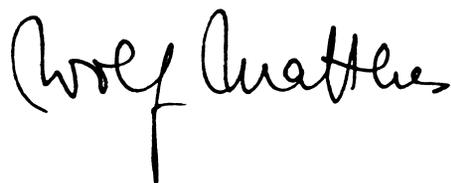


## Avant-propos

À l'origine, j'ai rassemblé le contenu de ce livre pour avoir, réuni sous la main, tout ce dont on a toujours besoin lorsqu'on traite de glaçures de produits céramiques. Cet ouvrage propose au céramiste, au praticien, des suggestions et des points de comparaison ; il permet la consultation d'un grand nombre de données. Ce ne serait pas un luxe s'il pouvait être pour le débutant un aiguillon et un point de départ pour ses propres recherches, et peut-être s'il rafraîchissait la mémoire des anciens ou les aidait à approfondir leurs connaissances.

La deuxième partie se fonde sur des expériences que j'ai pu faire au cours des vingt dernières années ; des amis, des collègues et les étudiants du centre de formation en céramique de Höhr-Grenzhäuser ont substantiellement contribué aux expérimentations et aux recherches de cette partie. L'origine des recettes se reconnaît au nom de leur auteur ; les recettes non signées sont les miennes. Lorsque cela m'a paru utile à la compréhension, j'ai restitué des recettes qui s'inspirent d'ouvrages spécialisés. La couche de glaçure vitrifiée est le résultat de nombreux et différents processus qui restent souvent partiellement inconnus, et qui même dans la plupart des cas ne peuvent être contrôlés. Ainsi les conseils, les règles et les analogies que je présente ne sauraient être considérés comme valables dans tous les cas ; ce sont les fruits d'expériences personnelles. L'aspect de la surface cuite est entièrement déterminé par l'ensemble des facteurs suivants : la composition des poteries et la température de cuisson, la composition des ingrédients de la glaçure, l'épaisseur de la couche de la glaçure avant cuisson et le type de surface de la poterie avant l'émaillage, le profil exact de la courbe de cuisson (courbe température/temps), le type d'atmosphère du four, les propriétés des fondants de la glaçure et leur réaction avec le tessou, éventuellement la vitesse d'écoulement des gaz des fumées ou la vaporisation de constituants de la glaçure, l'apparition ou la séparation d'une ou plusieurs phases lors du refroidissement, l'instant et la succession de cristallisations. C'est pourquoi la connaissance d'une recette ne suffit jamais à elle seule, même si elle est d'importance pour les objectifs envisagés.

C'est pour cette raison que le travail des glaçures intéresse toujours le céramiste : il n'est jamais à cours de surprises réjouissantes ou étonnantes. Seules une expérience étendue, sa divulgation et sa connaissance peuvent aider à éviter une frustration dans ce domaine. C'est à cela que mon ouvrage doit contribuer.



## À propos du vocabulaire

Si l'allemand utilise essentiellement le mot *Glasuren* pour désigner indifféremment les revêtements vitreux appliqués sur une céramique, le français connaît plusieurs termes :

- *couverte* est plus spécifique aux grès et aux porcelaines,
- *émail* désigne généralement les glaçures colorées, mates, brillantes, à effets, etc., pour toutes températures,
- *vernis* désigne aussi bien les glaçures au sel (ou salées) de grès (1 300 °C) que le vernis au plomb des terres vernissées (1 000 °C),
- *engobe* désigne un revêtement argileux, posé sur le tesson (en général à cru), qui en modifie l'aspect, et est ensuite recouvert par une glaçure,
- *glaçure* est le terme générique pour tous ces revêtements.

C'est pourquoi la traduction française de cet ouvrage a privilégié ce dernier mot, qui désigne indifféremment les émaux, les couvertes et les vernis.

L'éditeur

# Partie 1

## Notions de base

---

- 1.1 Structure et propriétés du verre et des cristaux
- 1.2 Les glaçures, revêtements vitreux ou cristallins sur les céramiques
- 1.3 Les types de glaçure et la formule de Seger
- 1.4 Les propriétés des glaçures et leur influence
- 1.5 Les ingrédients et leur action dans la glaçure
- 1.6 Frittes, pigments, couleurs céramiques, métaux nobles, lustres et verres frittés colorés
- 1.7 Le travail sur les glaçures et leurs ingrédients
- 1.8 Défauts dans les glaçures
- 1.9 Aperçu historique

## 1.1 Structure et propriétés du verre et des cristaux

Puisque dans le domaine des céramiques sont utilisées comme glaçures des couches de verres transparentes et des couches cristallines opaques, il est utile de s'attacher à l'état amorphe et aux propriétés des substances cristallines.

### 1.1.1 L'état amorphe

La matière existe sous différents états plus ou moins condensés : gaz, liquides et solides.

Les solides cristallisés sont caractérisés par une structure ordonnée. Les atomes et les ions constitutifs des solides ont, à toute température supérieure au zéro absolu (0 K, soit  $-273,15\text{ °C}$ ), un mouvement propre dont la vitesse et l'amplitude augmentent avec la température. Si leur mouvement propre est tel que les liaisons du réseau cristallin se rompent, le solide atteint son point de fusion : il devient liquide et perd sa structure ordonnée. Le mouvement atomique n'en est pas pour autant suffisamment important pour que toute force de liaison disparaisse. C'est seulement à l'état gazeux, à des températures supérieures au point de vaporisation (ou d'ébullition) du corps, que toutes ses liaisons interatomiques ont complètement disparu et que les atomes (ou les ions) se déplacent librement.

Du point de vue de sa structure et de ses propriétés, le verre est un état intermédiaire entre les liquides et les solides : il s'agit d'une substance amorphe. Dans la nature, il existe très peu de substances naturelles possédant la structure du verre ou constituées d'une proportion plus ou moins importante de verre, comme par exemple l'obsidienne, les tectites, la pierre ponce ou les « scories » volcaniques.

Les verres que nous connaissons – en plus des verres minéraux oxydes et non oxydes, il existe notamment des verres organiques constitués de matières plastiques – se forment généralement par refroidissement rapide de mélanges fusibles, de sorte que la répartition désordonnée et isotrope des constituants du liquide (atomes, groupes d'atomes, ions de différents éléments) soit conservée, ces éléments n'ayant pas le temps de s'ordonner pour former un arrangement régulier dans l'espace, ou parce que le mouvement nécessaire à cette réorganisation rencontre une résistance trop importante du fait de la haute viscosité du liquide.

Le refroidissement lent d'un liquide en dessous de son point de fusion a généralement pour conséquence une solidification sous forme cristalline avec l'obtention d'une structure ordonnée.

Mais si les verres et les glaçures que nous connaissons – formés à partir de mélanges fusibles silicatés – se solidifient si facilement sous forme de verres plutôt que de cristaux, c'est parce que ces mélanges fusibles, en raison de leur teneur en  $\text{SiO}_2$ , ne sont pas fluides mais très visqueux, et que lors de leur refroidissement, l'écoulement devient très vite si lent qu'aucun ordre cristallin ne s'établit.

