S. Wang, C. Peng, L. Ming, W. Jianqing. Effect of ZnO on crystallization of zircon from zirconium- based glaze. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 96 (7), P. 1–4, 2013.
- [18] V. I. Voevodin. Unfritted opaque glaze for ceramic sanitarware. *Steklo Keram.* Vol. 7, P. 23–24, 2000.
- [19] E. Snyders, J. H. Potgieter, J. T. Nel. The upgrading of an inferior grade zircon to superior opacifier for sanitary ware and glazes. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* Vol. 105 (7), P. 459–464, 2005.
- [20] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, M. C. Fredel. Influence of firing temperature on the color developed by a (Zr, V) SiO<sub>4</sub> pigmented opaque ceramic glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27 (1), P. 179–184, 2007.
- [21] D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H. R. Fernandes, J. M. F. Ferreira. The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27 (2), P. 1665–1670, 2007.
- [22] S. Wang, P. Cheng, H. Zhilong, Z. Jum, L. Ming, W. Jianqiny. Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 34, P. 541–547, 2014.
- [23] I. Atkinson, I. Teoreanu, O. C. Mocioiu, M. E. Smith, M. Zaharescu. Structure property relations in multicomponent oxide systems with additions of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for glaze applications. *J. N. Cryst. Sol.* Vol. 356, P. 2437–2443, 2010.
- [24] B. N. Roy. Infrared spectroscopy of lead and alkaline-earth aluminosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 73, P. 846–855, 1990.
- [25] J. Chandradass, K. S. Han, D. S. Bae. Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowders by oxalate processing. *J. Mater. Process. Technol.* Vol. 206, P. 315–321, 2008.
- [26] M. Popa, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. M. Calderon. Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica-rich region of the alumina–silica–zirconia system. *J. N. Cryst. Sol.* Vol. 352, P. 5663–5669, 2006.

- [27] C. I. Merzbacher, K. J. Mcgrath, P. L. Higby.  $^{29}\text{Si}$  NMR and infrared reflectance spectroscopy of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *J. Non. Cryst. Sol.* Vol. 136, P. 249–259, 1991.
- [28] A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, Redfernand, S. A. T. J. M. Pruneda. Infrared and Raman spectra of  $\text{ZrSiO}_4$  experimentally shocked at high pressures. *J. Min. Mag.* Vol. 68 (5), P. 801–811, 2004.
- [29] I. Atkinson, E. M. Angheln, C. Munteanu, M. Voicescu, M. Zaharescu.  $\text{ZrO}_2$  influence on structure and properties of some alkali lime zinc alumino silicate glass ceramics. *J. Ceram. Int.* Vol. 40, P. 7337–7344, 2014.
- [30] L. Nasdala, G. Irmer, D. Wolf. The degree of metamictization in zircon a Raman spectroscopy study. *J. Eur. Min.* Vol. 7, P. 471–478, 1995.
- [31] E. Martini, D. Fortuna, A. Fortuna, G. Rubino, V. Tagliaferri. Sanitser, an innovative sanitary ware body, formulated with waste glass and recycled materials. *Cerâmica.* Vol. 63, P. 542–548, 2017.
- [32] Y. Chen, Y. Zhang, T. Chen, T. Liu, J. Huang. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. *Constr. Build. Mater.* Vol. 38, P. 1083–1088, 2013.
- [33] K. Mostafa. Thèse doctorat. Élaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin DD<sub>3</sub>, 2008.
- [34] H. S. Gudera, E. Sahina, O. Sahina, H. Goçmezb, C. Duranc, H. Ali Çetinkaraa. Vickers and Knoop Indentation Microhardness Study of  $\beta$ -SiAlON Ceramic. *J. Acta physica polonica A*, Vol. 120 (6), P. 1026–1033, 2011.
- [35] D. Tabor. Microindentation techniques in materials science and engineering, ASTM STP 889, ed. P. J. Blau, B.R. Lawn, Philadelphia, PA, USA, P. 129–159, 1986.
- [36] S. M. Salman, S. N. Salama, E. A. Mahdy. Crystallization and thermo mechanical properties of  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-CaO-SiO}_2$  glass-ceramics with  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  additives. *Process. Appl. Ceram.* Vol. 9 (4), P. 215–223, 2015.
- [37] B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh. Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 26 (16), P. 3809–3812, 2006.
- [38] J. Aparici, A. Moreno, A. Escardino, J. L. Amorós, S. Mestre. Estudio de la opacificación en vidriados cerámicos de circonio utilizados en la fabricación de baldosas de revestimiento por monococción In: Proc. II World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain, P. 35–46, 1994.

- [39] J. Cai, M. Lv, K. Guan, W. Li, F. He, P. Chen, C. Peng, P. Rao, J. Wu. Effect of ZnO/MgO ratio on the crystallization and optical properties of spinel opaque glazes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 101 (1), P. 1754–1764, 2017.
- [40] I. A. Levitskii, S. E. Barantseva, N. V. Mazua. Particulars of structure and phase formation in zirconium-containing frits and glazes. *J. Glass. Ceram.* Vol. 66, P. 258–262, 2009.
- [41] F. M. Ezz-Eidin, W. M. Nageeb. Chemical resistance of some irradiated ceramic glazes. *J. Pure. Appl. Phy.* Vol. 1, P. 514–524, 2001.
- [42] I. Atkinson, M. E. Smith, M. Zaharescu. Examining correlations between composition, structure and properties in zircon-containing raw glazes. *Ceram. Int.* Vol. 38 (3), P. 1827–1833, 2012.
- [43] M. Lusar, G. Monrós, C. M. Rodrigues, J. A. Labrincha. Study of zircon or zirconia crystals addition in ceramic glazes by impedance spectroscopy. *J. Ceram. Inter.* P. 181-188, 2005.
- [44] S. K. Kim, S. M. Lee, E. S. Choi, H. T. Kim. Effect of zinc oxide addition on crystallization behavior and mechanical properties of a porcelain body. *Whitewares and Materials: 105th annual Meeting of the American Ceramic society and the Whitewares and Materials Division fall Meeting.* Vol. 25 (2), P. 3, 2004.
- [45] R. Casasola, J. Ma. Rincon, M. Romero. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles – a review. *J. Mater. Sci.* Vol. 47 (2), P. 553–582, 2012.
- [46] E. F. O’Conor, L. D. Gill, R. A. Eppler. Recent development in leadless glazes. *Materials and Equipment–Whitewares: 86th annual Meeting, and the 1984 Fall Meeting of the Materials and Equipment and Whitewares Divisions,* Vol. 5 (11-12), P. 924, 1984.
- [47] N. Wood. *Chinese Glazes: Their Origins, Chemistry, and Recreation,* University of Pennsylvania Press, P. 257, 1999.
- [48] L. I. Israil, K. Koseoglu, H. Cengizler. Effect of silver oxide on colour variation and gloss of an opaque glaze. *J. Trans. Ind. Ceram. Soc.* Vol. 73 (1), P. 22–30, 2014.
- [49] I. A. Levitskii, N.V. Mazura. Opacified glazes produced by high-temperature firing for sanitary ceramicware. *Steklo Keram.* Vol. 7, P. 21–24, 2005.
- [50] B. Plesingerova, M. Kovalcikova. Influence of the thermal expansion mismatch between body and glaze on the crack density of glazed ceramics. *Ceram. Silik.* Vol. 47 (3), P. 100–107, 2003.
- [51] M. Schwartz. *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes,* 2ed. Boca. Raton. London. New York. Washington, P. 896, 2002.

---

**CHAPITRE IV**  
**POTENTIALITÉ DE L'UTILISATION D'UN**  
**KAOLIN DE DJEBEL DEBBAGH DANS LA**  
**PRÉPARATION DES ÉMAUX**

---

### IV.1 Introduction

Les kaolins en Algérie ont fait l'objet de plusieurs études ponctuelles jusqu'à nos jours, ce qui permet la découverte et l'exploitation de plusieurs carrières des kaolins sur tout le pays [1 et 2]. L'utilisation des kaolins dans les applications industrielles est tributaire de la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques et technologiques. L'importance des matériaux à base du kaolin dans l'industrie céramique sanitaire, résulte de leurs propriétés plastiques qui permettent le produit façonné à garder sa forme après cuisson.

L'Algérie possède d'importants gisements de matières premières comme en particulier le gisement du kaolin, en particulier situé dans l'est du pays. L'utilisation du kaolin de Djebel Debbagh a fait l'objet de plusieurs travaux tels que le frittage d'anorthite à partir de kaolin DD<sub>2</sub> et de calcite [3], pour la préparation des membranes de microfiltration et leurs supports utilisant le kaolin (DD<sub>2</sub>) et du CaCO<sub>3</sub> [4] et pour l'élaboration de supports tubulaires pour la filtration de membranes à base de kaolin DD<sub>3</sub> et de la chaux extraite de calcaire [5]. Mais à ce jour, aucune étude sur la possibilité d'utiliser le kaolin DD<sub>1</sub> dans la production des émaux des céramiques sanitaires

Le présent travail de ce chapitre est consacré à l'intégration du kaolin DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux afin de tester l'effet de ce kaolin sur les caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et esthétiques de la céramique sanitaire.

### IV.2 Préparation des émaux à partir du kaolin DD<sub>1</sub>

La préparation de nos émaux à partir du kaolin DD<sub>1</sub> est basée sur le même procédé indiqué dans le chapitre III, nous avons remplacé le kaolin RMB par le kaolin DD<sub>1</sub>. Les différentes formulations proposées sont résumées dans le Tableau IV.1 sachant que la formulation de référence représente la composition de l'émail de l'usine céramique sanitaire d'El-Milia - Jijel.

Tableau IV.1: Les formulations des émaux étudiés.

Émaux	Kaolin DD <sub>1</sub>	Kaolin RMB	Feldspath sodique	Quartz	Carbonate de calcium	Zircon	Dolomie	ZnO
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	6	0	34	26	10	15.75	7	1.25
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	5	0	35	26	10	15.75	7	1.25
<b>Eref</b>	0	6-9	34-35	24-26	8-10	9-16	7-8	1-3



Les propriétés rhéologiques qui sont relevées de chaque barbotine sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: Propriétés rhéologiques des barbotines préparées.

Barbotines	Refus (%)	Densité	Temps d'écoulement (s)
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	0.4	1.775	28
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	0.5	1.780	26
<b>Eref</b>	<1	1.775-1.800	27-45

Les résultats obtenus dans le Tableau IV.2 ont montré que toutes les barbotines ont des valeurs très proches à savoir le refus, la densité et le temps d'écoulement.

Concernant le refus des barbotines préparées, il varie de 0.5 à 0.1%. On peut dire que le résidu en matière solide est presque négligeable, c'est-à-dire que le mélange est prêt à l'emploi.

La méthode de présentation des formules moléculaires des émaux couramment utilisée est celle de Seger [6 et 7]. Les compositions chimiques des émaux selon Seger sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : La composition chimique des oxydes des émaux étudiés selon Seger.

Émaux	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	0.138	0.003	0.645	0.174	0.038	0.221	0.001	2.432	0.002	0.207
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	0.141	0.003	0.642	0.174	0.038	0.213	0.001	2.430	0.002	0.206
<b>Eref</b>	0.1- 0.40	0.006- 0.15	0.4- 0.70	0- 0.35	0- 0.30	0.3- 0.5	0- 0.35	2.2- 2.6	0- 0.05	0- 0.18

L'analyse des compositions chimiques de tous les émaux étudiés a permis d'identifier les rapports d'oxydes :  $\sum R_2O + \sum RO : \sum RO_2$  s'obtient donc le rapport dans tous les émaux presque 1 : 2.7. Alors que les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comprises entre (0.213 et 0.221), tandis que la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très faible et la teneur de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est presque négligeable. Où R est le symbole général pour les atomes métalliques.

- $\sum RO_2$  est la somme des teneurs des oxydes TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>.
- $\sum R_2O$  est la somme des teneurs des oxydes K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O.
- $\sum RO$  est la somme des teneurs des oxydes CaO, ZnO et MgO.

Avec de telles teneurs, les propriétés satisfaisantes des émaux de la céramique sanitaire sont mentionnées [8].

## IV.3 Caractérisations des émaux

## IV.3.1 Analyse granulométrique des émaux étudiés

Nous avons présenté les courbes d'analyse granulométrique des trois émaux étudiés sur les Figure IV.1, Figure IV.2 et Figure IV.3.

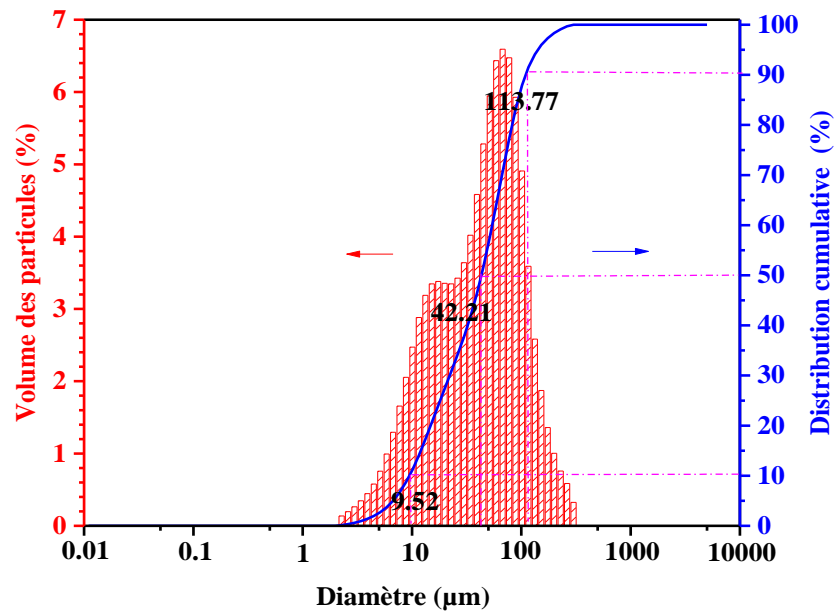


Figure IV.1: La distribution granulométrique de l'échantillon EaDD<sub>1</sub>.

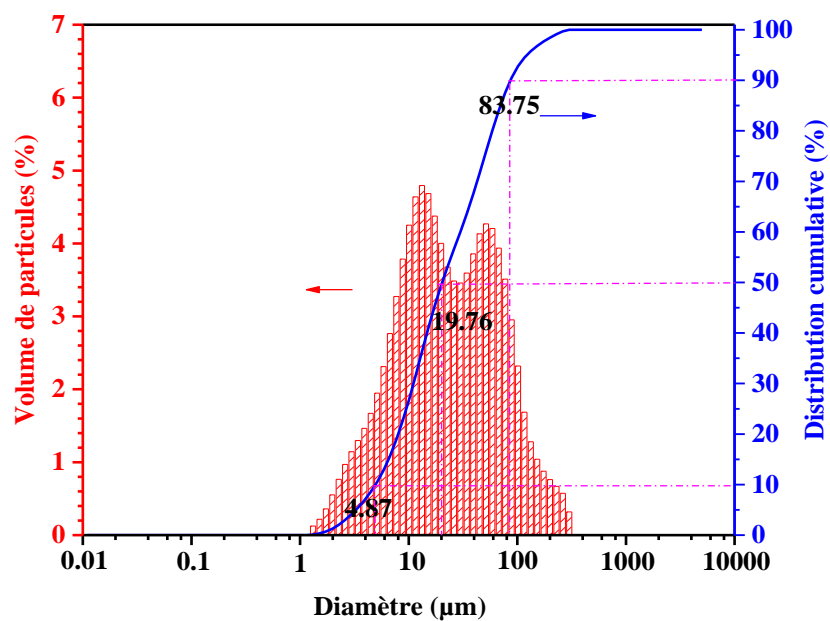


Figure IV.2: La distribution granulométrique de l'échantillon EbDD<sub>1</sub>.

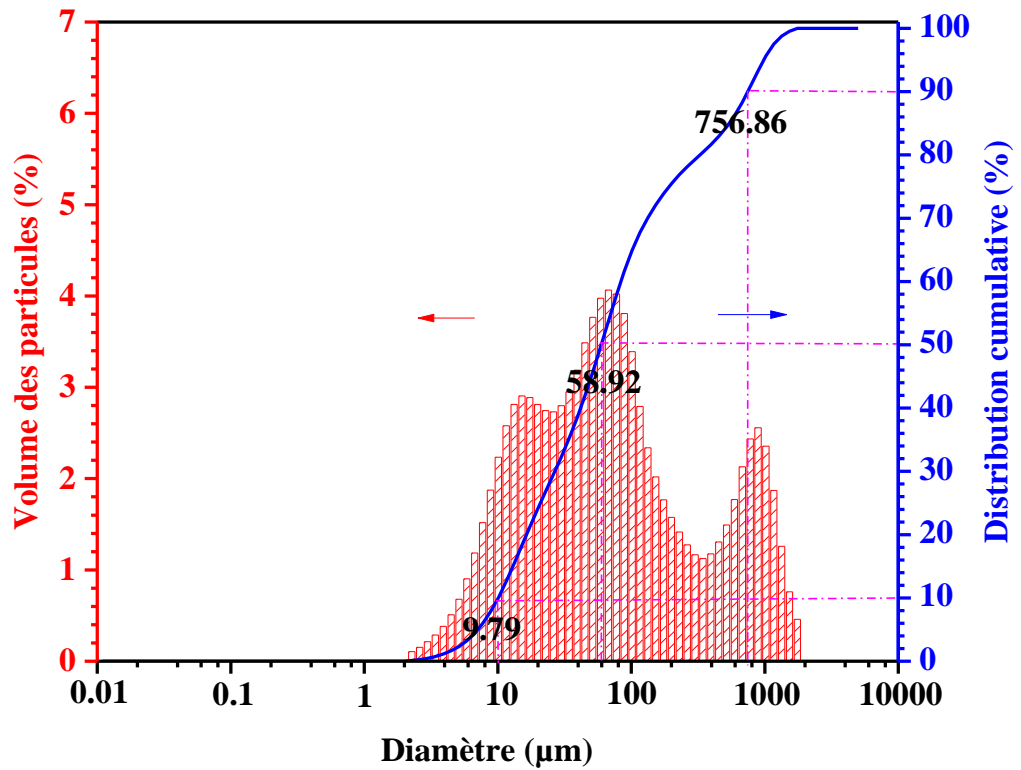


Figure IV.3: La distribution granulométrique de l'échantillon Eref.

