

LES CÉRAMIQUES INDUSTRIELLES

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



**Gilbert Fantozzi
Jean-Claude Nièpce
Guillaume Bonnefont**

**L'USINE
NOUVELLE**


LES CÉRAMIQUES INDUSTRIELLES

**Propriétés, mise en forme
et applications**

Préface de Jean-François Baumard

DUNOD

Photo de couverture : © Boostec / Mersen / Astrium

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	 <p>DANGER LE PHOTOCOPIAGE TUE LE LIVRE</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--	--

© Dunod, Paris, 2013
ISBN 978-2-10-057739-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Liste des contributeurs

ALARY Jean-André, CARRD, IMERYS, Villach
ALLARD Bénédicte, Carbone Savoie, Vénissieux
AYRAL André, IEM, Université de Montpellier 2, Montpellier
BASSAT Jean-Marc, ICMCB, CNRS, Pessac
BEAUGER Alain, Ingénieur céramiste
BEAUVY Michel, CEA, Cadarache
BERTRAND Ghislaine, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse
BIGNON Aurélien, Medical Group, Vaulx en Velin
BILLIERES Dominique, Saint-Gobain Coating Solutions, Avignon
BLANC Jean-Jacques, Société Française de Céramique, Paris
BLUMENFELD Philippe, Arcelor Mittal, Fos-sur-Mer
BONNEFONT Guillaume, MATEIS, INSA Lyon, Lyon
BONNET Jean-Pierre, ENSCI, Limoges
BOUGOIN Michel, BOOSTEC, Bazet
BOURGEON Michel, Herakles, Le Haillan
BOUSSUGE Michel, Mines Paris Tech, Paris
BRUZEK Christian-Éric, Nexans, Clichy
CAMBIER Francis, BCRC, Mons
CARREROT Hervé, SKF, Valenciennes
CASABONNE Jean Michel, Lafarge, Cessieu
CHAIX Jean-Marc, SIMAP, INP, Grenoble
CHEVALIER Jérôme, MATEIS, INSA Lyon, Lyon
CHOPINET Marie-Hélène, Saint-Gobain, Aubervilliers
COUQUE Hervé, NEXTER Munitions, Bourges
COURTOIS Christian, LMCPA, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, Maubeuge
DHALER Didier, CTI, Salindres
DENAPE Jean, ENIT, Tarbes
ELISSALDE Cathy, ICMCB, CNRS, Pessac
EUZEN Patrick, AXENS, Paris

FANTOZZI Gilbert, MATEIS, INSA Lyon, Lyon
GANNE Jean-Pierre, THALES TRT, Palaiseau
GAUFFINET Sandrine, ICB, Université de Bourgogne, Dijon
GIRARD Arnaud, THALES Microelectronics, Etelles
GONON Maurice, UMONS, Mons
GUIZARD Christian, Saint-Gobain CREE, Cavaillon
HAMPSHIRE Stuart, University of Limerick, Limerick
JOULIN Jean-Pierre, New Energy Consulting Services, Montpellier
JULBE Anne, IEM, CNRS, Montpellier
FERRATO Marc, BOOSTEC, Bazet
FONTAINE Marie-Laure, SINTEF, Oslo
LEBOURGEOIS Richard, THALES TRT, Palaiseau
LERICHE Anne, LMCPA, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, Maubeuge
LOPEZ Joseph, AXENS, Paris
MAGLIONE Mario, ICMCB, CNRS, Pessac
MAQUET Michel, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers
MARINEL Sylvain, CRISMAT, Caen
MARRONY Mathieu, EIFER, Karlsruhe
MARTIN Jean-Frédéric, ARVENI SAS, Crémieu
MOUGIN Julie, CEA, Grenoble
NIÈPCE Jean-Claude, ICB, Université de Bourgogne, Dijon
PAILLER René, LCTS, Université de Bordeaux, Pessac
PATÉ Michel, THALES TRT, Palaiseau
PETITPAS Eric, NEXTER Systems, Satory
PIJOLAT Christophe, Ecole des Mines, Saint Etienne
PIRES-FRANCO Philippe, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers
POIRIER Catherine, Centre technique des matériaux naturels de construction, Limoges
POIRIER Jacques, CEMHTI, POLYTECH, Orléans
POURCEL Fabrice, Lafarge, Saint-Just-Chaleyssin
POTIER Alexandre, Mersen, Verneuil sur Seine
THOREL Alain, Mines Paris Tech, Paris
TULLIANI Jean-Marc, DISMIC, POLITECNICO, Turin
VIRICELLE Jean-Paul, Mines, Saint-Étienne

Préface

Mener à bien la rédaction et la publication d'un ouvrage collectif digne de ce nom constitue l'une des tâches les plus difficiles qui soient dans le domaine de l'édition scientifique et technique. Si les éditeurs se doivent de réunir les « bons » spécialistes autour d'un objectif commun qui consiste à couvrir l'ensemble du domaine qu'ils ont choisi d'aborder, ils doivent aussi avoir le souci d'accompagner la démarche des auteurs pour conférer à l'ouvrage le caractère d'homogénéité qui contribue en réalité pour une part majeure à la plus-value de l'ensemble des contributions.

De ce point de vue, le succès est incontestable. Tout en limitant le volume de cet ouvrage à des proportions raisonnables, les auteurs ont su, chacun dans leur domaine spécifique, décrire l'état de l'art de manière pertinente et convaincante, et le lecteur pourra passer facilement d'un chapitre à l'autre et se familiariser avec les nombreuses facettes de la céramique qui se définit tout autant par ses caractéristiques « procédé » ou « métier » que par ses spécificités « produit ».

Il convient aussi de saluer l'initiative qui consiste non seulement à proposer un ouvrage – en langue française – destiné bien entendu à la communauté scientifique et technique correspondante mais aussi à le concevoir pour qu'il soit accessible à un large public et, en particulier, pour qu'il puisse servir de support pédagogique pour de nombreuses formations dispensées çà et là dans l'enseignement supérieur. Ces initiatives sont devenues trop rares aujourd'hui. C'est donc pour terminer une véritable satisfaction que de constater que son élaboration, menée sous les auspices du Groupe Français de la Céramique, a permis de mobiliser les acteurs, qu'il s'agisse des chercheurs, des ingénieurs ou des industriels, autour de cette ambition commune.

