

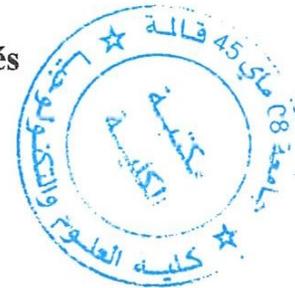
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> Année Master



753

Département : Génie des Procédés  
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés



Présenté par :  
**Himri Wahida**  
**Bougarne Samiha**

---

---

Recherche D'une Nouvelle Formulation D'email Transparent Pour Application  
Industrielle (ETER Guelma)

---

---

Sous la Direction de :

Pr.SATHA Hamid

Juin 2011



## *Remerciements*

Nous tenons d'abords à remercier « Allah » qui par sa puissance nous a donné la force et la volonté pour la réalisation de notre projet.

Nous exprimons notre reconnaissance et nos profonds remerciements à notre encadreur : Pr Hamid Satha qui nous permis grâce à ses nombreux conseils de mener à bien ce travail.

Nous remercions également notre enseignante ; M<sup>me</sup> y.boulmokh qui a fait preuve de beaucoup de bonté et de patience.

Nous remercions aussi à tous nos enseignants

Et précisément les membres de jury de notre soutenance.



# Dedicace

*Je dédie ce mémoire à mes très chers au monde mes parents qui ont sacrifié  
Éternellement une grande partie de leur vie pour bien réussir la notre.*

*Et aussi :*

- *A mes frères : Hilal Hamza*
- *A ma sœur : Rania Fatima*
- *A toute la famille grand et petit chacun sa part surtout Jassier et Boukhra.*
- *A mes amis : Lounisa Mericova, Salwa Lassica Sara, Haridi, Tijassi  
Hamza Rawyja Ali Labiba.....*
- *A mes amis de l'université et la section de 2ème année Master Génie  
Matériaux 2011*

*Samira*





# Dedicace

*Je dédie ce mémoire à mes très chers au monde mes parents qui ont sacrifié  
Eternellement une grande partie de leur vie pour bien réussir la notre.*

*Et aussi :*

- *A mes frères : Houcine Abed Anour Abed Alkader Chamece Adine  
Hakim*
- *A ma sœur : Wahiba Rania*
- *A toute la famille grand et petit obscures ses part.*
- *A mes amis : Amel Fouxia Naxiha ...*
- *A mes amis de l'université et la section de 2ème année Master Génie  
Matériaux 2011*

*Wahida*



## ***LISTES DES FIGURES :***

**Figure I-1 :** Représentation schématique de la microstructure d'une céramique.

**Figure I-2 :** Microstructure d'une porcelaine technique.

**Figure I-3 :** Courbes thermogravimétriques de la kaolinite.

**Figure I-4 :** Schéma d'élaboration d'une porcelaine dure.

**Figure I-5 :** Cinétique du séchage.

**Figure I-6 :** Courbe de cuisson théorique.

**Figure II-1 :** Transformations allotropiques de la silice en fonction de la  
Température

**Figure II-2 :** Courbe de dilatation - retrait d'un feldspath potassique

**Figure II-3 :** structure de la silice.

**Figure II-4 :** la cuisson de glaçure (après et avant).

## *LISTE DES TABLEAUX*

Tableau II-1 : Différents oxydes selon la formule de zèger employé dans quelque pays.

Tableau IV-1: pourcentage massique des matières premières de l'émail (ETRE).

Tableau IV-2 : pourcentage massique des matières premières de l'émail (Dosage 1)

Tableau IV-3 : pourcentage massiques des matières premières de l'émail (Dosage2).

Tableau IV-4 : Pourcentage massique en oxydes et PF de l'émail.

Tableau IV-5 : pourcentage massiques en oxydes et PF des matières premières

Tableau IV-6 : Les normes théoriques et résultats des principaux oxydes

Tableau IV-7 : Résultats des analyses physiques de dosage 01.

Tableau IV-8 : Résultats des analyses physiques de dosage 02.

Tableaux IV-9: Résultats de comparaison entre les deux dosages (1et2).

---

## Sommaire

---



# Sommaire

Introduction générale ..... 1

## Chapitre I: Généralités sur les matériaux céramiques

I-1 Définition des matériaux céramiques.....	3
I-2 Classification des matériaux céramiques .....	4
I-2-1 Céramiques techniques .....	5
I-2-2 Céramiques traditionnelles .....	6
I-3 les Propriétés des céramiques.....	7
I-4 procède de fabrication des matériaux céramique.....	8
I-4-1 Matières premières .....	8
I-4-1-1 Matières plastiques.....	8
I-4-1-2 les Matière dégraissantes.....	9
I-4-1-3 Matières fondantes .....	10
I-4-2 Etape de fabrication d'une pièce céramique émaille .....	11
I-4-2-1 Concassage et broyage des matières premières.....	11
I-4-2-2 Dosage .....	11
I-4-2-3 Borage humid .....	11
I-4-2-4 Tamisage .....	11
I-4-2-5 Epuration électromagnétique .....	11
I-4-2-6 Filtration.....	11
I-4-2-7 Malaxage.....	12
I-4-2-8 pourrissage.....	12
I-4-2-9 Façonnage.....	12

I-4-2-10 Séchage .....	12
I-4-2-11 Emaillage .....	13
I-4-2-12 Cuisson.....	13
I-5 Mécanisme du séchage .....	15
I-6 Conditions et stades de cuisson .....	16
I-7 la décoration.....	20

## Chapitre II : Base théorique sur formation des mails transparents

II-1 Définition.....	22
II-2 Types de glaçures.....	22
II-3-1 Les glaçures crues.....	22
II-3-2 Les glaçures frittées .....	22
II-3 Matières premières utilisées dans la production des glaçures .....	23
II-3-1 Kaolin .....	23
II-3-2 Quartz .....	23
II-3-3 Feldspath.....	25
II-3-4 Tale .....	26
II-3-5 La Dolomite .....	27
II-3-6 calcaire $\text{CaCO}_3$ .....	27
II-3-7 Tesson céramique.....	27
II-4 Différent oxydes composant les glaçures .....	28
II-4-1 La Silice ( $\text{SiO}_2$ ).....	28
II-4-2 L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	29
II-4-3 oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) .....	29
II-4-4 oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ).....	30
II-4-5 Les alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ ) .....	30

II-5 Base théoriques de formulation des glaçures.....	30
II-6 propriété des glaçures (blancheurs).....	32
II-7 préparation des glaçures.....	33
II-7-1 Préparation des glaçures crûes .....	33
II-7-2préparation des glaçures fritte.....	33
II-8 Techniques de pose de l'émail.....	34
II-8-1 L'émaillage par trempage.....	34
II-8-2 L'émaillage par pulvérisation.....	34
II-8-3L'émaillage par aspersion.....	34
II-8-4 L'émaillage par rinçage.....	34
II-8-5 L'émail au pinceau.....	34
II-9 La fusion des glaçures (l'émail) .....	35
II-10 Cuisson des glaçures .....	35
II-11 Défauts des glaçures .....	37
II-11-1 Défauts de mise en forme.....	37
II-11-2 Défauts apparaissant .....	38
II-11-3 Défauts après cuisson.....	38

### Chapitre III : Méthode d'analyse et modes opératoires

III -1 Méthodes d'Analyse chimique.....	41
III-1-1 Analyse volumétrique.....	41
III-1-1-1préparation des échantillons.....	41
III-1-1-2 Dosage des oxydes .....	42
III-1-2 Analyse gravimétrique (Dosage de $K_2O$ , $Na_2O$ ) .....	45
III-2 Méthodes d'Analyse physique .....	46

III-1-2-1 Contrôle de l'humidité.....	46
III-1-2-2 Mesure de la finesse.....	46
III-1-2-3- Détermination de la densité.....	47
III-1-2-4- Absorption en eau.....	47
III-1-2-5- la porosité.....	48

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

<i>Introduction</i> .....	50
<i>Présentation de l'ETER de Guelma</i> .....	50
IV-1 Dosage des matières premières .....	52
IV-1-1 Émail élaboré à ETER .....	52
IV-1-2 Nouvelle formulation de l'émail .....	52
IV-2 Résultats des analyses chimiques du mélange d'émail .....	54
IV-3 Résultats physiques du mélange d'émail .....	56
IV-4 Comparaison entre deux dosages .....	58
Conclusion générale .....	60

Référence bibliographique

Annexe

---

# Introduction Générales

---

## Introduction générale

Différents matériaux céramiques, traditionnels ou techniques ont une constitution adaptée pour des applications diverses.

Parmi ces matériaux ; la porcelaine, dont les propriétés dépendent beaucoup de la composition de la pâte et de l'émail. Ce dernier étant un verre composé de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de divers oxydes, est formé lors d'un traitement thermique des matières premières bien fusibles. Il joue un rôle très important sur l'apparence extrême que sur les propriétés chimiques et mécaniques de porcelaine.

Vue l'importance des céramiques et dans le but de contribuer à l'amélioration de quelques propriétés de la porcelaine produite au sein de l'E T ER (ex E.C.V.E) de Guelma, notre travail qui a été réalisé dans cette entreprise, vise à remplacer les deux constituants (le calcaire et le Zircon ( $\text{ZrCO}_3$ )) par l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et mesurer quelques paramètres physico-chimiques pour la caractérisation et l'analyse de la nouvelle formulation de l'émail.

Notre recherche bibliographique, et notre travail expérimental a été résumé dans ce mémoire qui est structuré comme suit :

- Une introduction générale.
- Deux parties : théoriques et pratique, comprenant chacune deux chapitres.
- Chapitre I : Généralité sur les matériaux céramiques.
- Chapitre II : Rappel bibliographique sur l'émail.
- Chapitre III : Méthodes d'analyse et modes opératoires.
- Chapitre IV : Les résultats expérimentaux et discussion.

---

# **Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramiques**

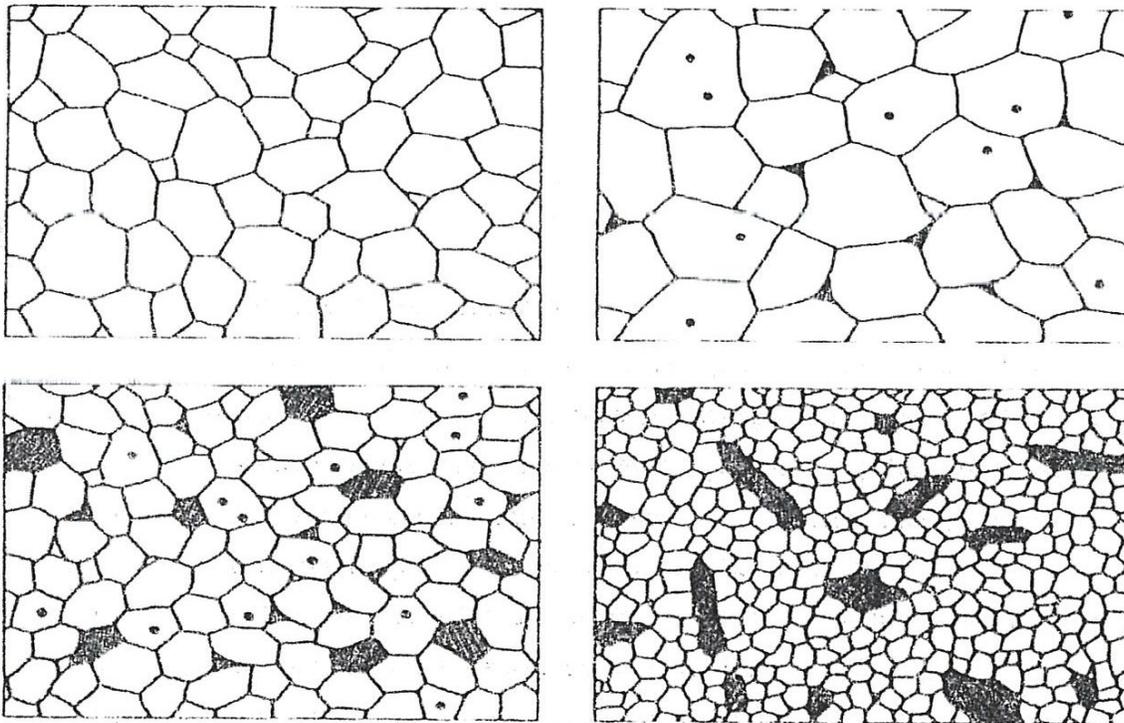
---

## I-1 Définition des matériaux céramiques :

Le mot céramique a désigné essentiellement ; poteries, porcelaines, briques,...etc. Actuellement, il représente l'ensemble des matériaux inorganiques, non métalliques formés ou consolidés à des températures supérieures à 900°C, pouvant atteindre 2000°C dans le cas des céramiques réfractaires spéciales. Dans un grand nombre de céramiques, la mise en œuvre se fait par procédé de frittage qui ne passe pas par un état liquide [1,2].

Ce procédé de formation d'un solide polycristallin par diffusion en phase solide nécessite le chauffage de poudres à des températures élevées.

Les matériaux frittés contiennent généralement des grains cristallins et des pores [2]. La microstructure de ce type de matériaux est schématisée sur la figure (I-1).