Les résultats de la distribution granulométrique ont révélé, les informations suivantes :

La répartition granulométrique des poudres de l'émail EaDD<sub>1</sub> est :

- D<sub>10</sub> égale à 9.52 µm.
- D<sub>50</sub> égale à 42.21 µm.
- D<sub>90</sub> égale à 113.77 µm.

La répartition granulométrique des poudres de l'émail EbDD<sub>1</sub> est :

- D<sub>10</sub> égale à 4.87 µm.
- D<sub>50</sub> égale à 19.76 µm.
- D<sub>90</sub> égale à 83.75 µm.

La répartition granulométrique des poudres de l'émail Eref est :

- $D_{10}$  égale à  $9.79 \mu\text{m}$ .
- $D_{50}$  égale à  $58.92 \mu\text{m}$ .
- $D_{90}$  égale à  $756.86 \mu\text{m}$ .

Sur la Figure IV.4 les distributions granulométriques des échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref, présentent une distribution granulométrique bimodale avec les mêmes populations de particules mais avec des vitesses différentes. Les émaux EaDD<sub>1</sub> et EbDD<sub>1</sub> possèdent une taille de particules moyenne  $D_{50}$  de  $42.21$  et  $19.76 \mu\text{m}$  respectivement.

En revanche, la distribution initiale de la poudre de l'émail Eref est composée de trois populations, avec une taille de particule moyenne  $D_{50}$  de  $58.92 \mu\text{m}$ . Les deux premières populations de particules de poudre de l'émail Eref correspondent à celles des émaux élaborés à partir de kaolin DD<sub>1</sub>. Par contre la troisième famille de particules est constituée de grosses particules de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ .

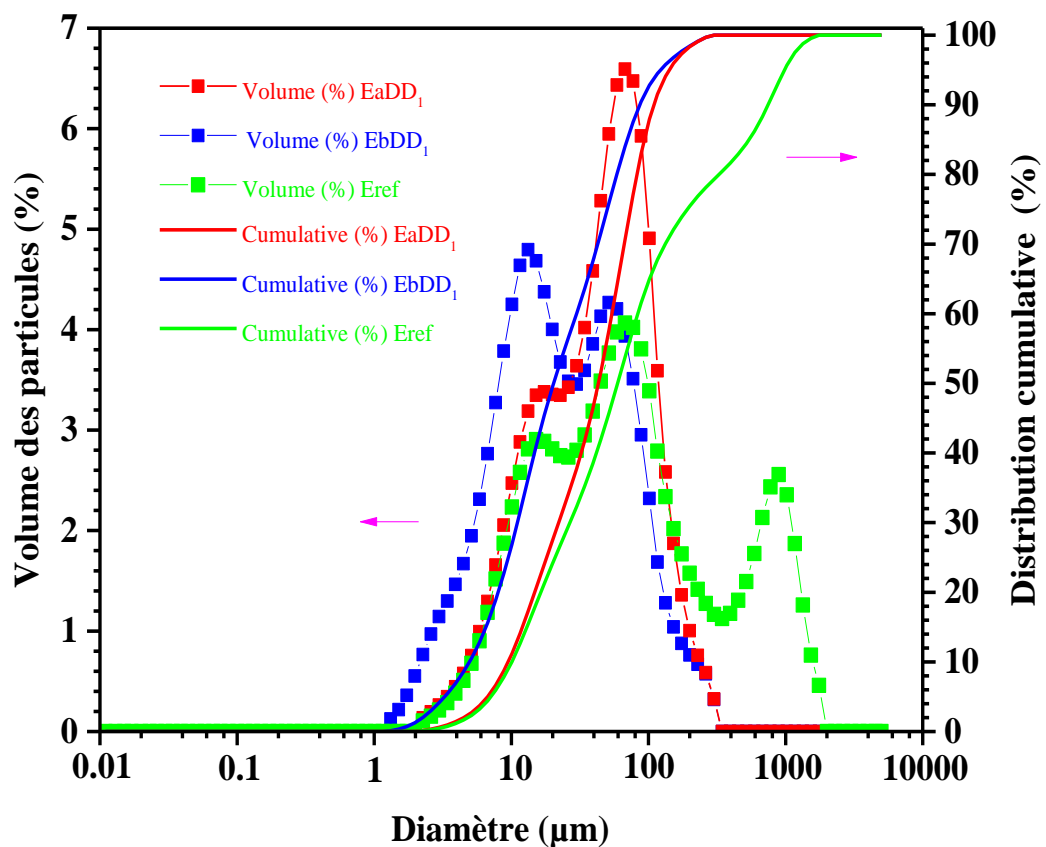


Figure IV.4: Les distributions granulométriques des échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref.

### IV.3.2 Analyse ATD/ATG des céramiques émaillées crues

Les courbes ATD/ATG des trois échantillons étudiés EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref sont présentés sur les Figure IV.5, Figure IV.6 et Figure IV.7 respectivement. Les courbes ATD mettent en évidence les deux phénomènes exothermique et endothermique. Les échantillons crus sont mis à chauffer de la température ambiante jusqu'à 1050 °C. Une perte de masse initiale d'environ 3% est observée dans la courbe ATG, ce qui est attribuée d'une part à l'évaporation de l'eau adsorbée [9] et d'autre part à la déshydroxylation de la kaolinite en méta-kaolin (départ de l'eau de constitution dans l'intervalle de température [500 - 550 °C]) [10]. Puis, vers 570 °C, le quartz  $\alpha$  se transforme en quartz  $\beta$  sans perte de masse [11]; correspond au changement de phase cristalline (transformation allotropique).

Ensuite, il y a un pic endothermique dans l'intervalle de température [600 - 750 °C], correspond à la décomposition du carbonate de calcium en CO<sub>2</sub> et CaO avec une perte de masse égale presque à 5% [12] cependant il y a également la décomposition de la dolomie (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) en CaO et MgO [13] accompagnée par une perte de masse environ 2%. Dans l'intervalle de températures [750 à 1050 °C], se produit la formation de la mullite et la cristoballite.

Globalement, le mélange cru de départ subit une perte de masse totale de l'ordre de 9 à 11% à la température de 1050 °C. On constate que la température augmente au fur et mesure, le feldspath de sodium commence à fondre de façon congruente et par la suite se dissout vers 1100 °C [14], ce phénomène est favorisé par la présence de l'oxyde de sodium. Au-dessus de 1200 °C, le mélange fond pour former l'émail. Le zircon reste stable lors de cette plage de température, dont les particules sont dispersées dans la matrice vitreuse, nous devons signaler que le zircon se dissocie en zircone et en silice à une température supérieure de 1500 °C [15]. Selon les résultats de l'analyse thermique, les échantillons EaDD<sub>1</sub> et EbDD<sub>1</sub> ont montré quelques différences par rapport à l'échantillon de référence Eref (voir Figure IV.8).

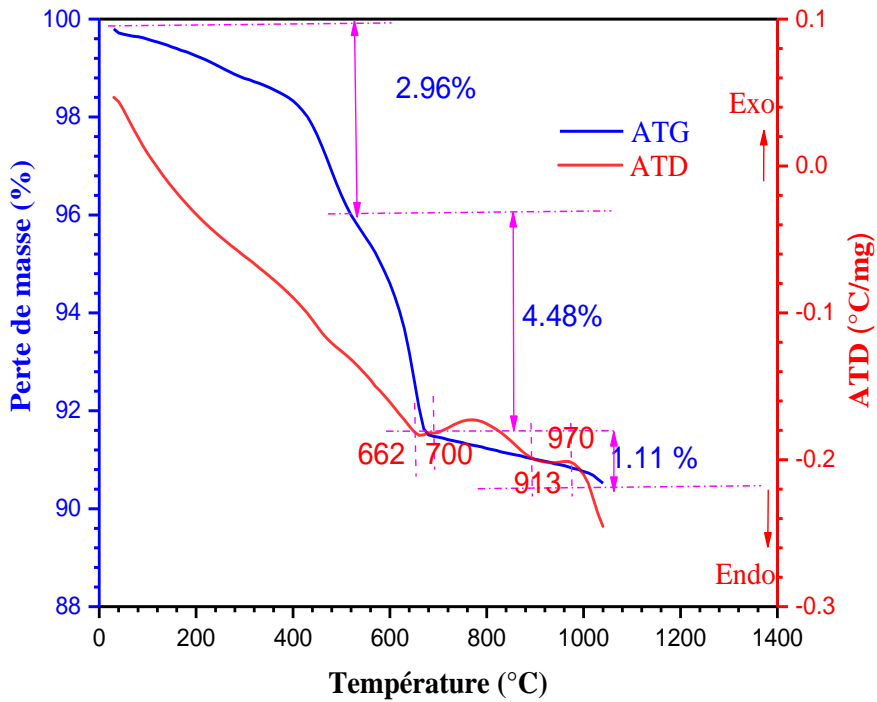


Figure IV.5: Analyse ATD/ATG de l'échantillon EaDD<sub>1</sub>.

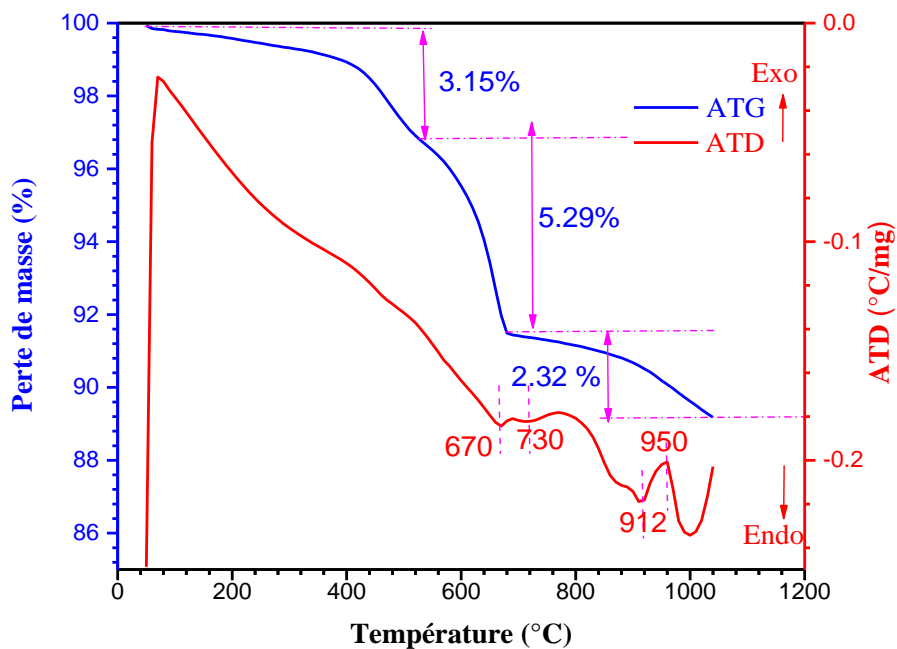


Figure IV.6: Analyse ATD/ATG de l'échantillon EbDD<sub>1</sub>.

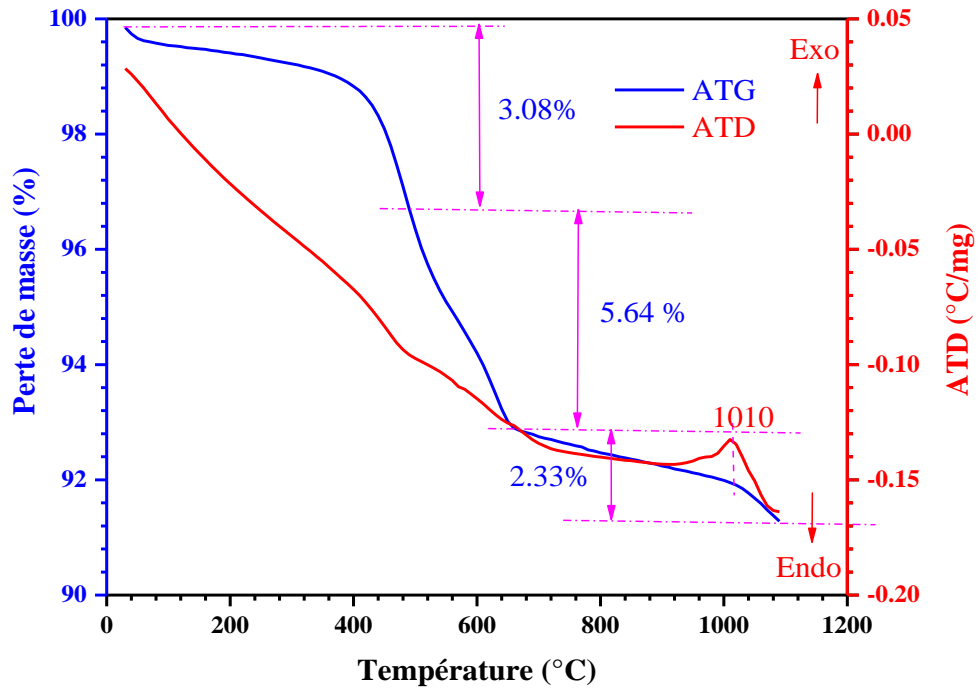


Figure IV.7: Analyse ATD/ATG de l'échantillon Eref.

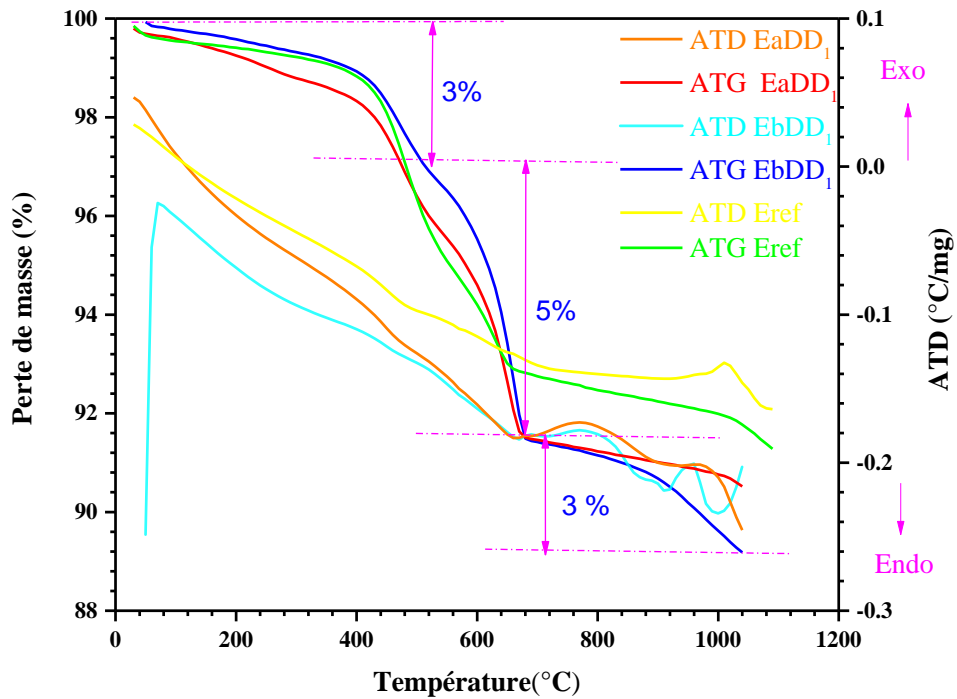


Figure IV.8: Analyses ATD/ATG des échantillons crus.

### IV.3.3 Identification des phases par DRX

La Figure IV.9 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus des émaux EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref.

Les pics de diffraction ont montré la présence des cristaux du zircon et du quartz, l'identification de ces derniers cristaux est basée sur les fichiers de base de données : JCPDS 06-0266 et 46-1045 respectivement.