Jean-François BAUMARD
Professeur émérite
ENSCI Limoges

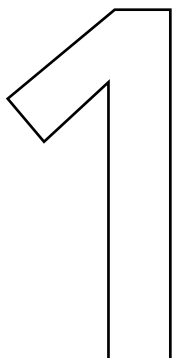
Table des matières

Chapitre 1 : Introduction générale aux céramiques	1
1.1 Définition, propriétés générales	1
1.2 Élaboration des céramiques	3
1.3 Applications des céramiques	7
1.4 Quelques données économiques sur le marché des céramiques	9
1.5 Bibliographie	10
Chapitre 2 : Les céramiques traditionnelles	11
2.1 Introduction	11
2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles	12
2.3 Les différents types de matériaux	20
2.4 Les carreaux céramiques	23
2.5 Les appareils sanitaires	27
2.6 Les articles de table	31
2.7 Les produits de terre cuite	35
2.8 Bibliographie	45
Chapitre 3 : Les céramiques thermosturales	47
3.1 Introduction	47
3.2 Les céramiques à base d'oxydes	53
3.3 Les céramiques non-oxydes	61
3.4 Domaines d'application	70
3.5 Revêtements fonctionnels	103
3.6 Conclusion	117
3.7 Bibliographie	117

Chapitre 4 : Les céramiques réfractaires	119
4.1 Introduction	119
4.2 Notions de base : définition et classification	121
4.3 Une grande diversité de matériaux	124
4.4 Paramètres influençant l'usure des réfractaires et propriétés d'usage	136
4.5 Exemples industriels	142
4.6 Conclusion	155
4.7 Bibliographie	156
Chapitre 5 : Les matériaux composites à matrice céramique et fibre longue	157
5.1 Introduction	157
5.2 Stratégie et historique des composites thermostrostructuraux chez Snecma Propulsion Solide	158
5.3 Méthodes d'élaboration	162
5.4 Applications	180
5.5 Conclusion et perspectives	185
5.6 Bibliographie	186
Chapitre 6 : Les matériaux carbonés	187
6.1 Introduction	187
6.2 Matériaux carbonés pour l'électrolyse de l'aluminium	187
6.3 Le graphite artificiel isostatique	200
6.4 Bibliographie	213
Chapitre 7 : Les céramiques pour la filtration, la catalyse et l'environnement	215
7.1 Introduction	215
7.2 Les filtres pour métaux liquides	216
7.3 Les membranes minérales pour le traitement de liquides	223
7.4 Les catalyseurs et adsorbants	232
7.5 Les filtres et catalyseurs pour gaz d'échappement de moteurs thermiques	237
7.6 Conclusions et perspectives	242
7.7 Bibliographie	243

Chapitre 8 : Les céramiques pour les applications biomédicales	245
8.1 Introduction	245
8.2 Céramiques pour prothèses orthopédiques	246
8.3 Céramiques pour le comblement osseux	259
8.4 Céramiques pour prothèses et implants dentaires	264
8.5 Conclusion	266
8.6 Bibliographie	267
Chapitre 9 : Les céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique	269
9.1 Introduction	269
9.2 Céramiques pour assurer des fonctions résistives ou de conduction	272
9.3 Céramiques pour condensateurs	283
9.4 Céramiques magnétiques : cas des ferrites de nickel-zinc-cuivre-cobalt	293
9.5 Céramiques piézoélectriques	298
9.6 Céramiques pour résonateurs hyperfréquences	304
9.7 Céramiques diélectriques multifonctionnelles	310
9.8 Conclusion et perspectives d'évolution	318
9.9 Bibliographie	320
Chapitre 10 : Les céramiques électrochimiques	323
10.1 Introduction	323
10.2 Capteurs électrochimiques	324
10.3 Membranes céramiques pour la séparation des gaz à hautes températures	333
10.4 Électrolyseurs de vapeur d'eau et piles à combustible à électrolyte solide	342
10.5 Conclusion	365
10.6 Bibliographie	366
Chapitre 11 : Les céramiques transparentes	367
11.1 Aspects fondamentaux	367
11.2 Aspects expérimentaux : mise en forme et frittage	369

11.3 Principales céramiques transparentes	373
11.4 Exemples d'applications	376
11.5 Bibliographie	386
Chapitre 12 : Les verres	387
12.1 Introduction	387
12.2 Classification des ions présents dans le verre	388
12.3 Structure des verres	389
12.4 Conditions de vitrification	392
12.5 Verres industriels	412
12.6 Techniques de production	417
12.7 Bibliographie	422
Chapitre 13 : Les liants minéraux	423
13.1 Introduction	423
13.2 Ciments	424
13.3 Plâtre : céramiques à base de sulfate de calcium	442
13.4 Conclusion	457
13.5 Bibliographie	457
Chapitre 14 : Les céramiques pour l'énergie nucléaire	459
14.1 Introduction	459
14.2 Combustibles nucléaires et matière fissile	462
14.3 Céramiques absorbantes et écrans	484
14.4 Gestion des déchets nucléaires	485
14.5 Nouvelles céramiques pour les réacteurs en construction ou l'énergie nucléaire du futur	488
14.6 Conclusions	490
14.7 Bibliographie	490
Index	491



Introduction générale aux céramiques

Gilbert Fantozzi et Jean-Claude Nièpce

Dans ce chapitre est tout d'abord précisée la notion de céramique retenue pour cet ouvrage consacré aux différents développements industriels que connaissent les céramiques, puis sont brièvement décrits l'élaboration, les différents domaines d'application, les principales fonctions assurées, ainsi que quelques données économiques pertinentes.

1.1 Définition, propriétés générales

1.1.1 Définition des céramiques parmi les matériaux

Il existe trois grandes classes de matériaux :

- ▶ les métaux et leurs alliages ;
- ▶ les polymères organiques ;
- ▶ les céramiques.

À ces trois classes, il convient d'en ajouter une quatrième :

- ▶ les matériaux composites, qui sont des « mélanges hétérogènes » de matériaux des trois classes précédentes.

Quant aux **céramiques**, auxquelles est consacré cet ouvrage, nous précisons tout d'abord ce qu'il convient d'entendre derrière le terme de céramiques. Céramique vient du grec « keramikos » qui signifie terre cuite ou terre à potier. Depuis des millénaires, les potiers ont choisi des matières premières argileuses qui ont la propriété de donner avec l'eau une pâte plastique qui se modèle aisément et qui devient dure, solide et inaltérable après cuisson. C'est la définition que donne le Larousse 3 volumes (édition de 1970) : « *Art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson* ».

D'après cette définition, la notion de céramique est associée à une technologie très ancienne qui est apparue au néolithique : les Égyptiens, les Assyriens et les Perses ont réalisé des poteries ; les Chinois ont découvert la porcelaine ; les Coréens et les Japonais les grès ; les Grecs, les Étrusques et les Romains ont développé la céramique architecturale. Puis, lors de la renaissance, la céramique s'est développée d'abord en Italie et ensuite dans le reste de l'Europe (production de faïences en particulier). L'émaillage remonte à 4 000 ans avant J.-C. mais les objets en verre n'apparurent que vers 1 500 avant J.-C. et la technique du soufflage du verre creux apparut au début de notre ère. C'est au cours du XIX^e siècle que l'industrie céramique s'est beaucoup mécanisée et a accompli des progrès technologiques importants.

