

Formation

Bases théoriques sur les émaux

Jean-Denis MOUSTY

Avril 2020

Table des matières

1 -	Introduction	3
2 -	Rappel des notions de base sur les émaux.....	4
2.1	Qu'est-ce qu'un émail ?.....	4
2.2	L'eutexie (et le point eutectique)	6
2.3	Les diagrammes de Daniel de Montmollin.....	13
2.4	Description des divers composants	15
2.5	Les oxydes métalliques	20
2.6	Les grandes familles d'émaux.....	24
2.7	Pour aller plus loin avec les diagrammes	26
ANNEXE 1 - Tableau périodique des éléments.....		32
ANNEXE 2 – Mole et Calcul molaire.....		33
ANNEXE 3 – Recette et formule		34
ANNEXE 4 – Masse molaire et produit pur / perte au feu		36
ANNEXE 5 – Numérotation des diagrammes de De Montmollin.....		38
ANNEXE 7 – Bibliographie.....		39

1 - Introduction

Assez rapidement, lorsqu'on pratique la céramique, vient l'envie d'apposer un émail sur les tessons produits. Que ce soit pour de l'esthétique ou pour des questions pratiques (rendre étanche ou alimentaire).

On se rend assez rapidement compte que réaliser des émaux c'est à la fois facilement accessible et compliqué.

- Facilement accessible car on peut trouver des recettes dans de nombreux ouvrages. On peut les fabriquer, puis les poser sur les tessons et se contenter du résultat obtenu. Parfois le résultat est parfait.
- Compliqué, car si on veut rentrer dans la compréhension de tous les phénomènes régissant les émaux, il faudrait une vie de recherche à haut niveau scientifique, et encore il ne serait pas certain que l'on ait toutes les réponses

Alors parfois le résultat de la recette d'émail est parfait, parfois il diffère de l'image associée, et, souvent dans ces situations, on se dit que la recette n'est pas satisfaisante alors qu'il est beaucoup plus probable que c'est simplement l'une des conditions nécessaires à sa parfaite obtention qui n'a pas été remplie

Heureusement, des céramistes ont déjà balisé le chemin et ont donné quelques clefs pour comprendre ce qui se passe et comment influencer les résultats.

De nombreux ouvrages traitent de ce sujet (voir une sélection bibliographique en annexe).

Ce cours reprendra donc, de la manière la plus simple possible, sans entrer dans les calculs chimiques, les grands principes qui régissent la création des émaux..

Les émaux, notamment les émaux de cendres, sont connus depuis que l'homme fait de la céramique. Toutefois la théorie expliquant leur création, n'a eu une approche systématique que depuis quelques dizaines d'années.

La partie théorique de ce cours est en grande partie basée sur l'ouvrage de Daniel de Montmollin. : Pratique des émaux de grès.

2 - Rappel des notions de base sur les émaux

2.1 Qu'est-ce qu'un émail ?

Fondamentalement, les émaux sont assimilables à du verre.

Le verre tel qu'on le connaît est composé essentiellement de Silice (SiO_2) et d'un fondant (généralement de la chaux CaO ou de la soude NaOH).

Pour le verre on cherche pour sa mise en forme qu'il soit très liquide (très fluide, c'est-à-dire un degré de viscosité très bas) de manière à pouvoir le couler dans des formes. La principale utilisation du verre étant encore d'en faire des vitres pour les fenêtres

On comprend aisément que, pour les glaçures, le fait qu'il soit très fluide n'est pas forcément un avantage puisqu'on veut, en général, que la glaçure reste sur le tesson de manière assez homogène.

Il faut donc introduire de la viscosité (à la température de fusion) de manière à rester coller sur la pièce céramique.

Donc de l'émail c'est :

Une structure : Cette structure vitreuse, c'est la silice. C'est la base de la formulation, elle est toujours majoritaire.
C'est la charpente de l'émail, c'est elle qui va former le verre et donc son aspect brillant. C'est également un gage de stabilité chimique.

Un fondant : C'est un composé qui permet d'abaisser le point de fusion de la silice (pour rappel la température de fusion de la silice est de 1700°C). Le plus courant est le Carbonate de Calcium (CaCO_3 composant essentiel de la craie). Mais il y en a d'autres.

Agent de viscosité : C'est un composé qui va permettre d'augmenter la viscosité de manière à permettre à l'émail tenir sur le tesson. C'est en introduisant de l'alumine (Al_2O_3) qui a la propriété d'augmenter la viscosité du verre, que l'on obtient la bonne formulation.
Il apporte également résistance et solidité et lorsque l'on en met beaucoup, il apporte de la matité.

Bien entendu, les émaux ne sont pas tous incolores, il faut donc que l'on ajoute ensuite des composants qui vont donner couleur et texture à nos émaux, mais la base sera toujours :

silice / fondant / alumine.

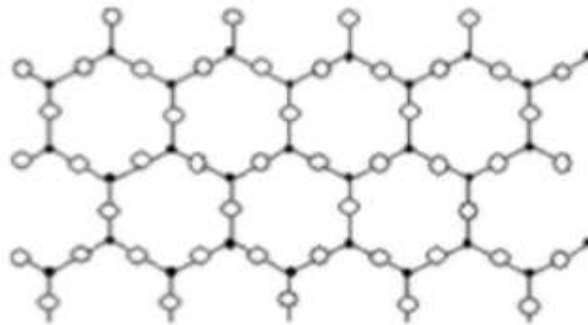
Une autre propriété du verre est qu'il est amorphe, c'est à dire qu'il n'a pas de structure cristalline.

Alors qu'est-ce qu'une structure cristalline ?

En fait, en fonction de leurs propriétés fondamentales, les atomes de la matière s'arrangent, les uns par rapport aux autres, de manière organisée. Ces atomes se répètent ensuite périodiquement dans l'espace et forment ainsi la structure cristalline

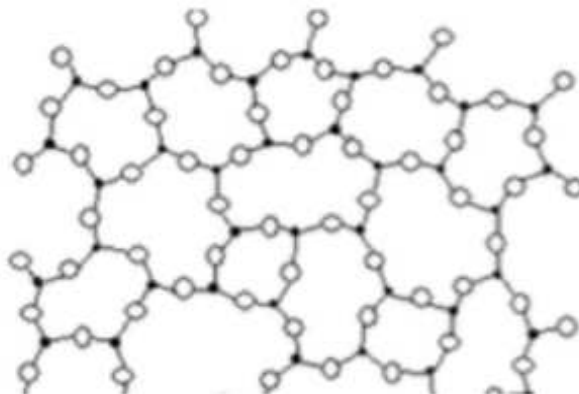
Dans la nature, la plupart des minéraux ont une structure cristalline.

Pour avoir des structures cristallines (ce que les matériaux de base permettraient car par exemple le quartz est une forme cristalline de la silice), il faudrait un refroidissement très lent, de manière à laisser le temps aux atomes de s'organiser dans la matière).



Vue en 2 D de la structure de la silice (SiO₂)

En refroidissant le verre rapidement, on empêche les cristaux de s'organiser (lorsque la matière est redevenue solide, les cristaux sont figés dans leurs positions sans possibilité de s'organiser) et donc le matériau n'a pas de structure cristalline et est donc amorphe.



Vue en 2 D de la structure de la silice (SiO₂) amorphe (plus de régularité)

On le verra plus loin, cette propriété a son importance.

2.2 L'eutexie (et le point eutectique)

La notion d'eutexie renvoie à la notion de température de fusion (c'est à dire le passage de l'état solide à l'état liquide) :

Température de fusion de quelques matériaux

- Silice : $T_f^\circ = 1\,710\text{ }^\circ\text{C}$
- Alumine : $T_f^\circ = 2\,040\text{ }^\circ\text{C}$
- Calcium : $T_f^\circ = 2\,500\text{ }^\circ\text{C}$

On voit bien qu'avec les produits purs, les températures de fusion sont élevées (en tout cas plus que les températures maxi possibles par les fours de céramistes) :

- Verre : température du four de l'ordre de $1500\text{ }^\circ\text{C}$
- Email basse T° : température du four de l'ordre de 1000 à $1150\text{ }^\circ\text{C}$
- Email haute T° : température du four de l'ordre de 1280 à $1320\text{ }^\circ\text{C}$

L'eutexie

On va profiter d'une propriété physique, **l'eutexie**, qui abaisse les points de fusions des solides lorsqu'ils sont mélangés.

Ainsi à titre d'exemple

$\text{SiO}_2 + \text{CaO}$:	$T_f^\circ = 1\,436\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$:	$T_f^\circ = 1\,170\text{ }^\circ\text{C}$

Cette eutexie s'exprime sur un graphique.

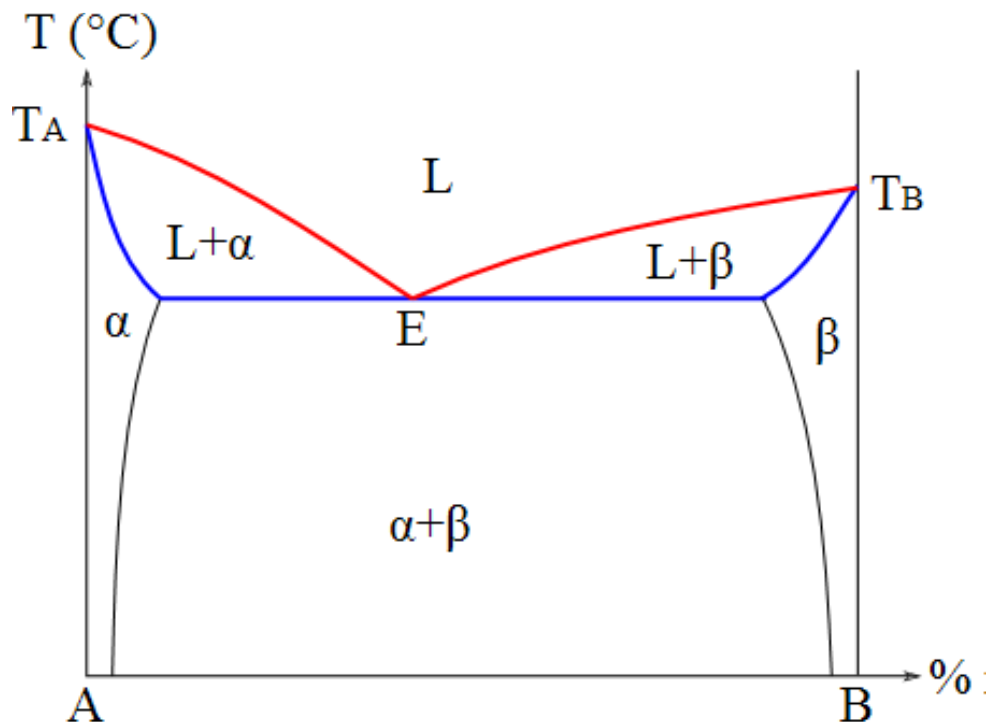


Diagramme typique d'un eutectique à 2 composants

Ce graphique représente la courbe de fusion de 2 composés A et B.

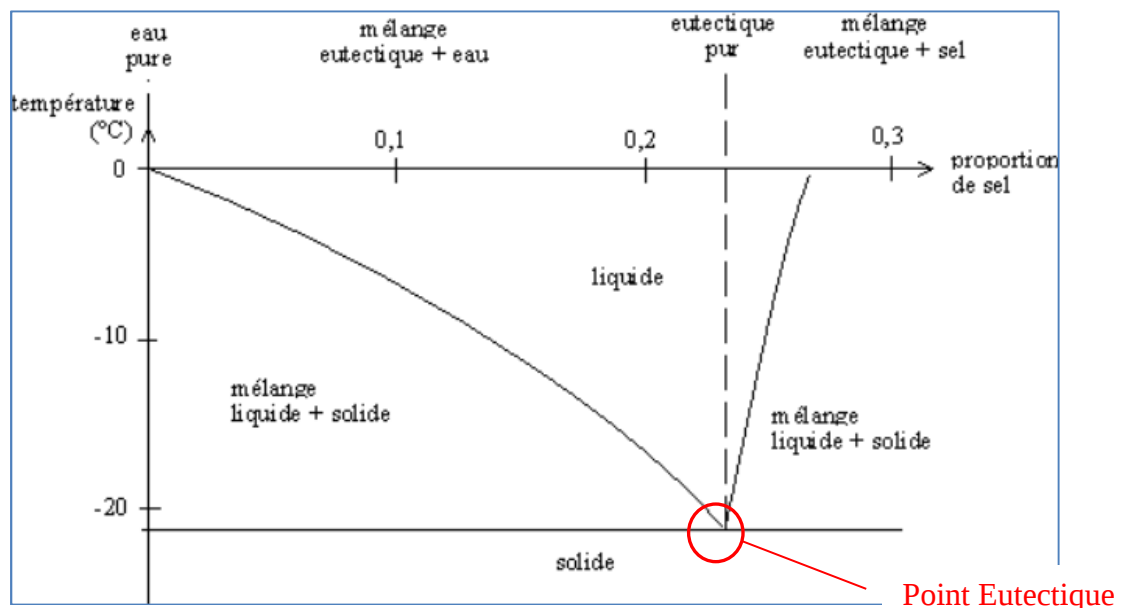
- En abscisse (échelle horizontale) : la composition du mélange : A pur à gauche et B pur à droite et en proportionnalité entre ces 2 points.
- En ordonnée (échelle verticale) : la température de fusion (passage solide - liquide) du mélange.