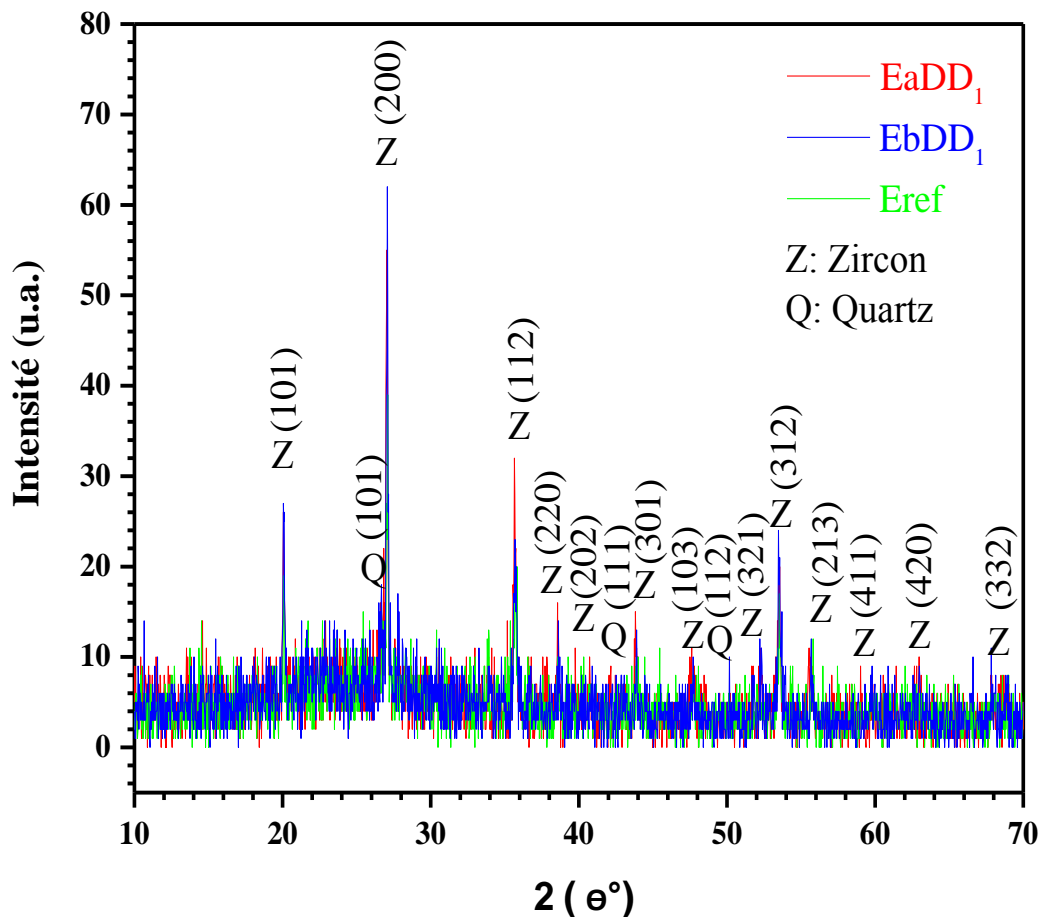


Figure IV.9: Diffractogrammes des rayons X des échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref après cuisson à la température de 1250 °C.

### IV.3.4 Détermination de la taille des cristallites

La détermination de la taille des cristallites des émaux a été effectuée directement à partir de diffractogrammes de DRX, on prend le pic le plus intense Z (200) ( $2\theta=27.11^\circ$ ) et en appliquant la méthode de Scherrer. Dans le tableau suivant nous avons présenté les valeurs du largeur à mi-hauteur et la taille des cristallites estimée de nos émaux.



Tableau VI.4 : Largueur à mi-hauteur et taille des cristallites estimées à partir de l'équation de Scherrer.

Émaux	Largueur à mi-hauteur L (2 $\theta$ )	Taille de cristallite $\phi$ (Å°)
EaDD <sub>1</sub>	0.268	296.64
EbDD <sub>1</sub>	0.234	339.74
E <sub>ref</sub>	0.221	359.72

D'après les résultats du Tableau VI.4, on constate que, l'échantillon EaDD<sub>1</sub> possède la taille de cristallite la plus petite cela garantit le plus haut degré d'opacité [16].

#### IV.3.5 Observation par MEB

La Figure IV.10 présente des images de MEB pour les échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref. Nous observons les cristaux du zircon (indiqués par des rectangles sur la Figure IV.10) ces grains se sont des cristaux blancs regroupés qui n'ont pas de forme géométrique définie. Ainsi, les cristaux de quartz sont présents (indiqués par des cercles sur la Figure IV.10). De plus, des zones sombres observées, elles semblent d'être la matrice du verre (indiquée par des flèches sur la Figure IV.10). La dispersion des cristaux de zircon et le quartz dans la matrice du verre semble aléatoire.

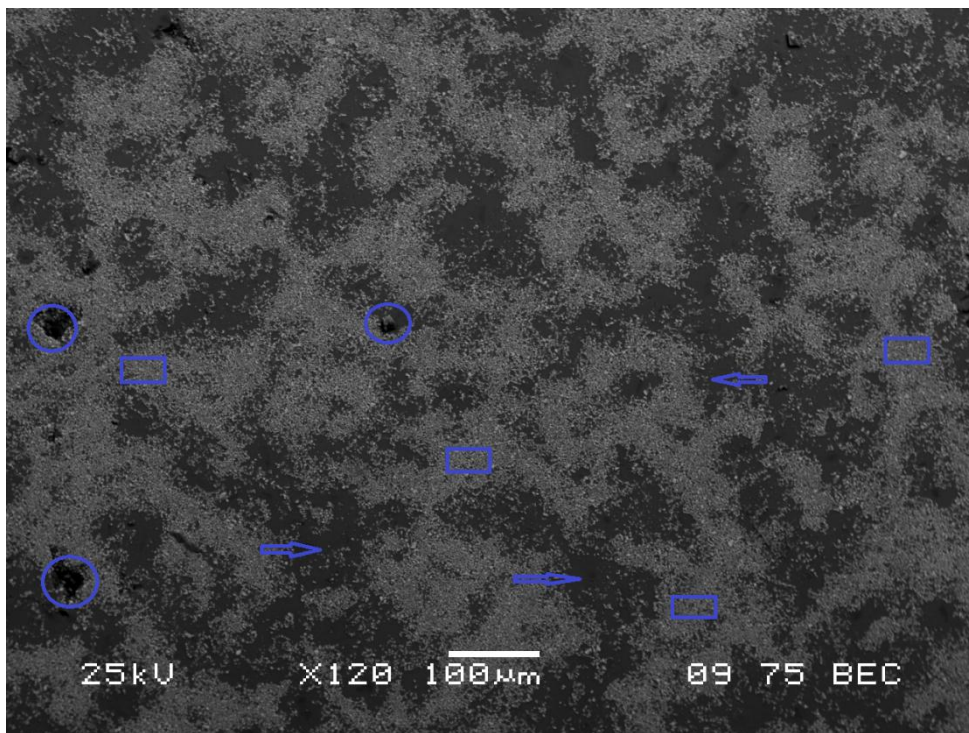
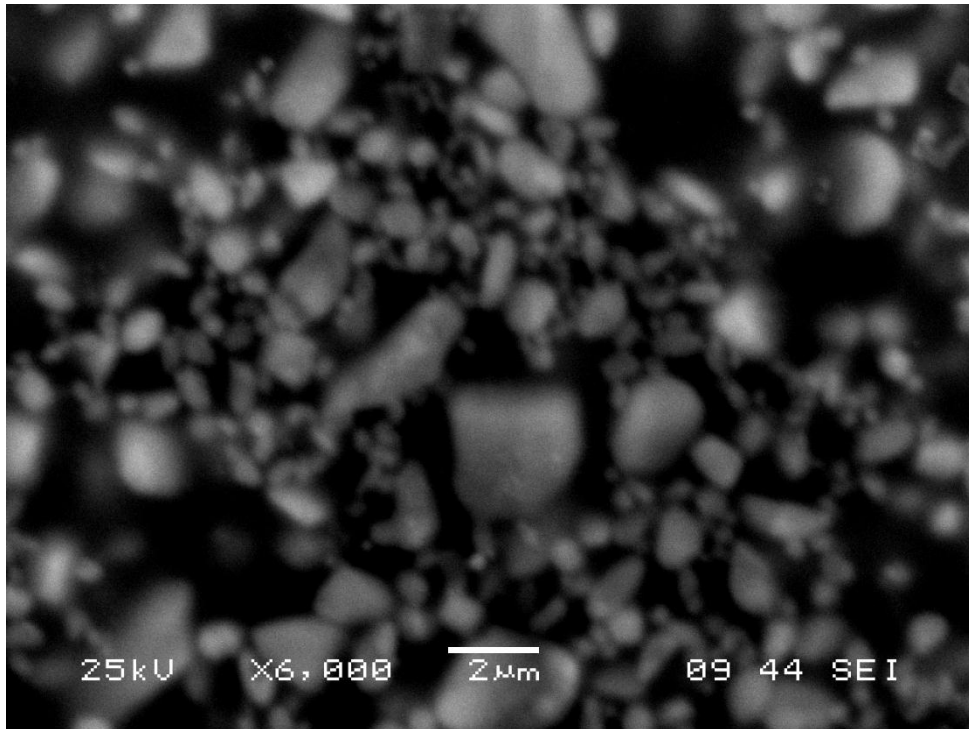


Figure IV.10-a

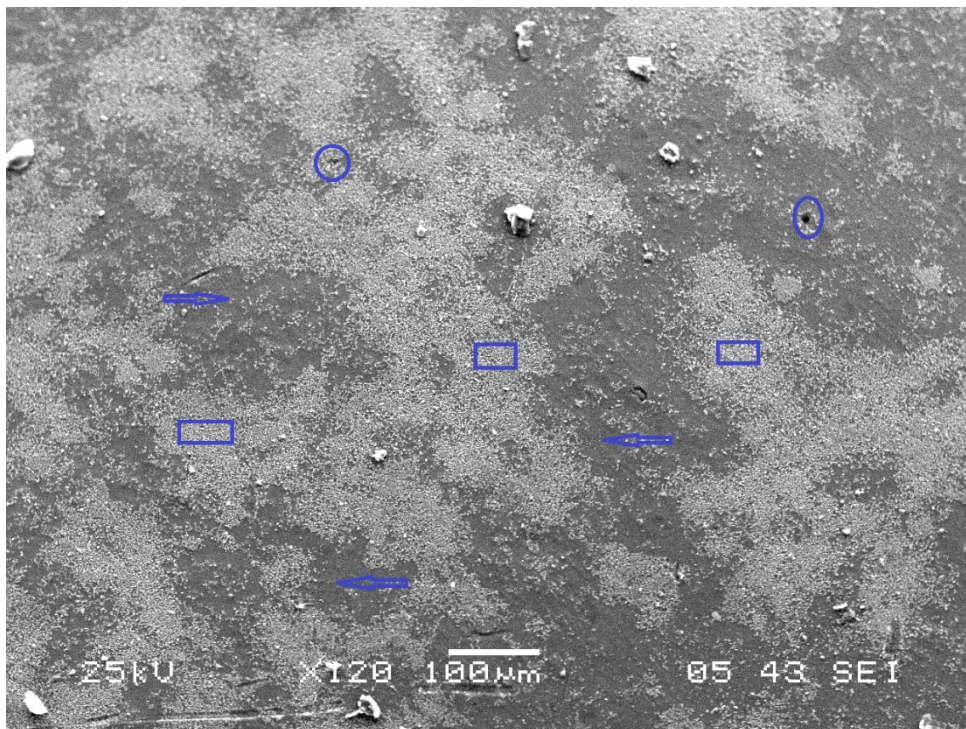
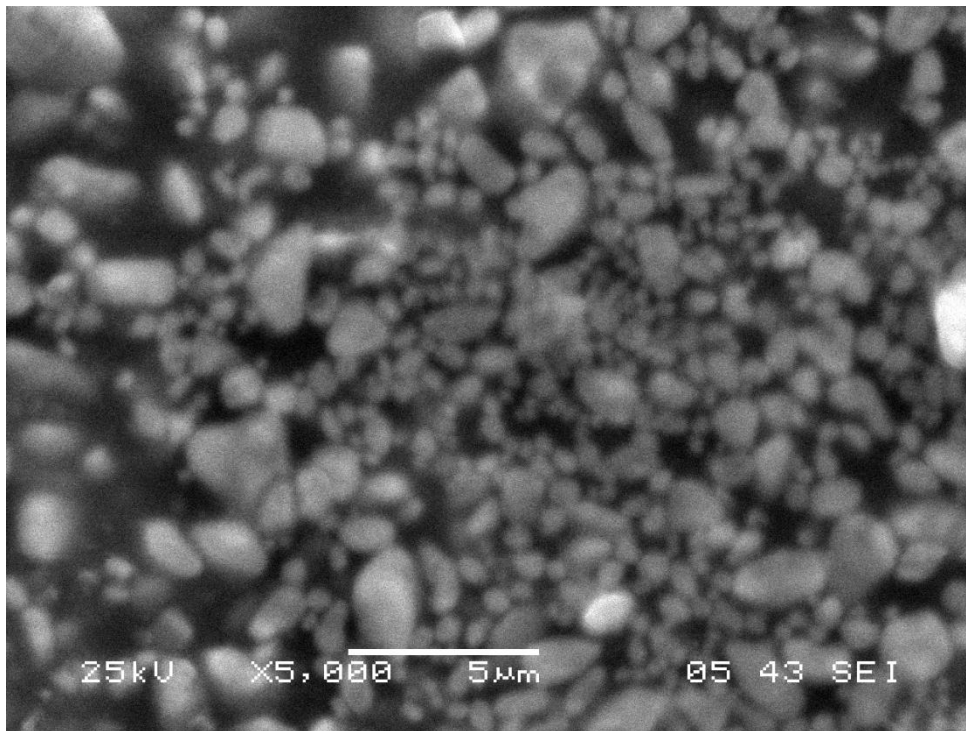


Figure IV.10-b

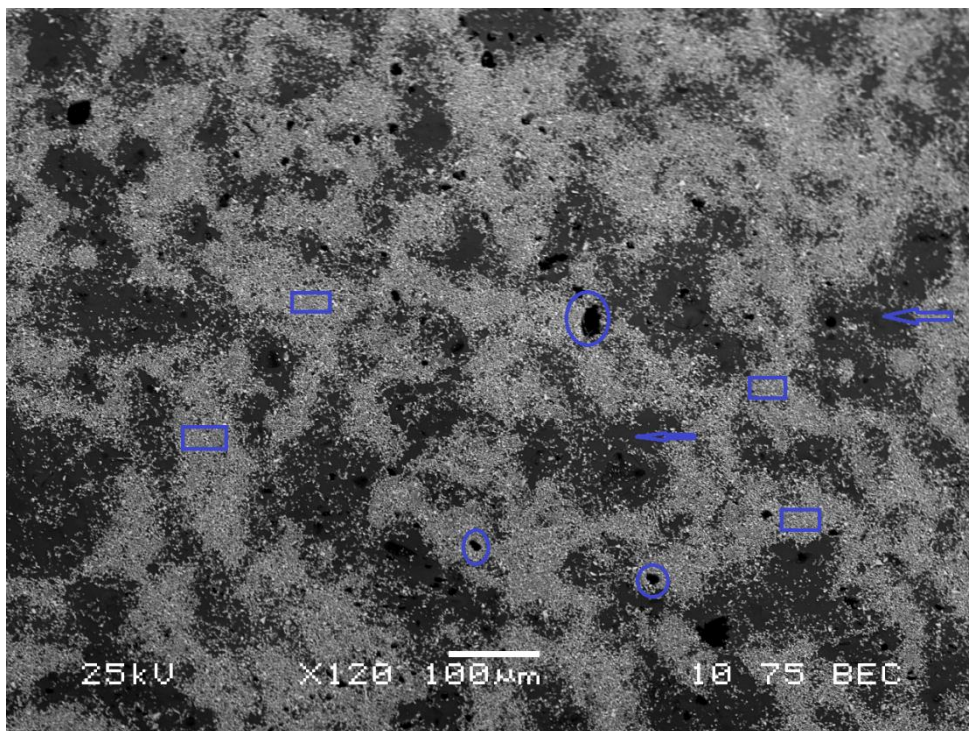
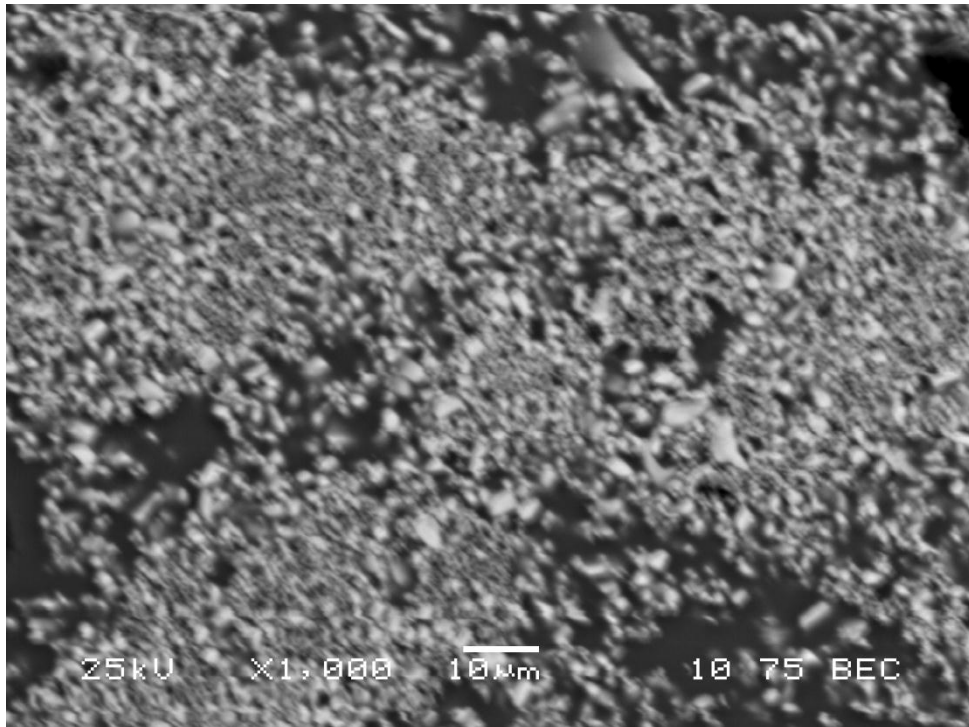
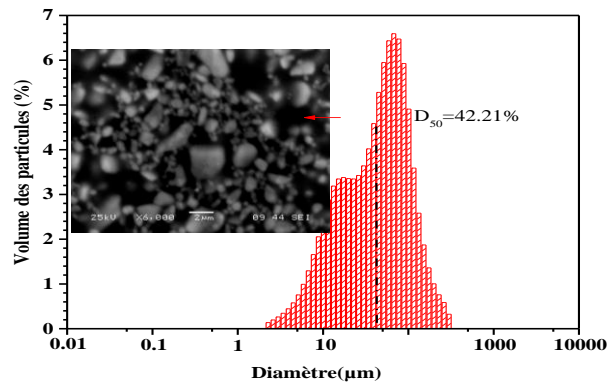
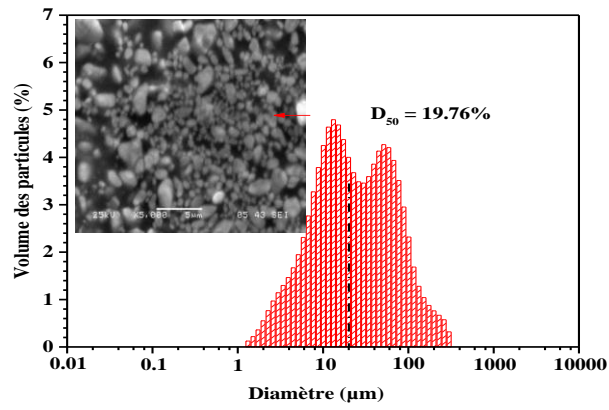