Ainsi le terme « céramique », après avoir signifié les poteries, s'est étendu à toute une gamme de produits, les **céramiques traditionnelles** (objets du chapitre 2), tels la porcelaine, la poterie, les appareils sanitaires, les briques, les tuiles et tous les produits constitués essentiellement de silicates. Les céramiques silicatées sont élaborées essentiellement à partir d'alumino-silicates naturels plus ou moins complexes que sont les argiles et qui présentent cette particularité, après mélange avec de l'eau, de devenir une pâte plastique permettant une mise en forme facile d'objets.

Puis, progressivement, ont été inclus des matériaux non silicatés comme les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures... appelés **céramiques techniques**. Ainsi le terme « céramique » ne se limitait plus au cas particulier des produits à base de silicates (essentiellement l'argile).

1.1.2 Définition mieux adaptée des céramiques

L'analyse précédente montre à l'évidence que la définition du Larousse, pour le terme céramique, n'est pas satisfaisante et qu'il est nécessaire, aujourd'hui, de mieux définir ce terme. De nombreuses définitions en ont été proposées et ont été revues récemment [Fantozzi *et al.*].

D'une manière générale, nous considérerons qu'un matériau céramique est un **solide inorganique non métallique**. C'est la définition de la céramique au sens large du terme. Ainsi, les céramiques ne sont pas définies par rapport à une technologie (dont l'étape majeure serait le frittage) mais par référence à une nature chimique. Les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion, comme les verres et les réfractaires électrofondus, et les liants hydrauliques, (ciments, bétons, plâtre) obtenus par prise à partir d'un milieu aqueux, font donc partie de la classe des matériaux céramiques. D'après cette définition, le graphite (objet du chapitre 6) et le diamant ainsi que la glace font également partie des céramiques.

On peut donc définir la céramique comme étant le domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques non métalliques.

1.1.3 Propriétés générales des céramiques

Les principales propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline. Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes. Dans certains matériaux (silicates, graphite), il existe cependant des liaisons faibles de type van der Waals.

Toutefois, une autre caractéristique, leur microstructure, joue également un rôle très important sur les propriétés des céramiques, en particulier les propriétés mécaniques.

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, en général, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Elles sont fréquemment utilisées comme diélectriques et isolants thermiques.

Quand la bande d'énergie interdite (entre la bande de valence et la bande de conduction) est faible (de l'ordre de 1 eV), les céramiques peuvent être semi-conductrices (ex : SiC...) ; toutefois, des dopages peuvent grandement modifier cette bande d'énergie et être à l'origine de nouvelles propriétés électriques.

Certains matériaux céramiques, de par leur structure cristalline, présentent des propriétés ferroélectriques (BaTiO_3), piezoélectriques (quartz, PZT), ferrimagnétiques (ferrites).

Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont donc généralement très élevées. C'est pour cette raison que certaines sont utilisées comme matériaux réfractaires ou comme contenueurs à hautes températures. Du fait également de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc peu sujettes à la dégradation par corrosion.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression.

1.2 Élaboration des céramiques

L'élaboration est spécifique à chacune des familles de matériaux céramiques, celles-ci se distinguant précisément par leur mode d'élaboration [Fantozzi *et al.*]. Celle-ci se fait soit par frittage soit par fusion, à relativement haute température, ou soit par prise, à la température ambiante, pour les liants minéraux.

- ▶ Quand l'un des composants reste à l'état solide lors de la cuisson, le procédé est appelé **frittage** : il a lieu avec ou sans formation de phases vitreuses selon qu'il y

a fusion ou non d'un ou plusieurs composants. C'est ce qui se produit au cours de l'élaboration des céramiques traditionnelles et des céramiques techniques.

- ▶ En revanche, quand il y a fusion de tous les composants, le procédé est appelé **fusion** ; c'est le cas des verres, des vitrocéramiques et des réfractaires électrofondus.
- ▶ En ce qui concerne les liants hydrauliques, les matériaux n'acquièrent pas leur cohésion par cuisson mais grâce à des réactions d'hydratation des composés présents qui conduisent à l'établissement de liaisons de forte intensité entre les particules constituant le liant ; on parle de **prise du liant**. Le durcissement des liants hydrauliques n'est donc dû qu'à l'effet de l'eau qui, par formation de composés hydratés stables et cristallisés, va « cimenter » les particules entre elles.

En se rappelant que les matériaux céramiques ont en commun d'être inorganiques et non-métalliques, il est intéressant de remarquer, comme l'avait montré P. Boch, que les trois modes d'élaboration mettent en œuvre quasiment les mêmes opérations mais intervenant dans un ordre différent (tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques

Famille de céramiques	1 ^{re} étape	2 ^e étape	3 ^e étape
Céramiques traditionnelles ou techniques	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
Verres	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
Liants minéraux	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

1.2.1 Élaboration des céramiques par frittage

La céramique traditionnelle est une industrie dont les savoirs faire sont très anciens, comme nous l'avons indiqué au début de notre introduction, alors que la céramique technique qui remplace d'autres matériaux grâce à de meilleures performances, se retrouve dans des savoirs faire industriels très récents, très variés et en perpétuelle évolution. Toutefois et bien que les deux types d'industrie soient très différents, ils ont en commun le fait de mettre en œuvre le même schéma de fabrication :

Poudres → prétraitement → mise en forme → séchage →
traitement thermique (frittage) → produit fini

Ce schéma est le même pour les carreaux de salles de bain que pour les supraconducteurs ou les piézoélectriques les plus innovants.

1.2 Élaboration des céramiques

Tout commence par la poudre qui se doit d'être sélectionnée suivant des critères précis et de subir des prétraitements facilitant sa mise en forme, avec adjonction d'adjuvants, souvent organiques. Différents processus de mise en forme peuvent être utilisés pour obtenir des pièces : pressage uniaxial ou isostatique, coulage, extrusion, moulage par injection, usinage à cru... Après compactage, les poudres doivent subir un déliantage (élimination des adjuvants qui peuvent, tout simplement, être l'eau, dans le cas des poteries par exemple).

Puis ensuite, il faut procéder à une « cuisson », terme populaire qui correspond au frittage. C'est au cours de cette opération que l'on réalise le passage de la pièce crue, constituée de grains disjoints, à la pièce massive densifiée, constituée de grains plus ou moins bien soudés, avec une porosité résiduelle plus ou moins importante. Les pièces doivent ensuite, en général, être usinées (usinage) et contrôlées.

Des chapitres entiers de l'ouvrage *Science et technologies céramiques* sont consacrés à chacune des phases de l'élaboration ; nous renvoyons le lecteur à cet ouvrage [Fantozzi *et al.*]. Attardons nous simplement à l'étape de « cuisson », le frittage.

Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un système de particules individuelles vers un état solide de compacité plus ou moins aboutie. La conversion de la poudre en un solide dense a lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide et par la disparition de la porosité.