La viscosité est une caractéristique des liquides qui dépend fortement de la température, mais également de la taille des molécules ou groupes d'atomes fortement associés constituant le liquide (des forces de liaison entre les ions et les atomes dans le liquide). La viscosité des liquides et des mélanges fusibles décroît quand la température augmente.

La plupart des mélanges fusibles présentent une viscosité comparable à celle de l'eau, de l'ordre de  $10^2\text{ Pa.s}$ , et sont par conséquent fluides. C'est pourquoi en refroidissant, une cristallisation rapide peut survenir en dessous du point de fusion. Mais quelques substances forment des liquides visqueux. Lors de leur refroidissement une cristallisation peut également survenir, mais à une vitesse considérablement réduite.

#### Valeurs des viscosités de différents liquides :

Substance	Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Viscosité du liquide ( $\text{Pa.s}$ )
Eau, $\text{H}_2\text{O}$	0	$2 \cdot 10^{-2}$ (= 0,02)
Chlorure de lithium, $\text{LiCl}$	618	$2 \cdot 10^{-2}$ (= 0,02)
Sodium métallique, $\text{Na}$	98	$10^{-2}$ (= 0,01)
Fer métallique, $\text{Fe}$	1535	$7 \cdot 10^{-2}$ (= 0,07)
Oxyde de bore, $\text{B}_2\text{O}_3$	450	$10^4$ (= 10 000)
Silice, $\text{SiO}_2$	1720	$10^6$ (= 1 000 000)
Glaçures cuites à température optimale	900 à 1200	$2 \cdot 10^{-2}$ à $2 \cdot 10^3$
Verres fondus dans le domaine de transformation	400 à 700	$10^{12}$
Verre à température ambiante		$10^{20}$

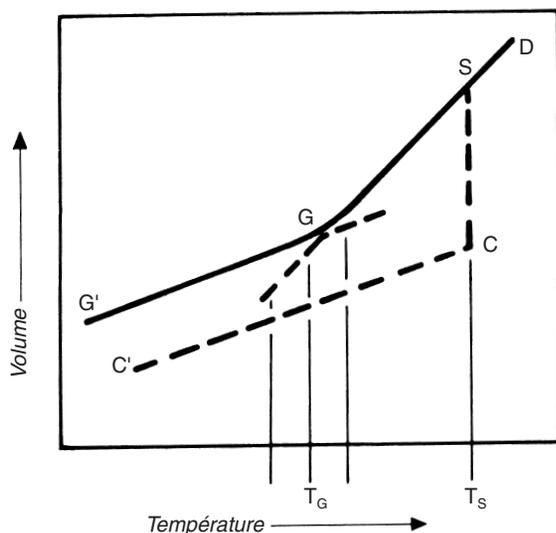


Figure 1.

Un diagramme volume/température peut mettre en évidence ce qui se passe lors de la solidification d'une substance à l'état amorphe ou à l'état cristallin (fig. 1). Lors du refroidissement d'un liquide depuis la température de départ, correspondant au point D, le volume du liquide diminue jusqu'au point S. Si le refroidissement s'opère suffisamment lentement et que l'on est en présence de germes de cristallisation, le liquide cristallise à la température de solidification  $T_s$ . Le volume diminue alors rapidement de S à C ; ensuite, quand on continue à le refroidir, le solide cristallin se contracte suivant la ligne C-C'. Mais si le refroidissement est très rapide ou si le liquide initial est très visqueux, aucune cristallisation ne se produit à  $T_s$ , le volume du liquide surfondu diminue continûment au-delà du point S jusqu'à la température  $T_G$  (température de transition vitreuse), à laquelle le liquide très visqueux se solidifie. On appellera le point G « point de transformation », et  $T_G$  « température de transformation ».

Après le point G, le volume de la substance vitreuse continue à décroître en refroidissant, mais moins qu'au-dessus de la température de transformation. Selon la vitesse de refroidissement et la composition, la température correspondant au point d'inflexion G varie, de sorte que l'on parle plutôt de domaine de transformation (domaine de transition vitreux).

Dans le domaine G'-G, le solide est un verre ; dans le domaine G-S, c'est un liquide surfondu (visqueux) ; dans le domaine S-D, nous avons affaire à un véritable liquide.

### 1.1.2 La structure vitreuse

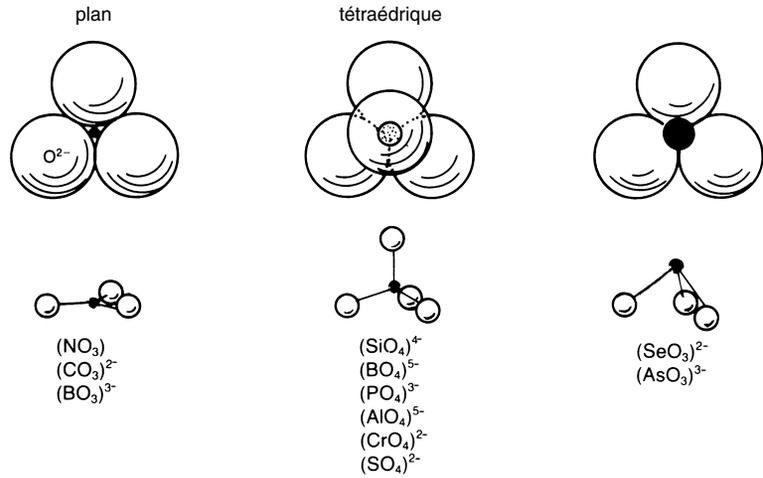
La structure des verres, contrairement à celle des substances cristallines, est désordonnée, isotrope, et aucun réseau régulier ne peut par conséquent être visualisé, comme pour les cristaux, par diffraction des rayons X. La connaissance de la structure vitreuse s'appuie davantage sur des hypothèses et des techniques d'investigation de l'ordre local dans les matériaux (comme l'IR – infrarouge –, la spectroscopie XAFS – XRay Absorption Fine Structure –, etc.). D'ailleurs, la structure vitreuse dépend de la température, la composition du verre, et du mode de chauffage (parfois de refroidissement) utilisé.

On admet généralement que les verres de silice se composent d'un réseau désordonné bidimensionnel ou tridimensionnel de groupements  $\text{SiO}_4^-$  et  $\text{BO}_3^-$ , dans lequel ces groupes sont liés soit par des ponts ioniques  $\text{O}^{2-}$ , soit par des cations ; de cette manière se forment des structures en mailles partiellement ouvertes, partiellement fermées, dans les trous ou sur les lacunes desquelles d'autres atomes ou d'autres ions peuvent s'insérer.