Figure IV.10-c

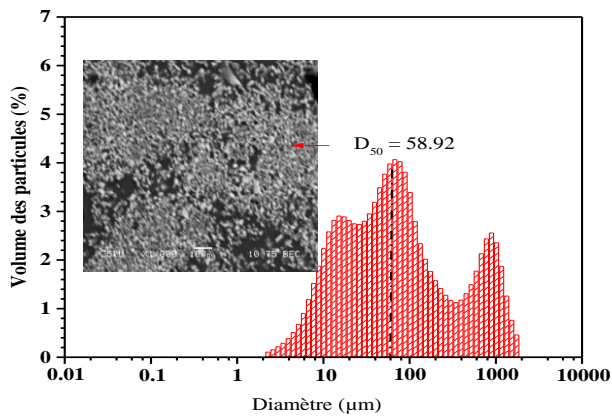
Figure IV.10 : Micrographies MEB des surfaces émaillées a) échantillon EaDD<sub>1</sub>, b) échantillon EaDD<sub>1</sub> et c) échantillon Eref.



a)



b)



c)

Figure IV.11: Micrographies MEB et les distributions granulométriques à l'échelle logarithmique des échantillons a) EaDD<sub>1</sub>, b) EbDD<sub>1</sub> et c) Eref.

Gorodylova et coll. [17] ont étudié l'impact de la réduction de la taille des particules sur la fusion des émaux. Ils ont trouvé qu'avec des valeurs du diamètre médian des particules  $D_{50}$  les plus faibles la surface des émaux sera plus homogène, ce qui coïncide avec les résultats obtenus dans les échantillons EaDD<sub>1</sub> et EbDD<sub>1</sub> qui possèdent  $D_{50}$  égal 42.21 et 19.76  $\mu\text{m}$  respectivement.

La Figure IV.13 présente les distributions granulométriques à l'échelle logarithmique des échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref avec leurs micrographies MEB, afin de montrer l'homogénéité et la densification de la surface des échantillons étudiés.

### IV.3.6 Analyse par spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF des émaux étudiés sont présentés dans la Figure IV.12, dans la région de l'infrarouge moyen (1400-400  $\text{cm}^{-1}$ ). On observe la bande de la silice à 1211  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration asymétrique des liaisons Si–O–Si à l'intérieur des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  [18]. La bande à 988  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations symétriques Si–O–(Si, Al) entre les tétraèdres. De plus, la bande à 780  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations d'élongations symétriques Si–O–Si des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . La présence de la bande à 668  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la liaison Zr–O–Zr. En outre, la bande à 603  $\text{cm}^{-1}$  est due aux modes de vibration Si–O–Zr. En plus, la bande à 469  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation des vibrations de la liaison Si–O–Si [19].

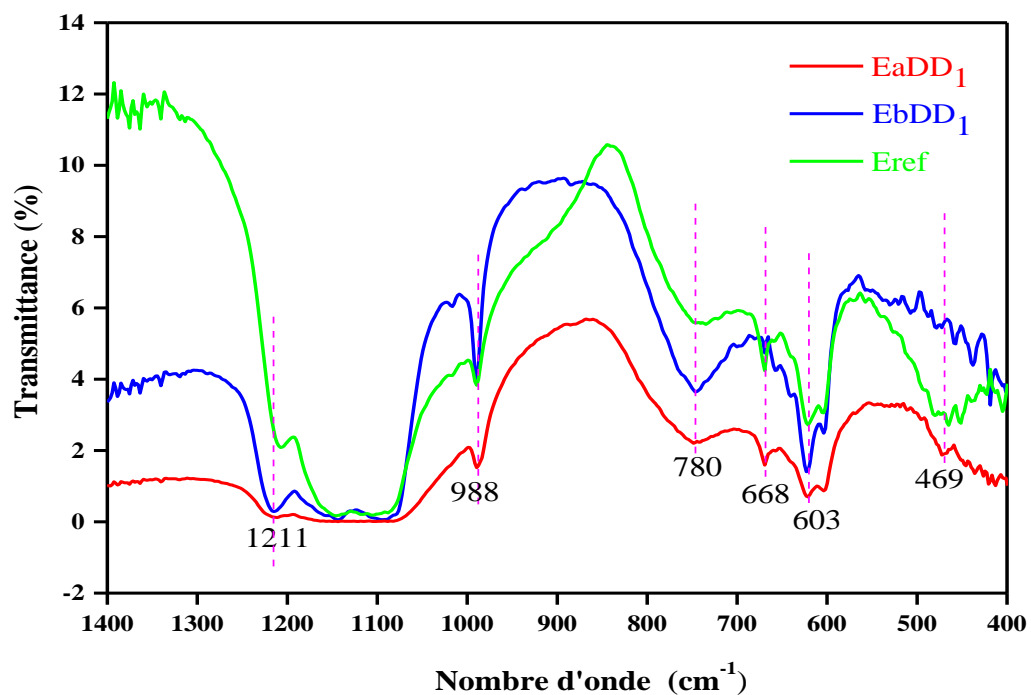


Figure IV.12: Spectres IRTF des émaux étudiés dans le domaine 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ .

## IV.3.7 Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref sont présentés dans la Figure IV.13 dans l'intervalle de 0 à 1200 cm<sup>-1</sup>. Le triplet aux 201/213/224 cm<sup>-1</sup> indique la présence de zircon. Ainsi, d'autres bandes aux 224, 358 et 448 cm<sup>-1</sup> sont attribuées au zircon [20]. En plus, la bande à 975 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au bande d'étirement Si-O. La bande à 1008 cm<sup>-1</sup> est assignée à la liaison par étirement antisymétrique du groupe SiO<sub>4</sub>.

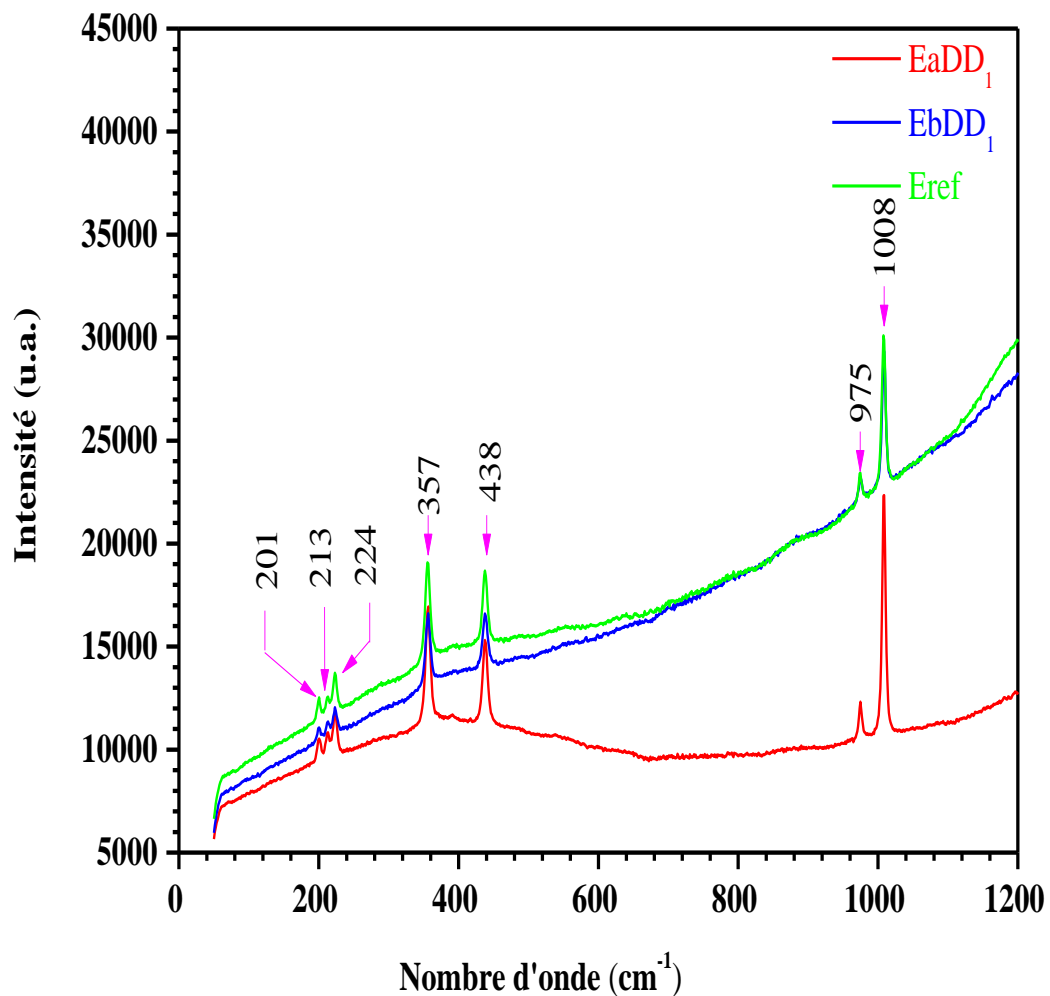


Figure IV.13: Spectres Raman des émaux étudiés EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref dans le domaine 00-1200 cm<sup>-1</sup>.

IV.3.8 La blancheur des céramiques émaillées à base de kaolin DD<sub>1</sub>

Les paramètres de blancheur de nos échantillons L\* sont donnés dans le Tableau VI.5. Les échantillons EaDD<sub>1</sub> et EbDD<sub>1</sub> présentent des valeurs de la blancheur très élevées de 93.30% et 92.04% respectivement. De plus, a\* représente la variation entre les couleurs verte et rouge et b\* indique la variation entre les couleurs bleue et jaune. En général, les émaux opaques présentent des valeurs de blancheur élevées [21] et des paramètres a\* négatifs et b\* positifs [22].

Les valeurs de L\* dans EaDD<sub>1</sub> et EbDD<sub>1</sub> sont supérieures à 92% indique un degré très élevé de blancheur des émaux avec des valeurs négatives de a\* et positives de b\*, il indique une tendance à se déplacer légèrement dans le quadrant de gauche (vert et jaune), ce qui est probablement dû à la présence de cristaux de zircon dans les émaux. D'autre part, une augmentation de la valeur L\* de 93.30% qui est observée dans l'échantillon EaDD<sub>1</sub>, ce qui lui donne un aspect beaucoup plus blanc en raison de l'absence des oxydes colorants et les impuretés tels que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. Sachant qu'une teneur élevée en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> dans les matières de départ réduit la qualité du produit final [23]. Schabbach et coll. [24] ont étudié l'influence de la taille des grains et de la forme des cristaux de zircon sur la couleur d'une céramique émaillée. Ils ont trouvé aussi que l'opacité et la blancheur sont obtenues par cristallisation de zircon. Ils ont constaté aussi que selon les calculs de diffusion de Mie indiquant que la diffusion maximale de la lumière et la blancheur élevée se produisent lorsque les tailles de particules du zircon varient de 0.60 à 0.75 µm. Ainsi que, les micro hétérogénéités résultantes (taille <10 µm) ont un indice de réfraction significativement plus élevé (2.05–2.40) que celui de la matrice vitreuse (1.50–1.70) et ainsi la lumière diffusée facilement.

Comme nous l'avons mentionné dans le CHAPITRE III, la blancheur des émaux dépend de la fraction volumique du zircon. En outre de ce facteur, une distribution uniforme du zircon offre plus de sites pour la diffusion de la lumière ce qui permet d'augmenter la valeur de de la blancheur [25].

Tableau VI.5: Les paramètres de la blancheur des céramiques émaillées.

Céramiques émaillée	L*(%)	a	b
EaDD <sub>1</sub>	93.30	-0.38	+2.23
EbDD <sub>1</sub>	92.04	-0.11	+2.17
Eref	89.15	-0.67	+3.22



### IV.3.9 Mesure le taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées

Le Tableau VI.6 résume les résultats du taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées. Les résultats obtenus de nos échantillons sont mesurés dans les mêmes conditions opératoires que l'échantillon de référence Eref. Les faibles valeurs du taux d'absorption d'eau conduisent un degré élevé de vitrification. De plus, une faible absorption d'eau (<0.5%) est essentielle pour assurer l'hygiène tout au long du cycle de vie du produit [26]. D'autre part, on peut dire que lorsque la température augmente, la viscosité en phase liquide diminue et contribue par la suite à réduire la taille des pores [27].

Tableau VI.6 : Le taux d'absorption d'eau des céramiques émaillées.

Échantillons	Taux d'absorption d'eau (%)
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	0.19 ± 0.04
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	0.23 ± 0.06
<b>Eref</b>	0.36 ± 0.03

### IV.3.10 Propriétés mécaniques des céramiques émaillées

#### IV.3.10.1 Résistance à la flexion et la microdureté de Vickers

D'après les valeurs des propriétés indiquées dans le Tableau VI.7, il est à noter que l'échantillon EaDD<sub>1</sub> présente une résistance à la flexion estimée à 56.07 ± 5.61 MPa supérieure à celle de l'échantillon de référence Eref.

Tableau VI.7 : Les propriétés mécaniques des céramiques émaillées.

Échantillons	Résistance à la flexion (MPa)	Microdureté de Vickers (MPa)
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	56.07 ± 5.61	7952.80 ± 101.76
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	50.20 ± 3.22	7133.11 ± 120.80
<b>Eref</b>	38.77 ± 5.32	6438.13 ± 131.54

Aux des hautes températures de cuisson, la résistance mécanique d'une céramique émaillée augmente au fur et mesure le taux de l'absorption d'eau diminue [28 et 29].

Il est clair de comprendre que la résistance mécanique la plus élevée correspond au développement maximal de la phase cristalline et au développement de la phase vitreuse, dans la mesure où elle ne doit pas être excessive, mais en quantité suffisante pour permettre une bonne cimentation des grains cristallins [30].

Les valeurs de la résistance à la flexion de nos échantillons sont supérieures à celles obtenues pour les émaux de céramiques sanitaires qui varient de 30 à 40 MPa [31].

Les résultats obtenus de la microdureté ont montré que l'échantillon EaDD<sub>1</sub> possède la microdureté la plus élevée, elle est de l'ordre de  $7952.80 \pm 101.76$  MPa. Comme déjà mentionné auparavant, la phase des cristaux de zircon dispersés dans la matrice du verre qui peut influencer sur les propriétés mécaniques. Cela conduit à une amélioration de la capacité d'écoulement de la phase vitreuse et donc à une meilleure texture brillante de l'émail. Il résulte aussi une diminution de la porosité de la pièce céramique émaillée et une amélioration de sa microdureté.

Selon Levistskii et coll. [32] les valeurs de microdureté des émaux opacifiés produits par cuisson à haute température pour les céramiques sanitaires varient de 6500 à 7500 MPa, qui sont en bon accord avec les résultats obtenus.