D'une manière générale, au cours du frittage, deux phénomènes sont en compétition : la densification et la croissance des grains. On peut ainsi avoir :

- ▶ consolidation sans densification (cas de la réalisation de filtres céramiques décrits au chapitre 7) ;
- ▶ densification seule (recherchée pour l'obtention des microstructures très fines) ;
- ▶ densification associée à de la croissance (situation la plus fréquente).

Si aucune phase liquide n'apparaît, le frittage est dit « en phase solide » avec deux cas : le frittage non réactif (un constituant chimique au départ ; une pièce composée du même constituant à la fin) ; le frittage réactif (la densification est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions chimiques entre les constituants).

Si une phase liquide apparaît, le frittage est dit « en phase liquide » : la phase liquide (minoritaire pour conserver la tenue mécanique de la pièce) peut provenir de la simple fusion d'un deuxième constituant présent (adjuvant de frittage ou impureté) ou d'une réaction eutectique entre différents constituants.

Selon qu'une contrainte mécanique externe est appliquée ou non, on distingue le frittage naturel et le frittage sous charge. La contrainte peut être appliquée de manière uniaxiale, machines HP (*Hot Pressing*) ou de manière isostatique, machines

HIP (*Hot Isostatic Pressing*). Enfin, des machines récentes permettent d'associer l'application d'une contrainte uniaxiale et le passage de pulses de courant au travers de l'échantillon ou, du moins si celui-ci n'est pas conducteur, dans la matrice contenant l'échantillon ; ce sont les machines dites SPS (*Spark Plasma Sintering*) qui autorisent, entre autres, des frittages très rapides permettant de conserver des microstructures très fines.

La densification lors du frittage peut être étudiée par dilatométrie, ce qui permet de suivre l'évolution de la densité de la céramique. Des mesures de densité et de porosité permettent d'évaluer le taux de porosité ouverte ou fermée obtenue lors du frittage.

Les paramètres importants qui contrôlent le processus du frittage sont :

- ▶ la température et la vitesse de chauffage ;
- ▶ le temps ;
- ▶ la taille des particules de poudre ;
- ▶ la composition des poudres ;
- ▶ éventuellement, la pression appliquée.

1.2.2 Élaboration des céramiques *via* une fusion

Les réfractaires électro-fondus

Pour les fours de fusion du verre, on a besoin de réfractaires denses qui ont une bonne résistance à la corrosion. Ces réfractaires sont obtenus par électrofusion. Les réfractaires électro-fondus sont en général constitués de mélanges de phases vitreuses et, ou, cristallines, elles-mêmes constituées de cristaux enchevêtrés de haute réfractarité et compacts.

Le chapitre 4 du présent ouvrage est consacré aux réfractaires électro-fondus.

Les verres

Le verre est produit en chauffant les matières premières à une température au-dessus de laquelle il y a fusion. Les principaux procédés de mise en forme des verres sont les suivants : pressage, laminage, flottation, soufflage et étirage.

Le chapitre 12 du présent ouvrage est consacré aux verres.

1.2.3 Élaboration *via* une « prise » : liants hydrauliques

Les ciments, les bétons et les plâtres sont utilisés comme des matériaux de construction à une échelle gigantesque. Contrairement aux matériaux précédemment cités, ces matériaux n'acquiescent pas leur résistance mécanique par traitement thermique mais par des réactions chimiques qui permettent d'établir entre les particules constitutives des liaisons de forte intensité.

1.3 Applications des céramiques

Le ciment est un liant hydraulique : il fait prise et durcit lorsqu'on le mélange à l'eau. Le durcissement est dû au seul effet de l'eau, par la formation de composés stables entre l'eau et les produits de base. Les constituants du ciment sont des composés anhydres, instables en présence d'eau. Ces composés sont essentiellement des silicates de calcium cristallisés. Mélangés à l'eau (2/3 ciment, 1/3 eau), ils forment des composés hydratés, stables et cristallisés. Les réactions d'hydratation sont des réactions exothermiques et complexes. Le ciment pur ayant subi la prise, sans fissuration, a une résistance mécanique plus importante que le béton ou le mortier. Cependant de telles résistances ne sont pas nécessaires et par conséquent une partie du ciment est remplacée par du sable ou (et) des graviers et ainsi le coût est réduit.

Le plâtre, quant à lui, est constitué d'une poudre de cristaux de sulfate de calcium hémihydraté obtenu, par traitement thermique, à partir de gypse qui est le sulfate de calcium dihydraté. Lors de la prise du plâtre, il y a réhydratation de l'hémihydrate en dihydrate mais sous forme d'aiguilles enchevêtrées qui vont conférer au plâtre sa tenue mécanique. Le plâtre a une faible résistance et de faibles propriétés d'adhésion mais il est commode à manipuler et permet l'obtention de surface lissée en raison de la finesse et de la forme des grains.

Le chapitre 13 du présent ouvrage est consacré aux liants minéraux.

1.2.4 Revêtements céramiques

On est amené, pour diverses raisons, à réaliser des revêtements céramiques sur un substrat (métallique, céramique, polymère) en utilisant différentes techniques de dépôt. Ces revêtements permettent d'obtenir des propriétés de surface différentes de celles du support. On peut réaliser des couches minces (quelques couches atomiques) par dépôt sous vide ou des couches épaisses (quelques mm) par projection plasma. Les revêtements céramiques sont également utilisés pour les céramiques traditionnelles pour améliorer l'aspect de surface ou pour réaliser des décors.

Le paragraphe 3.5 du présent ouvrage est consacré aux revêtements céramiques.

1.3 Applications des céramiques

1.3.1 Les principaux domaines d'application des céramiques

Les céramiques peuvent remplir de nombreuses fonctions qui déterminent leurs applications et, donc, les développements industriels. Les principales applications des céramiques techniques sont rappelées dans la figure 1.1.