Les éléments de grand rayon ionique (on se reportera à la figure 2, p. 21) comme Na, K, Pb, Ba, « élargissent » la structure, la rendent poreuse et moins solide, et fragilisent des liaisons ; c'est pourquoi ils agissent comme des « fondants » en diminuant le point de fusion et en abaissant la viscosité du liquide. À l'inverse, les ions des éléments Si, Al, B, qui forment le verre, agissent comme renforts du réseau et comme stabilisants dans le liquide et le verre solidifié. Les propriétés des verres et des glaces dépendent donc considérablement de la structure vitreuse. Il semble exister de nombreux systèmes structuraux différents. L'arrangement des entités oxydées dans les structures vitreuses est souvent inconnu. Différents schémas structuraux montrent des hypothèses (fig. 3, 4, 5, 6, p. 22).

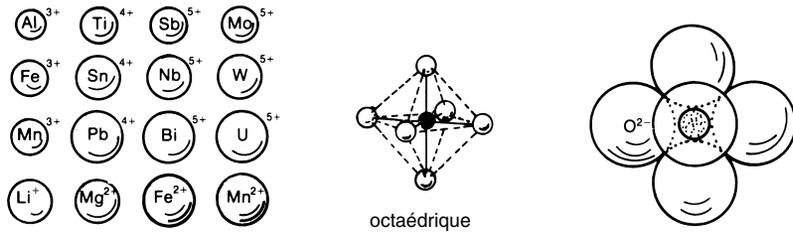
Pour plus de renseignements, on se reportera à Vogel, *Struktur und Kristallisation der Gläser*, Hinz, *Silikate*, Petzold & Hinz, *Silikatchemie*, et Scholze, *Le Verre*.

Complexes anioniques et géométries de coordination :

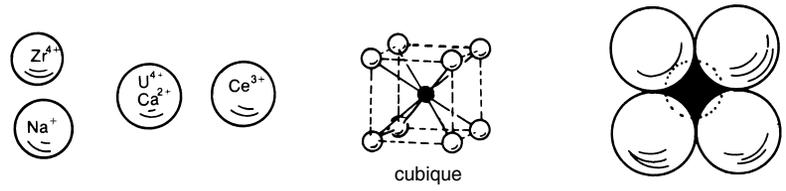


Cations et leurs polyèdres de coordination :

Nombre de coordination 6 :



Nombre de coordination 8 :



Nombre de coordination 12 :

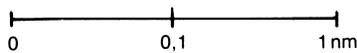
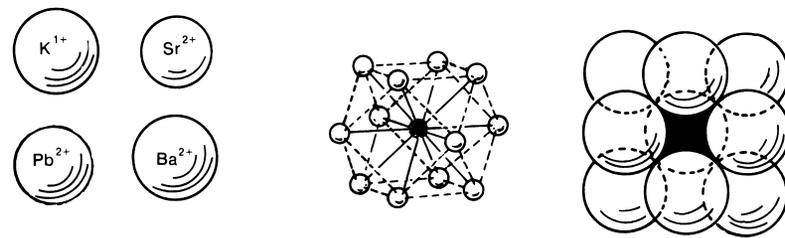


Figure 2. Exemples de structures vitreuses (d'après Ramdohr Paul et Hugo Strunz, voir bibliographie).

(1.1) Structure et propriétés du verre et des cristaux

Remarque : Dans chaque tétraèdre  $SiO_4$ , l'atome d'oxygène lié uniquement à l'atome de silicium a été supprimé sur les figures 3, 4 et 5.

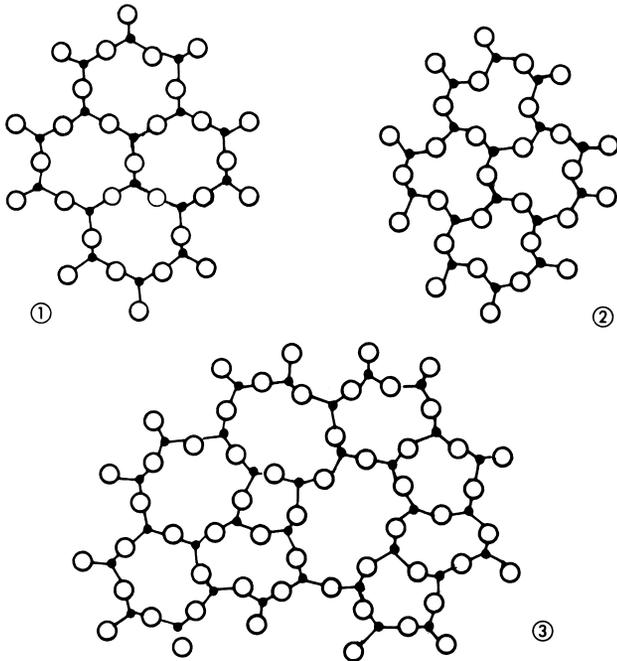


Figure 3. Représentation bidimensionnelle schématique des différents structures  $SiO_2$  :

On doit se représenter les ions sodium situés sur un autre niveau.

- 1 cristobalite
  - 2 quartz
  - 3 gel de silice
- = Atome d'oxygène  
● = Atome de silicium (d'après Lawrence)

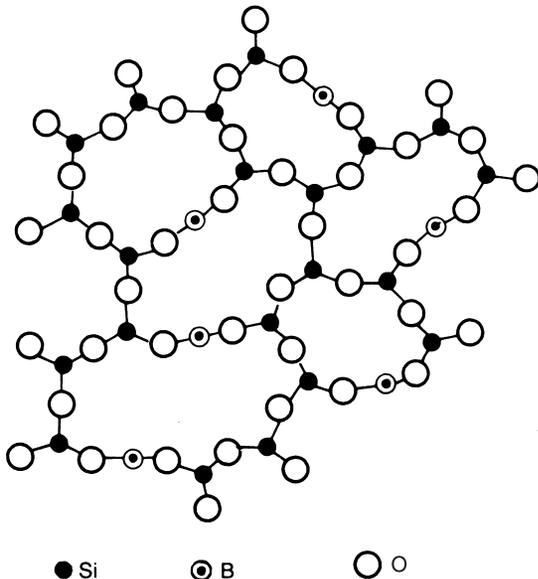


Figure 4. Représentation schématique de la structure d'un verre borosilicate en coupe bidimensionnelle (d'après Lawrence).

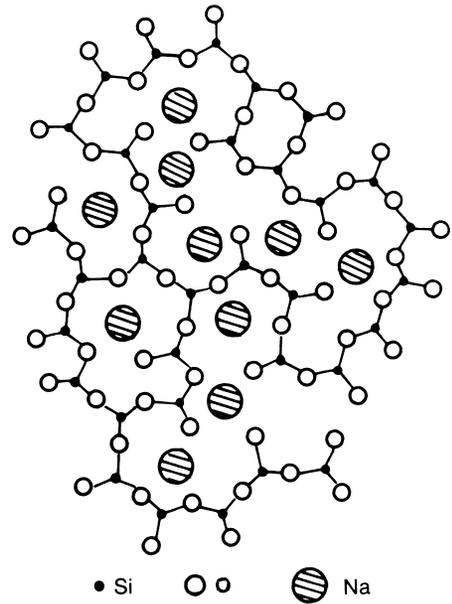


Figure 5. Représentation schématique de la structure d'un verre sodosilicate en coupe bidimensionnelle (d'après Lawrence). On doit se représenter les ions sodium situés sur un autre niveau.