Interprétation

- T_A est la température de fusion du corps pur A
- T_B est la température de fusion du corps pur B
- La courbe rouge représente la température de fusion du mélange A+B selon la composition (c'est-à-dire qu'au-dessus de cette courbe, tout le mélange est fondu)
 - On voit que cette courbe de mélange est toujours plus basse que T_A ou T_B
 - On voit qu'il y a un point E qui représente la composition (le mélange A+B) pour laquelle la température de fusion est la plus basse : c'est le **point eutectique**
 - Il est inférieur à T_A et T_B
 - Il n'a pas forcément pour composition 50% de A + 50% de B (c'est-à-dire qu'il n'est pas forcément au milieu du graphe)

En tant que céramiste, nous n'avons pas à comprendre les raisons chimiques de cette propriété, mais simplement à nous souvenir que cela existe. Elle est fondamentale.

A titre d'exemple, tout le monde connaît un eutectique célèbre, celui du sel dans l'eau qui permet d'abaisser le point de fusion de l'eau.



On voit que l'eutectique se situe à -21,6°C pour une proportion de sel de 23 %

C'est donc cette propriété (l'eutexie) qui va permettre que la mer ne gèle pas en condition hivernale normale à 0°C (évidemment aux pôles cela va geler) et que lorsque l'on sale de la neige ou de la glace, celle-ci fond.

Cette propriété d'abaisser le point de fusion s'étend à des mélanges à 3, 4, 5, ... composants. Bien entendu, ce n'est pas parce qu'on mélange plus d'éléments que le point eutectique est systématiquement plus bas (un eutectique à 3 éléments n'est pas forcément plus bas qu'un eutectique à 2 éléments, etc...).

Les diagrammes ternaires (à 3 composants)

Les chimistes ont depuis longtemps établi ce type de diagramme pour beaucoup de mélanges.

On va prendre un exemple de diagramme à 3 composants qui intéresse particulièrement le céramiste pour l'émail : le mélange Silice (SiO_2), Alumine (Al_2O_3), les éléments essentiels pour faire du verre (et donc de l'émail) associé à de la chaux (CaO) qui est un grand classique en terme de « fondant ».

En voici la reproduction.

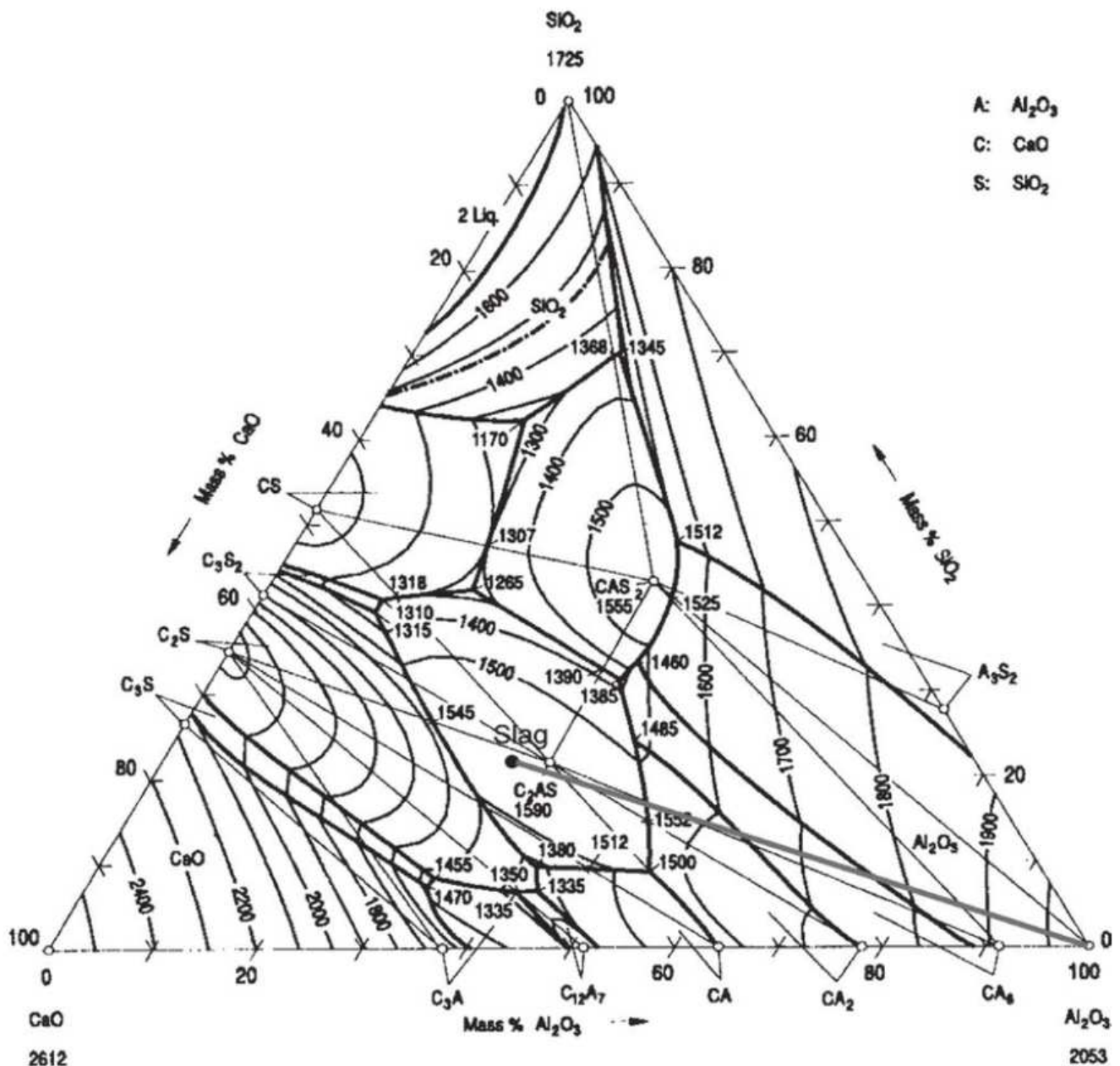
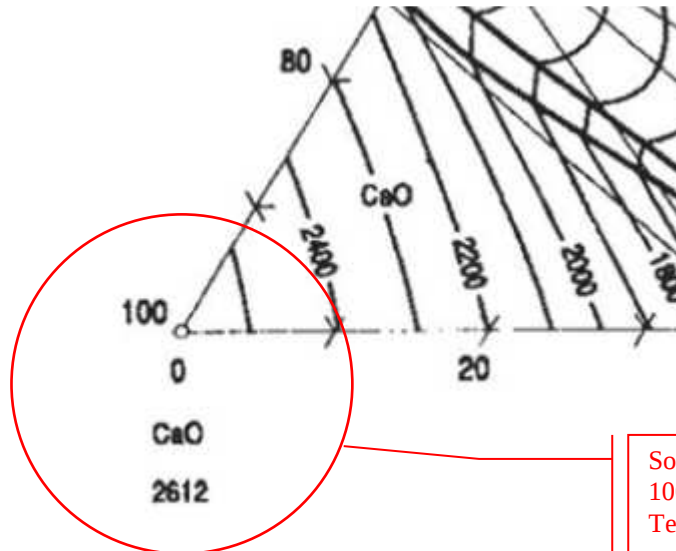


Diagramme ternaire $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Evidemment c'est complexe et il faut quelques clefs de lecture.

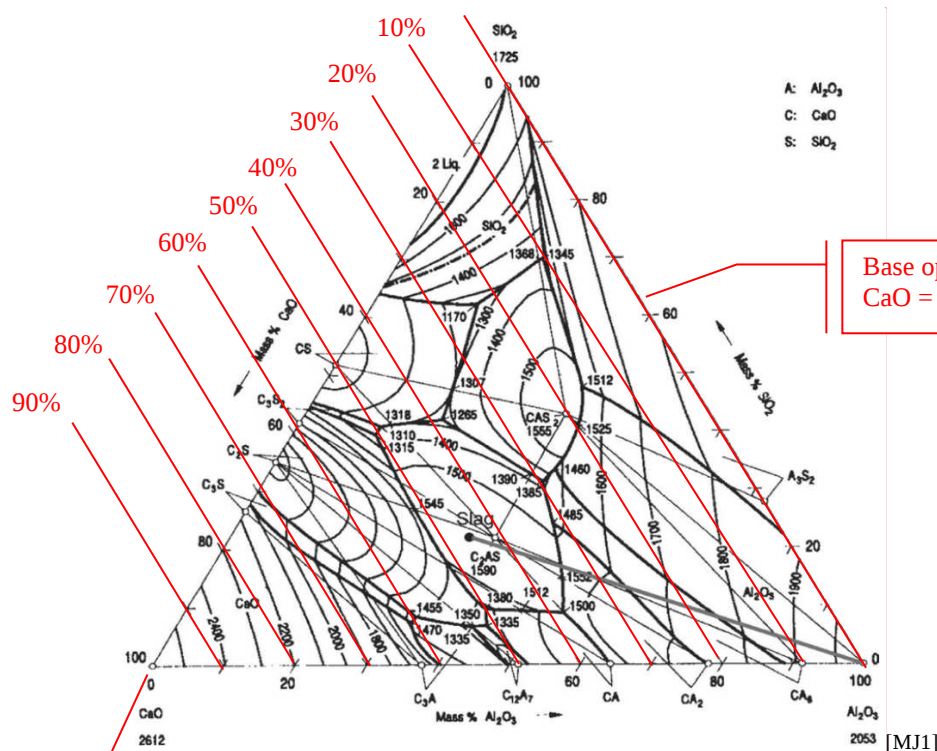
→ L'idée de ce type de diagramme, c'est de faire varier les teneurs respectives de chaque composé

- o Chaque sommet correspond à un élément pur (SiO_2 / Al_2O_3 / CaO) avec indication de leur température de fusion



Sommet CaO (chaux)
100% (produit pur)
Température de fusion : 2612 °C

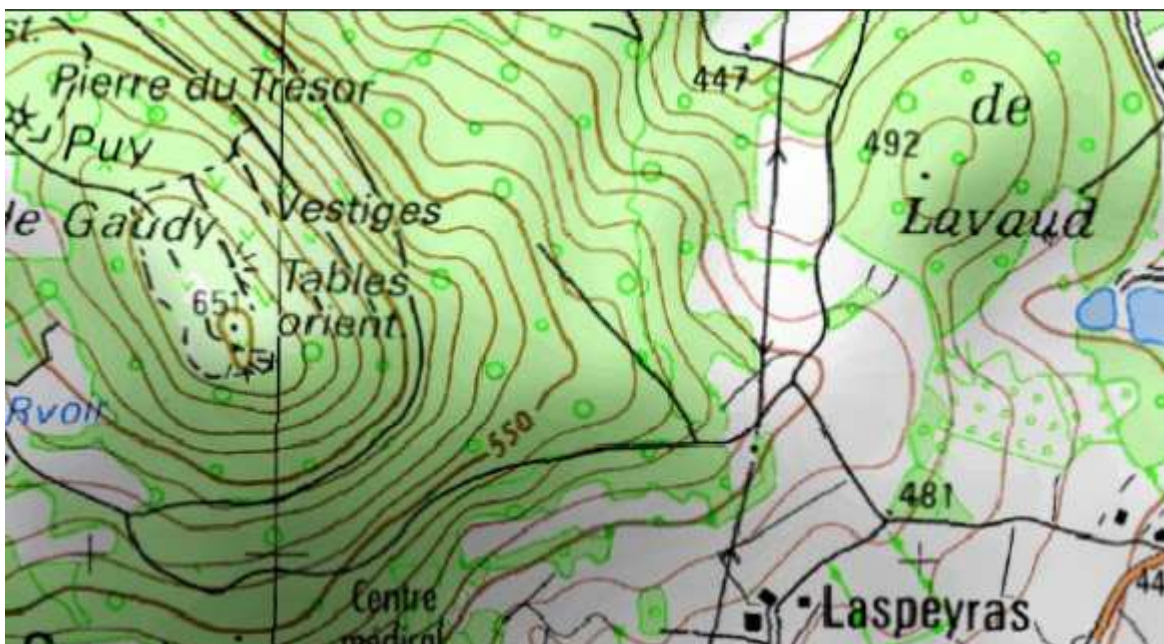
- o Les graduations sont respectivement parallèles aux 3 côtés du triangle (100 % sur la pointe et 0% sur la base opposée)