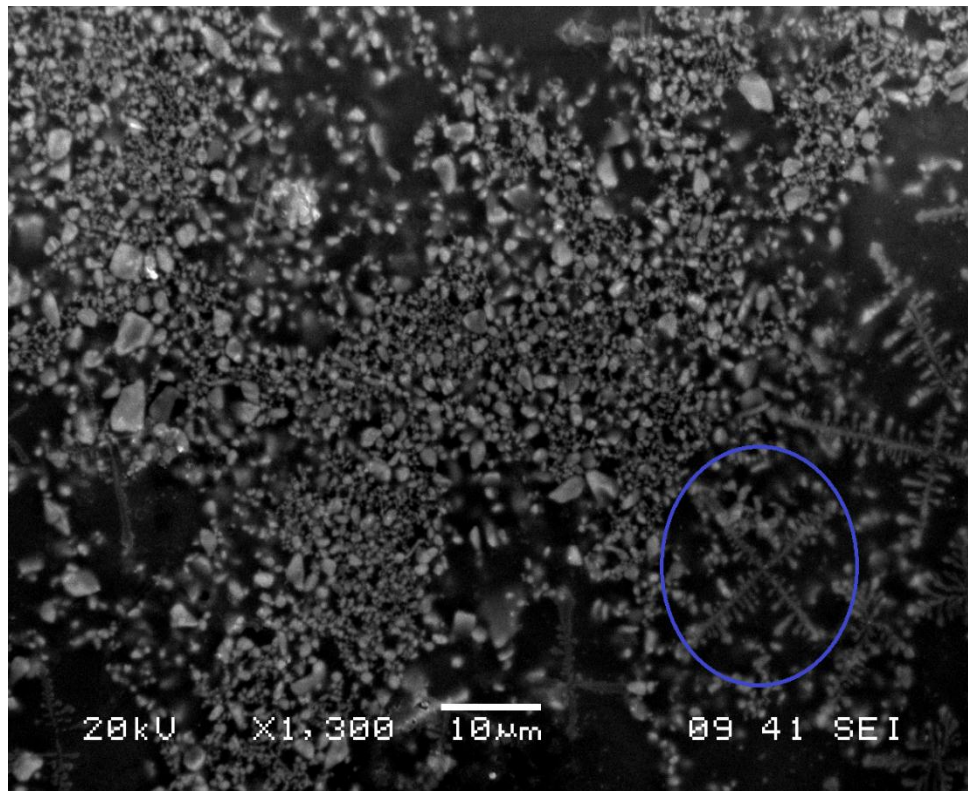


Figure IV.14: Empreinte Vickers observée au microscope électronique à balayage après l'application d'une charge de 1000 gf de l'échantillon EaDD<sub>1</sub>.

#### IV.3.11 Résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques

La résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques est basée sur les normes standards NF D14-506 et NF D14-508. Les résultats de la résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques (solutions de HCl et NaOH) ont révélé visuellement que tous les échantillons sont groupés dans la classe AA. Il est à noter que les émaux EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref ont une très bonne

résistance chimique aux agents chimiques, ça signifie une stabilité chimique et sur les surfaces émaillées ni changement de couleur et ni tâches. Cette bonne résistance peut être due à la composition très bien équilibrée en matières premières. Nous devons signaler que, les propriétés physico-chimiques et la résistance chimique des échantillons résultent d'une combinaison appropriée de phases cristallines et de leur répartition dans la matrice du verre, formant un verre-cristal de structure uniforme [33].

Le Tableau VI.8 montre les résultats de la perte de masse après une attaque de 7 jours avec des solutions de HCl et de NaOH. La perte de masse était très faible, elle est variée seulement dans le dernier chiffre décimal, donc il est possible de préparer des émaux à partir du kaolin DD<sub>1</sub> montrant une excellente résistance des surfaces émaillées aux solutions fortes.

Tableau VI.8 : La perte de masse des échantillons après le test de résistance chimique.

<b>Attaque chimique</b>	<b>Échantillons</b>	<b>Masse avant l'attaque (g)</b>	<b>Masse après l'attaque (g)</b>	<b>Perte de masse (%)</b>
<b>Attaque par HCl</b>	EaDD <sub>1</sub>	0.8451	0.8448	0.03
	EbDD <sub>1</sub>	0.9501	0.9497	0.04
	Eref	0.1202	0.1196	0.06
<b>Attaque par NaOH</b>	EaDD <sub>1</sub>	0.4603	0.4601	0.02
	EbDD <sub>1</sub>	0.6485	0.6480	0.05
	Eref	0.7328	0.7320	0.08

#### IV.3.12 Résultats du test de résistance au tressailage

Tous les échantillons EaDD<sub>1</sub>, EbDD<sub>1</sub> et Eref ont bien résisté au test de choc thermique (test de Harkort) [34] qui a été effectué aux différentes températures : 100, 120, 150, 160, 180 et 200 °C. On a constaté aucune fissuration apparaitre par le test de résistance au tressailage. Dans ce cas, les émaux préparés à partir du kaolin DD<sub>1</sub> seront résistés à la fissuration à une longue durée.

#### IV.3.13 Calcul théorique des émaux

Les valeurs des calculs théoriques tels que l'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique, le rapport (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont données dans le Tableau VI.9. D'après les valeurs obtenues de l'acidité, on constate que l'aspect des échantillons sont brillant possible.

L'échantillon EaDD<sub>1</sub> était caractérisé par la valeur minimale de la tension superficielle, ce qui explique que plus la couche de l'émail est régulière, plus la surface solidifiée de l'émail est lisse et brillante. Une faible tension superficielle conduit à l'élimination des bulles gazeuses lors de la cuisson

de l'émail et empêche les inhomogénéités (il faut signaler que les billes gazeuses sont dégagées lors de la décomposition du carbonate de calcium et de la dolomie). Par contre une tension superficielle élevée favorise la réabsorption de ces bulles qui entraînant une rugosité de l'émail [35].

On constate aussi que les émaux possèdent une résistance thermique élevée à cause de compatibilité du coefficient de dilatation thermique des émaux et celui du tesson.

En général, les échantillons cuits présentent un aspect esthétique acceptable et une absence totale de défauts tels que les fissures (voir Figure IV.15).

Tableau VI.9 : L'acidité, la tension superficielle, le coefficient de dilatation thermique et le rapport ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) des échantillons.

Échantillons	A	G (dyne /cm)	$\alpha$ émail ( $\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	Rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>EaDD<sub>1</sub></b>	1.60	359.79	59.91	10.94
<b>EbDD<sub>1</sub></b>	1.52	359.25	59.71	10.83
<b>Eref</b>	1.36	358.23	59.30	9.77

M. Lesniak et coll. ont montré dans leurs études portant sur des émaux opaques, que la taille des cristallites dans les émaux peut être baissée avec l'augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans notre étude. La taille de cristallites (voir Tableau VI.4) est donc influencée par le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et une diminution de ce rapport favorise l'obtention de cristallites de grandes tailles [36].



Figure IV.15 : Photographies de la pièce en céramique, pièce émaillée en crue et pièces émaillées cuites.

#### IV.4 Conclusion

A l'issu de ce chapitre, nous avons testé le kaolin DD<sub>1</sub> en tant que matière première dans la préparation des émaux de l'industrie céramique sanitaire. L'étude qu'on a effectuée, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les émaux préparés avec du kaolin local DD<sub>1</sub> présentent une distribution granulométrique bimodale.
- Les analyses par Rayons X et MEB ont révélé la présence de deux cristaux le zircon et le quartz, sachant que le zircon peut contribuer à l'opacité et améliore certaines propriétés des émaux.
- Les émaux des céramiques sanitaires à base du kaolin DD<sub>1</sub> ont développé des caractéristiques intéressantes notamment la blancheur plus élevée de l'ordre 93.30% et le plus faible taux d'absorption d'eau de  $(0.19 \pm 0.04\%)$ .
- Les valeurs de résistance à la flexion (56.07 MPa) et la microdureté de Vickers (7952.80 MPa) des émaux élaborés avec du kaolin DD<sub>1</sub> sont plus élevées que celles de l'émail de référence et des émaux sanitaires commerciaux.
- L'étude de la résistance des émaux aux attaques chimiques est révélée que tous les échantillons ont une bonne résistance chimique.
- Les couches émaillées présentent une surface lisse souhaitable et sans défauts visibles tels que des bulles ou des fissures.
- Nous devons signaler que la substitution du kaolin RMB par le kaolin local DD<sub>1</sub> a donné les meilleures caractéristiques par conséquent notre échantillon EaDD<sub>1</sub> a un impact positif dans le secteur socio- économique et peut concurrencer le produit commercial.

**Références bibliographiques**

- [1] F. Chouia, H. Belhouchet, F. Sahnoune, F. Bouzrara. Reaction sintering of kaolin-natural phosphate mixtures. *J. Ceram. Int.* Vol. 41, P. 8064–8069, 2015.
- [2] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzrara, S. Condom, F. Zenikheri, A. Guechi, L. Foughali, N. Karboua. Preparation and characterization of ZnO microfiltration membrane and its support using kaolin (DD<sub>3</sub>) and CaCO<sub>3</sub>. *J. Cerâmica.* Vol. 62, P. 186–190, 2016.
- [3] S. Zaiou, A. Harabi, E. Harabi, A. Guechi, N. Karboua, M.T. Benhassine, S. Zouai, F. Guerfa. Sintering of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD<sub>2</sub> and calcite. *Cerâmica.* Vol. 62, P. 317–322, 2016.
- [4] B. Boudaira, A. Harabia, F. Bouzrara, S. Condom. Preparation and characterization of microfiltration membranes and their supports using kaolin (DD<sub>2</sub>) and CaCO<sub>3</sub>. *Desalin Water Treat.* Vol. 9, P. 142–148, 2009.
- [5] A. Guechi, A. Harabi, S. Condoum, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzrara, L. Foughali. Elaboration and characterization of tubular supports for membranes filtration. *Desalin Water Treat.* Vol. 57, P. 1–7, 2015.
- [6] N. Wood. *Chinese Glazes: Their Origins, Chemistry, and Recreation.* ed. University of Pennsylvania Press, P. 257, 1999.
- [7] H. Norsker, J. Danisch. *Glazes- for the Self - Reliant Potter*, Springer, Fachmedien, Wiesbaden, P. 119, 1993.
- [8] N. Yalçın, V. Sevinc. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *J. Ceram. Int.* Vol. 26, P. 485–493, 2000.
- [9] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, A. Leriche. Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 126, P. 1045–1057, 2016.
- [10] D. Yesrrs, A. F. K. V. Gnoos, S. Guccenhetm. The dehydroxylation of kaolinite. *Am. Mineral.* Vol. 70, P. 159–164, 1985.
- [11] M. Dapiaggi, L. Pagliari, A. Pavese, L. Sciascia, M. Merli, F. Francescon. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 35, P. 4547–4555, 2015.
- [12] K. Gasek, J. Partyka, M. Gajek, W. Panna. Characteristic of synthesis and transformations of hardystonite in willemite glass-crystalline glaze based on thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 125, P. 1135–1142, 2016.
- [13] H. G. Wiedemann, G. Bayer. Note on the thermal decomposition of dolomite. *Thermochim. Acta.* Vol. 121, P. 479–485, 1987.

- [14] R. C. Wilson. The function of Feldspar and/ or Nepheline Syenite in a ceramic white ware body. *Ceram. Eng. Proc.* Vol. 16 (3), P. 248–250, 1995.
- [15] H. Belhouchet, V. Garnier. Characterization of Mullite-Zirconia composites prepared from various starting alumina phases. *Verr. ceram. comp.* Vol. 1 (2), P. 16–24, 2011.
- [16] V. I. Voevodin. Unfritted opaque glaze for ceramic sanitarware. *Steklo Keram.* (7), P. 23–24, 2000.
- [17] N. Gorodylova, Z. Dohnalova, P. Kostal, P. Sulcova, M. Vlcek. Impact of particle size reduction on glaze-melting behavior description by heating microscopy and Vogel–Fulcher–Tamman equation. *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 116 (2), P. 605–612, 2014.
- [18] I. Atkinson, M. E. Smith, M. Zaharescu. Examining correlations between composition, structure and properties in zircon-containing raw glazes. *J. Ceram. Inter.* Vol. 38, P. 1827–1833, 2012.
- [19] M. Popa, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. M. C. Moreno. Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica-rich region of the alumina–silica–zirconia system. *J. of Non-Cryst. Solids.* Vol. 352, P. 5663–5669, 2006.
- [20] A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, S. A. T. Redfern, M. Pruneda. Infrared and Raman spectra of  $ZrSiO_4$  experimentally shocked at high pressures. *J. Min. Mag.* Vol. 68, P. 801–811, 2004.
- [21] J. Caia, M. Lva, K. Guana, Q. Suna, C. Penga, J. Wua, Y. Liub. Development of spinel opaque glazes for ceramic tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 38 (1), P. 297–302, 2018.
- [22] K. Pekkan, B. Karasu. Production of opaque frits with low  $ZrO_2$  and  $ZnO$  contents and their industrial uses for fast single-fired wall tile glazes. *J. Mater. Sci.* Vol. 44 (10), P. 2533–2540, 2009.
- [23] R. A. H. Hernández, F. L. García, L. E. H. Cruz, A. M. Luévanos. Iron removal from a kaolinitic clay by leaching to obtain high whiteness index. *IOP Conference Series Mat. Sci. Eng.* Vol. 45 (1), P. 2002–2006, 2013.
- [24] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, M. C. Fredel. Influence of firing temperature on the color developed by a (Zr, V)  $SiO_4$  pigmented opaque ceramic glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27 (1), P. 179–184, 2007.
- [25] S. Wang, P. Cheng, H. Zhilong, Z. Jum, L. Ming, W. Jianqiny. Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 34, 541–547, 2014.
- [26] F. Knies, K. Shrantz, C. Aneziris, L. Gauckler, T. Graule. Super-hydrophilic ceramic glazes for Sanitaryware. *J. Ceram. Tech.* Vol. 7 (1), P. 53–64, 2016.
- [27] E. Solera, T. Sierra, M. Villegas, A. C. Caballero, J. de. Frutos, J. F. Fernandez. Study of surface porosity in crystalline glazes. The proceeding books of the Qualicer, Castellon, Spain, P. 273–282, 2004.

- [28] S. Parveen, S. A. Jahan, Investigation on physico-chemical properties of vitreous china sanitary ware from local clays. *Bangladesh..J. Sci. Ind. Res.*, Vol. 45 (4), P. 387–392, 2010.
- [29] Y. B. Zong, W. H. Chen, Y. Fan, T. L. Yang, Z. B. Liu, D. Q. Cang. Complementation in the composition of steel slag and red mud for preparation of novel ceramics. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* Vol. 25 (9), P. 1010–1017, 2018.
- [30] G. Aliprandi. *Matériaux réfractaires et céramiques techniques éléments de céramurgie et de technologie*. ed. Septima Paris, P. 247–248, 1989.
- [31] E. Martini, D. Fortuna, A. Fortuna, G. Rubino, V. Tagliaferri. Sanitser. an innovative sanitary ware body, formulated with waste glass and recycled materials. *J. Cerâmica*. Vol. 63 (368), P. 542–548, 2017.
- [32] I. A. Levitskii, N. V. Mazura. Opacified glazes produced by high-temperature firing for sanitary ceramicware. *Steklo Keram.* (7), P. 21–24, 2005.
- [33] I. A. Levitskii, S.E. Barantsevz, N. V. Mazura. Particulars of structure and phase formation in zirconium-containing frits and glazes. *Steklo keram.* (7), P. 25–28, 2009.
- [34] H. G. Schurecht, D. H. Fuller. Some effects of thermal shock in causing crazing of glazed ceramic ware. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 14 (8), P. 565–571, 1931.
- [35] S. B. Felisbino, I. W. Lilanezz, Z. H. G. Riella, A. M. Berrzardin. Influence of glaze particle size distribution on surface tension and gloss. *Castellon, Spain*, P. 201–208, 2004.
- [36] M. Lesniak, J. Partyka, K. Pasiut, M. Sitarz. Microstructure study of opaque glazes from  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  system by variable molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  by FTIR and Raman spectroscopy. *J. Mol. Stru.* Vol. 1126, P. 1–11, 2016.



---

**CONCLUSION GÉNÉRALE  
ET  
PERSPECTIVES**

---

Le choix d'une formulation pour la préparation des émaux doit prendre en compte les différentes caractéristiques ciblées à savoir : des propriétés physico-chimiques, des propriétés mécaniques, des propriétés esthétiques (la blancheur) et des considérations socio-économiques (la qualité et le coût de production).

Dans ce contexte nous avons effectué ce travail expérimental au sein de la société céramique sanitaire (SCS) d'El-Milia Jijel afin de proposer des solutions pour le développement et l'amélioration de la qualité finale des pièces en céramique sanitaire.

Pour la réalisation de cette thèse, nous avons divisé notre travail de recherche en deux parties intéressantes :

L'ensemble des résultats obtenus dans la première partie répond au première préoccupation de cette thèse qui basée sur l'effet du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  sur les propriétés des émaux afin de trouver une nouvelle formulation optimale en matière première.

A l'issue de cette partie, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

L'analyse thermique différentielle ATD des échantillons crus a révélé beaucoup des informations sur les phénomènes physico-chimiques lors de l'interaction émail-tesson.

Les analyses obtenues par DRX et MEB ont identifié la présence de phases cristallines le zircon et le quartz. Afin de confirmer ces dernières phases, les spectroscopies IRTF et Raman ont révélé des bandes de vibration qui sont attribuées aux zircon et quartz.

Il est important de signaler que les cristaux du zircon dispersés dans la matrice vitreuse sont à l'origine d'une amélioration significative de : la résistance à la flexion, la microdureté de Vickers, la blancheur et l'opacité.

Les résultats expérimentaux ont montré que la composition optimale est celle de l'échantillon  $E_5$  qui possède un rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  égal à 12.60 avec une valeur élevée de résistance à la flexion de l'ordre de  $(55.05 \pm 6 \text{ MPa})$ , une valeur de microdureté de Vickers assez importante de  $6165.35 \pm 271 \text{ MPa}$  et la valeur de blancheur la plus élevée égale 87.00%.