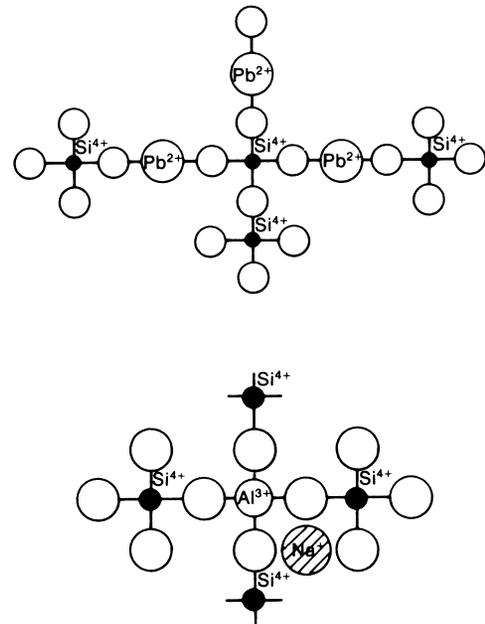


Figure 6. Représentation schématique de l'emplacement des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Na^+$  dans la structure d'un verre silicate (d'après Holoway), faisant apparaître la porosité ou la compactibilité du réseau. Cette représentation ne prend pas en considération la géométrie spatiale et ne se rapporte qu'au comportement chimique.

### 1.1.3 La composition du verre de silice

En dehors des verres organiques et des verres minéraux particuliers (verres d'arséniates, de germanates, de phosphates, etc.), ce sont surtout les verres de silice oxydés (verre au sens général du terme) qui ont des propriétés intéressantes.

Le dioxyde de silicium, SiO<sub>2</sub>, communément appelé silice, est le principal constituant du verre de silice. Le verre de silice pure, ou verre de quartz, surpasse par ses propriétés tous les autres verres connus. En effet, il est extrêmement résistant aux attaques chimiques et résiste aussi à des températures élevées car il a un très faible coefficient de dilatation thermique (5,4.10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>) et affiche une température de liquéfaction très élevée. Comme SiO<sub>2</sub> a un très haut point de fusion (env. 1720 °C), on lui ajoute des oxydes, qui abaissent son point de fusion pour que le mélange réalisé fonde vers 800-1200 °C. Ces oxydes sont B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, CoO, CuO, etc. Ces ajouts modifient également d'autres propriétés du liquide et du verre solidifié. Ainsi, la nature et les proportions des oxydes dans le verre ou dans la glaçure jouent un rôle essentiel.

Les verres alcalins purs, – donc constitués uniquement de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> –, sont facilement solubles dans l'eau, et par conséquent ne sont pas utilisables.

En revanche, les verres à base de plomb, constitués de PbO et SiO<sub>2</sub>, ne sont pas solubles dans l'eau, mais sont mous et facilement attaqués par les acides. L'ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et

MgO ou BaO, etc., rendent ces verres stables et résistants aux sollicitations mécaniques et aux attaques chimiques (tableau ci-dessous).

SiO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> servent de charpentes pour le verre. Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, SrO, BaO, PbO sont des modificateurs du réseau structurel du verre. Seuls, ils ne peuvent pas former de verres, mais modifient considérablement les propriétés du liquide et du verre solidifié s'ils sont présents dans le réseau vitreux. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO peuvent partiellement remplacer SiO<sub>2</sub> dans la structure vitreuse et agissent dans ce cas comme charpentes du réseau, dans le cas contraire jouent le rôle de modificateurs du réseau. ZnO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO et NiO peuvent avoir le même effet.

Les oxydes utilisés dans les verres sont les suivants :

SiO <sub>2</sub>	}	ZrO <sub>2</sub>	}	<i>Pour verres blancs ou colorés</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SnO <sub>2</sub>		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>		
Li <sub>2</sub> O		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Na <sub>2</sub> O		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
K <sub>2</sub> O		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
MgO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
CaO		FeO		
SrO		CoO		
BaO		CuO		
ZnO		MnO		
PbO		NiO		

#### Composition de verres commerciaux, pourcentages massiques (d'après Rawson et Hinz)

Utilisation	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Verre pour récipients	72,2	1,9		1,5	9,6				14,6			
Verre pour tables ou pour vitres	72,0	1,3		3,5	8,2				14,3			
Verre pour ampoules électriques	71,5	2,0		2,8	6,6				15,5	1,0		
Verre de cristal au plomb	56,0							29,0	2,0	13,0		
Verre de soudure	5,0		17,0				14,0	64,0				
Verre de bouteille vert	70,0	3,0			10,0				15,0	2,8	2,0	
Verre de laboratoire	69,8	4,9	2,7		8,2				8,8	5,6		
Verre Pyrex	80,5	2,2	12,9		0,2				3,8	0,4		0,5
Verre pour lampes à vapeur de sodium	5,5	17,5	16,0		9,5	52,0						
Verre optique Kr13	70,9	0,98			11,0				9,9	6,6		0,3

### 1.1.4 Les propriétés des verres

Les verres sont des matériaux compacts, physiquement homogènes, amorphes, et solides à température ambiante. Ils se présentent comme des liquides solidifiés (non cristallins), dont la structure atomique est désordonnée, et ont ainsi les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace (isotropie). L'isotropie est également une propriété caractéristique des liquides. De la même façon que les liquides, les verres peuvent s'écouler sous des pressions élevées.

Les autres conséquences de la structure désordonnée des verres sont la fusion et la solidification réversibles lors de la transition de l'état solide à l'état liquide et inversement. La transition se produit dans une gamme étendue de températures, dans laquelle le verre a un comportement plastique (on peut le déformer). Les verres n'ont donc pas de point de fusion bien défini comme en ont les substances cristallines, par exemple les métaux ; ils possèdent un domaine de ramollissement et de fusion. Les verres ne sont pas clivables et présentent une surface de rupture non homogène, comme celle d'un coquillage. Ils deviennent généralement des liquides très visqueux lors de leur fusion. Mais selon leur composition, la viscosité varie très différemment avec la température.

En se solidifiant, les verres sont généralement des matériaux transparents, mais des exceptions existent. Les verres de silice peuvent, avec certaines compositions et moyennant des recuits – plusieurs recuits courts ou un recuit prolongé – au-dessus du domaine de transition vitreuse, perdre leur caractère vitreux et des cristaux d'une composition déterminée apparaissent alors. Même si le réseau reste parfois essentiellement vitreux, la présence de petits cristaux peut modifier radicalement les propriétés de ce matériau alors appelé « vitrocéramique ».

Les propriétés optiques d'un verre, sa densité, sa dureté, sa résistance à la compression et à l'étirement, sa résistance aux attaques chimiques et son coefficient de dilatation thermique, ainsi que les propriétés de sa phase liquide, peuvent être influencées de façon très variable par la composition du verre et sa structure. Cela concerne également les verres fondus utilisés comme revêtement sur des céramiques, servant ainsi de glaçure.