Base opposée
CaO = 0 %

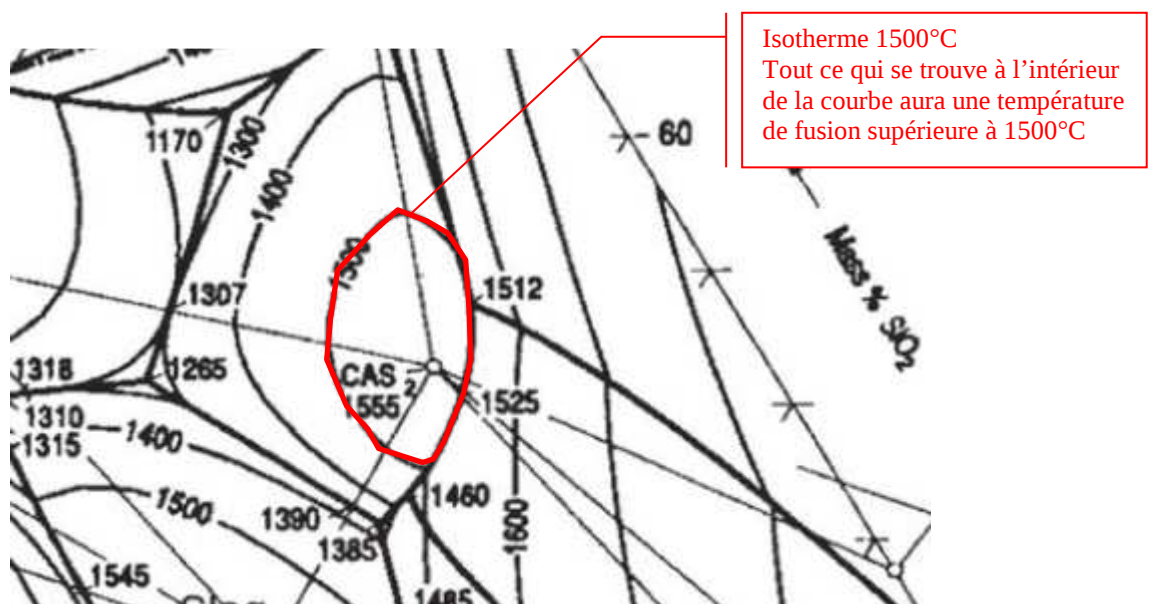
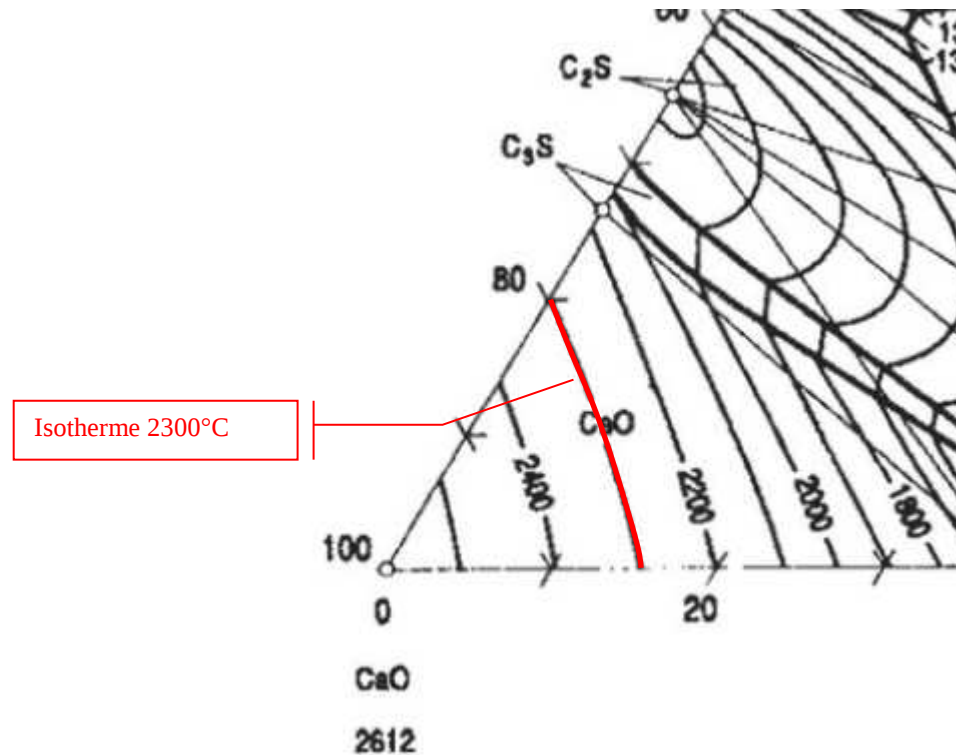
Sommet
CaO = 100 %

- o C'est bien évidemment la même chose pour les autres sommets
 - o Pour des raisons de clarté du diagramme, les graduations ne sont pas toutes représentées, ni toutes numérotées. Seuls les départs de trait sont indiqués.
- Les buts peuvent être multiples,
- o Parfois on trouve les noms des différentes zones qui correspondent à des minéraux ou matériaux particuliers
 - o En l'occurrence ce sont les températures de fusion (passage solide vers liquide) qui nous intéressent particulièrement et c'est donc un diagramme de phases représentant ces températures qui a été pris en exemple
- Comment lire cette indication
- o On a vu précédemment qu'il existait un point eutectique pour un mélange de 2 composés : par exemple $-21,7^{\circ}\text{C}$ pour un mélange {eau + 23 % de sel}
 - o Dans le cas d'un mélange à 3 composés, il peut certes n'exister qu'un seul mélange ayant une température donnée, mais en général il existe plusieurs compositions qui permettent d'avoir une température donnée.
- ➡ On va donc avoir une ligne d'isotherme de fusion (ayant la même température) de la même manière que lorsque l'on lit une carte topographique de l'IGN, on va avoir des courbes isométriques (ayant la même altitude)



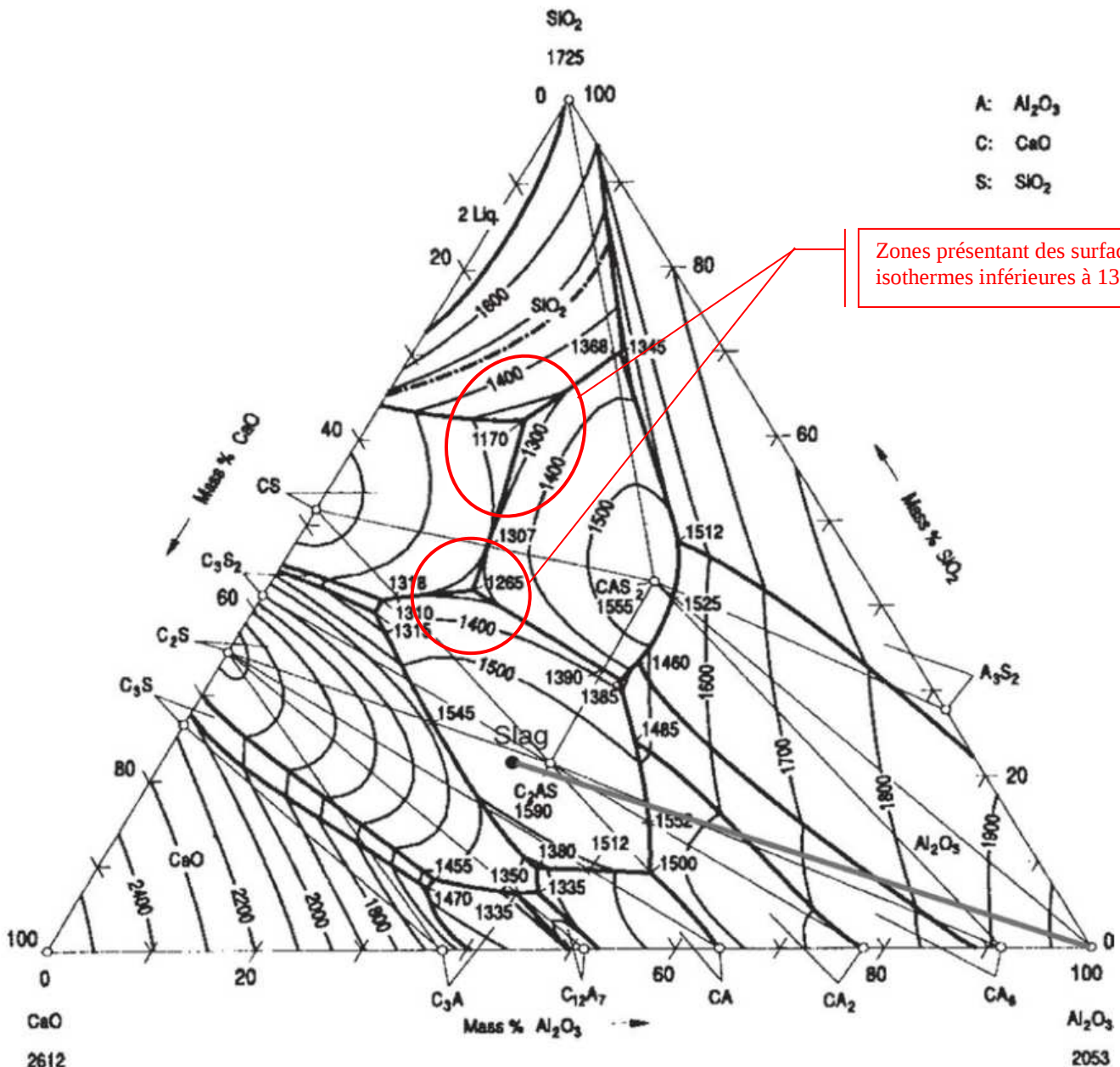
Carte IGN avec isométries (de 10 m en 10 m)

- ➡ Sur le graphique ternaire précédent, on va avoir des courbes isothermes, des exemples sont surlignés en rouge sur les extraits du graphique ci-après



Et pour nous céramistes, qu'en fait-on de toutes ces notions chimiques ?

Si on reprend le graphique ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - CaO à la lecture des éléments vus précédemment et si on se place d'un point-de-vue de céramiste qui dispose d'un four qui permet une température maximale de l'ordre de 1300°C , on voit bien qu'il faut identifier les zones dont la fusion sera inférieure à 1300°C



Le céramiste Daniel de Montmollin s'est intéressé à ce sujet et a testé un grand nombre de compositions de mélanges sur une base de SiO_2 et Al_2O_3 avec les fondants (CaO / KNaO / MgO) et tous leurs mélanges possibles pour faire une série de diagrammes qui déterminent les compositions permettant la réalisation d'un émail à 1280°C (température classique de cuisson HT°).

Voir l'ouvrage « *Pratique des émaux de grès* » édité par La Revue de la Céramique et du Verre.

2.3 Les diagrammes de Daniel de Montmollin

Cet ouvrage de référence présente soixante diagrammes de fusion (leur numérotation est en annexe)

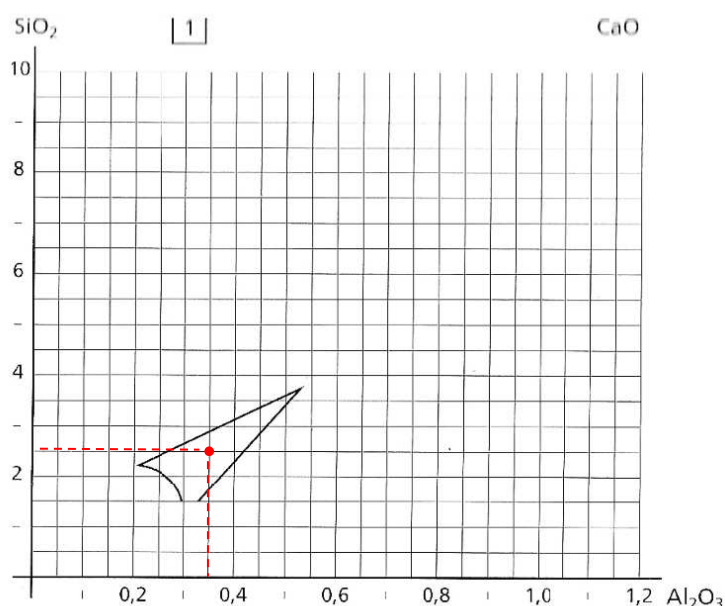
Chacun d'eux correspond à un diagramme ternaire mais avec un composant fixe à savoir un mélange des oxydes (CaO / KNaO / MgO). Il se présente sous la forme d'une courbe tracée sur un graphique : quantité (en moles) d'alumine en abscisse et de silice en ordonnée.