En ce qui concerne la deuxième partie, elle répond au seconde préoccupation de ce travail qui consiste à évaluer l'incorporation du kaolin de Djebel Debbagh  $DD_1$  dans la préparation des émaux sanitaires et nous pouvons conclure les points suivants :

L'expérience a montré que la distribution granulométrique influe considérablement sur l'homogénéisation des matériaux. L'étude granulométrique sur nos émaux a indiqué une distribution granulométrique bimodale avec des valeurs du diamètre médian des particules  $D_{50}$  les plus faibles, par conséquent nos échantillons possèdent une meilleure densification.

L'analyse thermique nous a permis d'étudier les phénomènes qui interviennent lors de la cuisson émail-substrat, il s'agit bien évidemment la formation de méta-kaolin instable. Ensuite les composés carbonatés se décomposent dans l'intervalle de température [600 – 830 °C]. Ainsi que, la fusion congruente du feldspath sodique se déroule à température 1100 °C. Nous devons signaler que le zircon reste stable à la température de 1250 °C.

Les analyses par DRX et MEB ont identifié la présence de deux cristaux le quartz et le zircon. En outre les spectroscopies IRTF et Raman ont confirmé cette identification par des bandes de vibrations attribuées aux quartz et zircon et sachant que ce dernier peut contribuer à l'amélioration de l'opacité et de la blancheur des surfaces émaillées.

L'intégration du kaolin local DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux a développé des caractéristiques intéressantes notamment la blancheur à une amélioration importante de l'ordre 93.30% ceci est due à l'absence pratiquement des oxydes colorants (comme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la composition chimique du kaolin DD<sub>1</sub>. Il faut noter que notre échantillon a le plus faible taux d'absorption d'eau de l'ordre de (0.19 ± 0.04%), ce qui garantit l'imperméabilité des céramiques émaillées.

Les résultats expérimentaux de l'échantillon EaDD<sub>1</sub> ont montré beaucoup de satisfaction à savoir : la résistance à la flexion est d'environ 56.07 ± 5.61 MPa et la microdureté de Vickers est de l'ordre 7952.80 ± 101.76 MPa.

L'étude de la résistance des surfaces émaillées aux attaques chimiques a révélé que nos échantillons ont une bonne résistance chimique, ce qui résulte une compatibilité chimique stable. En plus les couches émaillées montrent une surface lisse et sans défauts visibles tels que des bulles ou des fissures.

À la lumière de ces résultats, on peut conclure, que les propriétés de l'échantillon EaDD<sub>1</sub> peuvent concurrencer avec celles de l'émail de référence Eref et des émaux sanitaires commerciaux, par conséquent notre échantillon à un impact positif dans le secteur socio-économique.

Les travaux qui ont été réalisés ont permis d'apporter quelques éléments de réponse aux exigences posées, cependant ils ont soulevé quelques points intéressants à effectuer au futur travail à savoir :

- ◆ Valorisation d'autre matière première locale dans la formulation des émaux de la céramique sanitaire comme le feldspath de Ain Barber, Annaba sachant que cette matière présente environ 35% en poids dans la formulation des émaux.

- ◆ Afin d'économiser l'énergie de production et protéger l'environnement, il serait intéressant, de l'intégration dans la composition des émaux des déchets industriels (verre recyclé, laitier de haut fourneau...) qui sont les mêmes compatibilités chimiques avec quelques matières utilisées dans l'industrie céramique sanitaire.
- ◆ L'étude de l'effet de nano particules de l'oxyde de cobalt préparé par voie de décomposition de l'oxalate sur les propriétés des émaux de la céramique sanitaire notamment la rugosité et la brillance.

---

## **ANNEXES**

---

## Annexe A

## ♦ Défauts et remèdes éventuels des émaux de la céramique sanitaire.

Défaut	Descriptif	Origine	Remèdes
<b>Plombage du bain d'émail</b>	Sédimentation rapide de l'émail.	Nature de l'eau utilisée.	Ajout dans l'émail de 1% de bentonite ou 0.1% d'agent suspensif.
	Déclassement avec dépôt dur au fond du récipient.	Ajout de défloculant ou de colle dans l'émail. Émail alcalin s'hydrolysant rapidement en barbotine.  Transport du bain d'émail (vibrations).	Ne pas conserver trop longtemps les bains de l'émail alcalin.  Eviter les transports sur une longue distance. Agiter le bain fréquemment.
<b>Tressailage</b>	Réseau de fines fentes à la surface de l'émail (aspect craquelé).	Mauvais accord de dilatation entre la pâte et l'émail (dilatation trop élevée de l'émail).	Pour un bon accord de dilatation l'émail doit toujours être en légère compression. Pour ce faire, le coefficient de dilatation de l'émail doit être plus bas que celui du tesson (- 10 % environ).
	Réseau plus ou moins large parfois peu visible à l'œil nu.	Gonflement du tesson à l'humidité (vieillessement).  Surépaisseur d'émail.	Utiliser une pâte présentant une dilatation plus élevée.  Augmenter la température de cuisson du biscuit.  Ajout de 5 à 10 % de kaolin ou de silice micronisé dans l'émail.  Réduire l'épaisseur de l'émail.

<b>Écaillage</b>	Après cuisson l'émail se détache du support sous forme d'écailles principalement sur le bord des pièces.	<p>Mauvais accord de dilatation entre la pâte et l'émail.</p> <p>Dilatation de l'émail beaucoup trop basse par rapport au tesson (taux de compression de l'émail trop élevé).</p> <p>Finissage trop poussé des bords des pièces en cru à l'éponge et à l'eau.</p>	<p>Augmenter la dilatation de l'émail en ajoutant 5 à 10% de fondant SC 298.</p> <p>Cuire le biscuit à plus basse température.</p> <p>Finissage modéré des pièces à l'éponge ou bien finissage à sec.</p>
<b>Retrait d'émail</b>	Retirements de l'émail par endroits.	<p>Traces de doigts, graisse, poussières sur le biscuit.</p> <p>Présence de sels solubles ou de sulfates dans la pâte.</p> <p>Rebroyage prolongé des émaux.</p>	<p>Brossage des pièces en biscuit avant émaillage. Soins dans la manipulation.</p> <p>Ajout de 2 à 5% de carbonate de baryum dans la pâte.</p> <p>Ajout de 2 à 5% de fondant SC 298.</p> <p>Ne pas rebroyer les émaux qui sont livrés prêts à l'emploi.</p>
<b>Pinhole</b>	<p>Multitude de petits trous d'épingle à la surface de l'émail.</p> <p>Aspect coque d'œuf.</p>	<p>Manque de cuisson du biscuit.</p> <p>Émail incuit.</p> <p>Émail surcuit.</p> <p>Cuisson de l'émail en atmosphère humide ou confinée.</p>	<p>Augmenter la température de cuisson du biscuit.</p> <p>Augmenter la température de cuisson de l'émail. Faire un palier de 30 à 60 min.</p> <p>Abaisser la température de cuisson. Sécher les pièces avant cuisson.</p>

			<p>Prévoir une aération du four et une aération entre les pièces.</p> <p>Contrôler l'épaisseur de l'émail.</p>
<b>Aspect martèle</b>	<p>Surface de l'émail irrégulière avec vagues.</p> <p>Aspect peau d'orange.</p>	<p>Épaisseur d'émail trop forte.</p> <p>Email trop visqueux.</p> <p>Température de cuisson trop basse.</p> <p>Mauvais nappage lors de l'émaillage.</p> <p>Pulvérisation : -Pression d'air trop importante. - Viscosité du bain d'émaux trop bas.</p>	<p>Ajout de 5 à 10% de fondant.</p> <p>Augmenter la température de cuisson.</p> <p>Ajout de 0.2% d'agent 334 en solution à 2% dans de l'eau. (→ 10 cm<sup>3</sup> de solution pour 100 g d'émail sec).</p> <p>-Diminution de la pression. -Diminution de la quantité d'eau.</p>
<b>Décoloration</b>	Teinte faible, terne comparée au modèle.	<p>Température de cuisson trop élevée.</p> <p>Atmosphère du four réductrice (four à gaz).</p>	<p>Contrôler la température du four à l'aide d'anneaux situés à plusieurs emplacements dans le four.</p> <p>Contrôler l'atmosphère du four (pas de flamme sortant dans la cheminée).</p>
<b>Tâches</b>	Tâches et traînées jaunâtres dans la pâte, très visible avec l'emploi d'une couverte transparente.	Sels solubles de vanadium contenus dans certaines argiles composant la pâte.	<p>Ajout de 2 à 4% de carbonate de baryum dans la pâte.</p> <p>Utilisation d'une couverte non plumbeuse.</p>



**Annexes B****◆ Résistance des émaux aux acides à température ambiante (NF D14-506).****I. Objet et domaine d'application**

Cette norme a pour objectif de fixer la technique de l'essai permettant de contrôler la résistance aux acides à la température ambiante, des appareils en acier émaillé vitrifié, en céramique sanitaire émaillée. Par convention, l'attaque de l'acide citrique à 10% est considérée comme représentatives de la gamme des acides pouvant être en contact avec l'émail d'un appareil sanitaire.

**II. Principe**

Soumettre la surface émaillée au contact d'une solution d'acide citrique (10%) de pureté 99.5% à la température ambiante pendant un temps déterminé et procéder à l'examen de l'aspect de la surface émaillée.

**III. Appareillage**

Il comprend essentiellement :

- 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 montre de 40 mm de diamètre.
- Une balance précise à 0.1 g près.
- Une ampoule loupe de 3.5 V montée sur un boîtier 4.5 V.

**IV. Éprouvettes**

Les éprouvettes sont constituées par des plaquettes planes de 10 ×10 cm découpées, si possible dans l'appareil ou préparées en même temps que celui-ci, avec les mêmes éléments constitutifs.

Nettoyer les éprouvettes à l'aide d'un solvant ne laisse pas de dépôt après évaporation.

Après nettoyage, passer les éprouvettes sous un courant d'eau ; si l'échantillon a été bien nettoyé l'eau doit napper parfaitement sa surface.

Rincer à l'eau distillée et sécher en tamponnant avec un torchon sec et non pelucheux.

#### **IV. Mode opératoire**

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 distillée.

Utiliser une solution d'acide citrique fraîchement préparée (moins de 6 h).

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.

Recevoir cette goutte d'un verre de montre de façon à éviter l'évaporation. Le verre de montre repose sur l'éprouvette par le bord rodé.

Laisser agir pendant 15 min.

Après le temps prescrit, enlever le verre de montre et nettoyer l'éprouvette sous un courant d'eau déminéralisée.

#### **V. Évaluation de l'attaque**

Examiner chaque échantillon soumis à l'essai dans les 2 h qui suivent l'attaque.

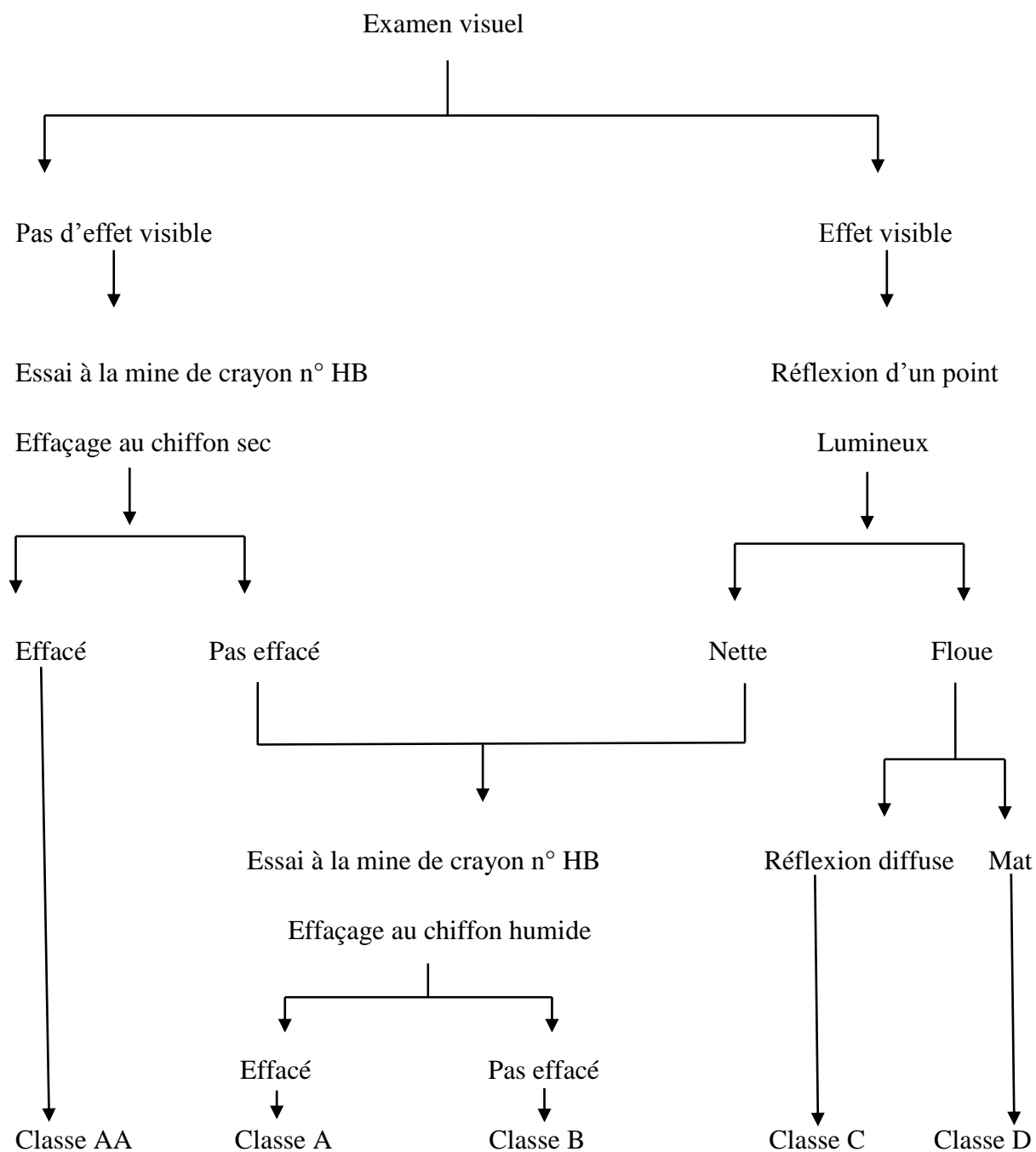
Pour l'évaluation, seule la partie de la surface de l'échantillon qui a été soumise à l'attaque acide doit être considérée.

L'évaluation est basée sur les examens visuels ci-après qui doivent être faits suivant le schéma et les résultats ci-dessous.

Examiner les différentes surfaces sous différents angles, à la distance de 2.5 cm de l'échantillon, sans verre grossissant, afin de se rendre compte si la surface attaquée diffère de la surface non soumise à l'essai (par exemple si la brillance ou la couleur ont changé ou quelques taches apparaissent). Effectuer l'examen à la lumière de jour, en évitant la lumière directe du soleil. L'échantillon peut être aussi examiné à la lumière artificielle, qui doit être suffisamment forte et uniforme.

#### **Expression des résultats**

L'expression des résultats est schématisée sur la figure suivante :



### Expression des résultats de l'attaque chimique par acide citrique.

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 d'un 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.

-Si les traits de crayon sont effacés : l'émail est classée AA.

-S'ils ne le sont pas, nettoyer à l'aide d'un chiffon humide :

-Si les traits sont effacés, l'émail est classe A.

-S'ils ne le sont pas, l'émail est classe B.

◆ **Résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches (NF D14-508)**

**I. Objet et domaine d'application**

La présente norme a pour objet de fixer la technique de l'essai permettant de contrôler la tenue de l'émail des appareils sanitaire aux produits chimiques et aux tache. Elle s'applique aux appareils sanitaire en acier émaillé vitrifié, en fonte émaillée et en céramique sanitaire émaillée.

**II. Principe**

Cette analyse, qui définit une méthode d'essai pour évaluer la résistance des surfaces émaillées aux agents chimiques domestiques et aux taches ou colorants et les soumettant des solutions types, s'inscrit dans un programme de normalisation ayant pour objectif de déterminer un ensemble de méthode d'essai pour permettre le contrôle de la qualité des appareils sanitaires émaillés.

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

**III. Mode opératoire**

**Appareillage et solution**

-Verres de montre (diamètre 40 mm).

-Eprouvette graduée de 50 ml.

-Eau oxygénée à 20 volumes.

-Solution de permanganate de potassium (10g /l).

On veillera à ce que l'eau oxygénée à 20 volumes présente un pH supérieur à 6, et la conservation soit faite dans un flacon de verre fumé.

Les éprouvettes sont constituées par des plaquettes planes de dimension  $10 \times 10$  cm.

#### **IV. Mode opératoire**

Les solutions doivent être fraîches (moins de 48 h).

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 2 h. Retirer alors les verres. Rincer les éprouvettes avec de l'eau déminéralisée et les essuyer avec un linge propre.