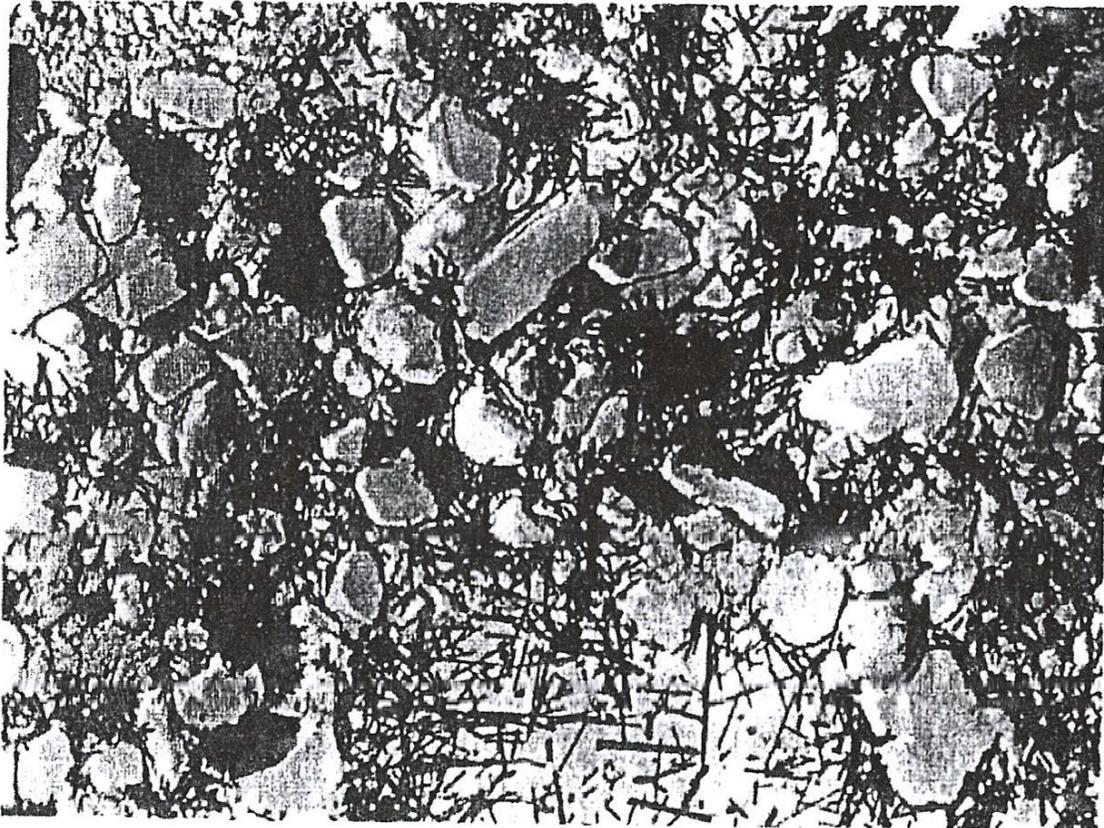


**Figure I-1:** Représentation schématisée de la microstructure d'une céramique [2].

- |                                  |                          |
|----------------------------------|--------------------------|
| a) grains compacts sans porosité | b) à petits pores        |
| c) à pores de taille des grains  | d) avec porosité ouverte |

On constate que la porosité peut prendre une morphologie extrêmement variable. Dans un certain nombre de cas, la porosité est constituée d'un faisceau de capillaires s'étendant dans tout le matériau. On parle alors de porosité ouverte.

Certaines céramiques sont constituées d'une phase micro cristalline dispersée dans une matrice vitreuse, à titre d'exemple la porcelaine technique qui a une microstructure schématisée sur la figure (I-2) [2].



**Figure I-2: Microstructure d'une porcelaine technique composée de Cristaux de quartz (grains blancs polyédriques), de cristaux de mullite (fibres noirs) dispersés dans une matrice vitreuse. On note également en noir la présence de pores [2].**

### **I-2 Classification des matériaux céramiques :**

Bien qu'il soit difficile de classer les différentes familles de céramiques, dans un souci de simplification, on peut considérer deux grandes catégories de produits : les céramiques dites « traditionnelles » et les céramiques dites « nouvelles » ou « techniques » [3].

Dans cette classification, les céramiques traditionnelles concernent les céramiques destinées aux bâtiments (carreaux, briques, tuiles,...etc.), aux usages domestiques (faïences,

porcelaines,...etc.) et aux industries traditionnelles telles que : la sidérurgie, la verrerie, la cimenterie, la chimie (les céramiques réfractaires) [4].

Les céramiques nouvelles concernent des domaines de pointes, ceux de l'électronique, de l'armement, du nucléaire, des moteurs, de la chirurgie, l'art dentaire,...etc.

### **I-2-1 Céramiques techniques :**

On peut citer parmi ceux-ci :

#### \*Vitrocérames :

Ils constituent une classe relativement nouvelle de matériaux inorganiques, essentiellement non métalliques obtenus par dévitrification contrôlée du verre. Les vitrocérames sont utilisés surtout en électroménager.

#### \*Matériaux composites :

Un composite peut être considéré comme formé au moins de deux phases, dont l'une est une matrice en céramique tandis que l'autre en (résine, métal, céramique ) se trouve soit sous forme de fibre soit sous d'autres formes. Les domaines d'application des composites sont nombreux, ainsi les trouve-t-on surtout dans l'électronique et l'électrotechnique.

#### \* Carbures :

Les carbures métalliques comme : WC, VC, TaC, TiC, trouvent leurs applications dans le domaine aéronautique et nucléaire.

#### \*Borures :

Les borures des métaux à haut point de fusion sont capables de résister de façon satisfaisante à des températures supérieures à 2500°C sous vide. Parmi les borures réfractaires les plus utilisés : CaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub>, BaB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub>,... etc.

#### \* Nitrures :

Le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et nitrure de bore (BN), sont stables dans l'air et inattaquables par les acides dilués ou par les solutions alcalines concentrées à la température ambiante. Le nitrure de bore est employé avec succès comme isolant électrique dans les fours à induction.

#### \*Siliciures :

L'emploi de siliciures comme revêtements protecteurs comme  $\text{MoSi}_2$  se sont montrés efficaces pour la protection des composants en molybdène jusqu'à  $1650^\circ\text{C}$  tandis que les revêtements de  $\text{WSi}_2$  protègent le tungstène de l'oxydation jusqu'à  $2000^\circ\text{C}$  environ.

#### \*Biocéramiques :

La chirurgie moderne et l'art dentaire font de plus en plus appel à des matériaux soit comme support, soit comme élément de remplacement. Au fur et à mesure que les techniques chirurgicales progressent, une demande de matériaux nouveaux tels que les biocéramiques est devenue indispensable, parmi ceux-ci, l'alumine qui a été la plus employée.

### **I-2-2 Céramiques traditionnelles :**

On peut citer parmi ces produits :

#### \*Terres cuites :

Ce sont des poteries à pâte poreuse non recouverte d'une glaçure. Cette catégorie comprend les industries de brique, de tuile, du carreau avec leurs accessoires employés dans la construction et aussi les matériaux réfractaires.

#### \*Faïences :

Ce sont les plus anciennes des poteries. Elles sont moins dures, moins denses et plus poreuses que les porcelaines. Elles sont couvertes d'une glaçure et la cuisson n'étant pas poussée jusqu'à la vitrification.

#### \*Grès :

Ce sont des poteries à pâte imperméable et opaque, cette opacité est due à une vitrification incomplète et la coloration de la pâte est plus ou moins prononcée. Après la porcelaine, le grès occupe la deuxième place dans la production des poteries artisanales de qualité.

#### \*Porcelaines :

Elles se distinguent des grès par leur translucidité, la blancheur de la pâte et une vitrification plus prononcée. Elles sont moins poreuses que n'importe qu'elle autre céramique et sont recouvertes d'un émail.

Et aussi les matériaux réfractaires du fait de leur température de fusion supérieur à 1500C° sont utilisés comme isolants et produit de revêtement des installations thermiques telle que : les fours, porcelaines.

\* Les liants hydrauliques :

Ils appartiennent à la catégorie des corps qui ont les propriétés de durcir en contact de l'eau, et que l'on désigne habituellement sous le nom de liants hydrauliques. Ils comprennent essentiellement la chaux grasse, qui durcit par dessiccation d'abord puis par carbonatation à l'air. Le plâtre ou sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) qui durcit par simple hydratation, le ciment hydrauliques qui durcissent principalement par hydratation et de doublement d'un silicate de chaux basique et, accessoirement, par hydratation d'alumine de chaux. " [5].

**I-3 les Propriétés des céramiques :**

Les céramiques Comparées aux alliages métalliques, les céramiques se caractérisent généralement Par :

- Une faible densité.
- Une grande dureté, s'accompagnant d'une grande résistance à la l'usure et à l'abrasion.
- Une grande inertie chimique, favorable à la résistance à la corrosion et à l'oxydation.
- Un point de fusion élevé, permettant des températures d'utilisation élevées.
- Une faible conductivité électronique et thermique donnant généralement un pouvoir isolant électrique et thermique élevé.
- Un faible coefficient de dilatation, garant d'une certaine stabilité dimensionnelle mais qui, Peut être un problème pour une interface céramique –métal.
- Une grande résistance à la compression mais une faible résistance à la traction et à la flexion.
- Une bonne résistance mécanique aux températures élevées et une bonne résistance au fluage.
- Une faible tenue au choc thermique et mécanique
- un module d'élasticité élevée.

## **I-4 procédé de fabrication des matériaux céramique :**

### **I-4-1 Matières premières :**

Les pâtes céramiques sont à partir des matières silicatées qui peuvent être plastique, dégraissantes ou fondantes.

#### **I-4-1-1 Matières plastiques :**

Ce sont des roches poly-minérales à aspect terreux, friables, à coloration très diverse selon les impuretés qu'elles contiennent. Formant avec l'eau une pâte, capable de garder la forme donnée et de prendre après cuisson une solidité de pierres. Parmi les matières premières plastiques utilisées, les argiles et les kaolin.

##### \* les argiles :

Elles proviennent de la décomposition lente de nombreux minéraux silicatés alumineux, tels que : feldspath, micas, basaltes, ... etc.

Les argiles ne sont jamais pures, cela provient de diversité des roches qui leur ont donné naissance et aussi de leurs déplacements par les eaux d'une région à autre [4].

##### \*Kaolins :

Les kaolins forment la partie plastique de la majorité des céramiques. Ce sont des argiles d'une nature un peu spéciale. Leur base est la Kaolinite, cette dernière à l'état pure ne fond qu'à plus de 1800°C.

Les kaolins diffèrent surtout des argiles proprement dites par deux points : ils sont moins plastiques et généralement plus blancs, quoique leur base, la kaolinite soit de composition identique à celle de beaucoup d'argiles. On explique ces différences par l'hypothèse que celles ci ont été déplacées par les eaux, ce qui a réduit les dimensions de leurs grains, en même temps que ceux la sont restés sur les lieux de leur formation et n'ont subi de modifications ni dans leur finesse, ni dans leur composition [4].

En outre les kaolins contiennent moins de colloïdes que les argiles, ce qui explique leur moindre plasticité et leur moindre cohésion.

L'action de la chaleur sur la perte en poids de la kaolinite a été montrée par l'analyse thermogravimétrique de trois types de kaolins. La courbe de leur déshydratation se caractérise par une faible quantité d'eau hygroscopique, un départ nul ou très faible jusqu'à 350 - 450°C,

un départ d'eau de constitution très brusque entre 490 - 530°C et 550 - 595°C. en fin un départ d'eau très faible à partir de 600°C, s'annulant complètement vers 900°C [6].

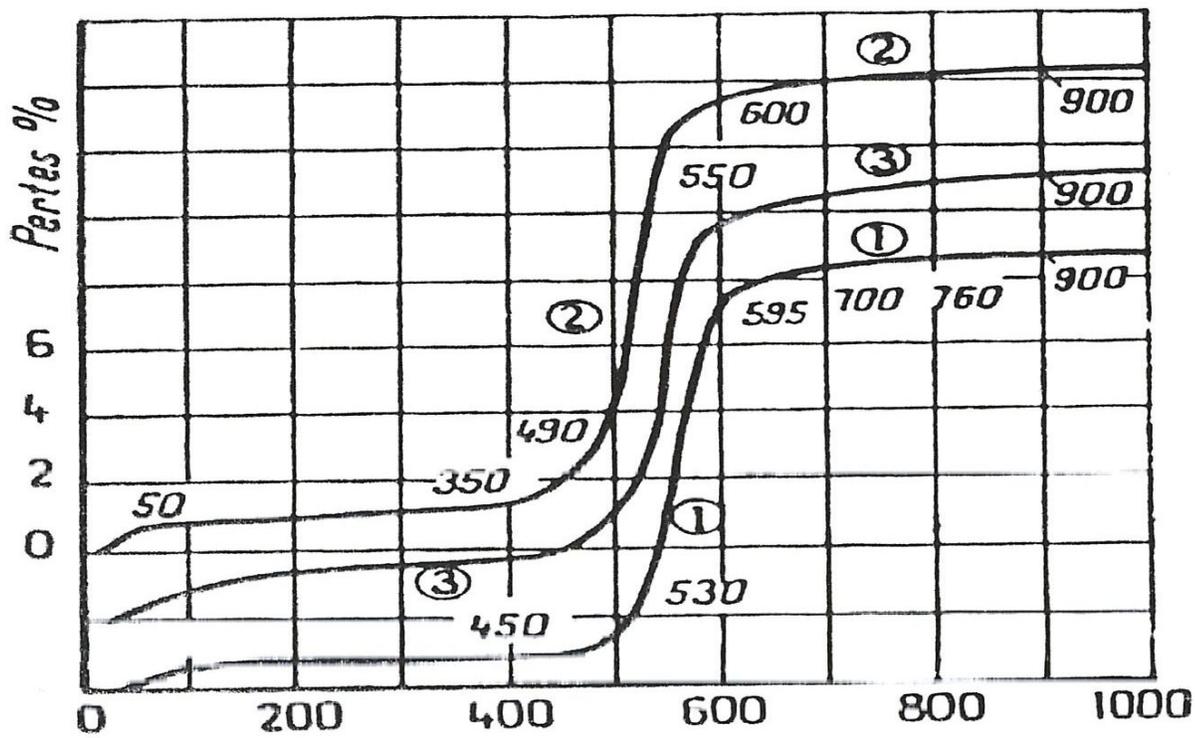


Figure I-3 : Courbes thermogravimétriques de la kaolinite (trois kaolins de différentes régions) [6]

Le produit de base des kaolins aussi pour la majorité des argiles est la kaolinite ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

#### I-4-1-2 les Matière dégraissantes :

La plasticité, propriété essentielle des argiles, peut devenir gênante lorsqu'elle est excessive [4]. Les matières plastiques ont une texture très compacte qui rend leur séchage lent et difficile, et un retrait souvent considérable. Pour éviter ces inconvénients dans une pièce de céramique on mélange à l'argile des matières dégraissantes, qui par leur absence de retrait diminue celui de la masse à laquelle elles sont incorporées [7].

Parmi les matières dégraissantes :

\* Le quartz :

C'est une forme cristalline de la silice anhydre ( $\text{SiO}_2$ ), son rôle est de :

- régler la plasticité permettant d'obtenir une bonne qualité du façonnage et de diminuer le retrait.
- améliorer la blancheur des produits
- augmenter la résistance mécanique en contribuant par combinaison avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en formant le mullite.

\*La chamotte :

C'est le rébus de gazettes, son rôle est de donner une structure poreuse permettant de supporter la variation de la température.

\*Le tesson :

C'est le rébus de la porcelaine broyée.

**I-4-1-3 Matières fondantes :**

On appelle ainsi la catégorie spéciale de dégraissants, utilisés pour provoquer la vitrification des argiles. Les fondants ne peuvent jouer leur rôle que lorsque la température à laquelle ils se combinent aux autres éléments de la pâte est atteinte.