Les verres de silice et les glaçures sont, selon leur composition, de plus ou moins bons isolants électriques, mais dont la résistivité électrique décroît rapidement quand la température augmente (voir dans la bibliographie : Scholze).

### 1.1.5 L'état cristallin et la structure cristalline

La plupart des matériaux solides sont cristallins. Les liquides ont tendance, lorsqu'ils se solidifient, à adopter l'état de plus faible énergie libre, à savoir l'état cristallin, parce qu'il s'agit de l'état le plus stable. Lors de la cristallisation, de l'énergie est libérée (en général) sous forme de chaleur, comme on peut le noter lors du gâchage du gypse.

Dans un cristal, les briques élémentaires des matériaux – les atomes, ions, molécules ou groupes d'atomes – sont disposées selon un arrangement périodique tridimensionnel régulier, correspondant à la composition chimique de l'oxyde ; nous la décrivons au moyen d'une représentation claire par une structure en réseau (réseau dans l'espace avec strates). La plus petite unité structurale répétitive, à partir de laquelle un cristal se construit par juxtaposition, est une unité élémentaire du réseau cristallin appelée « maille ». Sa taille et sa forme, spécifiques pour chaque structure cristalline, peuvent être déterminées à l'aide d'une analyse aux rayons X.

Si l'on représente schématiquement les atomes et les ions comme des sphères de différentes tailles, il existe plusieurs possibilités de représenter leur empilement dense ou poreux dans l'espace. De cette façon, différents types de réseaux tridimensionnels peuvent être élaborés.

Un empilement dense, une structure en réseau serré avec de petits espacements entre les strates du réseau et les briques élémentaires engendrent une grande stabilité pour le matériau, une grande dureté, une bonne résistance aux agents chimiques, un point de fusion élevé, une densité élevée, etc. Un empilement poreux, avec de grands interstices au sein du réseau, la formation de couches nettement distinctes d'empilements de densités différentes, impliquent des liaisons moins fortes, des ruptures faciles, et donc un point de fusion plus bas, etc. (fig. 7, 8, 9).

Les cristaux sont des solides délimités par des surfaces planes, homogènes et anisotropes. Contrairement aux verres, ils présentent souvent en effet des propriétés physiques différentes selon les trois directions de l'espace (anisotropie). Leur forme est souvent spécifique (*habitus*), par exemple en filaments, en aiguilles, en plaquettes... Cette forme est généralement due aux conditions extérieures lors de la formation des cristaux. Des cristaux totalement et parfaitement formés nécessitent une croissance lente et sans contrainte.

Pour en savoir plus sur la cristallographie, voir Ramdohr & Strunz, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, où l'on trouvera des illustrations claires.

### 1.1.6 La cristallogénèse

Des cristaux peuvent se former à partir de substances liquides, mais aussi à partir de solutions aqueuses (et même à partir de gaz) lorsque ces dernières sont refroidies d'une certaine façon ou sursaturées.

Lors d'un refroidissement, des « germes cristallins » se forment par apparition de centres d'ordonnement, là où quelques atomes ou quelques ions s'ordonnent, par hasard ; les germes de cristallisation poursuivent spontanément leur croissance pour former des cristaux dès l'instant où ils ont atteint une taille critique. Il n'est pas nécessaire que les germes aient la même composition que les cristaux auxquels ils donneront naissance. Ces germes peuvent être des particules étrangères, de petites bulles, des gouttelettes (obtenues après démixtion d'une phase vitreuse), ou des restes d'une substance non totalement dissoute.

Lors de la croissance des cristaux, les briques (atomes, ions) s'empilent successivement autour de la surface du germe ; elles doivent donc pouvoir se positionner à la place exacte qui leur est destinée. Si pour diverses raisons cela n'est pas possible ponctuellement ou sur toute une zone, des perturbations et des défauts se formeront dans le réseau cristallin pendant la croissance. Si le liquide est très visqueux, la migration durera plus longtemps ; c'est pourquoi les cristaux poussent beaucoup plus rapidement dans des glaçures liquéfiées très fluides.

Si l'on est en présence de nombreux germes de cristallisation, il se développe de nombreux petits cristaux formant une couche épaisse. À l'inverse, si l'on est en présence de seulement quelques germes de cristallisation dans un liquide, de grands cristaux, avec des proportions de l'ordre du centimètre, peuvent se développer.

La présence de vapeur d'eau, les températures élevées et les hautes pressions favorisent la croissance des cristaux ; avec une température élevée et constante, la cristallogénèse et la dissolution peuvent atteindre un équilibre dynamique dans le liquide.

À mesure que croissent des cristaux de composition déterminée dans un liquide, ce dernier s'appauvrit en oxydes. La composition du liquide change donc à mesure que se poursuit la cristallogénèse, jusqu'à ce que celle-ci s'arrête.

Originellement homogène, le liquide se démixe. Parfois il se forme des phases cristallines différentes.

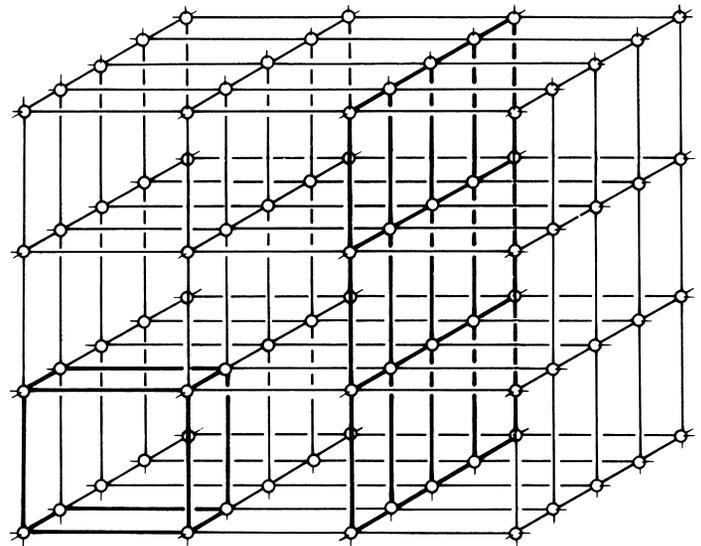


Figure 7. Réseau cristallin tridimensionnel avec des unités élémentaires cubiques.

On a fait ressortir une strate du réseau.