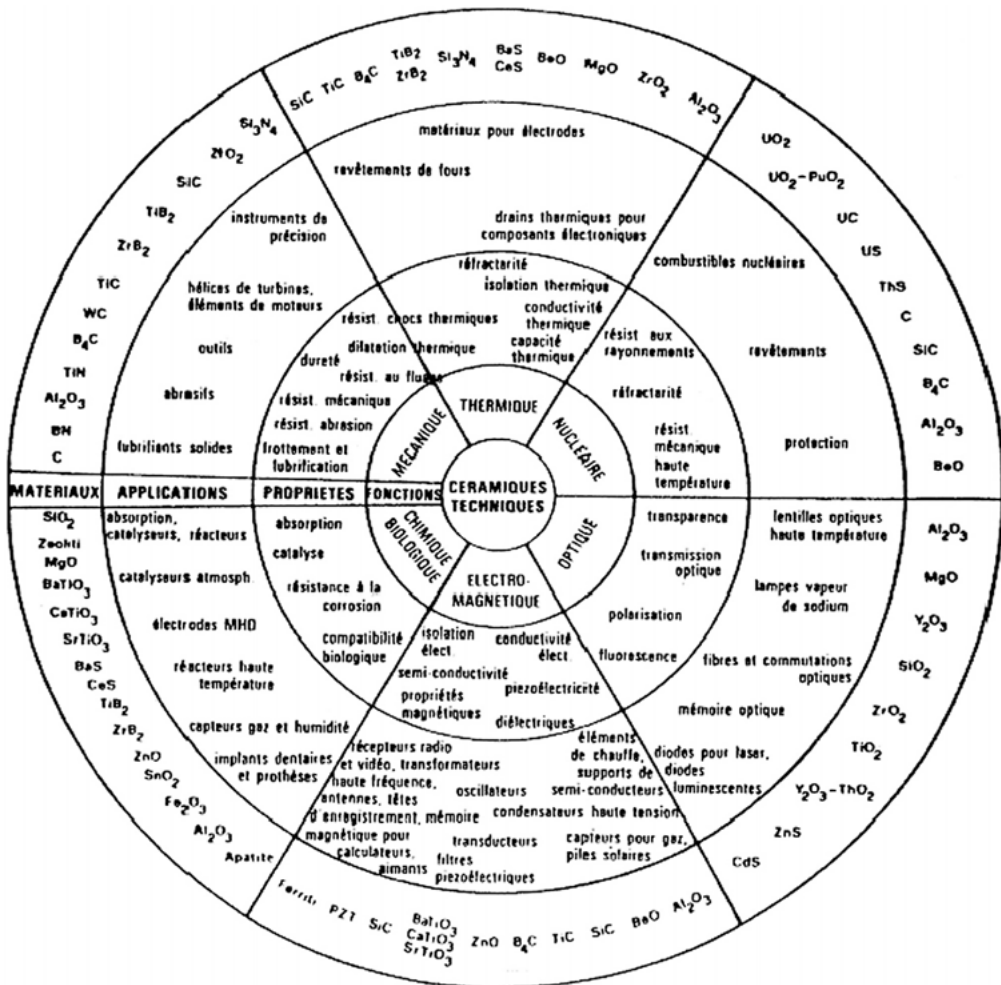


Figure 1.1 – Grande variété des applications des céramiques techniques et des matériaux qui les constituent

[Source : Palmonari C. et Timellini G., *La Ceramica*, vol. 1, 1986]

1.3.2 Les principales fonctions assurées par des céramiques

Nous ne faisons que citer les principales fonctions assurées par des céramiques et indiquer la partie de l'ouvrage qui en traite :

- ▶ fonctions électriques et magnétiques (chapitre 9) ;
- ▶ fonctions optiques (chapitre 11) ;
- ▶ fonctions chimiques et électrochimiques (chapitre 10) ;

1.4 Quelques données économiques sur le marché des céramiques

- ▶ fonctions thermiques (chapitres 3 et 9) ;
- ▶ fonctions thermomécaniques (chapitres 3, 4, 5 et 6) ;
- ▶ fonctions nucléaires (chapitre 14) ;
- ▶ fonctions militaires (chapitre 3) ;
- ▶ fonctions biomédicales (chapitre 8).

1.4 Quelques données économiques sur le marché des céramiques

Le marché total des céramiques en Europe (Union européenne) est de l'ordre de 30 milliards d'euros/an. Les secteurs les plus importants (figure 1.2) sont l'industrie des carreaux de revêtement et de dallage (39 %), les tuiles et briques (24 %), les réfractaires (12 %), les céramiques techniques (10 %), les sanitaires (8 %), la vaisselle et l'ornementation (6 %). La plus grande partie de la production a lieu en Allemagne, Grande-Bretagne, Espagne et Italie.

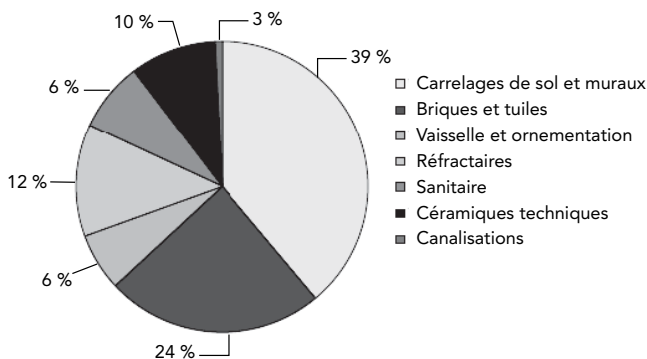


Figure 1.2 – Répartition en chiffre d'affaires des céramiques en Europe par secteur

[Source : rapport ECORYS « FWC Sector Competitiveness Studies – Competitiveness of the Ceramics Sector » 2008]

Le secteur céramiques emploie environ 200 000 personnes en Europe : 60 % des emplois correspondent aux carreaux, tuiles et briques, 15 % à la vaisselle et l'ornementation, 14 % aux sanitaires, 13 % aux réfractaires et seulement 5 % pour les céramiques techniques.

20 à 25 % de la production européenne est exportée (surtout vers les USA, la Russie, la Suisse). L'Europe importe de l'ordre de 8 % les produits réfractaires ou les carreaux et jusqu'à 60 % pour la vaisselle et l'ornementation.

L'industrie européenne a à faire face, notamment pour les céramiques traditionnelles, à la concurrence des pays produisant à bas coût, notamment la Chine et la Turquie (la Chine réalise plus de 50 % de la production mondiale des carreaux).

Un autre domaine important de l'activité céramique est celui du verre. Il correspond à une production en Europe en 2007 de 37 millions de tonnes (soit environ un chiffre d'affaires de 40 milliards d'euros/an) qui se divise de la manière suivante : conteneurs 58 %, verre plat 27 %, vaisselle 4 %, isolation 6 %, fibres 2 %.

L'industrie du verre emploie environ 200 000 personnes. 10 % de la production est exportée tandis que 10 % de la consommation est importée (plus de 50 % venant de Chine). De nouveau, la concurrence de la Chine se fait sentir.

Le dernier domaine concerné est celui des ciments, des granulats et du béton. La production mondiale de ciment est de 3,3 milliards de tonnes en 2010. La Chine est de loin le plus gros producteur avec 1,8 milliards de tonnes (56 % de la production mondiale), l'Union Européenne produisant 8 % de la production mondiale (200 millions de tonnes, chiffre d'affaires de l'ordre de 30 milliards d'euros, 200 000 personnes concernées, la France produisant 20 millions de tonnes). On peut également noter que l'Europe produit 1 milliard de m² de plaques de plâtre.

1.5 Bibliographie

BOCH P., *Propriétés et applications des céramiques*, Hermès, Paris, 2001.

FANTOZZI G., LE GALLET S. et NIEPCE J.-C., *Science et technologies céramiques*, EDP Sciences, Paris, 2011.

HAUSSONNE J. M., CARRY C., BOWEN P. et BARTON J., *Céramiques et verres*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2005.