Les 60 diagrammes de Montmollin sont donc une base de travail importante pour l'émaillage.

Le fait d'avoir figé, pour chaque diagramme le rapport (CaO / KNaO / MgO), permet de ne travailler qu'en variation de SiO_2 et de Al_2O_3 .

A noter que les diagrammes s'expriment en mole.

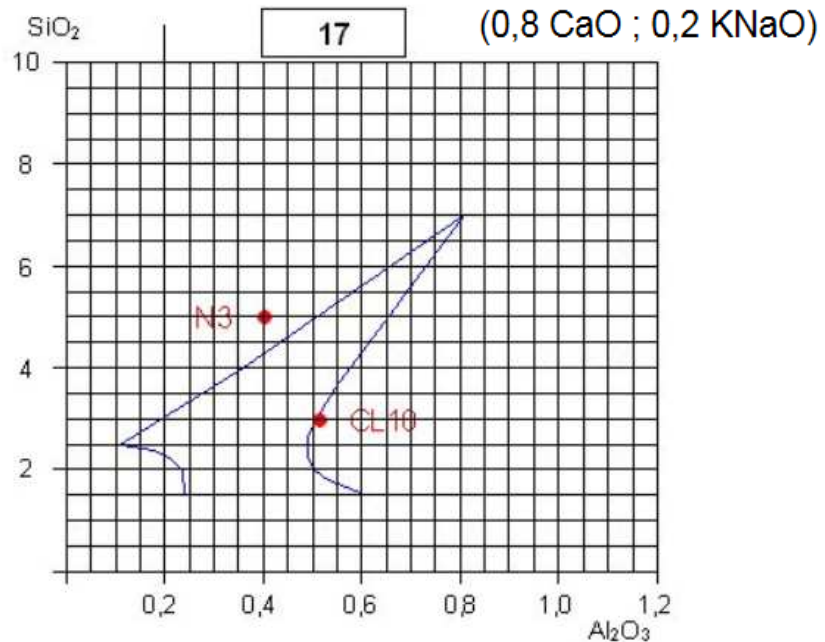
Voir les 2 exemples de diagrammes ci-dessous :



Exemple : diagramme n°1

La lecture de ce graphique est la suivante :

- L'ensemble du diagramme correspond à une mole de base : 1 CaO
- Les variations de Al_2O_3 sont représentées sur l'axe des abscisse (horizontal)
- Les variations de SiO_2 sont représentées sur l'axe des ordonnées (vertical)
- On a donc bien un diagramme ternaire (1 CaO + x Al_2O_3 + y SiO_2)
- Tout ce qui est à l'intérieur de la courbe fond à une température inférieure à 1280 °C
- A titre d'exemple le point indiqué a pour formule molaire unitaire : CaO (1) - Al_2O_3 (0,35) - SiO_2 (2,25), c'est un point eutectique fondant aux alentours de 1200 °C



Exemple : diagramme n°17

La lecture de ce graphique est la suivante :

- L'ensemble du diagramme correspond à une mole de base : 0,8 CaO + 0,2 KNaO
- Les variations de Al_2O_3 sont représentées sur l'axe des abscisse (horizontal)
- Les variations de SiO_2 sont représentées sur l'axe des ordonnées (vertical)
- On a donc bien un diagramme ternaire
- Tout ce qui est à l'intérieur de la courbe fond à une température inférieure à 1280 °C
- A titre d'exemple Le point CL10 a pour formule molaire unitaire : CaO (0,8) - KNaO (0,2) - Al_2O_3 (0,5) - SiO_2 (3)

2.4 Description des divers composants

Les constituants de l'émail

La base d'émail est composée des éléments suivants :

- BASE : oxydes de type RO ou R_2O
- AMPHOTERE : oxydes de type R_2O_3
- ACIDE : oxydes de type acide RO_2

L'utilisation des mots BASE et ACIDE dans les textes concernant la céramique n'est pas celle que l'on a coutume d'utiliser dans le langage courant et chimique.

Ces mots désignent seulement une classification empirique déterminée par Mr Seger dans ses formules dont le but est simplement de déterminer trois groupes d'oxydes distincts avec des rôles et des comportements différents. Ceci étant, on n'est pas loin de retrouver les propriétés acido-basiques classiques.

Il faut également noter qu'à quelques exceptions près (celle notable de la silice notamment), on ne dispose pas des éléments nécessaires à l'émail sous leurs formes pures. Dans l'immense majorité des cas, on fait appel à des produits naturels (de la roche broyée très souvent) qui sera un mélange de plusieurs composants.

La liste ci-dessous reprend donc le composant recherché et indique quelle matière première permettra de l'amener dans notre formulation de l'émail.

Composé « basique »

CaO (chaux)

L'oxyde de calcium (CaO chaux vive) est fourni par le carbonate de calcium $CaCO_3$ ($CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$). C'est la craie (dont la constitution est du $CaCO_3$ à plus de 90%) qui est classiquement utilisée en céramique.

Sa masse molaire de 100.

On trouve dans les manuels céramiques les termes de «chaux», «craie» « blanc de Meudon » ou «blanc d'Espagne» qui désignent tous la même matière.

MgO

L'oxyde de magnésium sera fourni par le talc (appelé aussi stéatite).

En plus d'apporter l'oxyde de magnésium, le talc fournira de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) en très petite quantité.

Il est également possible d'utiliser la dolomie ($MgO + CaCO_3$) qui, en plus de l'oxyde de magnésium, fournira une quantité à peu près égale d'oxyde de calcium.

KNaO (symbolisation chimique des feldspaths)

Les feldspaths, l'une des familles minérales des plus abondantes sur terre, sont des roches alumino-silicate combinées avec des oxydes de sodium et de potassium.

Ceux-ci seront soit potassiques (K) soit sodiques (Na), soit mixte (K et Na).

L'intérêt des feldspaths c'est qu'ils apportent quasiment la bonne composition en alumine et en silice pour avoir directement une base d'émail.

D'ailleurs beaucoup de feldspath fondent à des températures inférieures à 1300°C

On utilise essentiellement le feldspath potassique (orthose).

Un autre «feldspathoïde» se révélera également intéressant : la néphéline-syénite dont la particularité est d'avoir une teneur en silice moindre que les autres feldspaths. C'est le feldspath qui fond à la plus basse température.

A noter que dans les feldspaths, le Na et le K sont faiblement solubles (contrairement à d'autres oxydes les contenant) car ils sont liés à la roche.

Ces 3 composés basiques forment les 3 sommets du triangle de Montmollin (donc la base des 60 formules engendrant les diagrammes).

Voir l'annexe 5 qui représente le triangle.

Oxydes « amphotères »

Al₂O₃ (alumine)

L'alumine est apportée par : le kaolin (Al₂O₃ ; 2,17 SiO₂).

(il peut se présenter sous 2 formes : hydratée ou calcinée = molaohite)

Sa masse molaire est de 274 gr/mol lorsqu'il est sous la forme hydratée.

A noter que le kaolin est également un alumino-silicate et donc il apporte également de la silice. Il reste que c'est le matériau qui proportionnellement apporte le plus d'alumine.

On peut également apporter de l'alumine avec :

L'ocre : Al₂O₃ · SiO₂ Fe₂O₃ (= du kaolin avec 20% de fer)

Fe₂O₃ (oxyde de fer ferreux)

C'est l'oxyde fer rouge. En langage plus courant c'est de la rouille.

En général les oxydes de fer sont très purs (notamment ceux du commerce). Mais il est probable que de la rouille récupérée et broyées sera également très pure.

Sa masse molaire est 160 gr/mol.

On peut également apporter de l'oxyde de fer par le biais des ocres qui sont des alumino silicate de fer.

L'oxyde de fer est très important en céramique. C'est en effet un matériau qui peut quasiment servir pour toutes les couleurs (du vert céladon au rouge de fer en passant par le jaune et le bleu).

Il a également un pouvoir fondant.

Enfin, comme il est très présent dans la nature et dans notre environnement, il risque souvent d'être présent indépendamment de notre volonté (un peu de rouille dans un bidon, un peu de terre ferrugineuse lors du recueil de cendres, présent dans le tesson, etc...). Ce n'est pas forcément un problème, mais il faut garder cet aspect en tête, notamment lors d'interprétations de résultats de tests d'émaux.

Oxydes acides

SiO₂ (silice)

La silice est assez facilement trouvée à l'état pur dans la nature.

La silice est principalement apportée par du quartz broyé (= forme de silice pure).

On le trouve sous les dénominations : silice, quartz, sable de Fontainebleau, Sable de Nemour.

La masse molaire est 60 gr/mol.

Il sera important par la suite dans son propre atelier d'établir la formule véritable des matériaux choisis pour une recette de glaçure en réclamant les analyses chimiques fournies par les marchands (fiche technique). Ces analyses indiquent les pourcentages réels des oxydes présents dans la matière première.

La silice apporte de la stabilité (chimique et physique).

En résumé :

Groupe des oxydes BASE Modificateurs de verre "fondants"	Groupe des oxydes AMPHOTERES ni Base - ni Acide	Groupe des oxydes ACIDES Formateurs de verre
Oxyde de Potassium Oxyde de Sodium Oxyde de Calcium Oxyde de Magnésium Oxyde de Zinc Oxyde de Lithium Oxyde de Baryum Oxyde de Plomb etc...	Oxyde d'Aluminium Oxyde de Fer	Oxyde de Silicium Oxyde d'Etain Oxyde de Bore Oxyde d'Antimoine Oxyde de Chrome Oxyde de Titane Oxyde de Zircon Oxyde de Phosphore etc...

A titre d'exemple, ci-dessous la liste des composants utilisés par le céramiste Daniel Raimboux (composition en masse).

Produit	Symbole	K2O	Na2O	CaO	MgO	BaO	Al2O3	SiO2	B2O3	Fe2O3	Somme
Feldspath potassique	FP	10,5	2,7	0,2	0,15	0	18	68,2	0	0,12	99,87
Feldspath sodique	FS	1	9	1	0,23	0	18	70	0	0,1	99,33
Pegmatite	FM	7,12	0,34	0,04	0,03	0	11,1	80,12	0	0,11	98,86
Feldspath lithique	FL	4	2,25	0,16	0,08	0	17,4	70,8	0	0,19	94,88
Syénite néphélinique	SY	9	8,2	1	0	0	24,4	55,8	0	0,1	98,5
Kaolin	KA	2,3	0,1	0	0,3	0	36,5	48	0	0,7	87,9
Kaolin calciné (molochite)	KC	2	0,1	0,06	0,31	0	42	54,5	0	0,75	99,72
Alumine calcinée	AL	0	0	0	0	0	99,9	0	0	0	99,9
Silice	SI	0	0	0	0	0	0,3	99,6	0	0,015	99,915
Carbonate de calcium	CA	0	0	55,5	0	0	0,25	0,5	0	0,15	56,4
Carbonate de magnésium	MG	0	0	3,5	43	0	0,3	4	0	0,15	50,95
Carbonate de baryum	BA	0	0	0	0	77,7	0	0	0	0	77,7
Talc	TA	0	0	0,17	30	0	1,3	53	0	0,5	84,97
Borocalcite	BO	0	0	28,5	0	0	0	0	46,3	0	74,8
Colémanite	CO	0	1,2	26	1,5	0	0	4,5	42	0,5	75,7
Dolomie	DO	0	0	31	20	0	0,1	0,05	0	0,01	51,16
Silicate de Zirconium	ZI	0	0	0	0	0	0,5	36,75	0	0,1	37,35
Cendre commune	CE	4,04	0,5	39,67	2,31	0	2,09	15,75	0	0,94	65,3
Terre MJ Solargil	MJ	0,7	0,11	0,45	0,4	0	17,31	68,81	0	2,95	90,73
Terre GSA Solargil	GA	1,68	0,32	0,22	0,15	0	19,22	66,3	0	1,41	89,3
Terre des Perchers	TE	2	0,3	0,1	0,4	0	18,7	67,4	0	1,9	90,8
Porcelaine TM 10	TM	3,02	1,43	1,11	0,73	0	26,03	58,23	0	0,43	90,98
Tesson de porcelaine	TP	3,4	0,6	0,8	0,15	0	26	60	0	0,4	91,35
Ocre de Puisaye	OC	1,43	0,2	0,21	0,45	0	17,34	49,86	0	20,25	89,74
Oxyde de fer rouge	FE	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100

Remarques sur ce tableau :

- Il illustre les descriptions précédentes : Dans les 4 exemples commentés ci-dessous j'ai surligné les teneurs supérieures à 5%(arbitrairement) dans chaque matériaux afin d'illustrer la pluralité de la pluparts des matériaux communément utilisés:
 - FELDSPATH POTASSIQUE : On voit bien que c'est essentiellement un aluminosilicate avec une teneur en oxyde de potassium (K₂O) de l'ordre de 10%
 - KAOLIN : Réputé apporter de l'alumine, il contient en réalité plus de silice que d'alumine. Il reste cependant le matériau commun qui permet d'en apporter

le plus (si on fait exception de l'alumine calcinée qui est un produit de synthèse)

- o TALC : On voit qu'il contient en majorité de la silice, c'est cependant le minéral qui apporte de manière significative de l'oxyde de magnésium (MgO)
- o OCRE : On voit que c'est un alumino-silicate avec 20% d'oxyde de fer
- On note également que tous les matériaux ne totalisent pas 100% dans la colonne somme. Cette remarque permet d'introduire la perte au feu (notée PF).
 - o Lorsque le total est proche de 100%, on peut considérer que ce sont quelques impuretés non analysées spécifiquement.
 - o On remarque toutefois que plusieurs matériaux, par exemple tous ceux qui sont des carbonates, ont des pertes au feu importante. En effet, lors de la cuisson haute température, certains matériaux se volatilisent et notamment les carbonates. L'exemple ci-dessous avec le carbonate de calcium (craie)

La réaction est la suivante ($\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Le CO_2 étant un gaz il est éliminé.