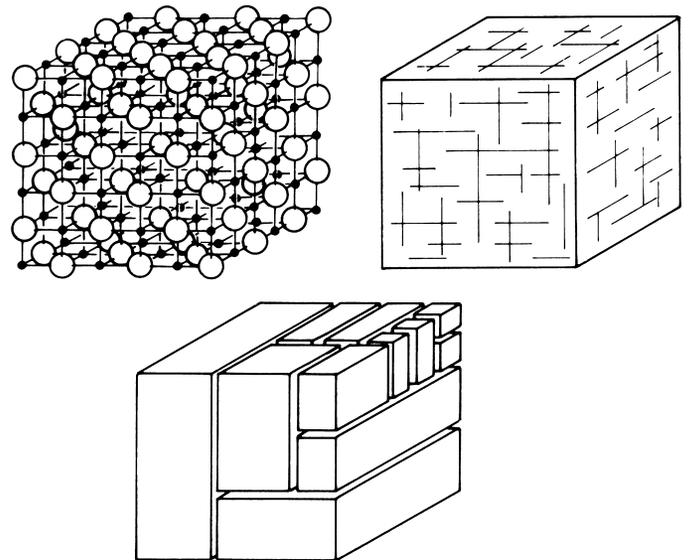
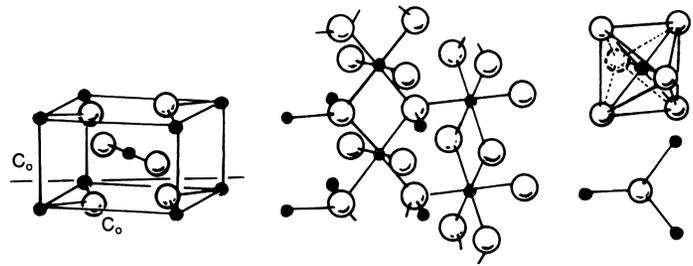


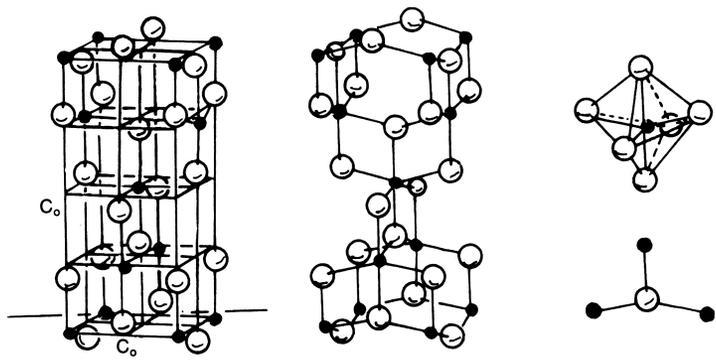
Figure 8. Structure, aspect et clivabilité du sel gemme NaCl.

(1.1) Structure et propriétés du verre et des cristaux

Structure du rutile  $\text{TiO}_2$



Structure de l'anatase  $\text{TiO}_2$



Groupes  $\text{SiO}_4$  dans les silicates

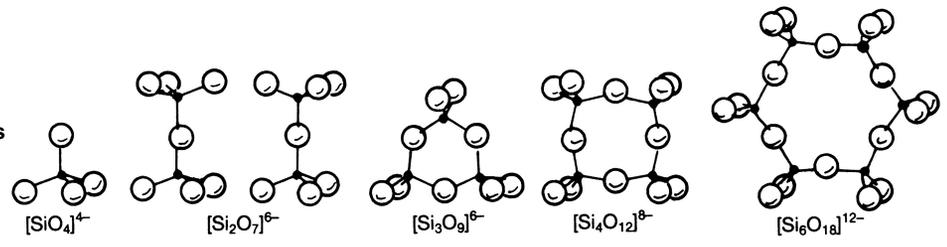


Figure 9. D'après Ramdohr Paul et Strunz Hugo (voir bibliographie).

## 1.2 Les glaçures, revêtements vitreux ou cristallins sur les céramiques

### 1.2.1 Différences entre verre et glaçure

Contrairement à la technologie du verre, dans le domaine des céramiques, nous n'avons pas affaire seulement au verre en tant que matériau solide et cassant ou thermoplastique, ou comme liquide, mais souvent à une association de solide et de liquide, dans le cas où ce qui deviendra la glaçure est élaboré et doit être travaillé sous la forme d'une suspension de substance solide dans l'eau, ou si le liquide d'émaillage contient des constituants cristallins (donc solides) jouant le rôle de pigments, d'opacifiants ou d'additifs pour obtenir un aspect mat, ou encore si des particules cristallines se séparent pendant le refroidissement.

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

Pendant la cuisson de la glaçure, l'enduit liquide ne doit pas s'écouler sur la surface inclinée ; on le rend visqueux par une teneur relativement élevée en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Au contraire, les verres fon-

dues doivent être aussi fluides que l'eau, de sorte qu'ils puissent être « clarifiés », nets et sans bulle. Par exemple, les mélanges destinés aux verres à bière sont fondus à environ 1500 °C dans un four à cuve. C'est pourquoi leur teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très faible (voir p. 23).

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

Les glaçures sont généralement plus molles que le tesson céramique (c'est-à-dire que le quartz dans le tesson) et ne doivent pas seulement colorer et protéger le tesson contre les attaques chimiques, mais aussi conférer à la surface du tesson un aspect lisse, le rendre étanche et en faciliter le nettoyage. En outre, la solidité des tessons poreux et minces est souvent renforcée par la glaçure.

Liquides à base de silice, les glaçures adhèrent le plus souvent sans difficulté sur un tesson également à base de silice, ce qui n'est pas aussi évident pour les émaux (§ 1.6.2.5, p. 96).

### 1.2.2 Propriétés générales du tesson céramique, composition et structure

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

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

pour une pose de la glaçure sur terre crue :

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

dans tous les cas :

- porosité (et absorbance),
- état de surface.

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

- réduction de volume à la cuisson,
- coloration au feu,
- suintement,
- composition en oxydes et en minéraux,
- dilatation.

Généralement, on trouve dans le tesson avant cuisson un mélange de différents minéraux cristallins dont les grosseurs de grains sont très différentes : mica, argiles, kaolins, quartz et feldspaths, éventuellement argiles réfractaires, calcaire et/ou dolomite et/ou talc, ainsi que carbone, oxydes de fer, oxyde de titane avec pyrite et autres impuretés. Selon leurs proportions et leurs tailles de grain, les propriétés du tesson avant cuisson sont différentes ; il contient de surcroît de l'eau résiduelle après séchage et des pores remplis d'air. Si l'on veut incorporer la glaçure sous forme d'une suspension aqueuse sur le tesson cru avant la cuisson, on doit choisir la composition massique adéquate ou prendre des dispositions appropriées (§ 1.4.1.3, p. 48 ; § 1.7.4, p. 108 et suivantes).

La plupart des barbotines de glaçure s'incorporent correctement sur les tessons pré-cuits. Dans les tessons cuits, de nouveaux composés cristallins apparaissent ; ils dépendent de la tempéra-

ture de cuisson : par exemple des silicates alcalino-terreux (wollastonite, diopside, forstérite), des silicates d'aluminium (mullite), des silicates alumino-alcalino-terreux (anorthite, cordiérite), ainsi que d'autres silicates, la cristobalite, et un résidu de quartz et de verre fondu (également appelé phase vitreuse, par opposition aux phases cristallines).

Avec de basses températures de cuisson, outre du quartz, on peut aussi trouver des restes de feldspath ou des feldspaths pas encore fondus, de la métakaolinite et des oxydes de calcium ou de magnésium CaO/MgO.