#### **V. 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 : tache, légère tache ou absence de coloration.

## Annexes C

## ◆ Fiche technique du kaolin Remblend (RMB).

Kaolin

## Remblend

## APPLICATION(S)

Sanitaryware, Tableware, Electrical Porcelain

## PRODUCT SPECIFICATION

CHEMICAL ANALYSIS (%)	Min.	Value	Max.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	1.17	1.29
K <sub>2</sub> O	2.05	2.25	2.45

## PARTICLE SIZE ANALYSIS (%)

> 53 µm	-	-	0.25
> 8 µm	14	19	24
< 2 µm	34	39	44

## CASTING DATA

Casting concentration (mass % solids)	64.5	66.5	68.5
Casting rate (mm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.90	1.90	2.90

## TYPICAL PROPERTIES

CHEMICAL ANALYSIS (%)	Value
SiO <sub>2</sub>	48.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.5
TiO <sub>2</sub>	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.10
CaO	0.07
MgO	0.30
L.O.I.	12.0

MODULUS OF RUPTURE (MN.m<sup>-2</sup>)

At 80 % RH	0.50
------------	------

## CASTING DATA (mass %)

P84 demand	0.48
------------	------

## FIRED PROPERTIES (%)

	AT 1180°C	AT 1280°C
Brightness	82.0	83.0
Water absorption	16.5	9.5
Linear contraction	7.0	10.5

## PRODUCT FORM &amp; STANDARD PACKAGING

Powder, lumps
Big bag, 25-50 kg bags, bulk

Typical data values do not represent a specification. The data quoted are determined by the use of Imerys Standard Test Methods, copies of which will be supplied on request. Every precaution is taken in production to ensure the products conform to our published data. Since the products are based on naturally occurring materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.

**Production Site**  
Imerys Minerals Ltd  
Par Moor Centre  
Par Moor Road  
Par, Cornwall  
PL24 2SQ, UK

Tel. +44 (0) 1726 81 8000  
Fax: +44 (0) 1726 81 1200

Email  
info@imerys-ceramics.com

Website  
[www.imerys-ceramics.com](http://www.imerys-ceramics.com)




FM 14752

◆ Fiche technique du kaolin Djebel Debbagh DD<sub>1</sub>.

SOALKA

**ENOF SUBSIDIARY**

JOINT STOCK COMPANY



CAPITAL 90.000.000 DA

**Head - Office** 31, Med Hattab street, Hacene Baddie, El Harrach - Algiers - Algeria  
 Tél / Fax : +213 21 52 17 36.  
 Site web : [www.soalka.enof-mines.com](http://www.soalka.enof-mines.com)  
 E-mail : [soalka@enof-mines.com](mailto:soalka@enof-mines.com)

**Localisation** Plant of Debbagh  
 P.O. Box 125, Guelma - Algeria  
 Tél : +213 37 22 95 15

**D.D.1  
KAOLIN**

**CHEMICAL COMPOSITION**

SiO <sub>2</sub>	43.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06
MgO	0.12
MnO	0.00
CaO	0.01
SO <sub>3</sub>	0.29
P.A.F	16.46

**PHYSICAL CHARACTERISTICS**

Whiteness	≥ 85
Humidity	15 % ± 2%
Packed density	1.7 g / cm <sup>3</sup>
Granulometry	0 - 400 mm
Whiteness	82 %

**Baking properties**

Temp C°	1 180	1 280
Absorption %	8,0	1,6
Shrinkage %	16,5	21,2
Mechanical resistance kgf/cm <sup>2</sup>	66,2	87,7

**Fields of application**

- fine ceramics
- crocery - ware
- charges for paints and paper industries

**Packing**

Delivered in bulk or in one ton big bag

## ◆ Fiche technique du feldspath sodique.



KALTUN IBERICA, S.L.  
 Muelle de la Ceramica s/n  
 12100 Grac - CASTELLON  
 ESPAÑA  
 Tel. 00 34 964 73 70 50  
 Fax 00 34 964 28 62 66  
 E-mail: mangel@kaltun.com

### FELDESPATO SODICO STD 63

<b>Origen producto</b>	; Çine – AYDIN - Turquía		
<b>Materia</b>	; Feldespato sódico de alta pureza, con bajo contenido en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> , procedente de los depósitos de la región de Çine. Material no flotado.		
<b>Embalaje</b>	; Granel / cisterna		
<b>Analisis Químico</b>	<b><u>Elemento</u></b>	<b><u>%</u></b>	<b><u>Típico</u></b>
	SiO <sub>2</sub>	69,00	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,00 – 19,00	17,80
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,15	0,10
	TiO <sub>2</sub>	< 0,35	0,31
	CaO	0,75	
	MgO	0,10	
	Na <sub>2</sub> O	9,5 – 10,50	10,10
	K <sub>2</sub> O	0,25	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	
	L.O.I	0,32	
	Humedad	< 1,00	
<b>Tamaño partícula</b>	; Residuo sobre tamiz 63 micras Método: Tamiz vía seca	< 1,0 %	0,5 %

These figures are average values from numerous measurements.



◆ Fiche technique du quartz.



## Fiche Technique

\* Sable blanc brut pour Céramique :

Elément	Formule	%
Silice Totale	SiO <sub>2</sub>	97.60
Oxyde d'Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83
Oxyde de fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30
Oxyde de calcium	CaO	0.60
Oxyde de Magnésium	MgO	0.70
Oxyde de potassium	K <sub>2</sub> O	0.50
Oxyde de sodium	Na <sub>2</sub> O	0.10
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	0.049
Oxyde de chrome	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.037
Oxyde de manganèse	MnO	0.011
Anhydride phosphorique	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.086
Anhydride sulfurique	SO <sub>3</sub>	0.26
Perte au feu	/	0.38


Granulométries disponibles :

- 0.8 à 1.25 mm : silex de filtration
- 0.8 à 1.80 mm : silex de filtration
- 1.5 à 2.60 mm : support de filtration
- 3 à 5.6 mm : support de filtration

Conditionnement :

- Big Bags de 2 tonnes.
- Sacs de 25 et 50 Kg.

◆ Fiche technique du carbonate de calcium.



ALCAL UF5

Fiche technique

Le gisement El-khroub occupe la partie sud ouest du massif Oum Settas au nord-est de Constantine il est constitué de calcaire d'origine biochimique Néré tique caractérisé par une grande pureté chimique et une blancheur élevée

Caractéristiques chimiques

CaCO <sub>3</sub>	99%
CaO	56,33%
SiO <sub>2</sub>	0,06%
Na <sub>2</sub> O	0,14%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%
MgO	0,38%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%
Perte au feu	43,00%
Ph	9


Caractéristiques physiques

Dureté ( Mohs):	3
Poids spécifique:	2,7
Densité apparente non tassée:	0,80g /cm <sup>3</sup>
Blancheur (CR 310 MINOLTA ):	L: 95,31 a+0,19 b+2,36
Prise d'huile (NF.T30.022):	25g/100g de poudre
Prise D O P ( NF.T 30.022):	34g/100g de poudre
Humidité à l'ensachage:	0,07%
Indice de réfraction:	1,71

Répartition granulométrique

Inférieur à 3µm : 14%
Diamètre médian : 7µm
Inférieur à 20µm : 98%

Distribution granulométrique des particules



diffraction laser ( 2000 )

Les valeurs figurant dans cette fiche technique sont des valeurs caractéristiques moyennes de la production

Conditionnement

En vrac  
Big-bag ( 1tonne )  
Palettes houssées (48 sacs de 25kg)

Principales utilisations

Peinture mate et satinée en phase aqueuse et phase solvant.  
Peinture en poudre hydrodispersible  
Peinture routière et Peinture industrielle  
P V C plastifié  
Caoutchouc et plastique industriel  
Différentes colles  
Composites  
Etanchiété, isolation

DG : Z.I Gué de Constantine Alger tel: 021 83 93 86 / 021 83 93 87 /Fax: 021 - 83 93 84  
Usine Carbonate de Calcium El-khroub W. Constantine Tél: 031 95 41 76 / 95 41 14 Fax: 031 95 41 13

mars-04

## ◆ Fiche technique du zircon.


**CHILCHES  
MATERIALS**
**MICROZIR®**
**FICHE TECHNIQUE DES SPÉCIFICATIONS**

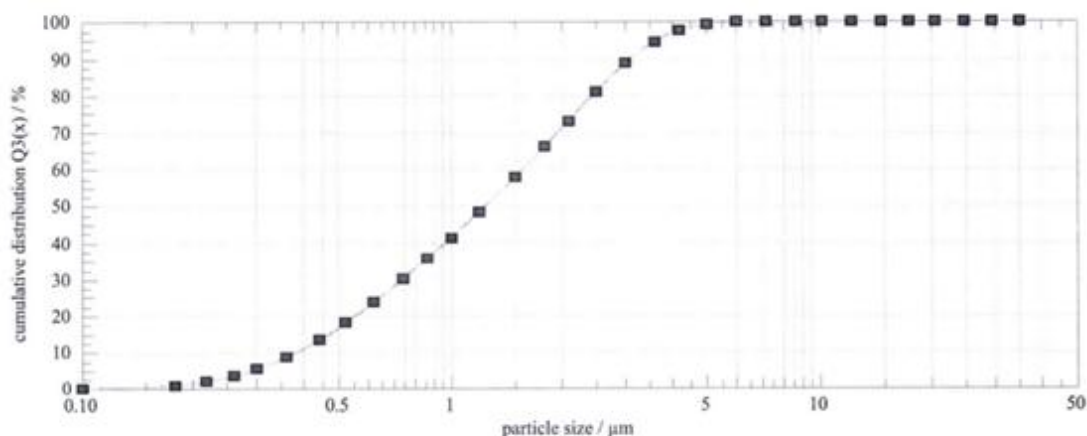
Rev 1: 21-10-13

PAGE: 1/1

**MICROZIR 5 MICRONS**

Analyse Chimique			Propriétés physiques	
	GUARANTEED SPECIFICATIONS	TYPICAL		
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	> 65%	65,9	Poids spécifique	4.6-4.8
TiO <sub>2</sub>	< 0,20%	0,13	Dureté Mohs	7.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,15%	0,08	Point de fusion	2.200 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 1,50%	0,45	Perte au feu	<0,9%
SiO <sub>2</sub>	< 33,0%	32,1	Solubilité dans l'eau	Insoluble
Uranium + Thorium	<500ppm.	3,9 Bq/g	Inflammabilité	Ininflammable
			Apparence	Poudre blanche

Analyse Granulométrique Laser			
	Typique (microns)	Minl.Garanti	Maxi. Garanti
d10	0.3	0.19	0.45
d50	1.3	1.2	1.5
d97	4.5	4.0	5.0


**Présentation**

Vrac, Big Bags et sacs en papier

**CHILCHES MATERIALS, S.A.**  
 Polígono Industrial Els Plans, sector ZI 12592 CHILCHES, (Castellón) España  
 Tel. +34 964 584 030 Fax.+34 964 584 031  
[www.chilchesmaterials.com](http://www.chilchesmaterials.com)

◆ Fiche technique de la dolomie.

<b>Analyse chimique</b>	<b>Poids (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0.20</b>
		<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.036</b>
		<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.034</b>
		<b>CaO</b>	<b>31.45</b>
		<b>MgO</b>	<b>20.38</b>
		<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0.02</b>
		<b>P.A.F</b>	<b>47</b>
<b>Analyse granulométrique</b>	<b>Poids (%)</b>	<b>0-400 mm</b>	
<b>Couleur</b>	<b>Gris clair</b>		
<b>Propriétés physique</b>	<b>Dureté</b>	<b>3.45</b>	
	<b>Porosité</b>	<b>0.8</b>	
	<b>Densité</b>	<b>2.89</b>	
	<b>Température de fusion (°C)</b>	<b>1400</b>	

◆ Fiche technique de l'oxyde de zinc.

<b>Analyse chimique</b>	<b>Poids (%)</b>	<b>ZnO</b>	<b>99.97</b>
		<b>Pb</b>	<b>0.046</b>
		<b>Cd</b>	<b>0.026</b>
		<b>Fe</b>	<b>0.005</b>
<b>Analyse granulométrique</b>	<b>Poids (%)</b>	<b>Refus au tamis de 45 μ</b>	
<b>Couleur</b>	<b>Blanc</b>		

## ◆ Fiche technique de l'argile Hycast VC.

### BALL CLAY

# Hycast VC

#### APPLICATION

Sanitaryware

#### PRODUCT SPECIFICATION

CHEMICAL ANALYSIS (%)	Min.	Value	Max.
SiO <sub>2</sub>	50	53	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	30	32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.2	1.4
TiO <sub>2</sub>	0.9	1.0	1.3
K <sub>2</sub> O	1.8	2.0	2.3
L.O.I.	11.0	12.2	13.5

#### PHYSICAL PROPERTIES

M.B.I. (mg.g <sup>-1</sup> )	20	25	30
------------------------------	----	----	----

#### CASTING DATA

Casting concentration (mass % solids)	65.5	66.5	68.0
M75 sodium silicate + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> demand (mass %) 7 poise	0.60	0.75	0.90
M75 sodium silicate + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> demand (mass %) 5 poise	0.90	1.05	1.20
Thixotropy V60 @ 7 poise	1	100	200

#### TYPICAL PROPERTIES

CHEMICAL ANALYSIS (%)	Value
Na <sub>2</sub> O	0.2
CaO	0.2
MgO	0.3
Carbon	2.2

#### PARTICLE SIZE ANALYSIS (%)

> 125 µm	1.5
> 53 µm	2.5
< 5 µm	91
< 2 µm	77
< 1 µm	67
< 0.5 µm	54

#### CHEMICAL PROPERTIES (%)

Water soluble salts	0.15
---------------------	------

#### MODULUS OF RUPTURE (MN.m<sup>-2</sup>)

Dried at 110 °C	5.5
-----------------	-----

#### FIRED PROPERTIES (%)

	1120°C	1180°C	1240°C
Brightness	70	62	56
Water absorption	9.0	5.5	3.0
Linear contraction	11.0	13.0	14.0

#### PRODUCT FORM & STANDARD PACKAGING

Powder, shredded, slurry
Big bag, 25-50 kg bags, bulk

December 2014

© Imerys Ceramics 2014

#### Tenth Edition

This version supersedes the version dated October 2014

#### Production Site

Imerys Minerals Ltd  
Higher Brocks Plantation,  
Old Newton Road,  
Teigngrace,  
Newton Abbot,  
TQ12 6QZ, Devon, United  
Kingdom

Tel: +44 (0) 1626 83 2366

Fax: +44 (0) 1626 83 5683

#### Email

info@imerys-ceramics.com

#### Website

[www.imerys-ceramics.com](http://www.imerys-ceramics.com)



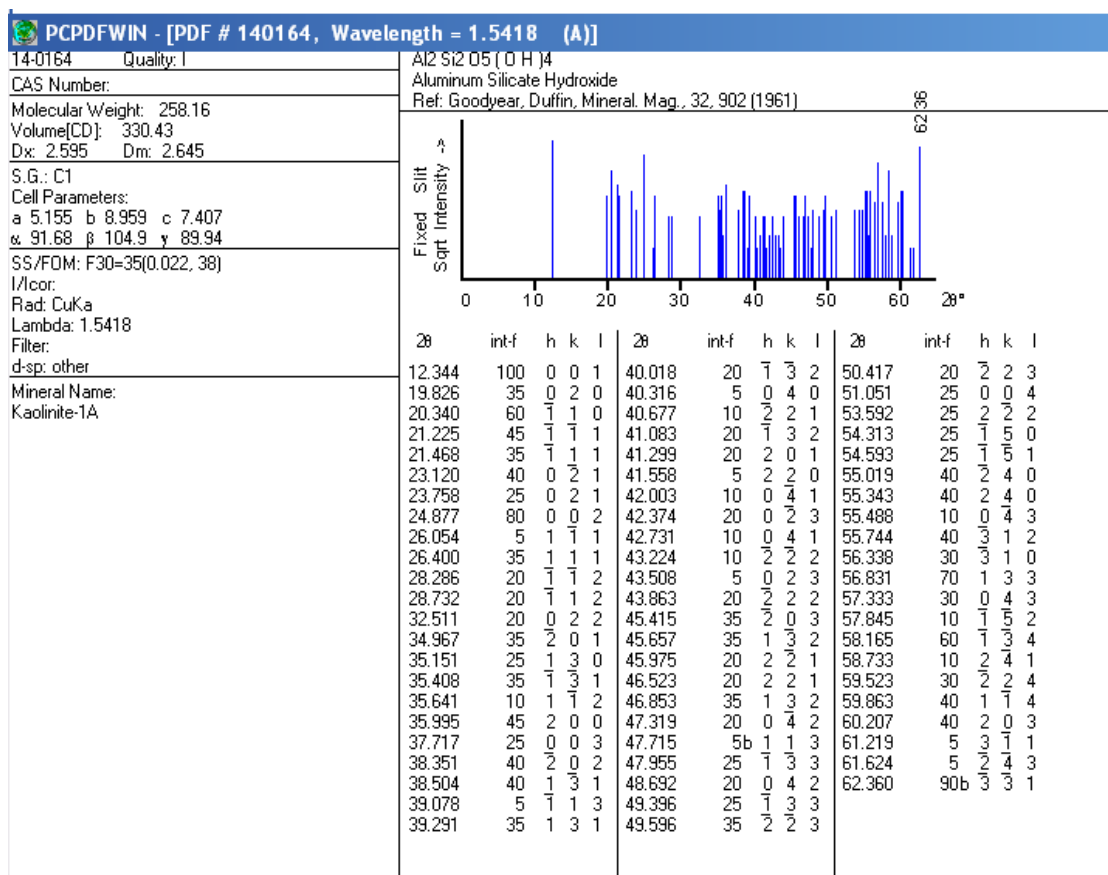
Typical data values do not represent a specification. The data quoted are determined by the use of Imerys Standard Test Methods, copies of which will be supplied on request. Every precaution is taken in production to ensure the products conform to our published data. Since the products are based on naturally occurring materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.