2 Les céramiques traditionnelles

Coordonnateur : Jean-Pierre Bonnet

Co-auteurs : Jean-Jacques Blanc et Catherine Poirier

Dans ce chapitre, nous détaillerons l'élaboration et les différentes applications des céramiques traditionnelles (carreaux, appareils sanitaires, articles de table, produits en terre cuite).

2.1 Introduction

À la fin du paléolithique, l'homme avait déjà su tirer avantage de la plasticité naturelle des terres argileuses crues et de leur durcissement au contact d'une source intense de chaleur pour préparer des objets en céramique (céramiques de Dolni Vestonice datées de 26 000 ans avant notre ère). Toutefois, c'est la sédentarisation du début du néolithique (7 000-6 000 avant notre ère) qui a conduit à la généralisation de l'utilisation des objets en céramique. Depuis, ils constituent, sous forme d'objets rituels ou décoratifs, de récipients, de carreaux, puis de tuiles et de briques, des marqueurs du développement des différentes sociétés humaines. 8 000 ans d'une lente évolution portant aussi bien sur l'esthétique des pièces que sur des aspects plus techniques (composition du mélange initial, mode de mise en forme, performances des fours utilisés pour la cuisson...) ont conduit aux produits modernes utilisés dans le bâtiment, comme vaisselle ou comme objets de décoration et qualifiés de céramiques traditionnelles.

Les céramiques traditionnelles modernes parfois appelées conventionnelles ou silicatées, se distinguent des autres céramiques par le fait qu'elles sont obtenues à partir d'une ou plusieurs matières premières minérales naturelles dont l'un des constituants au moins est une argile riche en phyllosilicates.

Elles sont utilisées en tant que produits pour le bâtiment (sanitaires, carreaux de sol et de mur, briques, tuiles...) et articles domestiques (vaisselle, objets décoratifs, poterie) ; c'est-à-dire dans des domaines où la remarquable tenue en température des céramiques ne constitue pas un atout déterminant par rapport aux matériaux

concurrents tels les pierres (naturelles ou reconstituées), les métaux, les liants minéraux ou les polymères. Le choix d'une solution céramique, souvent plus onéreuse, se fait essentiellement par référence à la durabilité (inertie chimique face aux agents corrosifs, stabilité face au rayonnement lumineux, faible sensibilité aux variations climatiques...) et à des critères (esthétiques, historiques, psychologiques...) qui relèvent autant de l'héritage culturel de l'acheteur que de l'originalité du concepteur.

Soumis à la concurrence des autres matériaux, à l'augmentation du coût de l'énergie et à l'évolution des contraintes environnementales (taxe sur le CO₂, traitements des effluents...), ce secteur industriel est en pleine évolution et les progrès concernent autant les technologies de fabrication (mélanges de matières premières, procédés de mise en forme, séchage, cuisson...) que les produits eux-mêmes. Il représente encore en 2010 plus de 62 % du chiffre d'affaires de l'industrie céramique mondiale.

2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles

2.2.1 Principes de fabrication

Même si l'histoire des céramiques issues des argiles se caractérise par des progrès continus en termes de procédés, de produits et de matériaux, parfois brusquement accélérés par de véritables sauts technologiques, l'organigramme décrivant leur protocole de fabrication n'a pas réellement changé depuis plus de 2 000 ans. La première étape consiste à réaliser un mélange d'eau et de matières minérales de rhéologie adaptée au procédé de mise en forme. Une ébauche de la pièce est obtenue par coulage, moulage, calandrage, extrusion, injection, pressage... Si nécessaire, l'essentiel de l'eau contenue dans la pièce mise en forme est éliminé au cours d'un traitement de séchage. La pièce est ensuite cuite dans des conditions de température et d'atmosphère dépendant des matières premières utilisées et des caractéristiques recherchées pour le produit. Enfin, la céramique (appelée alors tesson) peut être recouverte d'une couche vitrifiée étanche, appelée émail, qui peut supporter ou parfois recouvrir un décor. Il est de plus en plus fréquent de réaliser la cuisson de la céramique et de l'émail (émaillage) au cours du même traitement thermique (on parle alors de mono-cuisson).

2.2.2 Les constituants du mélange minéral

La fabrication des céramiques traditionnelles fait appel à des matières premières naturelles généralement constituées de plusieurs minéraux susceptibles d'avoir une influence aussi bien sur le comportement du mélange pendant la mise en forme, le séchage et la cuisson que sur les caractéristiques des produits finis. Ainsi, sont vendus sous le nom de kaolin des produits riches en kaolinite (entre 75 % et 97 %

2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles

en masse) pouvant contenir, à des taux très variables, du quartz, de l'illite, de la muscovite, du microcline, de l'anatase et bien d'autres minéraux.

Plutôt que d'imposer aux fournisseurs des spécifications sévères et de se doter d'outils onéreux de contrôle des compositions chimique et minéralogique, les producteurs de céramiques traditionnelles ont pris l'habitude de développer des solutions internes (additifs, adaptation de la composition du mélange, etc.) permettant de compenser les effets de la fluctuation de composition d'une matière première. Pour le fabricant de céramique, le mélange de matières premières est donc une association complexe de minéraux dont les compositions chimique et minéralogique (souvent mal connues) et la morphologie (distribution granulométrique, forme, agglomération, etc.) permettent d'obtenir des comportements en production compatibles avec l'outil industriel disponible et les caractéristiques souhaitées pour le produit fini.

Les matières plastiques

La matière première de base des céramiques traditionnelles est l'argile. Ce terme est utilisé pour désigner un ensemble constitué de grains de taille inférieure à 2 μm , riche en phyllosilicates (aluminosilicates hydratés de structure lamellaire) et susceptible de former une suspension colloïdale dans l'eau. Parmi les phyllosilicates présents dans les argiles, on peut distinguer les silicates d'alumine, tels la kaolinite et l'halloysite, des produits contenant dans leur réseau cristallin des alcalins ou des alcalino-terreux, tels les micas (muscovite et illite) et les smectites. Mélangée à une certaine quantité d'eau, la poudre d'argile forme une pâte plastique, malléable et cohésive, semblable à celle utilisée par le potier sur son tour. Cette plasticité est due à la forme en plaquette des grains de phyllosilicates et à leur forte affinité pour l'eau liquide. Les céramistes ont l'habitude de classer les argiles en fonction de leur plasticité (aptitude à la mise en forme) et de leur comportement à la cuisson.

- ▶ Les argiles rouges sont surtout utilisées pour la fabrication des produits de terre cuite. Leur forte teneur en fer (plusieurs % massiques en équivalent Fe_2O_3) est à l'origine de la couleur brun rouge des tessons après cuisson.
- ▶ Les argiles plastiques grésantes se distinguent par la forte plasticité des pâtes qu'elles forment avec l'eau et l'apparition d'un abondant flux visqueux (phénomène de grésage) durant la cuisson.
- ▶ Les argiles réfractaires sont constituées très majoritairement de kaolinite.
- ▶ Les produits appelés ball clay sont des argiles plastiques présentant un caractère réfractaire marqué.