Dans la plus part des manufactures de fabrication de la porcelaine dure, on emploie trois roches naturelles :

- Kaolin (matière plastique)
- Feldspath (fondant)
- Quartz (dégraissant)

Concernant l'émail ; c'est un enduit vitrifié qui imperméabilise et décore la surface d'une céramique. Les émaux employés dans la porcelaine sont incolores et transparents, ils sont composés de différents oxydes tels que :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ....., ces oxydes jouent le rôle de modificateurs, intermédiaires et formateurs de réseau vitreux de l'émail.

Parmi les matières fondantes utilisée la fabrication des pièce céramique :le feldspath et le talc.

#### **I-4-2 Etape de fabrication d'une pièce céramique émaillé :**

La porcelaine dure est une céramique fine, qui nécessite un procédé de fabrication convenable, afin d'obtenir un objet de bonne qualité :

##### **I-4-2-1 Concassage et broyage des matières premières :**

C'est une opération préliminaire que doivent subir les matières premières afin d'augmenter la répartition régulière des différents constituants dans toute la masse broyée et aussi pour obtenir une finesse meilleure de ces matières et par suite, elles peuvent jouer leurs rôles en tant que ; liants, fondants ou dégraissants.

##### **I-4-2-2 Dosage :**

Le dosage peut se faire en volume ou en poids.

Le dosage en poids permet de composer les pâtes avec une grande précision à condition que les constituants soient parfaitement secs, ou qu'il soit tenu compte de leurs humidités [1,9]. Le dosage en volume est facilement réalisable, et peut donner une meilleure précision si les volumes choisis sont remplis au même niveau et la granulométrie des matières premières est presque constante.

##### **I-4-2-3 Broyage humide :**

Le broyage humide est effectué pour obtenir des barbotines, dans cette étape le rapport eau, matières premières et corps broyant est soigneusement respecté.

##### **I-4-2-4 Tamisage :**

Le tamisage de la pâte à l'état de barbotine permet le contrôle de la finesse de broyage et l'élimination des parcelles insuffisamment fines.

##### **I-4-2-5 Epuration électromagnétique :**

Cette opération s'effectue à l'aide d'un électroaimant fixé ou tournant pour se débarrasser des particules de fer qui ont été arrachées des appareils de concassage et de broyage.

##### **I-4-2-6 Filtration :**

Les barbotines peuvent contenir jusqu'à 60% d'eau. Elles doivent être particulièrement déshydratées pour pouvoir les façonner, pour cela on emploie des différents filtres presses.

#### **I-4-2-7 Malaxage :**

Le rôle du malaxage est d'améliorer l'homogénéité de l'humidité et des différents constituants de la pâte. Il peut aussi chasser une grande partie de l'air incorporé dans la pâte et développer considérablement la plasticité qui est considérée comme caractéristique essentielle pour le façonnage.

#### **I-4-2-8 pourrissage :**

Permet d'augmenter la plasticité et de rendre la pâte beaucoup moins sensible aux déformations et fentes de séchage, en stockant des ébauches de pâtes. Cette opération peut durer de quelques jours à plusieurs semaines dans un endroit frais et humide pour saturation des colloïdes [1,9].

#### **I-4-2-9 Façonnage :**

Le façonnage peut s'effectuer de plusieurs manières, selon l'état de la pâte. On peut citer deux types de façonnage :

##### \*Coulage :

Cette opération s'effectue en faisant couler une barbotine dans des moules poreux généralement en plâtre qui absorbe par capillarité la plus grande partie du liquide suspensif, provoquant la solidification de la pâte, la pièce est ensuite démoulée.

##### \*Calibrage :

Le procédé consiste à mettre en rotation un moule creux dans lequel on lance une balle de pâte. Un calibre donnera la forme intérieure de la pièce.

#### **I-4-2-10 Séchage :**

Ce procédé consiste à évacuer l'eau qui a servi au façonnage. Il s'effectue à l'air libre, et à l'aide des séchoirs à chambres qui contiennent des étagères où on met les produits à sécher, ces étagères sont munies d'un mouvement de rotation et d'un système de production de l'air chaud.

#### **I-4-2-11 Emaillage :**

L'émail est un verre siliceux, composé de silice et de divers oxydes formés lors d'un traitement thermique des composants bien fusibles. Dans le cas des porcelaines l'émail tend à diminuer la porosité et joue un rôle très important sur le plan mécanique.

Lors de la cuisson, l'émail en fondant, nappé la surface et colmate la majorité des défauts superficiels. De plus, si son coefficient de dilatation linéaire est bien choisi légèrement inférieur à celui de la porcelaine, il crée au refroidissement des forces de compression superficielles qui tendent à s'opposer à la propagation des microfissures. D'un autre côté, l'émail améliore l'état de surface de la pièce en porcelaine en empêchant ainsi la fixation de quelques impuretés atmosphériques.

#### **I-4-2-12 Cuisson :**

La cuisson d'une porcelaine dure s'effectue sous l'action plus ou moins prolongée de la température et l'atmosphère oxydante, réductrice ou neutre du four pour obtenir une pièce dense et solide. Cette opération est très délicate parce qu'elle s'accompagne à des transformations minéralogiques et des réactions chimiques profondes.

Les produits façonnés soumis à la cuisson deviennent durs, sonores, résistants, ne se déforment pas même sous forte pression, perdent leur plasticité et en présence d'eau ne retournent plus à l'état de pâte [7].

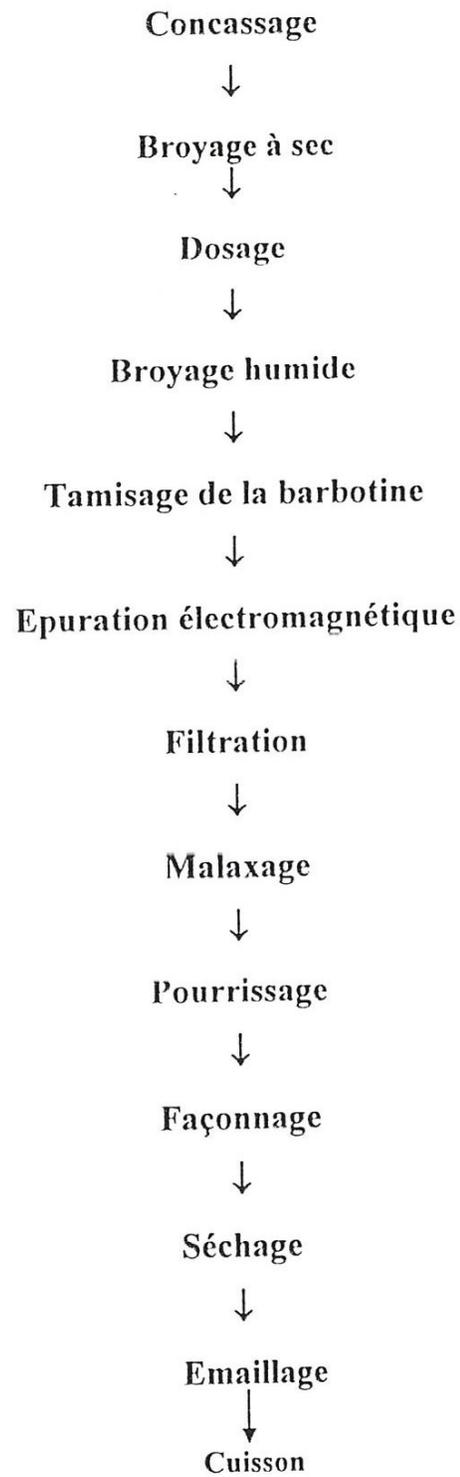


Figure I-4: Schéma d'élaboration d'une porcelaine dure

### I-5 Mécanisme du séchage :

Dans le cas des pâtes plastiques, le séchage s'effectue en deux phases :

- La première phase pendant laquelle le départ d'eau (l'eau interstitielle) s'accompagne de perte de poids et du retrait correspondant au rapprochement des particules.

- La seconde phase pendant laquelle le départ d'eau (eau zéolithique) est uniquement accompagné d'une perte de poids, il n'y a plus de retrait et donc une création de vides [3].

Les particules minérales d'une pâte céramique se trouvent immergées dans un réseau liquide constitué par des canaux capillaires d'eau. Pendant le séchage l'eau doit passer par les capillaires de l'intérieur de la pièce à la surface où elle pourra s'évaporer librement.

Les deux facteurs à considérer, sont : La vitesse de diffusion et la vitesse d'évaporation.

Le problème du séchage en céramique est en grande partie résolu lorsque la vitesse d'évaporation ne dépasse pas la vitesse de diffusion de l'eau de l'intérieur à la surface de la pièce. L'eau peut alors diffuser et s'évaporer à une vitesse telle qu'elle n'endommage pas le produit à sécher. L'eau se déplacera à travers les espaces laissés par les particules minérales, c'est à dire dans les canaux capillaires formés par celles-ci, a une vitesse de diffusion qui dépend de :

- la température de la pièce.
- nature minéralogique de la matière.
- la grosseur et la forme des particules et donc des capillaires.
- du pourcentage d'eau dans la pâte.
- du rapport entre la tension de la vapeur du liquide dans la pièce et la pression de la vapeur dans l'air, c'est à dire de son état hygroscopique.

Si l'on chauffe le produit à sécher à une température qui ne dépasse pas 100°C, dans un milieu dont l'atmosphère est saturée de vapeur d'eau, le système liquide-vapeur est à l'équilibre et aucune évaporation n'aura lieu.

Si, en gardant la température constante, on diminue l'humidité relative de l'air, c'est à dire qu'on fait varier son état hygrométrique, l'évaporation commence immédiatement et sa vitesse est d'autant plus grande que l'humidité relative en pour-cent de l'air est minimale [3].

L'évaporation de l'eau se réalise en deux périodes :

- Dans la première période, pendant laquelle s'évapore surtout l'eau qui

se trouve en surface de la pièce.

- Dans la deuxième période, l'évaporation de l'eau contenue à l'intérieur de la pièce est réalisée.

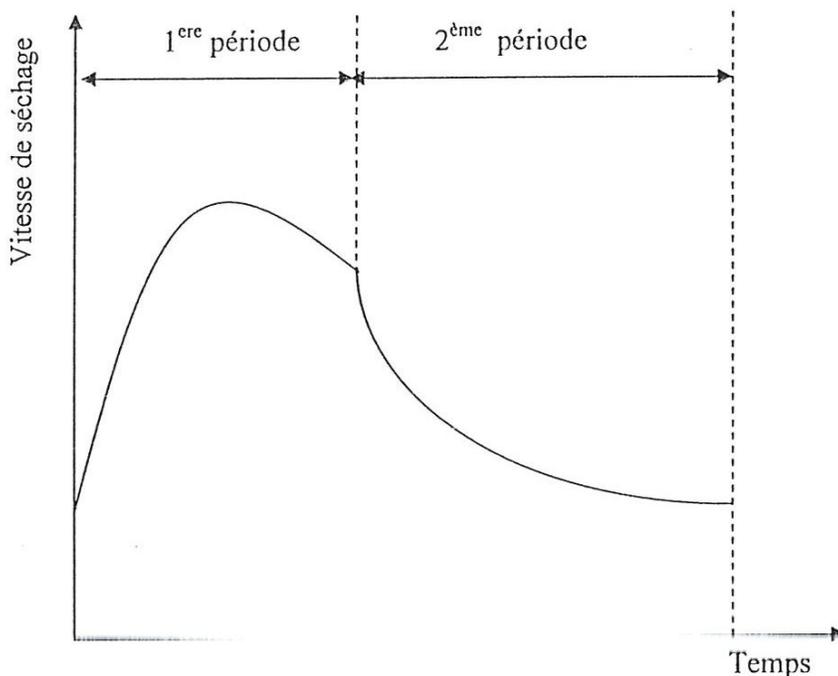


Figure I -5: Cinétique du séchage [3].

#### I-6 Conditions et stades de cuisson :

La cuisson est l'opération la plus importante et la plus délicate dans la fabrication des poteries. La plus importante parce que c'est elle qui donne aux objets leurs qualités et leur aspect définitif [3]. La plus délicate, parce qu'elle exige l'emploi de températures très élevées, obtenues dans des appareils compliqués.

Dans le cas de la porcelaine dure la cuisson a pour but de :

- déshydrater la pâte et de lui donner la résistance nécessaire à l'usage.
- resserrer ses molécules et la rendre imperméable.
- amener et développer la fusion de l'émail.

Les conditions essentielles qui doivent être prises en compte pour réussir une cuisson sont :

- La température de cuisson.
- L'atmosphère du four.

- La durée ou le temps de chaque phase de cuisson.
- Les combustibles employés.
- La conduite du four.

Au cours de la montée en température, il se produit une série continue de phénomènes tels que :

- Dégagement de l'humidité dite « hygroscopique résiduelle ».
- Décomposition des minéraux (déshydratation des argiles, et des kaolins).
- Décomposition des carbonates.
- Combustion des corps organiques.
- Dégagement de l'eau de constitution.
- Transformations allotropiques (par exemple: quartz ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  quartz ( $\beta$ )).
- Réactions d'oxydoréduction de certains oxydes, en fonction de l'atmosphère du four.
- Formation de nouvelles phases telles que : la formation de la phase liquide et des phases cristallines (mullite, cristobalite...).

Au cours du refroidissement, les phénomènes suivants peuvent se produire :

- Cristallisation de la phase liquide.
- Transformations allotropiques: cristobalite ( $\beta$ )  $\rightarrow$  cristobalite ( $\alpha$ ).
- Contraintes dues aux gradients de température dans la céramique devenue rigide, d'autant plus élevées que la vitesse de refroidissement est plus rapide .

La cuisson d'une pièce à porcelaine élaborée à partir de kaolin, de quartz et d'orthose passe par les stades suivants :

\*Premier stade (préchauffage jusqu'à 250°C) :

Pendant cette période, la vitesse de chauffage doit être assez lente, la texture de la porcelaine est assez fine, les pores étant très petits, la sortie de l'eau résiduelle est gênée par la texture. La montée de température est lente. Les produits à l'entrée du four sont froids alors que les gaz sont chauds (60 - 70°C), il y a condensation de l'humidité contenue dans les gaz du four à la surface des objets froids.

\*Deuxième stade (chauffage rapide):

Il y a une montée assez rapide de température jusqu'à 950°C avec transformation

allotropique du quartz ( $\alpha$ ) en quartz ( $\beta$ ), décomposition des produits argileux ; sortie des eaux de constitution, zéolithique, décomposition des carbonates et des sulfates,...etc. provoquant une perte considérable de la masse mais le retrait est moindre.