Donc lorsque l'on met 100 en craie, la part de matière active (CaO) n'est en réalité que de 56%.

Cette remarque est vraie pour tous les carbonates. Ainsi à titre d'exemple, si on prend du carbonate de cobalt au lieu de l'oxyde de cobalt, l'effet sera moins puissant puisque seule une fraction du carbonate sera de la matière active (63% en l'occurrence).

- Il a bien été précisé que ce tableau est donné à titre d'exemple. En effet, comme ce sont, la plupart du temps, des produits naturels qui sont utilisés, il faut faire attention car les compositions peuvent varier d'un fournisseur à un autre.

Le tableau ci-dessous illustre cela sur du talc ayant 2 origines (Luzenac dans l'Ariège et Spluga en Italie)

	Luzenac	Spluga
PF	6,2	17,0
SiO_2	57,8	45,0
Al_2O_3	2,8	1,8
Fe_2O_3	0,8	2,0
TiO_2	0,1	-
CaO	0,3	0,7
MgO	31,9	33,0
K_2O	0,1	0,1

- o Il y a une perte au feu importante, car le talc est issue d'une roche contenant en partie des carbonates
- o La teneur en MgO est similaire ce qui simplifierait les calculs si on avait en faire

- o Au final, selon leur origine, les talcs apportent un peu plus ou un peu moins de silice, ce qui n'a pas une grande importance car cet apport sera faible par rapport à la quantité que les feldspaths apporteraient dans une formule par exemple
- o Cependant la teneur en fer, est différente ce qui pourrait avoir une conséquence sur la couleur final tant la sensibilité à l'oxyde de fer est grande.

Les couleurs

Les couleurs obtenues sont liées, pour l'essentiel, aux paramètres suivants :

- la composition de base de l'émail,
- les oxydes métalliques présents dans les composants de l'émail ou rajoutés (oxydes de fer, manganèse, chrome, titane ; carbonates de cuivre, cobalt, etc...).
- la température de cuisson,
- l'atmosphère (plus ou moins réductrice, neutre ou oxydante),
- l'épaisseur de pose de l'émail

Ces notions sont partiellement développées plus loin dans le cours.

2.5 Les oxydes métalliques

La présentation se fera selon l'ordre du tableau périodique des éléments

Alcalis

L'oxyde de lithium : LiOH

Il possède globalement les mêmes propriétés que le sodium. Il donne des émaux brillants et moins craquelés. Cependant il est rare, couteux et donc peu utilisé.

L'oxyde de sodium (Soude) : NaOH :

C'est un fondant puissant et qui favorise les couleurs vives (notamment avec Cu, Co, Mn, Fe) mais il a tendance à tressailler l'émail et à donner des effets craquelés (ce qui peut être recherché).

Par ailleurs, la soude se dissocie en Na et OH, le sodium (Na) est soluble et va donc pénétrer avec l'eau de l'émail dans le tesson avec comme conséquence un risque de déformer celui-ci

L'oxyde de potassium : KOH

Il possède les mêmes propriétés que le sodium, mais en un peu moins poussé. C'est donc un fondant puissant qui peut donner des émaux brillants, transparents mais craquelés – se trouve dans les cendres végétales.

La craie : CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)

La craie est abondante et bon marché. C'est une matière de base essentielle et très utilisée. C'est un émail très brillant, transparent à blanc qui s'opalise lorsqu'on dose avec beaucoup d'alumine. Lorsqu'on met du CaO en quantité importante (au-delà de 20% en masse), on ternit l'émail.

A partir de cet émail on obtiendra des céladons si il y a un peu de fer (0,02).

Diagramme de référence : n°1

A noter que pour augmenter la couleur céladon, il faut avoir un émail plus épais (et non mettre plus de fer)



Exemple d'une série d'essais d'Alain Valtat

Eutectique calcique + ocre ----- Eutectique calcique + ocre + kaolin

La dolomie : MgO·CaO

C'est un fondant faible (d'ailleurs l'angle MgO du triangle de Montmollin n'existe pas).

Le MgO peut apporter de la matité (amorce de germe qui peut donner des microcristaux en surface) – cf essais ci-dessus.

Il augmente la viscosité et rends l'émail épais, arrondissant les angles vifs.

Ne fonctionne pas à faible T°

Oxyde de fer rouge (fer ferreux) : Fe_2O_3

C'est autant un fondant qu'un colorant (faible)

Les couleurs possibles avec l'oxyde de fer sont les suivantes (selon dosage et conditions de cuisson) :

1% de Fe_2O_3 :	jaune
2% de Fe_2O_3 :	bleu de fer
3-4% de Fe_2O_3 :	rouge
5% de Fe_2O_3 :	rouge
10% de Fe_2O_3 :	noir
15% de Fe_2O_3 :	rouge de fer



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

L'oxyde de plomb : PbO_2

Pour des raisons de santé, le plomb ne doit pas être utilisé en poterie alimentaire. Il est même dangereux à manipuler. On peut toutefois l'utiliser en décoration à basse température, sous forme de fritte : le plomb est donc emprisonné dans la fritte ce qui le neutralise. Bien que le Pb ait des qualités indéniables (c'est un excellent fondant), il est aujourd'hui déconseillé de l'utiliser.

L'oxyde de baryum : BaO

Il donne des couleurs éclatantes et vives.

Attention à son utilisation (toxique à éviter). Lorsqu'on doit l'utiliser, il faut utiliser du carbonate de baryum.

L'oxyde de bore : B_2O_3

Formateur de verre, fondant puissant.

Il peut remplacer le plomb (dans des formules contenant encore du plomb).

Il favorisera les émaux brillants, transparents à translucides.

Il préfère les cuissons lentes (risque de bullage avec des cuissons rapide).

On le trouve dans le Gerstley Borate (beaucoup utilisé aux USA)

L'oxyde de cuivre : CuO :

Donne des couleurs :

- Vert-bleu en oxydation (Bleu en environnement potassique)
- Rouge en réduction (le rouge sang de bœuf) avec un peu de Sn



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

Oxyde de Cobalt : CoO_2

C'est un bleu très puissant (dosage de 0,1 à 4 % maxi – c'est déjà du bleu très foncé)

On peut obtenir du rose de cobalt

En présence de bore on obtient un bleu presque noir et un bleu pourpre en présence de magnésium.

Oxyde de Chrome : CrO_2

Comme le cobalt mais en vert (on peut aussi avoir du rose de Cr)

Oxyde de Manganèse : MnO_2

Couleur brun à noir

C'est un oxyde qui va renforcer le pouvoir coulant de l'émail.

Oxyde d'étain : SnO_2

C'est un opacifiant qui va donner un blanc pierreux (donc à petite dose va donner des émaux laiteux). Atténue les couleurs vives des couleurs puissantes.

Il est par contre nécessaire pour avoir le rouge de cuivre en réduction.

Il favorise les roses de chrome.

Oxyde de zirconium : ZrO_2

Proche du Sn (mais un blanc plus froid).

Oxyde de titane : TiO_2

Se combine avec les autres émaux, c'est un « traumatisateur » d'émail.

- pour des faibles concentrations (<1%) peut les rendre plus brillante
- à 2 % peut provoquer un blanc bleuté (bleu de titane)
- de 2 à 6%, opacifie et perturbe la surface de l'émail
- de 10 à 15% donne un émail mat avec des effets de surface

Oxyde de Zinc : ZnO

C'est un oxyde qui a un pouvoir de fondant.

Il peut remplacer le plomb (dans des formules contenant encore du plomb)

Il va donner des émaux blanc de surface glacée à satiné jusqu'à 10% (au-delà de 10% il devient mat jusqu'à pierreux).

Il est régulièrement utilisé avec le Cu et le Co.

Dans certaines conditions (beaucoup de ZnO et peu d'alumine), il donne des effets de recristallisation.

C'est un oxyde qui ne supporte pas les cuissons réductrices (formation de gaz).



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

Les colorants

Les couleurs sont valables en oxydation – Ils sont peu connus en réduction

Il est précisé si le colorant est un colorant de surface ou un colorant de masse

2.6 Les grandes familles d'émaux

Les céladons (bleu / vert plus ou moins soutenus)



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

Les Tenmoku (couleurs différentes : brun en couche mince et noir en couche épaisses)



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

Les « Goutte d'huile »



Exemple d'une série de vases de Daniel Ramboux

Les « Rouge de fer »



Exemple d'une série d'essais en rouge de Fe + poudre d'os en oxydation – Alain Valtat

Les Shino (orange en couche fine et blanc en couche épaisse)



Exemple d'une série de bols chawan de Jacques Dumery

2.7 Pour aller plus loin avec les diagrammes

Evidemment maintenant que nous avons tout compris concernant les diagrammes, les fondants, bases, acides et autres amphotère, il convient de brouiller tout cela pour bien comprendre la complexité... et donner envie de chercher par soi-même (et finalement se rendre compte que cela n'est pas si compliqué).

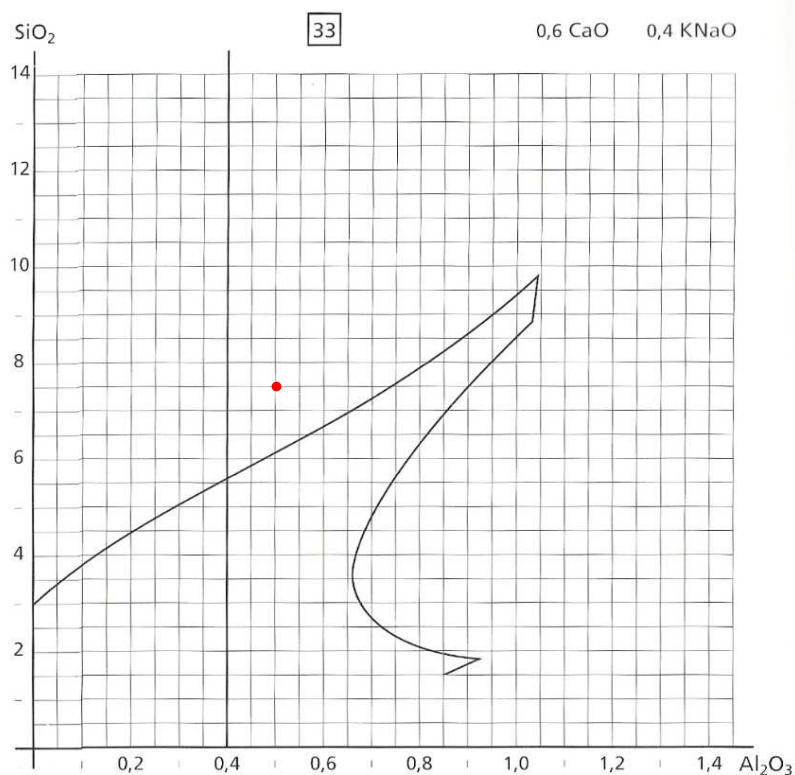
Fondants, vous avez dit fondants !!

Nous avons commencé par expliquer que pour faire du verre, il fallait des fondants (CaO / MgO KOH / NaOH) qui permettent de faire baisser la zone eutectique.

Nous avons également compris que cette zone eutectique était représentée par une surface sur 60 diagrammes réalisés par Daniel de Montmollin.

Essayons de comprendre comment tout cela peut être ré-interprété.