Les dégraissants

Bien que facile à mettre en forme, une pâte constituée uniquement d'argile serait trop déformable pour permettre la manipulation sans dommage de la préforme. De plus,

le séchage et la cuisson d'une telle préforme s'accompagnerait d'une importante contraction (retrait) qui rendrait difficile la maîtrise de la forme et des dimensions de la pièce finale.

Pour limiter ces effets indésirables, des produits non plastiques et à même de former un squelette rigide interconnecté doivent être présents dans le mélange minéral initial. Ces constituants, appelés dégraissants, se présentent sous la forme de grains relativement gros ($> 10 \mu\text{m}$). Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths, des chamottes et des rebuts de céramique broyés.

Les fondants

Le frittage des mélanges minéraux riches en silicates, tels ceux utilisés pour fabriquer les céramiques traditionnelles, fait intervenir l'écoulement d'un flux visqueux riche en silice. Pour que celui-ci ait une influence significative sur l'évolution de la microstructure (consolidation et densification), il faut qu'il puisse représenter une fraction volumique importante et que sa viscosité soit inférieure à environ 10^7 Pa.s. Afin d'abaisser la température de frittage, il est d'usage d'introduire dans les mélanges initiaux des minéraux, appelés fondants, qui sont à la fois formateurs de flux et pourvoyeurs d'éléments fluidifiants (alcalins, alcalino-terreux ou certains éléments de transition). Ces fondants peuvent être des phyllosilicates riches en alcalins (micas ou smectites) ou des minéraux non plastiques comme les feldspaths ou la craie. Ces derniers se comportent alors comme des dégraissants pendant la mise en forme et comme des fondants pendant le frittage.

2.2.3 Mise en forme

La mise en forme des céramiques traditionnelles peut se faire à partir d'une suspension (voie humide), d'une pâte plastique (voie semi-humide) ou de granulés (voie sèche). Ce sont essentiellement des critères de taille et de forme des pièces et de coût de production qui président au choix entre ces trois voies.

À partir d'une suspension

Les suspensions aqueuses de matières premières minérales utilisées pour la préparation des céramiques sont appelées barbotines. Elles contiennent généralement une fraction significative de gros grains ($> 40 \mu\text{m}$). Elles sont notamment utilisées dans les procédés de coulage en moules poreux et de coulage sous pression, pour la mise en forme d'objets de forme complexe (pièces décoratives ou de vaisselle) et/ou de grande taille (sanitaire).

Dans tous les cas, une consolidation, appelée prise, doit se produire avant le démoulage et la manipulation de la pièce. Elle intervient le plus souvent après extraction d'une partie de l'eau de la barbotine et formation contre les parois du moule d'une

2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles

couche de matière humide, appelée gâteau ou cake. La mise en forme est toujours suivie d'une étape de séchage.

Dans le cas du coulage en moule, l'eau est transférée dans la porosité du moule. Si les pores du moule sont significativement plus petits que ceux du gâteau, le transfert se produit sans contrainte extérieure sous l'effet de la succion capillaire. L'utilisation d'un dégraissant constitué de gros grains ($> 40 \mu\text{m}$), qui stabilisent des pores de grande taille au sein du gâteau, peut donc s'avérer très favorable. Dans la pratique, la taille des pores est centrée sur $1 \mu\text{m}$ pour les moules en plâtre et sur $15 \mu\text{m}$ pour les moules en résine (nécessité d'appliquer une pression dans ce dernier cas).

À partir d'une pâte plastique

Les pâtes plastiques se comportent comme des fluides non newtoniens présentant une contrainte seuil élevée. Elles sont utilisées pour la mise en forme par injection, par pressage ou par extrusion (pièces de géométrie simple et/ou de symétrie axiale). Leur teneur en eau dépend de la nature de l'argile contenue dans le mélange minéral et des conditions de mise en forme. Elle varie entre 18 % (pâte dure pour extrusion) et 30 % (pâte molle pour injection) de la masse de matière sèche. Dans tous les cas, les produits doivent être séchés avant cuisson.

À partir de granulés

La mise en forme de pièces de géométrie simple peut être réalisée par pressage. Pour obtenir un remplissage homogène de la matrice de pressage, il est d'usage d'utiliser les matières premières sous forme de granulés sphéroïdisés (généralement entre 300 et $600 \mu\text{m}$ de diamètre) présentant une grande aptitude à l'écoulement. Obtenus par granulation mécanique ou par atomisation/séchage, ces granulés ne contiennent que l'eau (ou le liant) nécessaire à leur cohésion (quelques % en masse). Il est donc plus aisé de sécher la pièce. Cette voie est très utilisée pour la mise en forme des carreaux de sol ou de mur.

2.2.4 La cuisson

Le frittage

Les céramiques traditionnelles sont généralement obtenues à partir d'un mélange de minéraux silicatés (phyllosilicates, dégraissant et fondant). Au cours de la cuisson, des flux riches en silice apparaissent. Leur viscosité est très dépendante de la composition et de la température. Elle peut varier, comme celle des verres silicatés, entre 10^{13} et $10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ environ (figure 2.1).

Lorsque la viscosité du flux est faible ($< 10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), celui-ci se comporte comme un liquide. Sa distribution au sein de l'empilement granulaire est rapide. Sa quantité doit alors rester faible (quelques % en volume) pour éviter la déformation de la pièce

sous son propre poids. Dans ce cas, le seul écoulement du liquide ne permet pas d'obtenir une densification importante, l'intervention d'un phénomène de dissolution/précipitation est nécessaire. La situation est complètement différente lorsque la viscosité du flux reste comprise entre 10^3 et 10^7 Pa.s environ. Le risque de déformation étant alors limité, le flux peut être présent en grande quantité et la cinétique du frittage est régie par la lente répartition de la phase visqueuse au sein de l'empilement granulaire. On parle alors d'un frittage par flux visqueux.