\*Troisième stade (maintien iso thermique):

Il consiste essentiellement à :

- achever le processus de dégazage dans les limites de (950°C - 1050°C).
- égaliser le champ de température, c'est à dire égaliser la distribution de la température, selon la section transversale du four.

Lors de la cuisson des produits empilés il y a différence de température entre les produits se trouvant en haut et en bas de l'empilage, c'est pour cela qu'on procède au maintien iso thermique. La porosité du produit est maximale, les gaz sortent très facilement. Dans ce stade on assiste à la formation de la mullite à partir du kaolin.

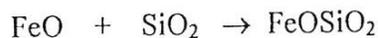
\*Quatrième stade (zone du milieu réducteur):

On expose le produit dans un milieu réducteur. Dans cette zone on diminue l'air des brûleurs dans le but d'augmenter le degré de blancheur des produits. Le mécanisme de ce processus est le suivant :

Dans la pâte à cuire, il existe une quantité de fer sous forme ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui donne une nuance brunâtre. En créant l'atmosphère réductrice, il y a alors formation de l'oxyde ferreux ( $\text{FeO}$ ) suivant la réaction :



L'oxyde ferreux est un agent très actif, il se combine à la silice libre contenue dans la masse pour former « la fayalite » avec une nuance blanchâtre bleue suivant la réaction :

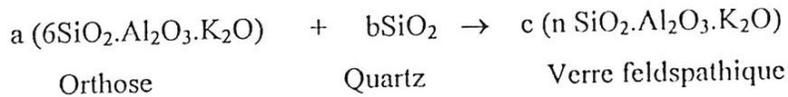


\*Cinquième stade ( milieu neutre) :

L'orthose dissout par voie de réaction en phase solide et la silice amorphe provenant de la mullitisation du kaolin conduisent à la formation d'un liquide eutectique de formule voisine de ( $13\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{K}_2\text{O}$ ); c'est le début de l'apparition d'une phase vitreuse.

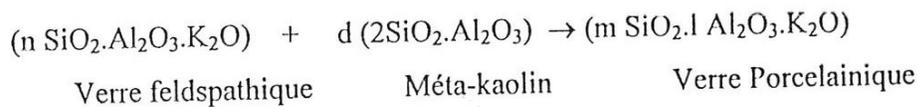
Vers 1170°C le feldspath libre entre en fusion et augmente l'importance de la phase liquide et les cristallisations mullitiques se développent.

Vers 1200°C, la phase vitreuse commence à attaquer le quartz de dimension inférieure à 15µm.

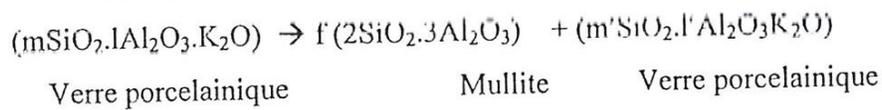


Vers 1250°C, les cristallisations mullitiques deviennent visibles au microscope optique sous une forme granulaire très fine.

Vers 1280°C, le verre feldspathique dissout le méta-kaolin en formant le verre Porcelainique suivant la réaction :



Ce verre porcelainique, moins riche en alcalis que le verre feldspathique donne naissance à la mullite suivant la réaction :



Vers 1300°C, les cristallisations mullitiques granulaires grossissent peu à peu et se groupent en chapelets [10].

Entre 1300°C à 1400°C approximativement, le quartz continue à se dissoudre et tend à disparaître. La phase vitreuse augmente et devient plus fluide ; favorisant ainsi la croissance plus rapide des cristaux de mullite dont les chapelets se transforment progressivement en aiguilles. Ces aiguilles grossissent et s'enchevêtrent formant un squelette qui freine les déformations de la pâte, malgré la diminution de la viscosité du verre porcelainique avec l'élévation de la température.

\*Sixième stade (refroidissement) :

Il peut être avantageux de refroidir assez brutalement en fin de cuisson pour éviter le grossissement de la mullite ; les tensions résultant d'un refroidissement lent avec de

gros cristaux étant plus importants que celles engendrées par un refroidissement rapide et de cristaux très fins.

A partir de 750°C jusqu'à 800°C, il y a formation du verre et la solidification de l'émail s'effectue entre 670°C et 700°C.

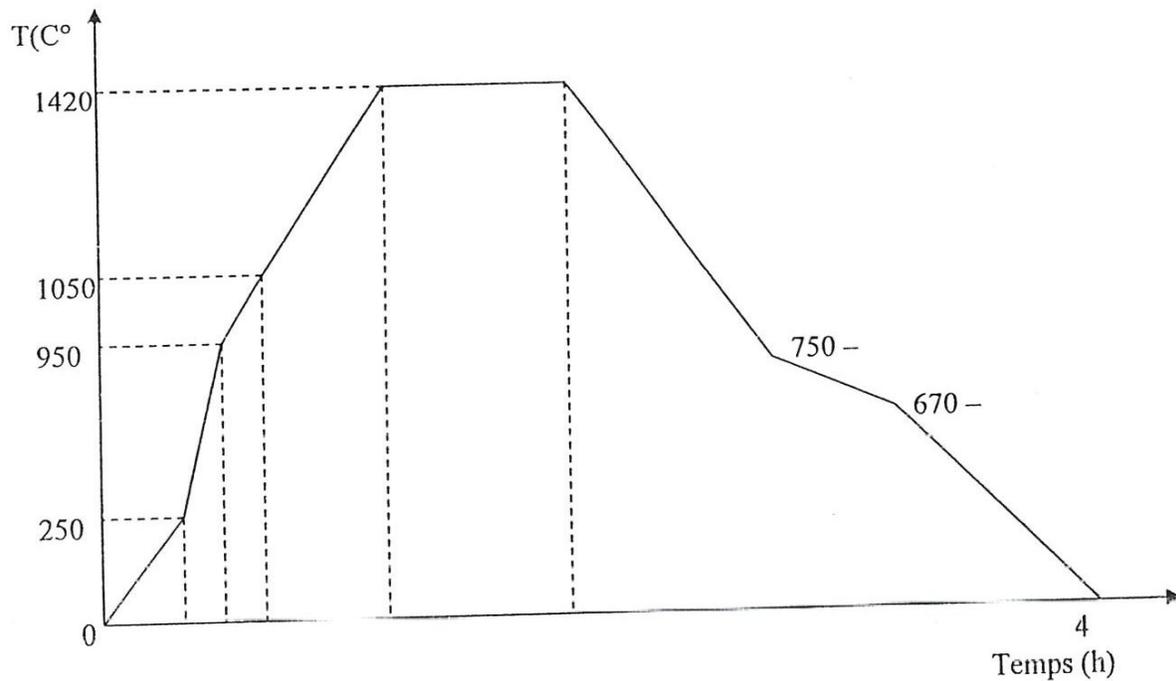


Figure I-6: Courbe de cuisson théorique [7].

### I-7 La décoration :

La décoration a pour but de masquer certains minimes de fabrication, de rendre plus jolie la Pièce de fabrication et aussi la valeur d'achat.

Les pièces décorées nécessitent une cuisson dans des fours spéciaux ayant une température Uniforme dont la température maximum est de 900°C Les produit décorés une fois cuits sont déchargés et transportés à l'atelier de l'emballage ou Ils sont mis dans des cartons la spécification de chaque gamme, ils sont transportés à la Section d'expédition.

---

## **Chapitre II : Rappel bibliographiques sur l'email**

---

## II-1 Définition :

On nomme glaçure ou émail, la couche superficielle sur une pièce de céramique.

L'émail est un verre siliceux, composé de silice et de divers oxydes formés lors d'un traitement thermique des composants bien fusibles. Il tend à diminuer la porosité et joue un rôle très important sur le plan mécanique.

Lors de la cuisson, l'émail en fondant, nappe la surface et colmate la majorité des défauts superficiels. De plus, si son coefficient de dilatation linéaire est bien choisi légèrement inférieur à celui de la porcelaine, il crée au refroidissement des forces de compression superficielles qui tendent à s'opposer à la propagation des microfissures [7]. D'un autre côté, l'émail améliore l'état de surface de la pièce en porcelaine en empêchant ainsi la fixation de quelques impuretés atmosphériques.

## II-2 Types de L'email :

On peut classer les glaçures selon leur mode de fabrication et leur température de fusion, en deux catégories :

### II-2-L'email crues :

Ce sont des glaçures mal fissibles, ayant une température de formation au dessus de 1100°C, sont insolubles dans l'eau, ce qui permet de faire un broyage humide, on peut citer dans cette catégorie, les glaçures de porcelaine et celles des céramiques sanitaires.

### II-2-2 L'email fritté :

Les glaçures frittées sont bien fusibles renferment des composés solubles dans l'eau par exemple la soude, la potasse, et le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

Il serait nécessaire de faire une fusion totale de tous des composants ensemble

Jusqu'à l'obtention d'un sous produit vitreux nommé « fritte » après cet opération on fait un

Broyage humide de tous les composants, il ya des glaçures brillantes, d'autres mates, des glaçures colorées et d'autres sans couleurs. [8].

## II-3 Matières premières utilisées dans la production des glaçures :

### II-3-1 Kaolin :

Les kaolins forment la partie plastique des pâtes à porcelaine. Ce sont des argiles d'une nature un peu spéciale. Leur base est la Kaolinite, cette dernière à l'état pure ne fond qu'à plus de 1800°C.

Les kaolins diffèrent surtout des argiles proprement dites par deux points : ils sont moins plastiques et généralement plus blancs, quoique leur base, la kaolinite soit de composition identique à celle de beaucoup d'argiles. On explique ces différences par l'hypothèse que celles ci ont été déplacées par les eaux, ce qui a réduit les dimensions de leurs grains, en même temps que ceux la sont restés sur les lieux de leur formation et n'ont subi de modifications ni dans leur finesse, ni dans leur composition [4].

En outre les kaolins contiennent moins de colloïdes que les argiles, ce qui explique leur moindre plasticité et leur moindre cohésion.

L'action de la chaleur sur la perte en poids de la kaolinite a été montrée par l'analyse thermogravimétrique de trois types de kaolins. La courbe de leur déshydratation se caractérise par une faible quantité d'eau hygroscopique, un départ nul ou très faible jusqu'à 350 - 450°C, un départ d'eau de constitution très brusque entre 490 - 530°C et 550 - 595°C. en fin un départ d'eau très faible à partir de 600°C, s'annulant complètement vers 900°C [7].

### II-3-2 Quartz :

Le quartz se présente sous deux variétés appelées  $\alpha$  (rhomboédrique) et  $\beta$  (hexagonal) [11], il est associé aux minéraux argileux dans les roches argileuses sédimentaires, en proportions allant de 0 à 100%.

Son rôle dans les compositions des pâtes céramiques répond aux besoins :

- d'ajuster la composition chimique du mélange
- de diminuer la plasticité excessive de certaines argiles

A la cuisson, on obtient une transformation progressive en cristobalite, forme cristalline la plus voisine de celle du quartz sur le plan structural. Le quartz entre en fusion vers 1460°C en donnant au refroidissement un verre de silice. La figure (II-2) montre les transformations du quartz et les formes de silice en fonction de la température :

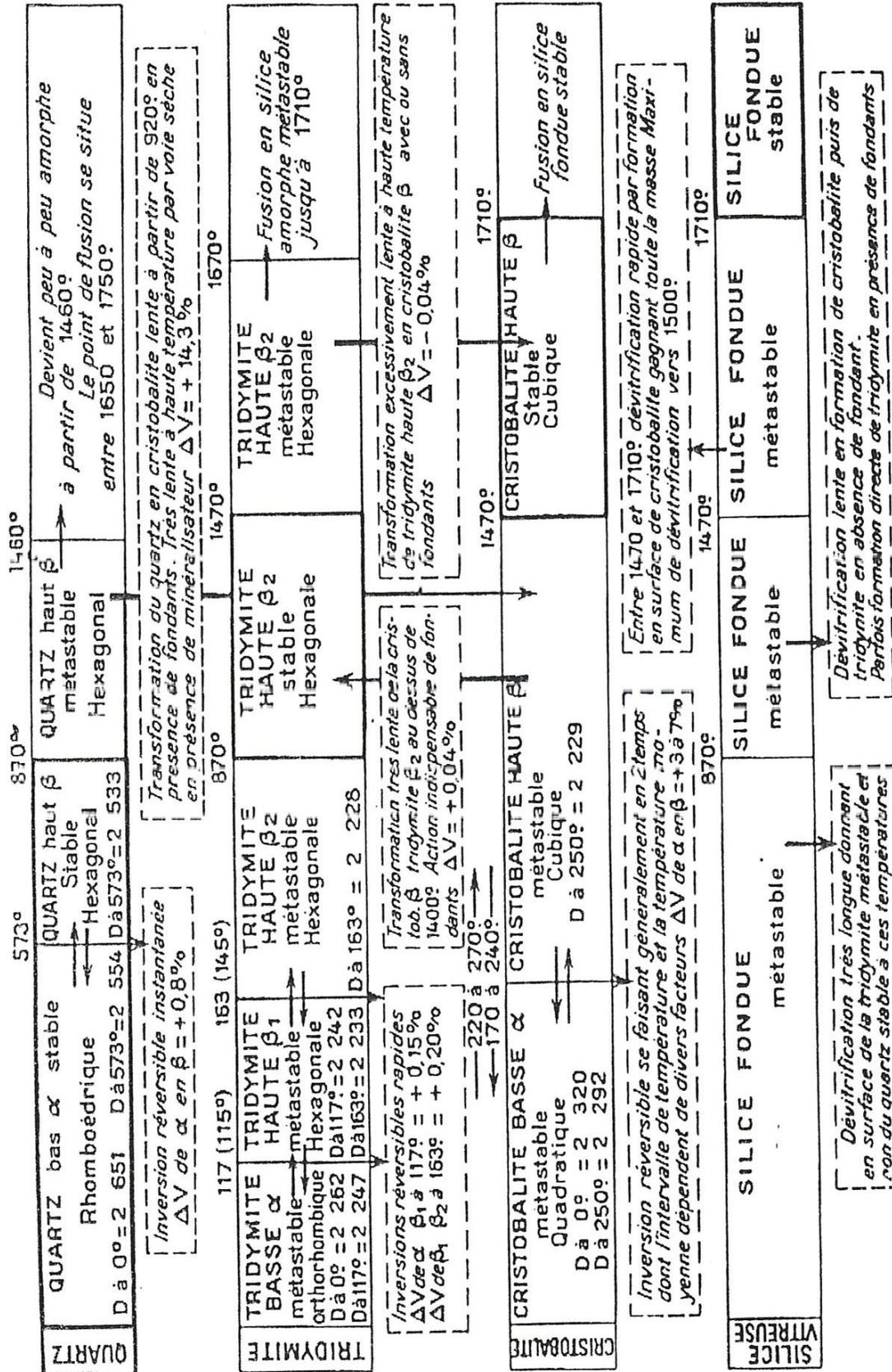
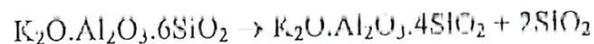


Figure II-1: Transformations allotropiques de la silice en fonction de la température

### II-3-3 Feldspath :

C'est une roche naturelle de couleurs blanche, rose, jaunâtre et qui entre dans la pâte à porcelaine pour abaisser le point de fusion du mélange, grâce aux alcalis et aux alcalinoterreux qu'ils renferment.