À l'échelle microscopique, le tesson est par conséquent un conglomérat inhomogène de différentes substances, chacune ayant des propriétés différentes. De même que la glaçure (en général), le tesson se compose des oxydes SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ; seules changent les proportions ; par conséquent il ne saurait fondre à la température du four. Il lui manque en général les puissants fondants que sont PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, ainsi que SrO et BaO.

La structure du tesson cuit est un assemblage irrégulier de matériaux agglomérants finement cristallisés ou amorphes, qui sert de liant entre des grains durs et plus grossiers en quartz et/ou en silice réfractaire, etc. Cet assemblage est parcouru de nombreux pores en forme de capillaires de très petit diamètre (micro- et mésopores), et interrompu de microfissures et d'autres orifices remplis d'air de différentes tailles (macropores), présents en quantités variant selon le mode de préparation du tesson. Le tesson cuit est plus poreux que le tesson avant cuisson en raison de la déshydratation des argiles, de la dilatation brutale du quartz (transition β-α à 575 °C) et de l'élimination éventuelle de CO<sub>2</sub> provenant des carbonates lors de la cuisson.

Les pores capillaires, reliés entre eux en réseau, prêtent à la céramique ses propriétés d'absorbance et constituent ce que l'on appelle la porosité ouverte (pores remplissables). Les trous non reliés constituent la porosité fermée (pores non remplissables).

Quand la température augmente dans le four, toutes les parties du tesson se rapprochent les unes des autres, les pores rétrécissent et disparaissent à mesure que la concrétion progresse. Son contenu gazeux est expulsé tant que la surface n'est pas hermétique.

La réaction chimique entre la couche de glaçure et le tesson, ainsi que la dilatation thermique du tesson cuit – c'est particulièrement important pour le céramiste – dépendent de la quantité de pores, de quartz, de cristobalite, de mullite, de silicates cristallins, la proportion de phase vitreuse, etc.

## 1.2.3 Propriétés générales des couches de glaçure

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

Elle doit être :

- limpide, transparente et brillante, incolore ou colorée,
- ou bien trouble, opaque et brillante, blanche ou colorée,
- ou encore cristallisée, opaque ou opalescente, soyeuse à mate, blanche ou colorée.

### 1.2.3.1 Glaçures transparentes

Les couches de glaçure transparentes ne doivent pas contenir de bulle, de particule de matériau non cuit qui ne soit pas parfaitement dissoute ou fondue, ni aucune phase cristallisée formée lors du refroidissement ; dans le cas contraire, elles n'apparaîtront pas parfaitement transparentes. Il en est de même si elles renferment trop de microfissures ou si elles sont trop fortement colorées.

C'est pourquoi on cherchera à empêcher ce genre de « perturbations » dans la couche de glaçure, en faisant en sorte que :

- la glaçure soit appliquée en couche aussi fine que possible,
- la glaçure ait une composition et subisse une cuisson telles qu'à l'état liquide elle soit aussi fluide que possible,
- la température de cuisson soit maintenue constante jusqu'à ce que toutes les bulles présentes aient disparu de la couche de glaçure et que la surface soit égalisée,
- la glaçure ait une composition et subisse un refroidissement assez rapide pour qu'aucun précipité cristallin ne puisse se former,
- la glaçure ait une composition et soit assez finement moulue pour qu'au cours d'un chauffage rapide et d'une courte durée de cuisson tous les constituants fondent et que même les additifs difficilement fusibles se dissolvent dans le liquide.

On obtient facilement des glaçures transparentes et brillantes lorsqu'on utilise des frites comme additif principal. Ces verres profonds ne forment plus de composé gazeux en fondant, ils commencent pour la plupart à fondre à des températures peu élevées et sont disponibles dans presque toutes les compositions désirées, avec des propriétés constantes, de sorte que ce genre de glaçures de frites ne nécessite d'être constituée que de frites et de 10 à 20 % de kaolin ou d'argile grasse (§ 1.6.1, p. 90).

Si l'on ne veut ni ne peut utiliser de fritte mais que l'on veut confectionner la glaçure brute (sans matériau profond), on réalise de préférence le produit à partir d'autant de composants différents que possible, afin que la formule de la glaçure comprenne autant d'oxydes différents que possible. Cela favorise la fusion, le lissage au feu et une solidification vitreuse transparente.

Toute irrégularité de surface de la couche de glaçure perturbe la transparence ; aussi une surface lisse et brillante est nécessaire (§ 1.4.3.2, p. 59 et suivantes).

### 1.2.3.2 Glaçures troubles

De nombreuses glaçures comportent des « perturbations » de la couche vitreuse homogène sans que celles-ci ne soient reconnaissables à l'œil nu et sans que la glaçure s'en trouve fissurée ni même matifiée (taille des défauts d'environ 50 à 200 nm). C'est notamment le cas pour des glaçures laiteuses brillantes et pour des glaçures colorées par pigments avec surface lisse et brillante. De telles glaçures ne sont donc que très faiblement transparentes à la lumière. Le trouble est d'autant plus important que les « perturbations » sont petites et nombreuses ; celles-ci peuvent être des particules non dissoutes d'un additif, des microcristaux nouvellement formés, des bulles ou des gouttelettes formées par démixtion.

Les glaçures troublées sont plus ou moins opaques, de surface généralement lisse et brillante. Elles sont en principe blanches, sans teinte, et couvrent un fond coloré d'une manière quelconque. D'ordinaire, leur pouvoir couvrant doit être aussi grand que possible pour que l'on puisse se contenter d'une faible charge.

Le trouble blanchâtre se réalise par réfraction et réflexion de la lumière incidente sur des limites de phases aussi nombreuses et aussi aiguës que possible à l'intérieur de la couche de glaçure, de sorte qu'il se produit une forte dispersion du rayon lumineux.

Plus une phase d'une composition différente de la couche de glaçure est dispersée finement et plus son indice de réfraction est différent de celui de la matrice de la glaçure, plus le trouble apparaît intensément. À ce stade, il est théoriquement indifférent que la phase finement dispersée soit solide et cristalline, liquide ou gazeuse. L'effet de trouble est optimal quand les fines particules (ou bulles, ou gouttelettes) ont une taille comprise entre 2 et 200 nm.

Quatre mécanismes différents peuvent être à l'origine d'un trouble : la pigmentation, la précipitation, la démixtion et la formation de phase gazeuse.

### 1.2.3.2.1 Trouble par pigmentation

Des solides cristallins (pigments) déjà incorporés comme additifs troublent la glaçure par leur division fine et aussi régulière que possible. Ces substances doivent être moulues très fin, ce qui au demeurant les rend plus solubles. Mais la glaçure liquide ne doit pas dissoudre ces agents opacifiants. Si tel était le cas, les contours des grains ne seraient plus aussi aigus et l'effet de trouble serait réduit. Il existe peu de substances qui sont peu dissoutes et attaquées par la glaçure liquide ou qui ne réagissent pas chimiquement avec le liquide et ses constituants : seuls sont appropriés l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  et le silicate de zirconium, en raison du trouble blanc qu'ils occasionnent, bien qu'une distribution homogène ne soit pas possible dans toutes les glaçures. Des glaçures liquides fortement dissolvantes sont inappropriées pour ce trouble, de même pour quelques cas particuliers de certaines compositions de glaçures.