Prenons l'exemple du diagramme 33



Imaginons que nous avons fait l'émail de formule molaire :

(0,6 CaO / 0,4 KNaO / 7,5 SiO₂ / 0,5 Al₂O₃) correspondant au point rouge

On voit que ce point n'est pas dans la zone correspondant à l'eutectique (infé à 1280 °C). Donc logiquement il ne devrait pas être fondu.

En fait on n'en est pas sûr. Lorsqu'on est à proximité des zones, les émaux peuvent quand même exister. L'émail identifié sera peut-être presque entièrement fondu et le presque introduira, par exemple, une opalescence (par la présence de microparticules non fondues) qui rendra cet émail magnifique !

Si l'on revient à la notion de fondant. On voit que pour positionner cet émail dans la zone eutectique, il suffit de le déplacer vers la droite ou de le déplacer vers le bas.

→ Vers la droite : augmentation d'alumine

→ Vers le bas : réduction de la silice

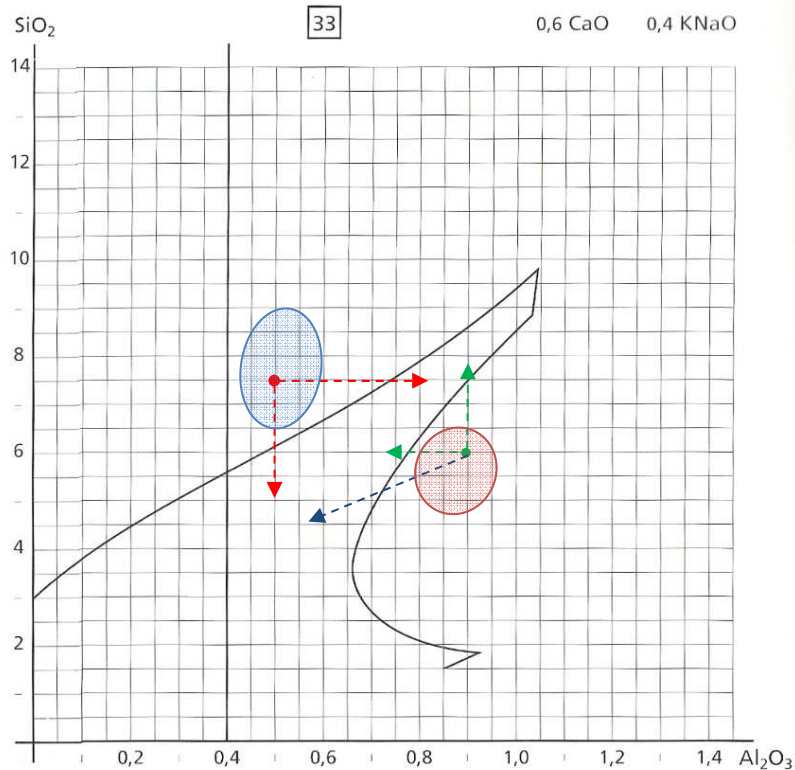
On voit donc qu'on a rendu cet émail fondant, simplement en touchant les proportions d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2) et en aucun cas nous avons pratiqué un ajout de fondant.

Imaginons maintenant que nous avons fait l'émail de formule molaire :

(0,6 CaO / 0,4 KNaO / 6 SiO_2 / 0,9 Al_2O_3) correspondant au point vert

On voit qu'on peut le rendre parfaitement fusible soit en ajoutant de la silice, soit en réduisant l'alumine (ou un mix des 2 bien évidemment) : pointillés verts.

On voit même qu'on peut le rendre fusible par un autre dosage : abaisser la silice et abaisser l'alumine (pointillés bleus)



Ces exemples illustrent donc la notion très relative de la notion de fondant dans un mélange eutectique.

Ce diagramme 33 (et son voisin immédiat le 25 – cf triangle de Montmollin) sont des diagrammes particulièrement polyvalents.

C'est en effet avec ces proportions relatives de CaO / KNaO / SiO_2 / Al_2O_3 que l'on pourra faire en atmosphère réductrice :

- En zone bleue :
 - Emaux transparents
 - Virant au céladon avec un peu de Fe_2O_3 (0,04 mole)
- En zone mauve :
 - Avec 0,15 mole de Fe_2O_3 donnera un temmoku
 - Avec 0,25 mole de Fe_2O_3 donnera un rouge de fer

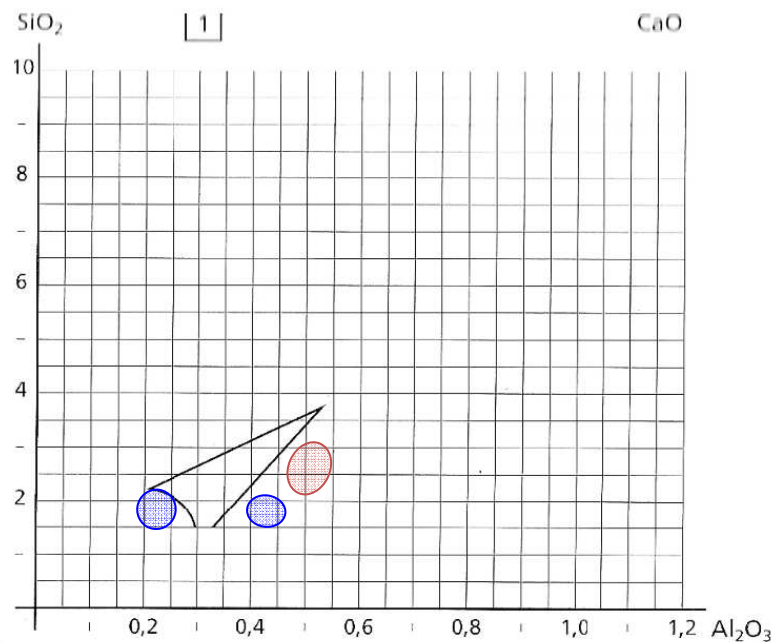
Remarques : En mettant la première formule (émail transparent) sur le temmoku, on obtiendra un bleu de fer d'intensité variable,

Toute l'arête des diagrammes 1 au 60 (arête CaO – KNaO) est favorable au rouge de fer,

De manière générale les bleus sont obtenus en minimisant l'alumine (Al_2O_3) au minimum requis.

Autres diagrammes intéressants

Diagramme n°1



C'est ce diagramme qui possède le point eutectique le plus bas ($T^{\circ}\text{f} = 1165\text{ }^{\circ}\text{C}$)

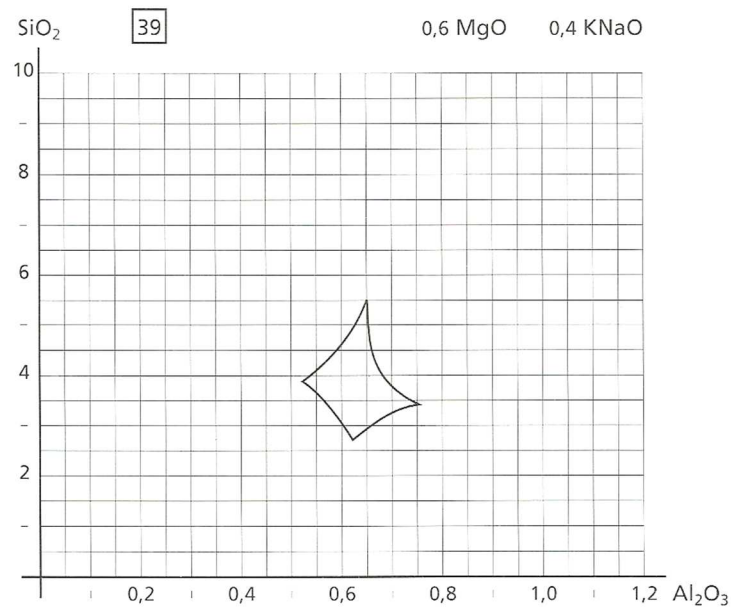
Il donne des glaçures très brillantes et donc très fondantes. Probablement légèrement verdâtres du fait des traces de fer quasiment toujours présentes.

Si on augmente la quantité d'alumine (zone rose), l'émail s'opalisera et virera vers des céladons légers.

Le diagramme n°1 est le diagramme typique des céladons calciques (condition réductrice)

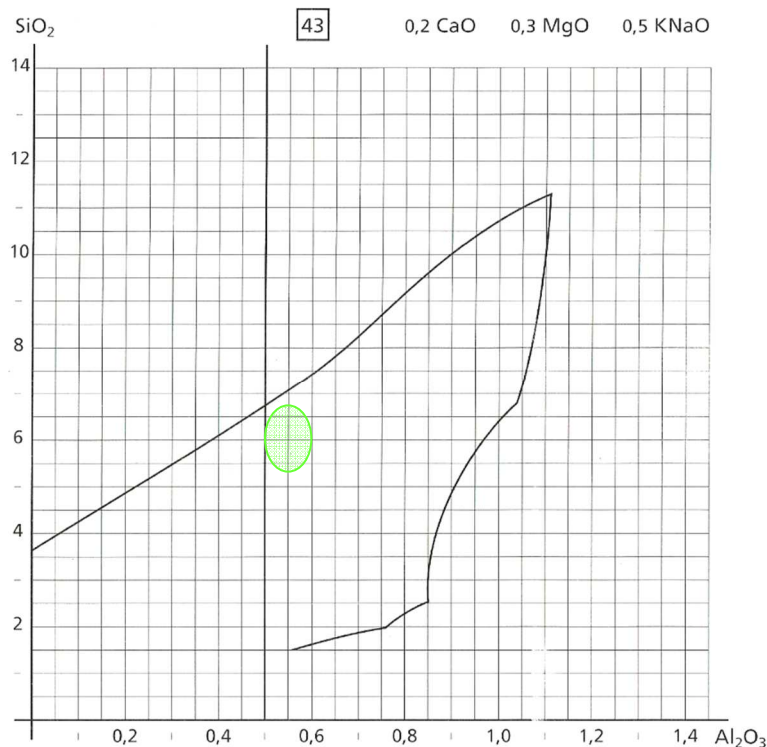
Lorsque l'on dose la silice au minimum possible (zones bleues), on obtiendra des nucléations (assez délicat à obtenir) :

Diagrammes n°39, 45, 38, 31, 32 (illustration par le diagramme 39)



Le diagramme 39 se trouve au milieu d'une zone donnant des émaux blancs cireux (d'autant plus opaques qu'ils sont pauvres en CaO). Ils sont très visqueux et non coulants. Ils sont de bon support pour l'oxyde de fer.

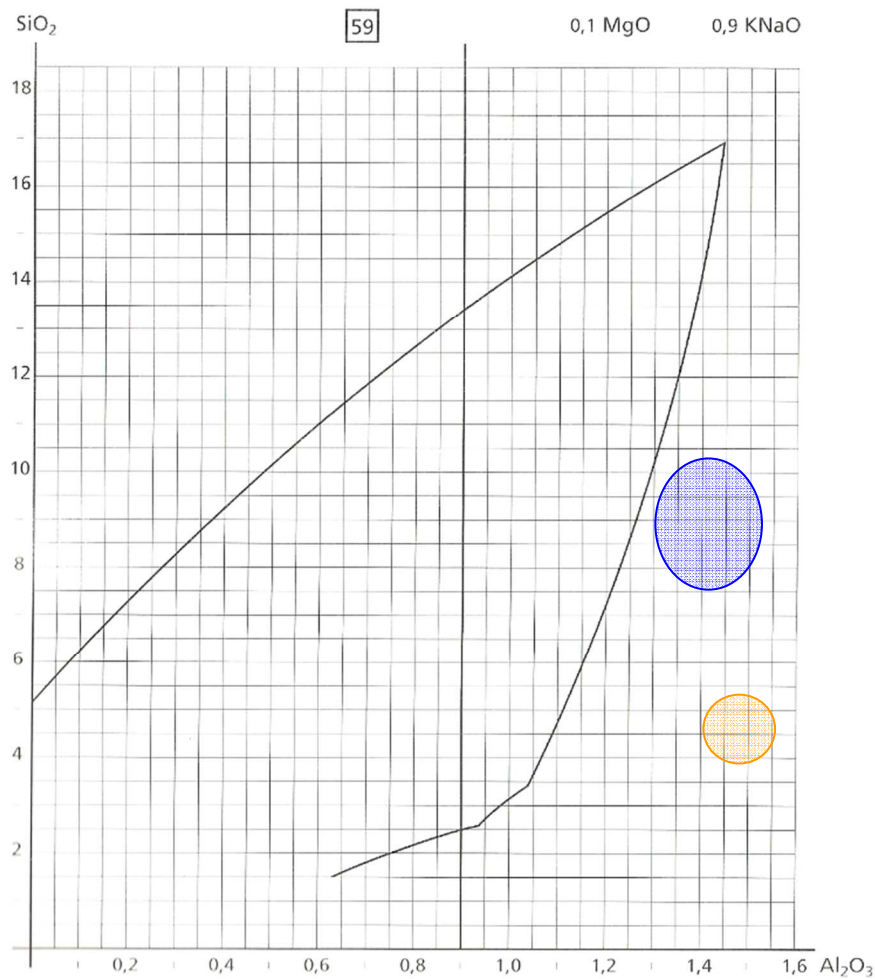
Diagrammes n°43, 48, 49, 53 (illustration par le diagramme 43)



Ce diagramme est favorable à la création de gouttes d'huile (donc avec présence d'un peu de fer de l'ordre de 0,2 à 0,3 moles) dans une zone de valeurs moyennes en alumine et silice (représentée en vert).