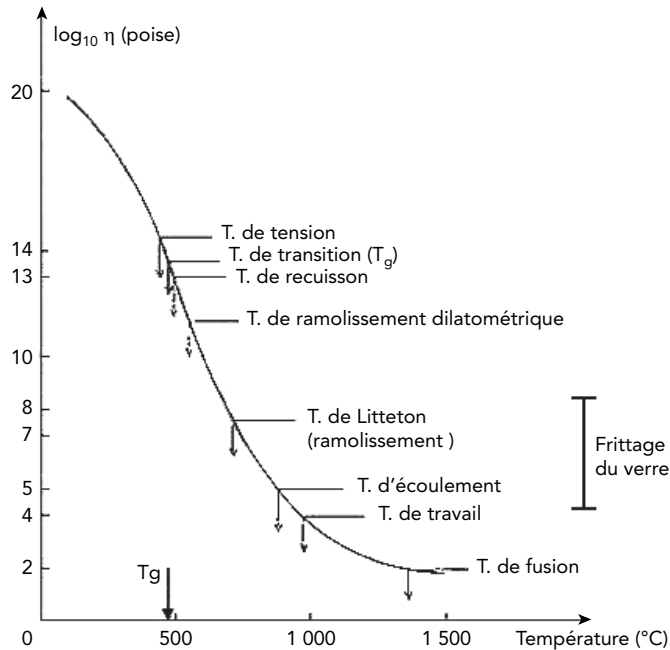


Figure 2.1 – Variation de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique en fonction de la température

La vitesse d'écoulement d'un flux étant inversement proportionnelle à sa viscosité, celle-ci est un paramètre déterminant du frittage par flux visqueux. La densification peut donc être facilitée par une augmentation de température et/ou par la présence dans le flux d'ions alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+}) ou d'éléments de transition de faible degré d'oxydation (Mn^{2+} , Fe^{2+}) qui agissent comme des fluidifiants.

La quantité de pores qui peut être éliminée sans dissolution/précipitation ne pouvant pas excéder la quantité de flux, une forte densification suppose la présence temporaire d'un flux abondant (35 à 40 % en volume pour obtenir une porosité fermée).

Simultanément au frittage, des cristallisations sont susceptibles d'intervenir pendant la cuisson. Elles peuvent s'accompagner de la consommation d'une partie du flux.

2.2 Élaboration des céramiques traditionnelles

La nature des cristaux obtenus dépend de la composition du mélange initial et du cycle thermique appliqué. Les phases les plus fréquemment formées sont la mullite et la cristobalite, en l'absence d'alcalino-terreux, et la wollastonite (CaO, SiO_2), la géhlénite ($2\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) et/ou l'anorthite ($\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$), en présence de calcium. Le flux présent en fin de frittage forme une phase vitreuse au cours du refroidissement.

Les paramètres de cuisson

Les caractéristiques des céramiques traditionnelles sont très dépendantes des conditions de cuisson. La température maximale atteinte (qui agit à la fois sur la viscosité du flux et sur la nature des phases cristallisées formées) est un paramètre déterminant. Cette température, dite de cuisson, dépend du mélange initial utilisé et des propriétés recherchées. Ainsi, les poteries poreuses obtenues à partir d'argiles très fondantes peuvent être cuites à 850 °C environ, alors qu'il faut dépasser 1 450 °C pour obtenir certaines porcelaines alumineuses.

La vitesse de montée en température est aussi un paramètre important du cycle de cuisson. À l'image de ce qui est observé pour un kaolin (figure 2.2), l'accélération de la vitesse de chauffe peut permettre de limiter la dissolution des grains de quartz dans le flux et la formation des phases cristallisées. Le flux est alors moins concentré en silice et donc plus fluide. Cette aptitude permet d'abaisser significativement la température de cuisson des carreaux de grès et de faïence obtenus par le procédé dit de frittage rapide, qui utilise des vitesses de chauffe à haute température pouvant atteindre plusieurs dizaines de °C/min.

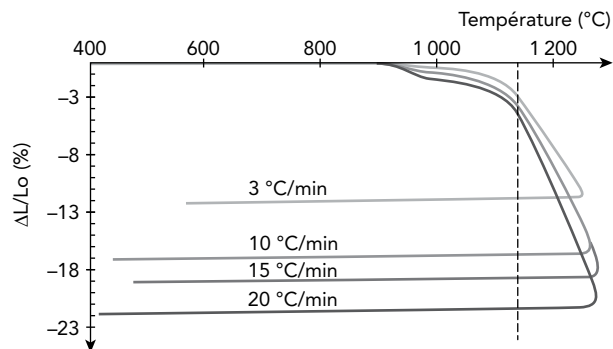


Figure 2.2 – Influence de la vitesse de frittage sur la densification d'un kaolin

Les cuissons sont généralement effectuées en atmosphère oxydante (excès d'air). Toutefois il peut s'avérer nécessaire de travailler en conditions réductrices, par exemple pour atténuer la coloration due aux ions fer (entre jaune et brun en présence de Fe^{3+} et entre vert pâle et gris en présence de Fe^{2+}).

2.2.5 L'émaillage

Les différents types de revêtements

De nombreux produits sont recouverts d'une pellicule vitreuse d'émail dont l'épaisseur est le plus souvent comprise entre 150 et 500 μm . Elle a généralement pour objet de masquer la porosité du tesson, de rendre la surface lisse et brillante, d'améliorer la résistance chimique et l'esthétique de la pièce et éventuellement de supporter un décor.

Cet émail peut reposer sur une sous-couche poreuse, appelée engobe, dont le rôle est de masquer la couleur du tesson et/ou de faciliter l'adhérence de l'émail. Un émail destiné à la protection des céramiques poreuses est appelé glaçure. La couverte désigne l'émail qui recouvre les tessons pratiquement exempts de porosité ouverte. La coloration de l'émail est généralement obtenue à l'aide d'oxydes métalliques.

Selon le cas, l'opération d'émaillage est réalisée sur un support cru, sur une pièce partiellement frittée suite à une cuisson dite de débourdi (température maximale de cuisson inférieure à celle d'émaillage) ou sur un biscuit (tesson préalablement traité à une température supérieure à celle d'émaillage).

Les émaux

La couche d'émail, transparente ou opaque, blanche ou colorée, est obtenue à partir d'un mélange de composition plus ou moins riche en silice. Ce mélange doit former un liquide nappant pendant le traitement thermique d'émaillage et un verre au refroidissement. De nombreux oxydes sont présents dans la composition d'un émail, ils contribuent à ajuster la température de fusion et la viscosité aux conditions d'émaillage, à assurer le mouillage et l'adhésion de l'émail sur le tesson et à conférer à la céramique l'aspect et la couleur recherchés.

Les matières premières minérales utilisées pour obtenir un émail sont principalement les feldspaths, le kaolin, le quartz et la craie ou la dolomie. Des frites sont de plus en plus utilisées. Elles sont préparées par fusion d'un mélange de matières premières à environ 1 500 °C suivie d'une trempe à l'air ou dans l'eau et d'un broyage. Ces frites vitreuses permettent de masquer la réactivité de certains constituants vis-à-vis de l'eau ou de l'atmosphère et de diminuer la température et le temps d'émaillage.

Pour que l'émail reste fortement lié au tesson, il faut que sa diffusion dans le support soit effective et que leurs coefficients de dilatation thermique soient peu différents. Lorsque le coefficient de dilatation du tesson est le plus faible, l'émail est mis en tension pendant le refroidissement qui suit l'émaillage et des fissures peuvent apparaître en son sein (faïençage ou tressailage, figure 2.3 à gauche). En revanche, l'émail est mis en compression quand la contraction du tesson au refroidissement est la plus forte. Sa résistance mécanique s'en trouve renforcée tant que la différence de