Les feldspaths peuvent être potassiques, sodiques ou calcaires et sont presque toujours mixtes, soit que les bases s'y trouvent en proportions équivalentes, soit que l'une d'elles prédomine. Le feldspath calcique n'est jamais utilisé dans la fabrication de la porcelaine, parce qu'il fait perdre au tesson sa translucidité et à cause de sa température de fusion élevée (1540 - 1550°C), Le feldspath sodique possède un intervalle de fusion réduit (1120 - 1250°C), à la température supérieure à celle ci, il est complètement fondu, d'où la formation d'une grande quantité de phase liquide et risque de déformer les produits sous l'action de leurs propres poids. Le feldspath potassique possède un intervalle de fusion plus large (1130 - 1450°C), formant ainsi un nouveau minéral « leucite » à 1180°C, ce minéral a une température de fusion 1450°C.



Feldspath                      Leucite  
potassique

A.Zwetsch a étudié la dilatation des feldspaths au microscope chauffant. La courbe dilatométrique d'un feldspath potassique montre :

- Une montée relativement lente jusqu'à environ 1100°C ;
- Un coude au dessus de 1100°C suivi d'un fort retrait correspondant au grésage de la matière ;
- Un minimum vers 1330°C suivi d'une reprise de la dilatation jusque vers 1380°C puis un fort retrait.

La présence du quartz décale les deux points d'inflexion vers les hautes températures. Le feldspath sodique les décale vers les basses températures.

Une granulométrie plus fine ou une allure de chauffe plus lente les décalent également vers les températures moins élevées.

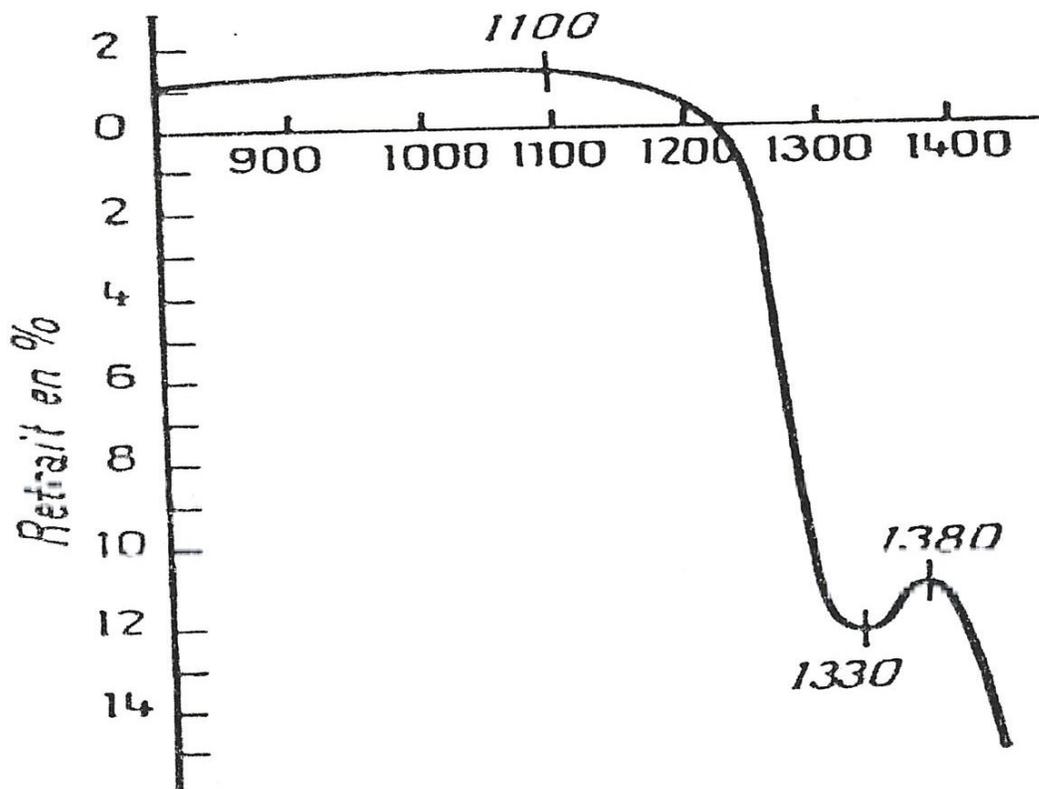


Figure II-2 : Courbe de dilatation - retrait d'un feldspath potassique

#### II-3-4 Talc :

C'est un fondant de formule  $(4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Il est d'origine hydrothermale et se présente en masses lamellaires hexagonales feuilletées, fibreuses ou compactes, d'un blanc plus ou moins jaunâtre. De poids spécifique 2,6 à 2,8  $\text{g/cm}^3$  et de dureté 1 à 1,5.

Le talc augmente la résistance électrique à chaud et à froid des matériaux céramiques, combiné avec de l'argile donne la cordiérite ( $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO}$ ) qui confère au produit une bonne résistance aux chocs thermiques. [7].

### II-3-5 La Dolomite :

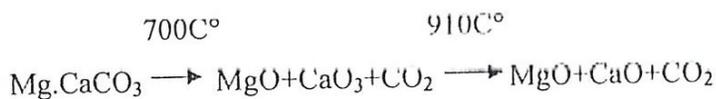
Dans la préparation des émaux la dolomite nous assure l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium.

Le mot dolomite est un carbonate naturel double de calcium et magnésium. elle se présente

dans la nature sous forme de roche plus ou moins compact parfois poreuse, sa coloration va du blanc au noir, et sa température de la fusion est de 2500C° à l'état pur, sa formule est CaCO<sub>3</sub>. MgCO<sub>3</sub>.

cuite à 700 C°, la dolomite se décompose en donnant l'oxyde de magnésium et carbonate de calcium avec dégagement de CO<sub>2</sub>. et carbonate de calcium avec dégagement de CO<sub>2</sub> et à 910C° le carbonate de calcium va à son tour se décomposer en donnant l'oxyde de calcium avec dégagement de CO<sub>2</sub>.

La réaction de décomposition de la dolomite est :



La dolomite est utilisée comme fondant secondaire dans la pâte et surtout dans les glaçures. pour augmenter les teneurs en MgO et en CaO, ces derniers jouent des rôles essentiels dans les propriétés des glaçures.

### II-3-6 calcaire CaCO<sub>3</sub> :

C'est un composé de carbonate de calcium, il est appelé aussi le « blanc d'Espagne » c'est l'une des matières premières pour la production de la chaux vive. il est très utilisé comme fondant dans la préparation des glaçures, en plus du CaO et selon les gisements, le calcaire contient SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.chouffé, le calcaire se décompose en donnant CaO avec dégagement de CO<sub>2</sub>.

### II-3-7 Tesson céramique :

Le tesson céramiques et l'ensemble de débris de porcelaines broyés et introduits avec les composants de l'émail pour l'amélioration de la blancheur, sa composition chimique varie suivant les matières et les dosages des pâtes céramiques.

## II-4 Différent oxydes composant les glaçures :

Les glaçures sont des enduit vitrifiés qui imperméabilisent et décorent la surface d'une céramique.

Les glaçures de porcelaines, sont incolores et transparent, elles sont composées de différents oxydes ; ces derniers sont assurés par les différentes matières premières ; telles que : Kaolin, Feldspath, quartz, dolomite, calcaire...etc.

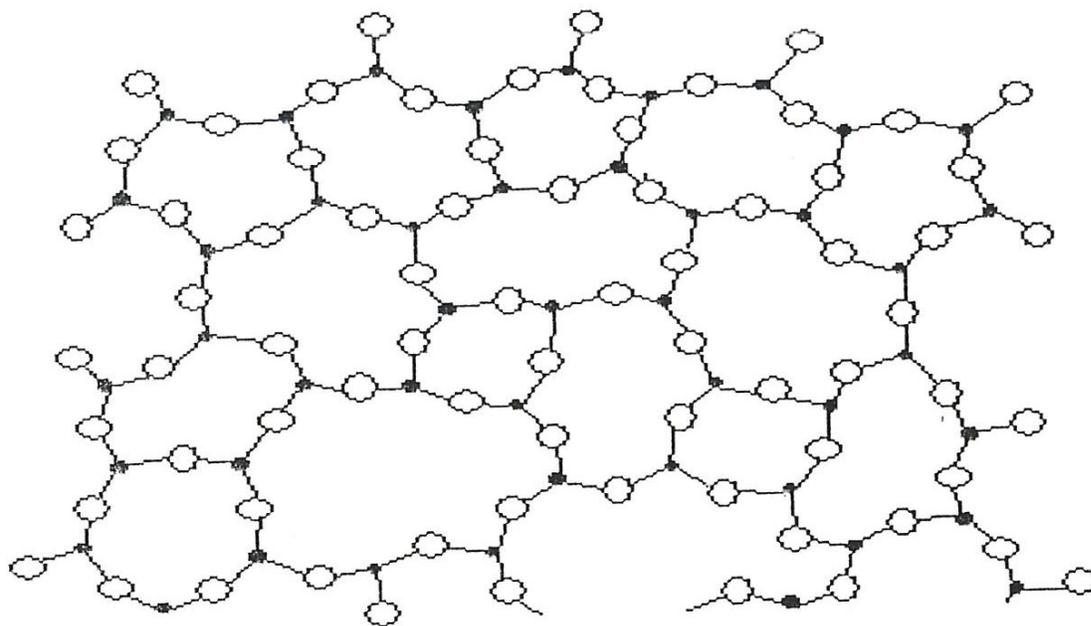
Les oxydes prédominants rentrant dans la composition des glaçures sont les suivant :

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ....., ces oxydes jouent le rôle de modificateurs, intermédiaires et formateurs de réseau vitreux de l'émail.

Les principaux oxydes utilisés à la préparation des glaçures sont : ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .) [8].

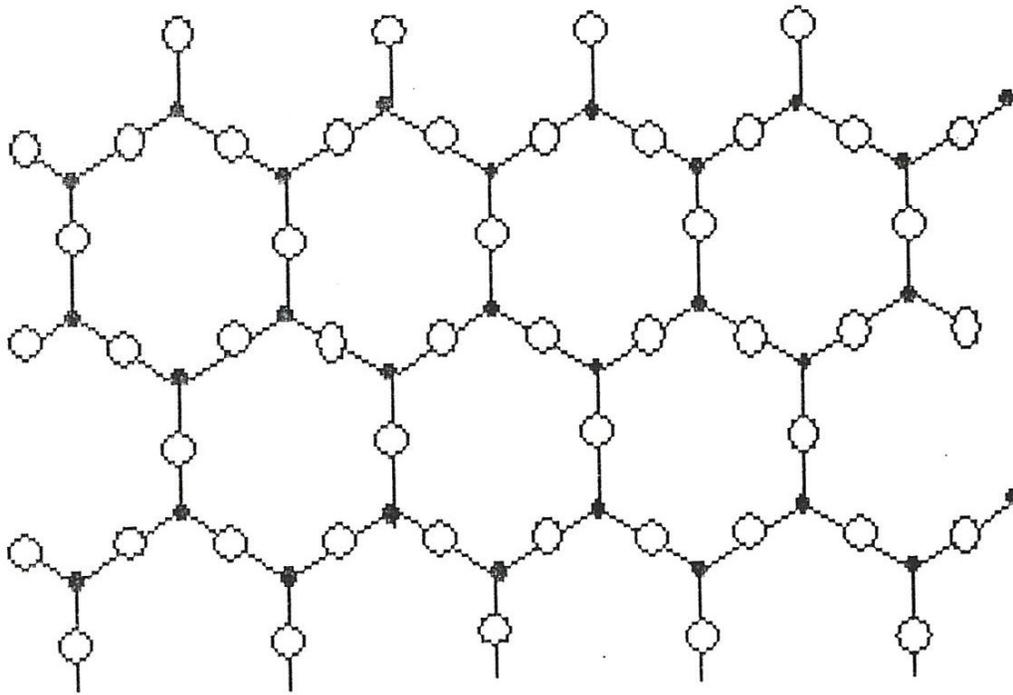
### II-4-1 La Silice ( $\text{SiO}_2$ ) :

La silice est le composant fondamental des glaçures, assurant la formation du réseau vitreux ; c'est un formateur de réseau.



a- Représentation schématique

Bidimensionnelle de la silice vitreuse



b- Représentation schématique

Bidimensionnelle de la silice cristalline (cris)

Figure II-3 : structure de la silice [9].

#### II-4-2 L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :

L'alumine peut être trouvée dans la position formateur ou modificateur de réseau, elle a la propriété d'augmenter la viscosité, la température de cuisson et d'améliorer la résistance à la cristallisation ainsi que la blancheur.

#### II-4-3 oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) :

L'oxyde de calcium appartient au groupe des modificateur, son introduction à la composition des glaçures permet d'augmenter la blancheur et la température de fusion et diminuer le coefficient de dilatation.

#### II-4-4 oxyde de magnésium (MgO) :

L'oxyde de magnésium joue le rôle de modificateur de réseau, c'est un fondant secondaire, augmente la température de fusion et diminue le coefficient de dilatation.

#### II-4-5 Les alcalis (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) :

Sont des oxydes modificateurs de réseau, employés comme fondants puissants pour abaisser la température de fusion des glaçures.

#### II-5 Base théoriques de formulation des glaçures :

Une glaçure est représentée par la formule de Zager ou tous les oxydes sont groupés en 3 colonnes, jouant des rôles très importants dans le réseau de glaçure.

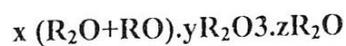
<u>Modificateur de réseau</u>	<u>intermédiaire</u>	<u>formateur de réseau</u>
R <sub>2</sub> O ; RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R O <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	{ SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Li <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CaO		
MgO		
BaO		
ZnO		
PbO		

formule de Zéger pour une glaçure d'une façon générale.