A noter que les émaux goutte d'huile peuvent recevoir en superposition des glaçures que les bulles de O_2 iront percer (rappel le phénomène de goutte d'huile est issue de la décomposition de l'oxyde de fer Fe_2O_3 en $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ en conditions oxydantes).

Diagrammes n°60, 58, 59 55, 56, 57 (illustration par le diagramme 59)



Ce diagramme est favorable à la création des shino en conditions fortement réductrices.

Ce sont des émaux pauvre en fer (bien que la couleur orange-rouge puisse faire croire le contraire) mais riche en alumine.

L'explication est que la couleur orange est produite par une fine couche d'aluminates de fer qui migrent en surface.

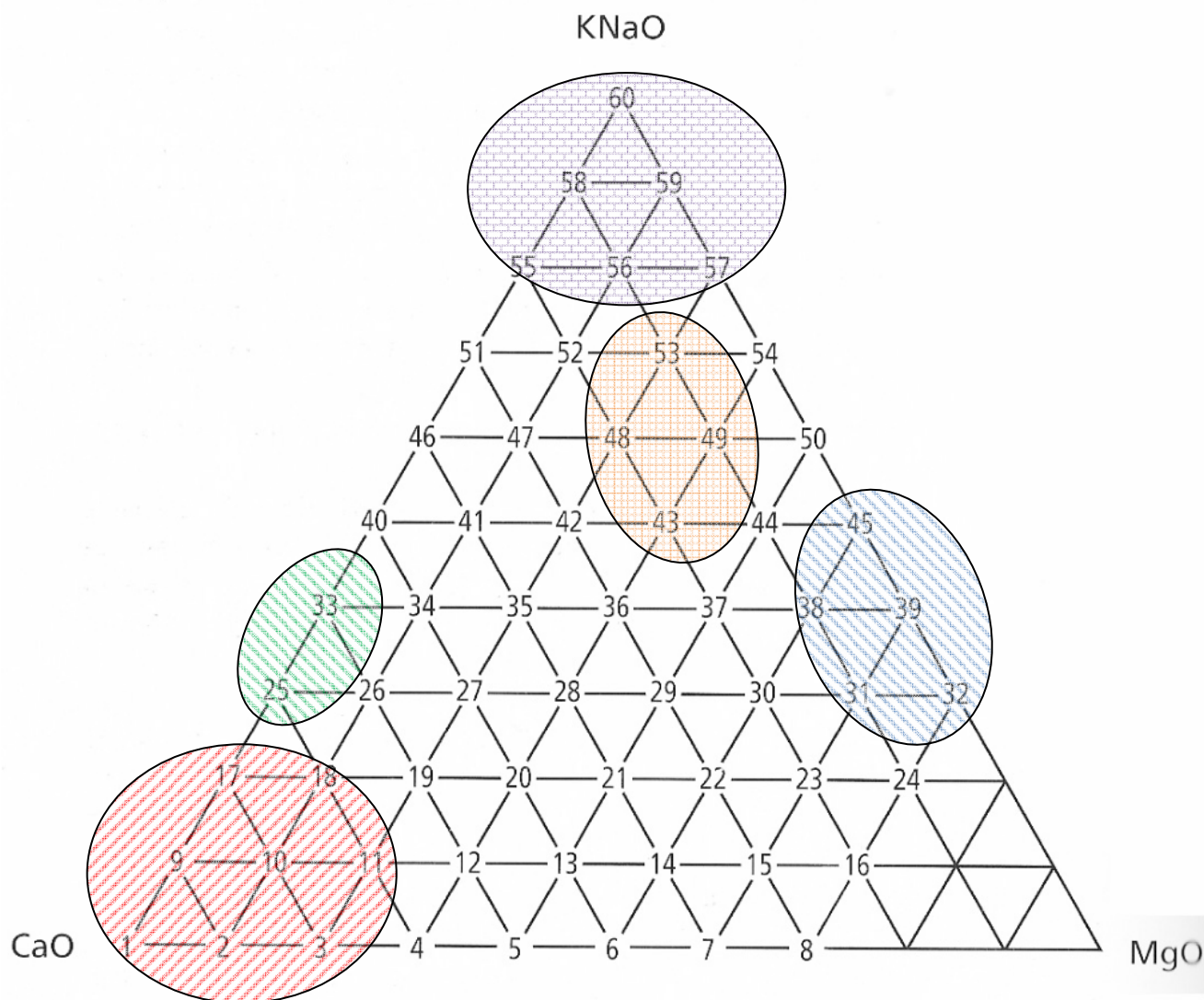
La zone orange représente la zone propice aux shino.

Lorsque l'on met des quantités plus importantes de silice, on obtient un émail blanc favorable aux décors à l'oxyde de fer (qui avec cet émail ne coulera pas).

La zone bleue représente la zone propice aux blancs.

Identification des zones intéressantes

Sur le triangle ci-dessous, les zones intéressantes sont identifiées avec des codes couleurs.



-  → Glaçure très fusible, brillante / tendance au céladon calcique avec un peu de fer
→ Emaux assez hétérogènes / possibilité de nucléation
-  → Céladon, bleu de fer
→ Temmoku
-  → Blanc cireux
-  → Emaux goutte d'huile (avec oxyde de fer)
-  → Shino

*Ces indications ont été reprises dans le livre « Pratique des émaux » de Daniel de Montmollin.
Pour les détails se reporter aux commentaires des diagrammes apportés dans le livre*

ANNEXE 1 - Tableau périodique des éléments

Tableau périodique des éléments chimiques																		O 18							
Groupe	I A	II A																	III B	IV B	V B	VI B	VII B		
Période	1	2																	13	14	15	16	17		
1	Hydrogène 1 H 1,007975																								Hélium 2 He 4,002602
2	Lithium 3 Li 6,9395	Béryllium 4 Be 9,0121831																	Bore 5 B 10,8135	Carbone 6 C 12,0106	Azote 7 N 14,006855	Oxygène 8 O 15,99940	Fluor 9 F 18,99840314	Néon 10 Ne 20,1797 (6)	
3	Sodium 11 Na 22,98976928	Magnésium 12 Mg 24,3055																	Aluminium 13 Al 26,9815385	Silicium 14 Si 28,085 (1)	Phosphore 15 P 30,97376209	Soufre 16 S 32,0675	Chlore 17 Cl 35,4515	Argon 18 Ar 39,948 (1)	
4	Potassium 19 K 39,0983 (1)	Calcium 20 Ca 40,078 (4)	Scandium 21 Sc 44,955908 (9)	Titane 22 Ti 47,867 (1)	Vanadium 23 V 50,9415 (1)	Chrome 24 Cr 51,9961 (6)	Manganèse 25 Mn 54,938044	Fer 26 Fe 55,845 (2)	Cobalt 27 Co 58,933194	Nickel 28 Ni 58,6934 (4)	Cuivre 29 Cu 63,546 (3)	Zinc 30 Zn 65,38 (2)	Gallium 31 Ga 69,723 (1)	Germanium 32 Ge 72,630 (8)	Arsenic 33 As 74,921595	Sélénium 34 Se 78,971 (8)	Brome 35 Br 79,904	Krypton 36 Kr 83,798 (2)							
5	Rubidium 37 Rb 85,4678 (3)	Strontium 38 Sr 87,62 (1)	Yttrium 39 Y 88,90584	Zirconium 40 Zr 91,224 (2)	Niobium 41 Nb 92,90637	Molybdène 42 Mo 95,95 (1)	Technétium 43 Tc [98]	Ruthénium 44 Ru 101,07 (2)	Rhodium 45 Rh 102,90550	Palladium 46 Pd 106,42 (1)	Argent 47 Ag 107,8682 (2)	Cadmium 48 Cd 112,414 (4)	Indium 49 In 114,818 (1)	Étain 50 Sn 118,710 (7)	Antimoine 51 Sb 121,760 (1)	Tellure 52 Te 127,60 (3)	Iode 53 I 126,90447	Xénon 54 Xe 131,293 (6)							
6	Césium 55 Cs 132,9054519	Baryum 56 Ba 137,327 (7)	Lanthanides 57-71		Hafnium 72 Hf 178,49 (2)	Tantale 73 Ta 180,94788	Tungstène 74 W 183,84 (1)	Rhénium 75 Re 186,207 (1)	Osmium 76 Os 190,23 (3)	Iridium 77 Ir 192,217 (3)	Platine 78 Pt 195,084 (9)	Or 79 Au 196,966569	Mercury 80 Hg 200,592 (3)	Thallium 81 Tl 204,3835	Plomb 82 Pb 207,2 (1)	Bismuth 83 Bi 208,98040	Polonium 84 Po [209]	Astato 85 At [210]	Radon 86 Rn [222]						
7	Francium 87 Fr [223]	Radium 88 Ra [226]	Actinides 89-103		Rutherfordium 104 Rf [267]	Dubnium 105 Db [268]	Seaborgium 106 Sg [269]	Borhium 107 Bh [270]	Hassium 108 Hs [277]	Meitnerium 109 Mt [278]	Darmstadtium 110 Ds [281]	Roentgenium 111 Rg [282]	Copernicium 112 Cn [285]	Nihonium 113 Nh [286]	Flerovium 114 Fl [289]	Moscovium 115 Mc [289]	Livermorium 116 Lv [293]	Tennesse 117 Ts [294]	Oganesson 118 Og [294]						
	Lanthane 57 La 138,90547	Cérium 58 Ce 140,116 (1)	Praséodyme 59 Pr 140,90766	Néodyme 60 Nd 144,242 (3)	Prométhium 61 Pm [145]	Samarium 62 Sm 150,36 (2)	Europium 63 Eu 151,964 (1)	Gadolinium 64 Gd 157,25 (3)	Terbium 65 Tb 158,92535	Dysprosium 66 Dy 162,500 (1)	Holmium 67 Ho 164,93033	Erbium 68 Er 167,259 (3)	Thulium 69 Tm 168,93422	Ytterbium 70 Yb 173,045	Lutécium 71 Lu 174,9668										
	Actinium 89 Ac [227]	Thorium 90 Th 232,0377	Protactinium 91 Pa [231,03588]	Uranium 92 U 238,02891	Neptunium 93 Np [237]	Plutonium 94 Pu [244]	Américium 95 Am [243]	Curium 96 Cm [247]	Berkélium 97 Bk [247]	Californium 98 Cf [251]	Einsteinium 99 Es [252]	Fermium 100 Fm [257]	Mendélévium 101 Md [258]	Nobélium 102 No [259]	Lawrencium 103 Lr [260]										
Métaux																			Non métaux						
Alcalins Alcalino-terreux Lanthanides Actinides Métaux de transition Métaux pauvres Métalloïdes Autres non-métaux Halogènes Gaz nobles Non classés																			primordial désintégration d'autres éléments synthétique						

Diverses indications sont données par les codes couleurs et les nombres indiqués dans chaque cellule

Béryllium 4 Be 9,0121831	← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
	← numéro atomique
	← symbole chimique
	← masse atomique relative [ou celle de l'isotope le plus stable]

ANNEXE 2 – Mole et Calcul molaire

Les atomes sont les unités de base de la chimie.

C'est, par analogie, les briques élémentaires avec lesquelles est faite toute la matière de l'univers. Elles sont regroupées intégralement dans le tableau périodique des éléments.

La matière, telle qu'on la connaît, est l'assemblage, plus ou moins complexe, de ces particules élémentaires en particules plus complexes que l'on appelle les molécules. Par exemple le gaz Néon (celui des lampes au néon) est uniquement composé d'un seul atome (celui de l'atome de Néon), alors que la molécule de rouille est composée de Fe_2O_3 , c'est-à-dire de 2 atomes de fer et de 3 atomes d'oxygène.

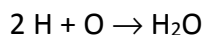
Il est difficile d'appréhender la molécule, car c'est une particule infinitésimale. Aussi les chimistes ont eu l'idée de les grouper en un nombre, $6,02 \cdot 10^{23}$ (c'est à dire un nombre comprenant un 1 suivi de 23 zéros, à titre de comparaison, un milliard comporte un 1 suivi de 9 zéros) : c'est la mole.