### 1.2.3.2.2 Trouble par précipitation

Le trouble survient par précipitation de très petits cristaux lors du refroidissement. On doit prendre garde que soit favorisée la formation d'un maximum de germes de cristallisation. Une telle cristallisation de particules de grand indice de réfraction signifie en même temps des limites de phases aiguës et une distribution régulière, car les matières cristallines qui s'y forment se seront préalablement totalement ou partiellement dissoutes dans le liquide. En procédant ainsi, on obtient un très bon effet de trouble. Les conditions pour un trouble optimal sont une viscosité précise du liquide et une vitesse précise de refroidissement grâce à quoi les particules se forment à la taille exacte. Les agents opacifiants appropriés sont l'oxyde de titane et le silicate de zirconium.

*Indices de réfraction de différents agents opacifiants  
(les valeurs de la littérature varient) :*

$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,76 à 1,77
Mullite	1,64 à 1,65
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	2,18 à 2,60
$\text{As}_2\text{O}_3$	1,87 à 2,01
$\text{SnO}_2$	2,00 à 2,09
$\text{ZrO}_2$	2,20 à 2,40
$\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$	1,92 à 2,05
$\text{CeO}_2$	2,33
$\text{TiO}_2$	2,50 à 2,67

Les glaçures ont généralement un indice de réfraction allant de 1,50 à 1,55.

### 1.2.3.2.3 Trouble par démixtion

Le trouble se produit par démixtion du liquide en deux phases liquides, au cours de laquelle une phase est dispersée sous forme de très fines gouttelettes dans le reste du liquide. Selon la composition, la phase dispersée peut se solidifier en phase vitreuse (dans le cas d'un verre borate) ou en phase cristalline (dans le cas d'un trouble au phosphate). Dans ces cas, les différences d'indices de réfraction se réduisent de sorte que le trouble est moins efficace. Ce genre de démixtion de gouttelettes peut en même temps favoriser la précipitation d'une phase cristalline opacifiante en agissant comme autant de germes de cristallisation.

Dans le cas d'un trouble au borate, les composés  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CaO}$  doivent opérer dans une glaçure à haute teneur en  $\text{SiO}_2$ . Pour un trouble au phosphate, on introduit habituellement du phosphate de calcium.

### 1.2.3.2.4 Trouble par formation de phase gazeuse

La formation de fines bulles de gaz dans le liquide visqueux provoque l'apparition d'un trouble important. Mais utiliser ce procédé pour créer un trouble ne serait pas commode car toutes les bulles ont tendance à se réunir en bulles plus grosses et les glaçures liquides seraient obligatoirement très visqueuses, ce qui conduirait à des surfaces mal égalisées. On observe fréquemment ce genre de trouble dans les glaçures très visqueuses à base de feldspath ; on ne peut l'utiliser que pour des couches de glaçure très épaisses et à forte teneur en quartz. Les bulles peuvent par ailleurs servir de centres de cristallisation pour des troubles cristallins.

Les moyens les plus sûrs pour confectionner un trouble sont en général les pigmentations et les précipitations de phases cristallines ; souvent, la combinaison de plusieurs mécanismes de trouble donne une glaçure plus fiable et moins chère.

On trouvera d'autres résultats dans ce domaine dans le paragraphe 2.3, p. 185 et suivantes.

### 1.2.3.3 Glaçures cristallisées

Si les glaçures contiennent une faible proportion de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et si le refroidissement depuis la température de cuisson s'effectue suffisamment lentement jusqu'à la température de transformation, le liquide peut se solidifier sous forme cristalline plutôt que sous forme vitreuse pour une composition qui serait normalement appropriée pour cette dernière. La couche de glaçure devient plus ou moins opaque, et l'on obtient une surface plus ou moins mate si les cristaux formés traversent la surface initiale du liquide ou – comme c'est souvent le cas – s'ils croissent à partir de la surface vers l'intérieur de la couche de glaçure.

De nombreux petits cristaux donnent des surfaces mates mais lisses ; plus les cristaux peuvent croître jusqu'à atteindre une taille importante, plus les irrégularités de la surface de la glaçure deviennent grossières ; elle finit par devenir rugueuse. Si chaque cristal est visible à l'œil nu (dimensions à partir de 1 mm), il s'agit de glaçures cristallines. La glaçure solidifiée peut être constituée d'une seule phase cristalline (tous les cristaux ont la même composition) ou de plusieurs phases cristallines si les cristaux précipitent avec des compositions différentes à des moments différents pendant le refroidissement. C'est le cas pour la plupart des glaçures mates. Dans certains cas, on est encore en présence d'une part importante de phase vitreuse dans la couche de glaçure solidifiée. Un changement dans la vitesse de refroidissement a donc pour conséquence un changement de la cristallisation, tant et si bien que lors de la cuisson de glaçures mates et cristallines, c'est avant tout le mode de refroidissement qui est important et qui doit être réitéré constamment à chaque cuisson si l'on veut obtenir les mêmes résultats.

Les précipités cristallins correspondent généralement à des minéraux naturels et utilisés en partie comme ingrédients pour les céramiques. C'est pourquoi on composera une glaçure analogue à ces minéraux en fonction du choix de cristallisation. Pour la plupart, ce sont naturellement des silicates qui précipitent, mais des oxydes purs peuvent aussi former des cristaux.

*À titre d'exemple, on connaît comme phases cristallines de glaçures :*

Anorthite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Wollastonite	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Forstérite	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Olivine	$\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Fayalite	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Diopside	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Cordiérite	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Celsian	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Willémité	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Corindon	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Rutile (anatase)	$\text{TiO}_2$

En fonction des propriétés de la glaçure souhaitées, on cherchera à produire des cristaux déterminés dans la glaçure liquide en cours de refroidissement, et on devra conformément à cela optimiser les constituants de la glaçure et la courbe de température.

Les cristaux faciles à synthétiser de silicate de zinc et de silicate mixte de zinc et de baryum ne sont pas stables en milieu acide ; les silicates de calcium et de magnésium sont durs et ont une bonne tenue chimique ; les cristaux de rutile sont dans tous les cas très résistants, mais forment facilement des cristaux très longs en forme d'aiguilles (aciculaires), qui rendent rapidement la surface rugueuse.

Les cristaux de silicate de baryum engendrent des surfaces lisses et presque transparentes ; les silicates de lithium et d'aluminium peuvent avoir des coefficients de dilatation thermique extrêmement faibles, voire négatifs ; la couleur de la glaçure peut virer de façon très différente selon le mode de cristallo-genèse (§ 2.4.3.8, p. 258 et suivantes).

On trouvera d'autres détails dans le paragraphe 2.4, p. 215 et suivantes. Voir également dans la bibliographie : Hinz, Lehnhäuser, Parmelee, Salmang & Scholze, Scholze, Vogel.