Mais pour une glaçure de porcelaine on préfère utiliser les oxydes

suivants : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; K<sub>2</sub>O ; Na<sub>2</sub>O ; CaO ; MgO. d'où la formule de Zéger

sera comme suit :

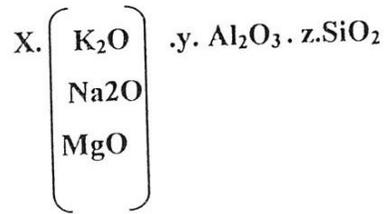


avec  $R_2O+RO : K_2O ; Na_2O ; CaO ; MgO$

$R_2O_3 : Al_2O_3$

$RO_2 : SiO_2$

d'où la formule :



x,y,z représentent les fractions molaires ou les proportions des différents oxydes.

La formule de Zéger pour différentes températures d'après Chegeman-Diter 8

1280°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>
1300°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5SiO <sub>2</sub>
1320°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>
1350°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7SiO <sub>2</sub>
1380°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8SiO <sub>2</sub>
1410°C	0.7CaO } 0.3K <sub>2</sub> O }	0.9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .9SiO <sub>2</sub>

la formule de Zéger dans différents pays est représentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-1 Différents oxydes selon la formule de zeger employer dans quelque pays.

oxyde / Pays	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
France	—	0.30	0.70	—	0.50	3.96
Allemagne	—	0.11	0.71	0.18	0.64	4.97
Tchécoslovaquie	—	0.31	0.35	0.35	0.70	5.97
Chine	0.22	0.30	0.42	0.06	0.63	5.56
U.R.S.S	0.16	0.13	0.45	0.26	0.90	5.57

### II-6 propriété d'email (blancheur) :

La blancheur est une propriété utilisée pour comparer la qualité des pièces de porcelaine, elle dépend de la quantité des oxydes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) dans les matières en plus du régime de la cuisson.

Pour avoir une porcelaine blanche, la quantité des oxydes colorants (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub>) ne doit pas dépasser les 0.3-0.4.

Une plus grande partie de ces oxydes peut être éliminé par magnétisation et par tamisage de l'émail. l'inconvénient major est d'avoir la plus grande partie de ces oxydes dans les dégraissant (feldspath, quartz), tandis que dans les matières plastique (kaolin) on a qu'une petite quantité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ti O<sub>2</sub> qui peut s'installer dans la structure cristalline de la mullite formée pendant la cuisson de kaolinite ; dans se cas il n'y a pas de coloration par ces oxydes.

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

La couleur des glaçures dépend aussi de l'atmosphère du four de cuisson. si l'atmosphère est oxydante, la porcelaine prend une coloration jaunâtre due à la composition du cation ferreux (Fe<sup>+2</sup>), si l'atmosphère est réductrice, du la porcelaine prend une

coloration ver dater du au cation ferrique ( $Fe^{+3}$ ).

Pour diminuer l'intensité des oxydes colorants, il faut que la cuisson se fasse dans une atmosphère oxydante jusqu'à une température de  $1000^{\circ}C$ . On devait faire un grand maintien des porcelaines à cette température, pour bruler le carbone contenu dans les pates céramiques, après l'atmosphère devait être fortement réductrice (température est de  $1050^{\circ}C$ -  $1250^{\circ}C$ ). dans cet intervalle de température se produisent les processus de frittage et de fusion des glaçures, au de la de cet intervalle il ya une atmosphère neutre et cela jusqu' à la fin de cuisson.

## **II-7 préparation des émaux :**

La préparation des glaçures demande des matières premières très pures .Après le concassage des matières tel que le feldspath ; dans certain usine on fait la calcination du feldspath ( $900-10000^{\circ}c$ ) et du quartz ( $12500^{\circ}C$ ).pour faciliter l'opération de broyage, car ces deux matières ont des aspects très durs .selon la classification des glaçures , il existe deux méthodes de préparation.

### **II-7-1 Préparation des émaux crues :**

On prépare les glaçures crues au moyen d'un broyage humide ou tous les composant sont introduit dans le broyeur de finition contentent des éléments broyant ou galets de silic. La glaçure préparée a une humidité d'environ 50%, les glaçures (émaux) sont stockées dans un réservoir à populaire (mélangeur), et de temps est temps on vérifie la densité varie et le PH des glaçures.

### **II-7-2 préparation des émaux fritte :**

La préparation des glaçures fritte se fait en deux étapes. En premier lieu on prépare la fritte par un mélange sec de toutes les matières dans un mélangeur mécanique après ça , on fait la cuisson du mélange dans des fours spéciaux afin d'obtenir une fritte ( température est de  $1100$  jusqu' à  $1500^{\circ}C$ ).

La fritte ainsi obtenue doit être refroidie rapidement dans l'eau, d' ou il ya formation des petits morceaux sont nommés « granules ».

Après l'opération de frittage, vient la deuxième étape de préparation .la fritte obtenu est broyée ; le broyage est humide , après on procède de la même manière comme dans le cas

des glaçures crues pour stabiliser la suspension, on utilise des défloculants comme les silicates et les carbonates de soude.

La glaçure ainsi obtenue doit avoir une densité varie optimale de ( 1.4-1.5) g/cm<sup>3</sup> [8].

## **II-8 Techniques de pose de l'émail :**

Par différentes techniques, on dépose sur le support céramique une épaisseur d'émail de l'ordre de 0,5 à 1,5 mm.

### **II-8-1 L'émaillage par trempage :**

La pièce à émailler, tenue à la main ou avec des pinces d'émaillage est plongée un bref instant dans le bain d'émail puis sortie, à ce moment là, la couche d'émail emportée avec la pièce est encore fluide et elle se fige en quelques secondes.

### **II-8-2 L'émaillage par pulvérisation :**

La pièce est posée sur une tournette et le mélange émail + eau est pulvérisé sur la pièce en fines gouttelettes, au moyen d'un pistolet alimenté en air comprimé. L'orientation du jet et la rotation de la tournette permettent d'obtenir, éventuellement en plusieurs couches, une épaisseur d'émail régulière. L'opération se fait dans une cabine d'émaillage équipée d'une aspiration pour éliminer les poussières d'émail, et éventuellement d'un système de récupération.

### **II-8-3 L'émaillage par aspersion :**

On remplit d'émail une louche et on arrose progressivement l'extérieur de la pièce, il est difficile avec cette méthode d'obtenir une épaisseur régulière et d'éviter les coulures.

### **II-8-4 L'émaillage par rinçage :**

De l'émail est introduit dans une pièce creuse, en secouant et en renversant l'excédant d'émail tout en faisant tourner la pièce, on arrive à couvrir d'émail toute la surface intérieure de la pièce.

### **II-8-5 L'émail au pinceau :**

L'émail est déposé au pinceau sur la pièce sans trop appuyer, éventuellement encoches rosées. l'épaisseur d'émail n'est pas très régulière, cette méthode permet de faire des

retouches. Toutes ces techniques sont relativement mécanisées et automatisées dans l'industrie. [9].

## II-9 La fusion des glaçures (l'émail) :

La fusion des glaçures est plus proche de celle d'un verre que de celle d'un cristal, dans un cristal, les atomes sont régulièrement repartis selon les trois dimensions de l'espace, entre deux atomes d'un même types la liaison chimique est enforment forte, quand un cristal est chauffé, les atomes vibrent de plus en plus autour de leur position d'équilibre jusqu'à la température de fusion, à laquelle l'énergie thermique désorganise brusquement le réseau et engendre un état liquide, moins ordonné.

Au contraire, un verre, même froid, contient des impuretés, les fondants qui désorganisent le réseau atomique et créent de lue structure analogue à celle d'un liquide. en raison de leur structure désordonné et de la grande diversité des forces de liaison, les verres ne fondant pas à une température bien déterminée : chauffés, ils s'amollissent progressivement, primant successivement la consistance du beurre, puis celle du miel et enfin celle d'un sirop ; en iau matériau des fondants aux énergies de liaisons variées, on peut donc modifier la température de fusion et la stabilité d'un verre ou d'une glaçure.

## II-10 Cuisson des glaçures :

La cuisson est l'opération finale et décisive de la fabrication des produits céramiques, elle modifie les propriétés physiques et chimique de la pâte, et des moulés, conserve par la suit leur forme, même en présence d'eau.

La température de cuisson des glaçures est différent, elle est plus grande au cas où la cuisson de glaçure se fait en même temps que celle des pièces céramiques et elle est plus base au cas de fiance, parce quel glaçure sera cuit après la cuisson des pièces.

Les phénomènes de transformation qui se déroulent lors de la cuisson sont :

\*En premier lieu, et à une température 15 à 170°C, il y a départ de l'eau hygroscopique qui n'a pas été évaporée au temps de séchage, et entre 200°C et 400°C il y a dégagement de l'eau combinée des hydrates. des températures plus élevées, il y a dissociation des composants de glaçures et formation des gaz.

\*A partir de 1000°C il y a aura cristallisation du mullite et formation des silicates et du verre plus ou moins complexes.

La proportion de ces éléments dépend des constituants, de la température finale atteint et de la

durée de son maintien.

La quantité de la phase liquide augment, la viscosité diminue et elle couvre bien la surface solide des pièces céramiques, la surface commence à briller ; quand la température de cuisson atteint son maximum, on peut voir les processus d'homogénéité et de diffusion. Pendant la cuisson le verre formé réagit avec la phase solide des pièces céramiques forment des couches intermédiaires. La dimension de ces couches est différente et dépend de la température de cuisson, elle est plus grande au cas des porcelaines à cause de la grande température ; si la température de cuisson dépasse son maximum, la qualité de la glaçure s'aggrave et le lustre de la glaçure diminue à cause de la disparition d'une ou d'autre composant.

\*.De 1200°C jusqu'à la fin de cuisson, il y aura action progressive des fondant et vitrification.

Quand on porte la glaçure dans un état suffisamment fluide, la plupart des bulles diffusent vers la surface et s'échappent mais quand la glaçure reste visqueuse, les bulles sont piégées. comme les bulles d'air dans une pierre ponce.

Les revêtements les plus anciens du nouveau monde, du sud-ouest et de la chimie étaient des engobe ; c'est-à-dire des pâtes fines en suspension dans l'eau, qui s'appliquaient avant la cuisson et auxquelles on ajoutait fréquemment un sel ou des cendres. Elle étaient brièvement chauffées à température assez basse (entre 600°C et 1000°C), se fondaient que partiellement et restaient perméables ; après cuisson. [8].

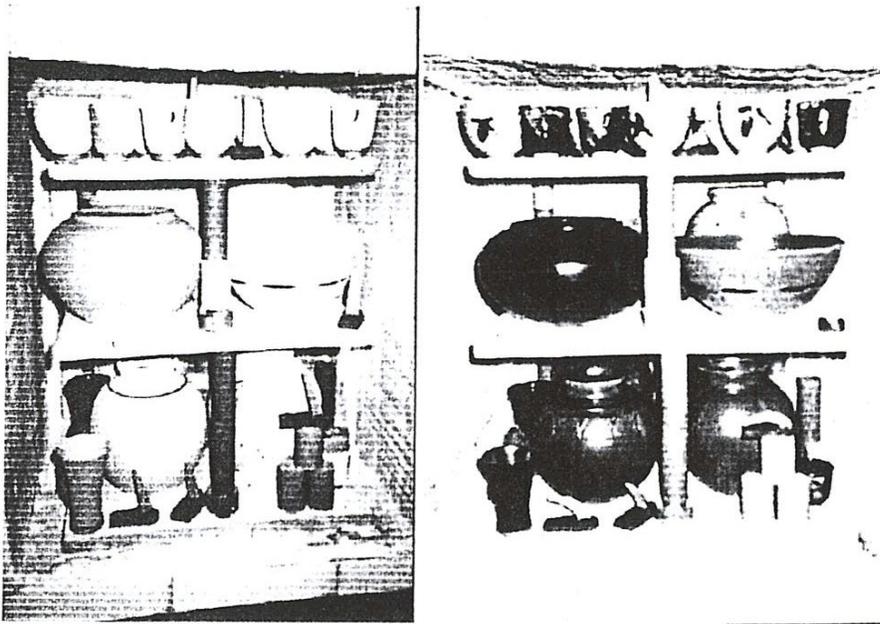


Figure II-5 : la cuisson de glaçure (après et avant) [9].

## II-11 Défauts des glaçures :

### II-11-1 Défauts de mise en forme :

- Les problèmes de calibrage
- déformations, fêlures, voiles
- fentes au milieu des assiettes- mauvais réglage de la vitesse de rotation du moule et de la tête chauffée : rapport conseillé de 1/1,35 à 1/1,45 (1:tour de la tête, 1,35 tour du moule)
- rayures sur la pièce
- finition des bords difficile à contrôler

### *\* les causes et remède :*

- tête trop chaude
- pâte trop sèche
- mauvais réglage de la vitesse de rotation du moule et de la tête chauffée : rapport conseillé de 1/1,35 à 1/1,45 (1:tour de la tête, 1,35 tour du moule)
- présence de pâte, collée sur la tête
- présence de pâte, collée sur la tête

### **II-11-2 Défauts apparaissant :**

- après séchage
- fentes, fissures
- déformations : (dues aux actions mécaniques extérieures, poids, vibrations, déplacements, efforts au démoulage)
- croûtage : (pièce sèche en surface mais humide à l'intérieure).

#### **\* les causes et remède :**

- uniformiser l'épaisseur de la pièce
- augmenter la plasticité de la pâte
- éviter les déplacements avant le séchage
- ralentir l'évaporation superficielle de l'eau (température, humidité, renouvellement de l'air)
- accélérer le cheminement de l'eau à travers la pâte, du "cœur" vers la surface (température de la pièce: l'eau est plus fluide à 80°C)

### **II-11-3 Défauts après cuisson: Défauts d'émaillage**

- Plombage du bain d'émail . sédimentation rapide de l'émail, déclassement avec dépôt dur au fond du récipient
- Tressillage : formation d'un fin réseau de fissures (trésailures) dans l'émail cuit, défaut visible de la sortie du four ou des jours voir des mois après la cuisson.
- Tâches visibles après utilisation d'une glaçure transparente

#### **\*Les causes et remède :**

- Nature de l'eau utilisée
- Ajouter du défloculants ou de la colle dans l'émail.
- Transport du bain d'émail.
- Tension entre l'émail et le tesson.  
Nettement supérieur à celui du tesson).
- Gonflement du tesson en présence d'humidité abondante  
surépaisseur de la couche d'émail.
- Abaisser le coefficient de dilatation de l'émail (inférieur de 15% à celui du tesson).
- Utiliser une pâte présentant une dilatation plus élevée.
- Augmenter la température de cuisson du biscuit.