Ce nombre a été appelé nombre d'Avogadro (chimiste italien qui a contribué à faire avancer la chimie au 19^{ème} siècle)

Du coup, la mole prend une dimension appréhendable exprimée dans des unités connues. Par exemple, une mole d'Hydrogène gazeux (H_2) pèse 2 gr, une mole de Fer (Fe) pèse 56 gr.

Comme la chimie est une science qui fait réagir des molécules entre elles, il faut raisonner en nombre de mole qu'on associe et non en masse.

Ainsi pour former de l'eau H_2O - composée de 2 atomes d'Hydrogène (H masse molaire 1) et d'un atome d'Oxygène (O masse molaire 16), il faut associer 1 mole d'oxygène et 2 moles d'Hydrogène :



La masse molaire de l'eau sera donc de : 2 x masse molaire de l'Hydrogène + 1 fois la masse molaire de O soit : $2 \times 1 \text{ g} + 1 \times 16 \text{ g} = 18 \text{ grammes}$

ANNEXE 3 – Recette et formule

Formulation

La composition d'un émail s'exprime de deux façons : la recette et la formule.

- Une recette est la liste des produits à mélanger, les quantités sont exprimées en masse (grammes).
- Une formule est la composition chimique de l'émail. Les quantités sont exprimées en moles

Les céramistes, par convention, ramène cela à la formule de Seger, dite aussi « unitaire », Ils organisent les oxydes métalliques présents dans les produits constitutifs de l'émail en trois catégories :

- o à gauche les oxydes basique de type RO (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) dont le total des quantités en moles est ramené à 1 (c'est cela la convention de Seger)
- o au milieu, les oxydes amphotères type R_2O_3 (par exemple l'alumine Al_2O_3 ou oxyde de fer Fe_2O_3)
- o à droite les oxydes acides de type RO_2 : par exemple la silice SiO_2 .

Les quantités respectives de l'alumine et de la silice, pour RO = 1 mole, sont un bon indicateur de la fusion possible du mélange à la température voulue. La grande règle c'est qu'il faut 1 mole basique (RO) pour 1,5 mini mole d'acide.

Ces quantités dépendent cependant des quantités relatives des oxydes KNaO , CaO , MgO (K_2O et Na_2O agissent de façon semblable ; on les groupe souvent en les nommant KNaO , ce sont les feldspaths).

Pour passer de la formule à la recette, il faut déterminer quel produit apporte quel composé chimique (en partant des produits apportant 1 seul composé)

Exemple :

Email Transparent

Formule (en mole donc) : $0,5 \text{ CaO} / 0,5 \text{ MgO} / 0,55 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 2,85 \text{ SiO}_2$

On dispose de :

Craie : CaO/CO_2	masse molaire 100 ($M_{\text{CaCO}_3} = 100$)
Talc : $\text{MgO} / 1,2 \text{ SiO}_2$	masse molaire 125
Oxyde de fer Fe_2O_3	masse molaire 160
Silice : SiO_2	masse molaire 60
Kaolin : $\text{Al}_2\text{O}_3 / 2,17 \text{ SiO}_2$	masse molaire 274
Feldspath $\text{KNaO} / 1,15 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 7,9 \text{ SiO}_2$	masse molaire 675

- CaO n'est apporté que par la craie : On va donc commencer par doser la craie.
- MgO n'est apporté que par le talc. Cependant en apportant du talc donc du MgO , on va également apporter une partie de la silice
- Al_2O_3 est apporté par le kaolin qui apportera également de la silice
- Enfin on finira par doser la silice, en ayant pris soin de retirer ce qui a déjà été apporté par le talc et l'alumine ($2,85 - 0,5 \times 1,2 - 0,55 \times 2,17 = 1,06$)

On utilise le tableau suivant

	<i>Formule molaire</i>					
Matière première utilisée	Base RO / R2O	Amphotère R2O3	Acide RO2	Quantité (g)	Recette (g)	%
Craie	0,5 CaO			0,5 x 100	50	15,3
Talc	0,5 MgO		0,5 x 1,2 SiO ₂	0,5 x 127	62,5	19,1
Kaolin		0,55 Al ₂ O ₃	0,55 x 2,17 SiO ₂	0,55 x 274	150,7	46,1
SiO ₂			1,06 x SiO ₂	1,06 x 60	63,6	19,5
TOTAL	1	0,55	2,85		326,8	100,00

Il est utile de respecter la règle de calcul général suivante :

- On commence par doser les produits à apport spécifique (produit apportant un oxyde particulier) et/ou les produits les plus complexes pour aller vers les plus simples ce qui donne :
 1. Feldspath / oxyde particulier
 2. Kaolin (apportant 2 oxydes)
 3. Craie – oxyde de fer – silice (apportant 1 seul oxyde)

ANNEXE 4 – Masse molaire et produit pur / perte au feu

Lorsque l'on raisonne sur une formulation, par exemple un ajustement de formule, il faut raisonner en mole.

On a vu précédemment que pour raisonner en mole, il suffisait de diviser une masse de produit par la masse molaire pour obtenir la quantité de mole.

Il faut toutefois faire attention à plusieurs difficultés qui risquent de fausser ces calculs.

Produits purs

Dans les produits naturels, la molécule active, ou dit autrement, le produit actif pour le céramiste, n'est pas toujours seul. Il peut être associé dans certains cas à d'autres molécules qui n'entrent pas en jeu dans la formulation.

- On a déjà vu que les carbonates XCO_3 , vont libérer une molécule de CO_2 et donc ce n'est pas l'ensemble de la masse dosée qu'il faudra prendre en compte mais simplement une partie.
- Il en va de même pour les formules présentant des hydroxydes (dès que l'on voit H_2O dans la formule)
- Enfin, on a identifié les pertes au feu (PF), celles-ci doivent également être intégrées dans les calculs molaires (sur les minéraux, les pertes au feu sont d'ailleurs soit les carbonates soit les hydroxydes qui se volatilisent).

Dans de nombreux cas, cette différence est déjà intégrée dans les masses molaires qui sont indiquée dans les différents ouvrages qui traitent de céramique.

Ex : **CaO** : oxyde calcium : cette formulation correspond en fait à la chaux vive, produit que le céramiste ne manipule jamais.

En fait on va utiliser de la craie, dont la masse molaire sera donnée à 100 gr pour une masse effective de CaO de 56 g (56 gr de CaO dans 100 gr de CaCO_3).

Ainsi lorsqu'on va doser par exemple 250 gr de craie, on divisera par 100 gr et on aura 2,5 moles.

L'erreur à ne pas faire est donc de croire que lorsque l'on dose de la craie, on dose du CaO (qui est effectivement la molécule active qui restera) et donc que l'on prenne 56 gr comme masse molaire. On aurait alors comme résultat de calcul $250/56 = 4,46$ moles ce qui serait faux.

Kaolin : la formule est $2,17 \text{ SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$, c'est-à-dire que chaque molécule contient 2 molécules d'eau (H_2O).

On imagine aisément que cette eau disparaîtra lors d'une cuisson. On a d'ailleurs une perte au feu donnée de l'ordre de 15%.

Le calcul de la masse molaire du Kaolin donne 232 gr (en utilisant les masses atomiques des éléments donnés dans le tableau périodique).

Toutefois on trouve dedans 36 gr d'eau.

Donc la masse utile sera de $(232-36)=198$.

Donc on aura $198/232 = 85\%$ de masse utile.

On retiendra en masse molaire $232/0,85 = 273$ gr qui est donc une masse molaire « fictive » mais qui permet de s'affranchir de la perte au feu.

Vérification :

Avec la masse molaire fictive (274 gr communément donnée)

1000 gr de kaolin donneront en fait : $1000/274 = 3,64$ moles de produit actif

Ou

Avec la prise en compte de la perte au feu

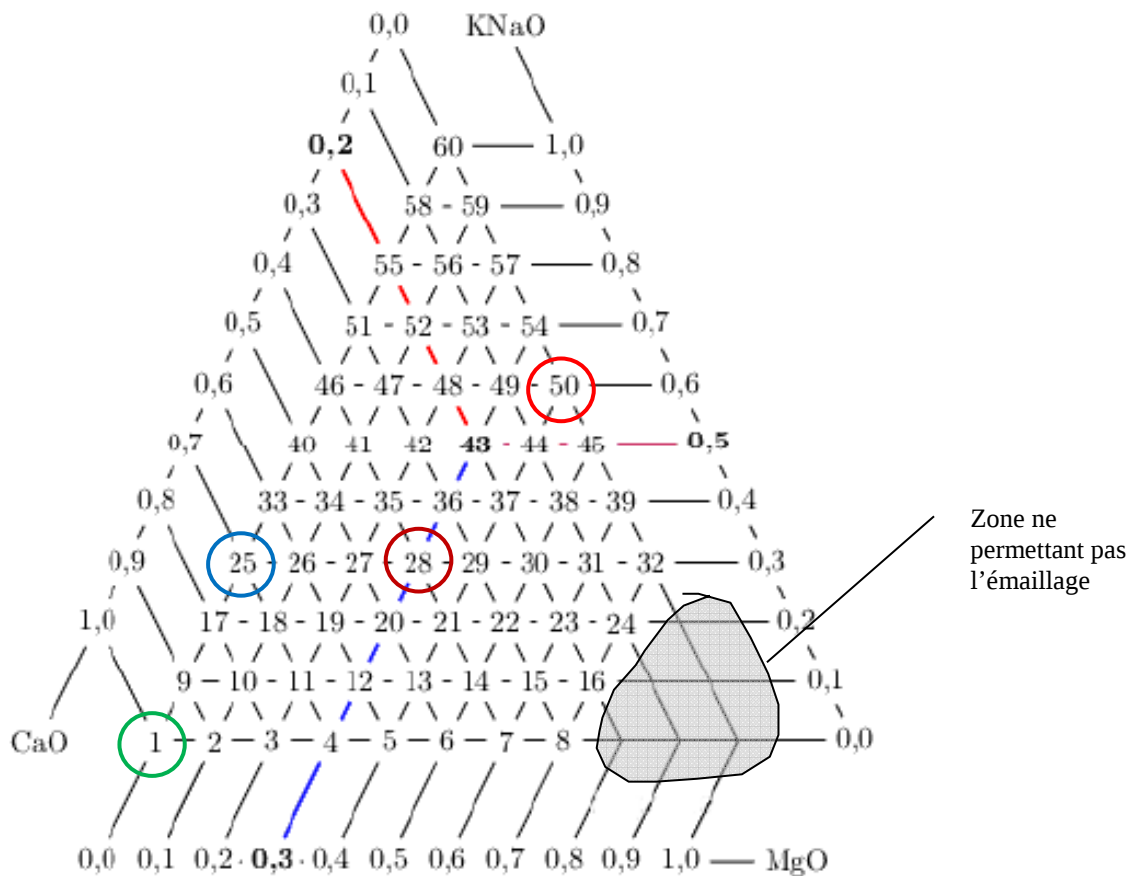
1000 gr de kaolin donneront : $1000/232 = 4,31$ mole mais ne contenant que 85% de produit actif (les 2 molécules d'eau partiront lors de la cuisson)

Donc $4,31 \times 0,85 = 3,66$ mole de produit actif

On voit à travers cet exemple qu'il ne faut pas cumuler les 2 approches.

- Soit on part de la masse molaire de produit réel et il faut multiplier par le % de perte au feu,
- soit on part sur la masse molaire fictive qui intègre déjà ce paramètre.

ANNEXE 5 – Numérotation des diagrammes de De Montmollin



On voit apparaître les 60 compositions renvoyant aux 60 diagrammes de Montmollin.

Ex :

Diagramme 1 :	1 mole de CaO / 0 mole de KNaO / 0 mole de MgO
Diagramme 25 :	0,7 mole de CaO / 0,3 mole de KNaO / 0 mole de MgO
Diagramme 50 :	0 mole de CaO / 0,6 mole de KNaO / 0,4 mole de MgO
Diagramme 28 :	0,4 mole CaO / 0,3 mole de KNaO / 0,3 mole de MgO

ANNEXE 7 – Bibliographie

Pratique des émaux de grès - Edité par La Revue de la Céramique et du Verre.
Daniel de Montmollin

Les matières premières céramiques et leur transformation par le fer - Edition ARgile
Elisabeth Lambercy

Compréhension et maîtrise des Glacures, des Fours et des Cuissons et Technique du raku –
Librement accessible sur internet
Jacques Datcharry

Emaux et glaçures céramique - Edité par Eyrolle
Wolf E Mathes

Glaçures de cendres – Edition Alain Valtat
Alain Valtat

Alain Valtat met à disposition de nombreux compte-rendu de stages sur le lien suivant :
<https://shufu.pagesperso-orange.fr/Pubilcations/Publications.htm>