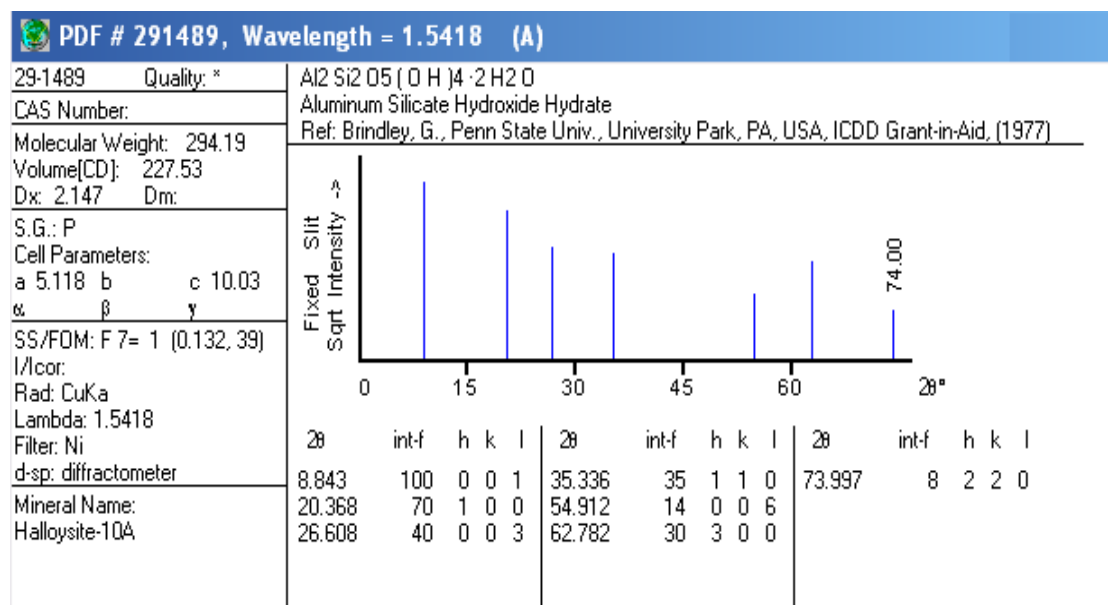
**IMERYS**  
Ceramics

## Annexes D

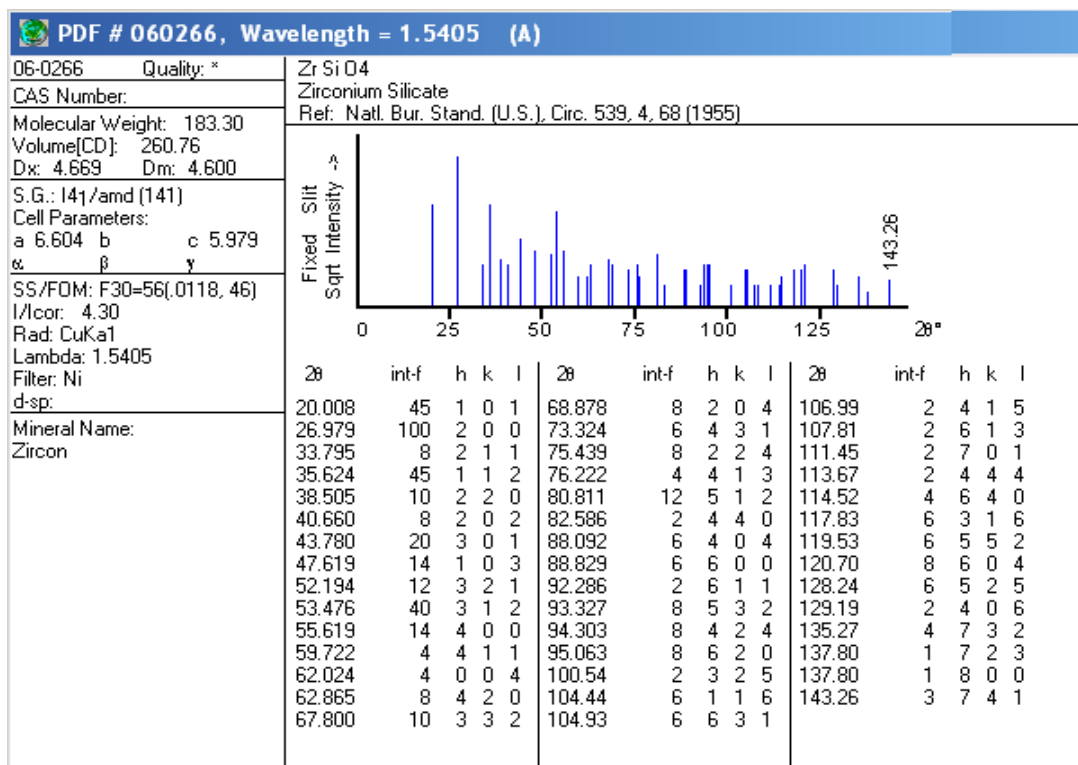
## ◆ Le fichier JCPDS 03-0058 de la kaolinite.



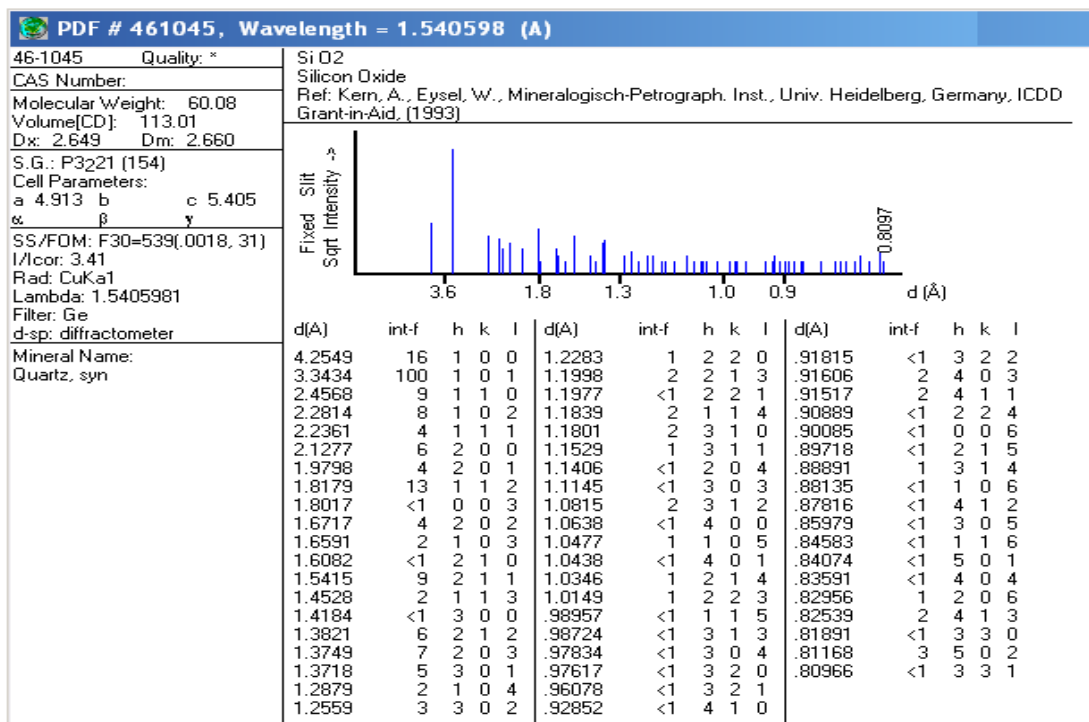
## ◆ Le fichier JCPDS 13-0375 de l'halloysite.



◆ Le fichier JCPDS 06-0266 du zircon.



◆ Le fichier JCPDS 46-1045 du quartz.



---

## **TRAVAUX DE RECHERCHE DE LA THÈSE**

---



## Publications et communications liées à cette thèse

### a. Publications internationales

Les travaux de recherche de la thèse ont fait l'objet de deux publications internationales :

- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani, Y. Belhocine. Effect of  $ZrSiO_4/ZnO$  ratio on the properties of Opaque Glazes Used in -Ceramic Sanitary-ware Industry. Iranian Journal of Materials Science and Engineering (IUST). Vol. 17 (2), P. 92–103, 2020.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani, M. Hamidouche, Y. Belhocine. Preparation, microstructure studies and mechanical properties of glazes ceramic sanitary ware based on kaolin. Science of Sintering.

### b. Communications internationales et nationales

De plus, les résultats des travaux de recherches ont fait l'objet de plusieurs communications lors de conférences internationales et nationales :

- K. Boudeghdegh, S. Benkacem, M. Ferkhi, R. Aguib, H. Laggoun. Influence of the  $ZrSiO_4$  and  $ZnO$  on the whiteness and physical-mechanical properties of industrial ceramic sanitary-ware, 15th Conference Exhibition of the European Ceramic Society, Budapest, Hungary, P. 592-592, 2017.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Preparation and characterization of traditional opacified glazes sanitary-ware obtained by high- temperature. First Arab Conference on Mechanical Engineering, Biskra, 2017.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Effet du Zircon sur la structure et les propriétés des émaux céramique sanitaire, International Symposium on Materials Chemistry, P. 76, Boumerdes, 2018.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Effect of the Zircon and  $ZnO$  on the physical chemical properties of opaque glazes for ceramic sanitary-ware. International Conference on Materials Science, Sétif, 2018.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Elaboration and characterization of glazes for ceramic sanitary-ware in multicomponent oxide system based on lokal kaolin. International Conference on Nanomaterials and Renewable Energies, Skikda, 2018.

- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Valorization of white Algerian kaolin in the preparation of the glazes sanitary-ware ceramics. The 6 International Conference on Welding, Non Destructive Testing and Materials Industry, Skikda, P. 19, 2018.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh. Elaboration and characterization of glazes ceramic sanitary ware in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$  system. The 3rd International Conference on Electromechanical Engineering, Skikda, P. 84, 2018.
- S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani. Potentialités d'utilisation de kaolin Algérien dans l'industrie des émaux céramique sanitaire : cas du gisement de Djebbel Debbagh (Guelma). 1<sup>ère</sup> séminaire national de physique et chimie des matériaux ENSET Azzaba, Skikda, 2018.

<b>Author</b>	<b>SAMRA BENKACEM</b>
<b>Title</b>	Development And Characterization Of the glazes for Ceramics Sanitary-ware Of El-Milia-Jijel
<b>Director of thesis</b>	Kamel Boudeghdegh. University of Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel, Algeria.

---

The investigation carried out in this these is a major contribution to the field of glaze ceramic since we have made an extensive experimental study which was divided into two parts.

In the first part, we have studied the effect of  $ZrSiO_4/ZnO$  ratio on the properties of the glaze to be used on ceramic sanitary-ware. Structural and morphological characterization of these glazed ceramics, were identified by XRD, SEM, FTIR and Raman Spectroscopy. Furthermore, thermal properties were determined by DTA and TG techniques. Besides, flexural strength, Vickers Microhardness, whiteness and chemical resistance were investigated experimentally. XRD analysis showed that zircon and quartz are the crystallines phases. It was found that an increase of the  $ZrSiO_4/ZnO$  ratio part weights from 3.85 to 67, causes an increase in the zircon crystallite particle size from 203.90 to 288.86 Å. The glaze exhibits the highest whiteness value when the ratio of  $ZrSiO_4/ZnO$  becomes 12.60.

In the second part, we have studied the use of an Algerian kaolin (from Djebel Debbagh denoted as  $DD_1$ ) in the composition of glazes ceramic for sanitary-ware. Two glazes based on kaolin  $DD_1$  denoted as  $GaDD_1$  and  $GbDD_1$  were prepared with conventional ceramic processing techniques at temperature 1250 °C. In the sample  $GaDD_1$ , it was found that the degree of whiteness is very high and reaches 93.30%. However, the water absorption coefficient is low which is about  $0.19 \pm 0.04\%$ . In addition, the flexural strength and the Vickers microhardness are respectively, about  $56.07 \pm 5.61$  MPa and  $7952.80 \pm 101.76$  MPa. These properties are compatible with those of the glaze reference Gref and commercial sanitary ware glazes, indicating the potential use of kaolin  $DD_1$  in the production of glazed ceramic for sanitary ware applications.

**Keywords:** Glazes; Ceramic sanitary-ware;  $ZrSiO_4/ZnO$  ratio; flexural strength; Vickers Microhardness; Whiteness; Kaolin  $DD_1$ .



Le travail de cette thèse est s'inscrit dans le cadre de proposer des solutions pour le développement de la qualité des pièces en céramique sanitaire. Pour atteindre nos objectifs visés, nous avons ciblé deux parties :

La première partie est consacrée à étudier l'effet du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  sur les propriétés des émaux de la céramique sanitaire afin d'obtenir une composition optimale en matière première. La caractérisation structurale et morphologique de ces émaux a été déterminée par DRX, MEB, IRTF et spectroscopie Raman. De plus, les transitions thermiques des échantillons crus ont été déterminées par les techniques ATD et ATG. En outre, la résistance à la flexion, la microdureté de Vickers, la blancheur et l'attaque chimique ont été effectuées expérimentalement. Les résultats obtenus par DRX ont identifié que la présence de phases cristallines le zircon et le quartz. Il a été constaté qu'une augmentation du rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  entraîne une augmentation de la taille des particules de cristallite de zircon de 203.90 à 288.86 Å. A l'issue de cette partie on a constaté que la composition optimale, est celle qui possède un rapport de  $ZrSiO_4/ZnO$  égal à 12.60 et de meilleurs caractéristiques notamment le degré de la blancheur de l'ordre 87.00%, la résistance à la flexion de  $(55.05 \pm 6.67 \text{ MPa})$  et la microdureté Vickers de l'ordre de  $(6165.35 \pm 271 \text{ MPa})$ .

La deuxième partie consiste à évaluer l'utilisation de kaolin DD<sub>1</sub> dans la composition des émaux sanitaires. Les résultats obtenus ont montré que notre échantillon EaDD<sub>1</sub> possède les meilleures caractéristiques à savoir : un degré de blancheur très élevé de l'ordre de 93.30%, un faible taux d'absorption d'eau de l'ordre  $0.19 \pm 0.04\%$ , la valeur de la résistance à la flexion de  $56.07 \pm 5.61 \text{ MPa}$  et la microdureté de Vickers de l'ordre  $7952.80 \pm 101.76 \text{ MPa}$ . Les résultats obtenus donnent une indication positive avec l'utilisation du kaolin algérien DD<sub>1</sub> dans la préparation des émaux des céramiques sanitaires.

**Mots-clés :** Émaux ; Céramique sanitaire ; Rapport  $ZrSiO_4/ZnO$  ; Résistance à la flexion ; Microdureté Vickers ; Blancheur ; Kaolin DD<sub>1</sub>.

## ملخص

إن الأعمال التي درست في هذه الأطروحة هو مساهمة كبيرة في مجال الميناء السيراميكي الصحي حيث قمنا بإجراء دراسة تجريبية واسعة النطاق تم تقسيمها إلى قسمين:

أولاً، درسنا تأثير نسبة الزركون و أكسيد الزنك على خواص الميناء التي تستخدم في الأدوات الصحية الخزفية. تم تحديد التوصيف الهيكلي والمورفولوجي لهذه الموائ السيراميكية بواسطة حيود الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، مطيافية الأشعة تحت الحمراء ورامان الطيفي. كما أنه، تم تحديد الخواص الحرارية بتقنيات التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني. بالإضافة إلى ذلك ، تم اختبار قوة الانحناء، ميكروصلادة فيكرز ، البياض والمقاومة الكيميائية بشكل تجريبي. يُظهر تحليل الأشعة السينية أن الزركون و الكوارتز هما المراحل البلورية الرئيسية. وقد وجد أيضًا أن الزيادة في نسبة الزركون و أكسيد الزنك من 3.85 إلى 67، تسبب ارتفاعاً في حجم الجسيمات البلورية للزركون من 203.90 إلى 288.86 أنقستروم. كما أنه يظهر الميناء أعلى قيمة بياض تقدر ب 87.00% عندما تصبح نسبة الزركون و أكسيد الزنك 12.60.

ثانياً، درسنا استخدام الكاولين الجزائري (من جبل دباغ الذي يشار إليه باسم DD<sub>1</sub>) في تكوين الميناء السيراميكي للأدوات الصحية. قمنا بتحديد توزيع حجم الحبيبات في المصفوفة الزجاجية بإستعمال التحليل الغرائنوميتر بالليزر. أظهرت الموائ المحضرة بالكاولين المحلي الجزائري أن توزيع حجم الجسيمات ثنائي. كما بينت النتائج في العينة EaDD<sub>1</sub> أن درجة البياض عالية جداً حيث قدرت ب 93.30% و معامل امتصاص الماء منخفض وهو حوالي  $0.19 \pm 0.04\%$  بالإضافة إلى الخصائص الميكانيكية العالية و التي قدرت ب: قوة الانحناء حوالي  $56.07 \pm 5.61$  ميغا باسكال و ميكروصلادة فيكرز حوالي  $7952.78 \pm 101.76$  ميغا باسكال. قدمت النتائج الحالية مؤشراً إيجابياً لاستخدام الكاولين الجزائري في إنتاج الموائ للأدوات الصحية الخزفية.

**الكلمات المفتاحية:** موائ ؛ أدوات صحية سيراميكية ؛ نسبة الزركون و أكسيد الزنك ؛ قوة الإنحناء ؛ ميكروصلادة فيكرز ؛ البياض ؛ كاولين جبل دباغ.