- Augmenter le % de kaolin ou de silice dans l'émail et diminuer le feldspath.
- Réduire l'épaisseur de l'émail.
- diminuer les matériaux contenant de la soude ou de la potasse (remplacement par le plomb),
- Augmenter l'alumine et l'oxyde borique.
- Sels solubles de vanadium contenus ans certaines argiles composant la pâte
- Utilisation d'une glaçure non plumbeuse.

---

## **Chapitre III : Les méthodes d'analyses et mode opératoires**

---

### III -1 Méthodes d'Analyse chimique :

L'analyse chimique a pour but de déterminer le pourcentage de tous les oxydes qui se trouvent dans les matières premières et dans les mélanges

Il existe plusieurs méthodes permettant de réaliser l'analyse chimique d'une substance siliceuse, parmi celles-ci :

**L'analyse qualitative :** Qui a grande importance scientifique et pratique énorme, car elle est la méthode principale qui permet d'identification des éléments (ou des ions) qui composent la matière étudiée.

**L'analyse quantitative :** Qui a pour but la détermination de la composition quantitative des divers éléments ou combinaisons qui entrent dans la composition du corps à étudier. En abordant l'analyse quantitative, il est indispensable de connaître exactement la composition qualitative du corps à étudier, il faut recourir à l'analyse qualitative même quand la présence d'un élément donné est connue à l'avance.

**L'analyse gravimétrique :** elle est la plus précise de toutes les méthodes d'analyses quantitatives. En générale, la teneur en élément (ion) à déterminer de la substance à étudier est définie au cours de l'analyse gravimétrique par le poids du précipité obtenu après précipitations de cet élément (ion) sous forme de combinaison difficilement soluble.

**L'analyse volumétrique :** elle possède un grand avantage par rapport à l'analyse gravimétrique en ce qui concerne la rapidité au cours de sa réalisation

Donc en se basant sur ces méthodes d'analyse citées précédemment, on peut déterminer la composition de chaque matière première qui entre dans la fabrication des produits céramiques.

Dans notre travail, nous avons effectué, l'analyse volumétrique pour le dosage des oxydes suivants ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui est procédé d'une préparation des échantillon d'émail

en ce qui concerne le dosage des alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) par gravimétrie, nous présentons par la suite uniquement les réactifs nécessaires et le mode opératoire, du fait du manque des réactifs au niveau de l'E.T.E.R.

### III-1-1 Analyse volumétrique :

#### III-1-1-1 préparation des échantillons :

Pour la préparation des échantillons de l'émail, nous avons suivi les étapes suivantes :

-Sécher une quantité de la matière à analyser dans une étuve à 120C° pendant deux heures de temps.

-Broyée la matière sèche.

-Tamiser l'échantillon broyé à l'aide un tamis de 120 mailles pouce (mp).

- En fin, le produit obtenu (échantillon) est prêt pour les étapes d'analyse.

#### III-1-1-1 Dosage des oxydes :

##### a-Dosage de la silice (SiO<sub>2</sub>) :

###### *\*Réactifs :*

-Alcool éthylique : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

-HCL concentré d=1,19, C=37%(concentration massique).

-Gélatine 1% (C=1% massique).

-Eau distillée chaude.

-KOH (potasse).

###### *\*Mode opératoire :*

-peser 1g d'échantillon broyé.

-Sécher à l'étuve dans un creuset en cobalt.

-Verser quelques gouttes d'alcool éthylique C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

-Ajouter (5 à 6) g de KOH en grains solide.

-Chouffer le creuset en cobalt dans un four à moufle à une température de 950°.

-Augmenter graduellement la température jusqu' à 500-600C° pendant dix minutes

-Transvaser le creuset contenant l'échantillon dans un bécher de 250ml.

-Ajouter l'eau chaude pour faire fondre l'échantillon.

-Laver le creuset à l'aide d'un bâton caoutchouc tique.

-Ajouter 25ml HCL concentré.

-Faire évaporer la solution sur un bain mair à 100C° , puis la refroidir.

-Ajouter 25ml HCL concentré.

- Déposer le bécher sur le réchaud à plateau ébullique, à une température (70 - 80C°)
  - Ajouter 10ml de gélatine 1%
  - Stabiliser la température au moyen du thermostat entre (70-80) durant 1
  - Ajouter 50ml de l' eau chaude.
  - Filtrer à l'aide du papier filtre .
  - Le filtrat est pris dans des fioles de 250ml.
  - Laver le précipité et le bécher (15-16) fois avec HCL 2% chaude
  - Le résidu calciné est déposer dans le creuset en porcelaine taré et calciné à 950C° pendant 30 minutes.
  - Refroidir au moyen du dessiccateur.
- Le pourcentage de la silice est donné par la formule :

$$SiO_2\% = \frac{A-B}{G} \times 100$$

A: poids du creuset contenant le précipité(g).

B : poids du creuset en porcelaine vide (g).

G : prise d'essai(g).

**h- dosage de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :**

**\*Réactifs :**

- phénolphtaléine (p.p).
- NaOH à 25%
- C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa (tartrate de NaK) à 25%
- HCl 10%
- NaOH à 0,4%
- HCl à 0,3(solution standard)
- KF à 25%

**\*Mode opératoire :**

- Mettre 25ml de solution à analyser dans un bêcher de 250ml
- Ajouter deux gouttes de phénolphtaléine puis la solution de NaOH (25%) goutte à goutte jusqu'à virage rouge et 25% de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> KNa à 25% puis ajouter la solution NaOH à 25% jusqu'à l'apparition de la couleur rouge foncé.
- Laisser reposer pendant quelques minutes.

-Ajouter goutte à goutte HCl à 10% jusqu'à la disparition de la coloration rouge puis gouttes à Gouttes NaOH à 0,4% jusqu'à virage rouge pâle.

-Laver les parois du bêcher plusieurs fois avec l'eau distillé et ajouter goutte à goutte HCl à 0,3% jusqu'à la disparition du rouge.

-Ajouter 1ml de KF à 25% et 4 gouttes de p.p. et titrer avec la solution standard de HCl Jusqu'à la disparition du rouge.

-Ajouter 1ml de KF à 25% si le rouge réapparaît, continuer le titrage jusqu' à décoloration. Si Nom le titrage est terminé et on note (v) le volume de HCl consommé par le titrage.

Le pourcentage de l'alumine est donné par :

$$Al_2O_3\% = \frac{\overline{Al_2O_3/Hcl} \times V(Hcl) \times A}{G} \times 100$$

$V_{HCl}$  : volume de HCl consommé par le titrage( ml).

A : volume de HCl Bêcher 250/25 volume prélevé.

G : Price d'essai (1g)

### c)-Dosage d'oxydes de fer ( $Fe_2O_3$ ) :

#### *\*Réactifs:*

- $NH_4OH$  à 50%

-HCl à 1N.

-Acide sulfasalicylique à 10%

-EDTA à 0,01M .

#### *\*Mode opératoire :*

-Prendre 25ml de solution à analyser dans un bêcher de 250ml .

-Ajouter (50-100ml l'eau distillée).

-Chouffer à une température de 70 - 80C°

-Ajouter goutte à goutte  $NH_4OH$  à 50% pour obtenir un PH= 7-8 jusqu'à ce que la solution présente des troubles cotonneux.

-Ajouter 4 ml de HCl à 1N et 2 ml d'acide sulfasalicylique  $C_6H_3$ . (COOH)  $SO_3H_3 \cdot 2H_2O$  à 10%.

-Titrer avec la solution de L' EDTA à 0,01 M jusqu' à la disparition de la couleur violette

Le pourcentage de  $FeO_3$  est donné par

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{\overline{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ETDA} \times V(\text{EDTA}) \times A}}{G} \times 100$$

$V_{\text{EDTA}}$  : volume EDTA consommé aux cours du titrage(ml).

A : volume de la fiole 250/partie prise 25(250/25).

G : prise d'essai (g).

### III-1-2 Analyse gravimétrique(Dosage de $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ ) :

#### *\*réactifs de $\text{Na}_2\text{O}$ :*

- Acide fluorhydrique (HF).
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Hydroxide d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
- Carbonate d'ammonium(  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ ) solide.
- $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$  solution saturée.

#### *\*réactifs de $\text{K}_2\text{O}$ :*

- Solution de lavage  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$
- l'indicateur méthyle orange.
- Solution d'alcool 0, 02%
- Solution d'oxine (dissoudre 2,5g d'oxine dans 20 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +80 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ )

#### *\*Mode opératoire:*

- Mettre dans un creuset en platine 0,5 g d'échantillon humidifié avec  $\text{H}_2\text{O}$  et quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%
- Ajouter 10ml d'HF.
- Chauffer et évaporer jusqu'à l'apparition d'une fumée blanche.
- Refroidir et laver les parois avec 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  en plus de 10ml d'HF.
- Chauffer jusqu'à cessation du dégagement de la fumée blanche. Le contenu est transmis dans un bêcher ,puis laver avec de l'eau.
- Chauffer et ajouter une goutte d'indicateur de méthyle orange.
- Neutraliser avec le  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M jusqu'à au virage jaune.
- en suite filtrer (PH=6) et l'air avec  $\text{H}_2\text{O}$  chaude puis conserver le filtrat dans un bêcher.
- Chauffer pour la concentrer puis ajouter 3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .
- Ajouter 5 ml d'oxine à 2,5%.

- Prendre 100g de l'email.
- Procéder au tamisage à travers un tamis de dimension 400 mailles pouces.
- des sécher (le refus) dans le tamis à l' étuve à 110C° pendant une demi-heure,
- Faire la pesée du refus(R).

La finesse est calculée par la formule suivante

$$F\% = \frac{R\%}{100-H\%} \times 100$$

F% : la finesse.

R% : le refus.

H% :l'humidité de l'email

### III-1-2-3- Détermination de la densité :

C'est le rapport de la masse de l'échantillon au volume absolu de la matière.

#### *\*Mode opératoire :*

- Peser un pycnomètre vide avec son bouchon capillaire, son poids est noté  $p_1$
- Introduire une quantité bien déterminée de l'email broyée dans le pycnomètre
- Peser le pycnomètre contenant l'email et noté le poids  $p_2$ .

La densité est calcule par la formule :

$$d = \frac{P_2 - P_1}{100}$$

où :

d : la densité

$P_1$ : la masse du pycnomètre vide(g)

$P_2$ : la masse du pycnomètre plein email broyée(g).

### III-1-2-4- Absorption en eau :

L'absorption d'eau représente le poids d'eau que absorber peut absorber jusqu'à la saturation .il est porté à cent parties en poids des matériaux secs .elles est calculée par la formule suivante :

#### *\*Mode opératoire :*

Avant tout, il faut que l'échantillon .utilise soit broyé et tamis dans u tamis (200mp) .on pèse La matière sèche et on ajoute de l'eau jusqu'à couvrir ensuite chauffant jusqu' à 80C° (Pendant 2heure).

$$A = \frac{P_2 - P_1}{P_2}$$

### III-1-2-5- la porosité :

Ils existent deux types de porosité :

#### *La porosité ouverte :*

Par définition les pores ouverts sont ceux qui peuvent être pénétrés par l'eau ou par liquide d'imprégnation.

Elle est déterminée par le rapport du volume de l'ensemble des pores ouverts ou volume apparent des produits s'exprime en pourcentage (%) de volume apparent.

#### *Porosité fermée :*

Par définition les pores fermés sont ceux qui ne sont pas pénétrés par les liquides d'imprégnation

Elle est déterminée par le rapport des pores fermés au volume apparent

#### *\*Mode opératoire :*

-peser les gammes de céramique après émaillage et prendre le poids  $p_1$ .

-poser les gammes dans un bassin d'eau pendant 24heures (1jour).

-peser les gammes après un jour et prendre le poids  $p_2$ .

La porosité est calculée par la formule :

$$B\% = \frac{P_2 - P_1}{p_2} \times 100$$

---

## **Chapitre IV: Les résultats expérimentaux et discussion.**

---

### **Introduction :**

Au niveau de l'ETRE on emploie, pour l'élaboration de l'émail de porcelaine les matières premières suivantes : le quartz, le feldspath, le kaolin DD<sub>3</sub> (calciné et non calciné), le talc, le calcaire et zircon (ZrSiO<sub>4</sub>).

-Notre travail vise à remplacer les deux constituants, le calcaire et la zircon par l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### **Présentation de l'ETRE de Guelma :**

L'ETRE de Guelma a été construite en 1969 par une entreprise chinoise, elle a été inaugurée par le président HOURI BOUMEDIENNE en 1972.

La production a commencé un effectif de 880 ouvriers, l'unité céramique de Guelma a pour activité principale la fabrication de la porcelaine et des réfractaires (briques- gazettes).

Elle s'étale sur une superficie de 12 hectares dont 9 sont bâties et le reste est un espace vert.

Cette unité se compose de :

- un atelier de préparation
- un atelier de fabrication (façonnage)
- un atelier de stockage des matières premières.
- un atelier pour la cuisson des produits de porcelaine qui comporte deux fours tunnels (Température=1342C°)
- un atelier pour la décoration
- deux ateliers annexes : Atelier de moules (moulage), et Atelier de réfractaire (brique gazette).
- un atelier d'expérimentation.
- Maintenance.
- les services : laboratoire- Administration sociale.

### **Les matières premières utilisées dans l'unité :**

La nature de travail effectué au niveau de cette unité exige l'emploi de nombreuses matières Premières qui sont à 95% Algériennes seulement le talc provient de la France.

#### **\*Préparation de la pâte céramique :**

- |                           |      |
|---------------------------|------|
| - Argile de tamzert (A.T) | :60% |
| - Feldspath (F.A.T)       | :25% |

- Kaolin DD3 :15%
- En plus de 2500 litres d'eau dans un broyeur pendant 14 heures.

**\*Préparation de l'émail :**

L'émail a pour but de diminuer les pertes et d'assurer une bonne blancheur et la vérification

Du produit.

- |             |       |                      |       |
|-------------|-------|----------------------|-------|
| - Feldspath | : 57% | - Kaolin carline DD1 | :3%   |
| - Quartz    | : 30% | -Talc                | : 10% |

**\*Préparation de barbotine :**

C'est une bouille de pate ou bien une pate liquide, elle a le même dosage que la pâte

Seulement la quantité d'eau est de 36,38%

On doit ajoute des matières d'floculantes, pour éviter les dépôts qui sont :

-silicate

-carbonate

-gomme arabique

En plus de l'eau pour délayage :

- |             |              |            |            |
|-------------|--------------|------------|------------|
| -l'humidité | : 36-38%     | -finesse   | : 1,3-2,7% |
| -densité    | : 1,65-1,70% | -viscosité | 1m/50sc    |

#### IV-1 Dosage des matières premières :

##### IV-1-1 Émail élaboré à ETER :

Dans le tableau ci-dessus, nous présentons le pourcentage massique de chaque matière première entrant dans la constitution de l'émail de l'ETER.

Tableau IV- 1: pourcentage massique des matières premières de l'émail (ETER).

Matières premières	H%	Pourcentages des matières premières	Quantité(Kg)	Quantité d'eau ajoutée	Temps de broyage
- feldspath	0	43	86	120litre	36-40 heures
-quartz	0	32	64		
-KBB calciné	0	5	10		
-KBB non Calciné	0	3	6		
-Talc	0	10	20		
- Calcaire	0	4	8		
-Zr SiO <sub>4</sub>	0	3	6		

##### V-1-2 Nouvelle formulation de l'émail :

Nous avons effectué deux (2) dosages différents :

###### a-Dosage01 :

Le tableau IV-2 récapitule les pourcentages massiques des matières premières

Tableau IV- 2 pourcentage massique des matières premières de l'émail (Dosage 1)

Matières premières	H%	Pourcentages des matières premières	Quantité(Kg)	Quantité d'eau ajoutée	Temps de broyage
Feldspath	0	57	17.1	18 litre	48 heures
Quartz	0	28	8.4		
Talc	0	10	3		
KBB calciné	0	03	0.9		
l'aluminé	0	02	0.6		

b-Dosage 02 :

Dans le tableau IV-3 nous avons mis les pourcentages massiques des matières premières

Tableau IV-3 : pourcentage massiques des matières premières de l'émail (Dosage2).

Matières premières	H%	Pourcentages des matières premières	Quantité(Kg)	Quantité d'eau ajoutée	Temps de broyage
-Feldspath	0	57	17.1	18 litre	48 heures
-Quartz	0	24	7.2		
-Talc	0	3	0.9		
-KBB calciné	0	3	0.9		
-KBB non calciné	0	10	0.3		
-L'alumine	0	3	0.9		

## IV-2 Résultats des analyses chimiques du mélange d'émail :

Différents oxydes entrent la composition des matières premières comme formateurs et modificateurs de réseaux, les principaux oxydes forment l'émail transparent sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

signalons que la présence de l'oxyde de fer, en grande quantités nuit aux propriétés de l'émail.

### a-Dosage01 :

Tableau IV-4 Pourcentage massique en oxydes et PF de l'émail.

les éléments	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Ti}_2\text{O}$	PF
Feldspath 57%	39.68	9.57	0.068			1.02	5.99		0.63
Quartz 28%	26.53	0.63	0.32	0.08	0.23				0.01
Talc 10%	5.87	0.21	0.115	0.04	3.12	0.003			0.61
KBB Calciné 3%	2.20	0.73	0.006	0.006	0.003	0.022	0.003	0.013	
L'alumine 2%		1.70							
<b>Total</b>	<b>74.28</b>	<b>13.53</b>	<b>0.46</b>	<b>0.12</b>	<b>3.32</b>	<b>1.04</b>	<b>6.01</b>	<b>0.013</b>	<b>1.25</b>

-Dosage02 :

Tableau IV-5 : pourcentage massiques en oxydes et PF des matières premières

Les éléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Mg O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PF
Feldspath 57%	39.68	9.57	0.068			1.02	5.99			0.63
Quartz 24%	22.4	0.54	0.27	0.072	0.20					0.01
Talc 10%	5.87	0.21	0.115	0.04	3.12	0.003				0.61
KBB Calciné 3%	2.20	0.73	0.006	0.006	0.00 3	0.022	0.00 3		0.013	
KBB non Calciné 3%	2.02	0.50	0.006	0.006	0.03	0.003	0.01	0.01 2		
L'alumine 3%		2.55								
Total	72.51	13.53	0.46	0.12	3.32	1.04	6.01	0.012	0.013	1.25

Dans la tableau IV-6 on résume les principaux oxydes leur pourcentage et les normes exigées :

**Tableau IV-6 : Les normes théoriques et résultats des principaux oxydes.**

Dosage	Les matières premières	Les pourcentages	Les oxydes	Les normes théoriques	Les teneurs(%)
01	Feldspath	57	SiO <sub>2</sub> (71-73)	74.28	72
	Quart	28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12-13)	12.84	11.21
	Talc	10	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O (5,5-6,5)	7.03	Pas de reactive
	KBBC	03		0.46	0.98
	L'alumine	02	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
02	Feldspath	57	SiO <sub>2</sub>	72.51	70.75/71.3
	Quartz	24	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.53	12.6/12.9
	Talc	10	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	7.05	Pas de réactif
	KBBC	03	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.50
	KBB non calciné	03			
	L'alumine	3			

-D'après les résultats obtenus des oxydes principaux et l'oxyde de fer, nous pouvons remarquer que :

-les teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est acceptable pratiquement en les comparant avec les normes théoriques et pratiques

- Les teneurs des alcalis théoriquement légèrement inférieurs à la norme, exigées

C'est pourquoi, elles ne peuvent pas influencer sur les propriétés de l'émail.

Pratiquement ; et du fait u manque des réactifs, les analyses n'ont pas été effectuées.

- Concernent l'oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) , qui est considéré comme une impureté , sa teneur (0.98%) .dans le dosage 01 et (0.5%) dans le dosage 02 , a une influence direct sur

L'apparence (coloration) de l'emaile ; les point ferreux, on peut expliquer ce résultats par un déferrage incomplet.

### **IV-3 Résultats physiques du mélange d'émail :**

Les résultats des analyses physiques effectuées pour le dosage 1 et 2de l'émail sont comme suit : (humidité, densité, finesse, porosité, et l'absorbation).

a- Dosage 01 :

Tableau IV-7 : Résultats des analyses physiques de dosage 01.

Propriété physique	Résultats	Normes
Humidité%	36.60	
Densité g/l	1.43	34.36
Finesse	0.001	0.003-0.006
PH	9.16	7-8.5
La porosité	17.18	
L'absorption l'eau	11.48	

b)-Dosage0 2 :

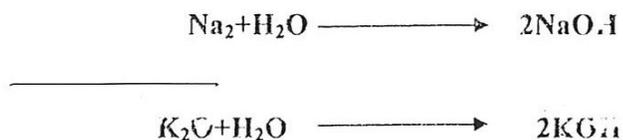
Tableau IV-8 : Résultats des analyses physiques de dosage 02.

Propreté physique	Résultats	Normes
Humidité%	33.5	
Densité g/l	1.66	34 – 36
Finesse	0.002	0.003 -0.006
PH	9.03	7- 8.5
L'absorption l'eau	15.41	

D'après les résultats obtenus, on peut dire que, la finesse (0.001 et 0.002 ) est meilleure tout en respectant les normes exigée (0.001-0.002).ce résultats est du à une broyage humide convenable des matières premières et grâce au temps et à la vitesse adéquats des broyeurs.

Les propriétés physiques (humidité et le PH) sont acceptables en les comparants avec les normes de l'émail de porcelaine.

Nous remarquons que le PH du mélange de l'émail est légèrement alcalin, que résultats peut être :



Explique par les alcalis qui se trouvent dans la composition des matières premières.

- Le résultats de la densité est (1.43 ,1.66 ) qui est considéré comme un peu élevé par rapport à la norme , mais , il est accepté industriellement.

- Concernant l'absorption à l'eau nous remarquons d'après les résultats que façon générale, au fin et à mesure que le volume et le poids du produit de porcelaine augment la teneur de l'eau absorbée augmente.

#### VI-Comparaison entre deux dosages :

Dans ce qui suit, nous présentons une étude comparative modeste entre les deux dosages réalisés (2% et 3% d'alumine).

Dans cette étude, nous avons préparé deux émaux de même densité (1.27) et nous avons calculé et mesuré les pourcentages suivants :

- l'absorption par l'eau.
- le poids des émaux
- le poids des plats après cuisson.

En plus, nous avons aussi comparé la brillance et la blancheur des plats émaillés.

Le tableau ci- dessous récapitule les résultats obtenus :

**Tableaux IV -4 : Résultats de comparaison entre les deux dosages (1et2).**

Dosage	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaK <sub>2</sub> O	La densité	Les gammes	Poids D'email	absorption Par l'eau	La blanche	brillance
Alumine 2%	74.28	12.84	7.03	1.27	6Plats	59	13.28	brillante	blanche
Alumine 3%	72.51	13.53	7.05	1.27	6plats	73.5	12.09	brillante	blanche

2- en ce que concerne l'absorption par l'eau, nous remarquons que les résultats obtenus sont inversement proportionnels à la teneur de l'alumine dans les deux dosages, soit en tant que matière première soit en tant qu'oxyde. Ce résultat est peut être dû à la pénétration de l'émail dans les pores de la porcelaine qui est plus difficile dans le dosage 2 que celui du dosage 1 à cause du facteur de la viscosité.

3- Concernant l'apparence des deux produits ; nous avons remarqué que dans le dosage 1 la brillance est très marquée par rapport au dosage 2, alors que le produit de ce dernier dosage est plus blanc que celui du dosage 1.

Ce résultat revient d'une part à la température de cuisson dans le dosage 2 qui est plus élevée ce qui a augmenté à cause de la teneur l'alumine.

La blancheur du produit d'autre part, la teneur en  $\text{SiO}_2$  est plus élevée dans le dosage 1, ce qui a rendu le produit plus brillant par rapport à celui du dosage 2.

---

## **Conclusion Générales**

---

## Conclusion générale

A l'occasion de l'achèvement de ce mémoire, nous pouvons dire que l'objectif de notre travail est atteint en réalisant une étude bibliographique et un travail expérimental sur l'émail de porcelaine.

Ainsi, nous avons mesuré et calculer les paramètres physiques suivant : la densité, l'humidité, la finesse, la porosité. Pour les analyses chimiques, nous avons calculé les teneurs de trois oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La comparaison de deux dosages différents en alumine (2% et 3%), nous a amené à tirer les points suivants :

-Au fur et à mesure que la teneur en alumine augment, le poids d'émail retenu, la température de cuisson et la blancheur des produits augmentent.

- l'absorption par l'eau est inversement proportionnelle au pourcentage d'alumine.

- La brillance a une relation directe avec le pourcentage de la silice.

A la fin, nous pouvons dire que cette étude est peut être complétée ultérieurement par une caractérisation structurale, mécanique, chimique et thermiques telle que : ATD, ATG, Dilatomètre... etc

---

## Liste bibliographique

## *Liste bibliographiques*

- [1] GERASSIMOV. la technologie de la céramique ; ED .sophia (1977).
- [2] WILFRIEDKVRZ.JEANP.MERVIER.GERALDZAMBELLI. Introduction a la science des matériaux ; ED.Dunod, (1995).
- [3] G.ALIPRANDI, matériaux réfractaires et céramiques techniques, ED.septima paris
- [4] E.GREIBER, traite de céramiques, ED.SFELT,(1979)
- [5] ROUABIIIA FATIMA (élaboration et caractérisation des matériaux céramiques Nanostructure), mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de magister 2010.
- [6] C.A.JOUENNE, traite de céramiques et matériaux minéraux.
- [7] YAMINA BOULMOUK (contribution a la 'amélioration des propriétés principales de la Porcelaine de l'E.C.V.E de Guelma), mémoires présente en vue de l'obtention du diplôme de Magister 2002.
- [8] Oumedaw chérif, chaalel souda (Amélioration de la blancheur d'une glaçure de porcelaine).mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle 1990.1991.
- [9] [www.smart conseil .com](http://www.smartconseil.com).

# Annex

---

# KBB Matrix

March / Mars 2011  
©Imerys 2011

Fifth / Cinquième Edition

This supersedes the document  
dated April 2009 /  
Cette version remplace le  
document daté avril 2009

## TYPICAL PROPERTIES / PROPRIÉTÉS TYPIQUES

### CHEMICAL ANALYSIS / ANALYSE CHIMIQUE (%)

SiO <sub>2</sub>	67.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20
TiO <sub>2</sub>	0.40
K <sub>2</sub> O	0.70
Na <sub>2</sub> O	0.10
CaO	0.20
MgO	0.10
LOI / Perte au feu	8.00

### PHYSICAL PROPERTIES / PROPRIÉTÉS PHYSIQUES (%)

Average Moisture / Humidité moyenne	16.00
-------------------------------------	-------

### PARTICLE SIZE ANALYSIS / ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE - LASER

Crushed / Concassé	STD 1	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 10 mm
Screened / Criblé	STD 10	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 50 mm
Run of Mine / Tout venant	STD 50	57 % < 0.063 mm	99.5 % < 150 mm

### PACKAGING / CONDITIONNEMENT

Bulk / vrac (Big Bags - Special order)

Production Site / Site de Production  
Donbasskeramika  
Centaur Plaza  
Prospekt Mira, 15  
Office 72  
83015 Donetsk - Ukraine  
Tel: +380 62 343 4027  
Fax: +380 62 343 4047

e-Mail:  
Info@imerys-ceramics.com

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.

Les renseignements techniques contenus dans cette fiche sont donnés en toute bonne foi et à titre indicatif; ils ne peuvent faire l'objet d'une garantie. Nous nous réservons le droit de modifier ces informations si nécessaire. Les caractéristiques, exprimées avec des tolérances, correspondent aux paramètres contrôlés, conformément aux cahiers des charges qualité internes. Les autres caractéristiques sont issues du traitement statistique moyen annuel. Les conditions de vente de nos produits sont disponibles auprès de notre réseau commercial.

[www.imerys-ceramics.com](http://www.imerys-ceramics.com)



IMERYS  
Ceramics



**GRANICER S.p.A.**

Via Casellina 269 - 41058 Vigonovo (MO) - ITALY  
Tel. +39 059 766164 - Fax +39 059 770464  
C.F. P.IVA 02383572642 - Capitale sociale Euro 50.000.000  
R.E.A. 265008 - MODENA

B.5

## FICHE TECHNIQUE

### FELDSPAT POTASSIQUE BROUILLE "GRAKF01"

#### ANALYSIS CHIMIQUE

	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,67
K <sub>2</sub> O	10,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
SiO <sub>2</sub>	69,62
Na <sub>2</sub> O	1,80
Umidità	0,00

#### ANALYSIS MINEROLOGIQUE

	%
Ortoclasio	71
Albite	15
Quarzo	12
Altri	2

#### ANALYSIS GRANULOMETRIQUE

micron	%
32	0,05
25	0,05
20	3,00
15	12,00
10	28,00
5	48,00
1	85,00

26/08/2008

GRANICER S.p.A.