Notions sur la formulation des émaux céramiques de haute température.

Didier Descamps http://didierdescamps.fr

9 juin 2024

Ce petit document est à l'usage des céramistes qui veulent élaborer eux-mêmes leurs émaux de haute température. Il faut le voir juste comme une introduction ne dispensant pas de l'étude des livres incontournables comme ceux de Daniel Rhodes, Daniel de Montmolin ou de W.E.Matthes.

Ce document est, comme toute chose en ce bas monde, perfectible. L'auteur appréciera toutes les critiques constructives qui lui permettront de l'améliorer. Ces critiques peuvent porter sur tous les aspects, sur la forme (fautes de frappe, d'orthographe, de typographie, ...) comme sur le fond (tel concept reste flou, tel chapitre manque, ou devrait être placé avant tel autre, je connais une formulation plus simple ou plus jolie, tel ouvrage doit absolument être cité ...). Et si vous êtes disponible pour écrire une partie qui vous semble manquer ou ré-écrire une partie que vous trouvez maladroite, dénoncez vous ! Ce document pourrait grossir et devenir une œuvre collective.

Ce doc est en mouvement permanent, il y a toujours une virgule à bouger, une ~~fôte~~ à corriger, un détail à préciser... La version (momentanément) à jour se trouve ici : http://didierdescamps.fr/emaux/notions_emaux.pdf.

1 Tout est oxyde en céramique. 4

2 Le verre, liquide ou solide ? 5

3 L'eutexie. 6

4 L'émail, un cas particulier de verre. 7
4.1 Solubilité des composants dans l'eau. . . . 7
4.2 Viscosité. . . . 7

5 La cinétique de la fusion d'un émail. 7
5.1 Les thermocouples. . . . 8
5.2 Les montres pyrométriques. . . . 9
5.3 Les anneaux de contrôle. . . . 10

6 La mole et le kilo. 11

7 Les matériaux de la recette. 11
7.1 Ceux du commerce. . . . 11
7.2 Les sauvages. . . . 12

8 La formule et la recette. 13

9 À quoi sert-elle, cette formule ? 15
9.1 Ce que la formule ne dit pas. . . . 15
9.2 Stabilité et résistance de l'émail. . . . 15
9.3 Remplacement de matériaux. . . . 15
9.4 Plusieurs recettes pour une même formule. . . . 16
9.5 Oxydes et carbonates. . . . 17
9.6 Prédiction de la température de fusion. . . . 18
9.7 Pourquoi se fatiguer à calculer ? . . . 19

10 Les diagrammes de Daniel de Montmollin. 20
10.1 Situer une recette dans les diagrammes. . . . 20
10.2 Concevoir un émail. . . . 21

11 Des essais, toujours des essais ! 21
11.1 Les recettes des copines [1] ne marchent jamais. . . . 21
11.2 Organiser un plan d'expérience. . . . 22

1. après 45 ans de carrière, je constate que le métier est passé du majoritairement masculin au presque exclusivement féminin.

11.2.1 Une variable à la fois. 22
11.2.2 Deux variables à la fois. 22
11.2.3 Trois variables ou plus. 22
11.3 La méthode des gouttes de Jean Messein. 23
11.4 Les éprouvettes. 24
11.5 Sur quel tesson ? 24

12 La préparation des bains d'émaux. 24
12.1 Calcination préalable de matériaux. 25

13 La nocivité des émaux. 25
13.1 Hygiène et sécurité dans l'atelier. 26
13.2 Nocivité pour l'utilisateur. 27
13.2.1 Bien composer son émail. 27
13.2.2 Éprouver chez soi. 28
13.2.3 Faire éprouver par un organisme agréé. 29
13.3 Nocivité pour l'environnement. 30

14 Bibliographie. 30

15 Annexe : la masse volumique d'une barbotine. 31
15.1 La densité est morte, vive la masse volumique ! 31
15.2 Les masses volumiques d'une poudre. 32
15.3 Quelques équations utiles. 32
15.4 Exemples pratiques. 33
15.4.1 Mesure de la masse volumique d'une barbotine. 33
15.4.2 Détermination de la masse volumique réelle d'un matériau. 34
15.4.3 Combien faut-il d'eau par kg d'émail ? 34
15.4.4 Correction de la recette d'un émail. 34
15.4.5 Trop épais ou trop liquide. 34

16 Annexe : *mes* courbes de cuisson. 35
16.1 oscillations. 35
16.2 Dégourdi. 36
16.3 Séchage. 36
16.4 Émail. 37
16.5 Mono-cuissons. 40

Petite remarque préalable sur le vocabulaire : le terme *émail* devrait être réservé à des revètements vitreux sur métal (émail sur cuivre, etc.) et il ne faudrait parler ici que de *glaçure*, ou de *couverte* pour une glaçure transparente. Mais la force de l'habitude est telle que je risque de continuer à parler d'émail [2].

1 Tout est oxyde en céramique.

-Napoléon : « Comment, vous faites tout le système du monde, vous donnez les lois de toute la création et dans tout votre livre vous ne parlez pas une seule fois de l'existence de Dieu ! »

-Laplace : « Sire, je n'avais pas besoin de cette hypothèse. »

On a souvent l'habitude de parler d'émail et d'oxydes. Ces derniers sont alors vus comme des colorants dans un émail initialement incolore. Ça n'est pas faux mais c'est oublier que tous les constituants d'un émail –et même d'une argile cuite– sont eux aussi des métaux oxydés.

On connaît les oxydes de fer permettant d'obtenir une palette importante de couleurs, les oxydes de cuivre donnant principalement des verts ou des rouges selon le type de cuisson, et l'oxyde de cobalt pour les bleus essentiellement. Ces métaux sont souvent introduits dans l'émail cru sous forme de carbonates, de sulfates ou autres, mais le carbone et le souffre partent par la cheminée pendant la cuisson et ces métaux se retrouvent finalement sous forme d'oxydes dans l'émail cuit.

Mais il en est de même de tous les composants de l'émail et du tesson d'une céramique. Le composant principal de toute argile (et même de la croûte terrestre) est le silicate d'alumine hydraté. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une molécule de silice (oxyde de silicium SiO_2) et d'une molécule d'alumine (oxyde d'aluminium Al_2O_3) associées à une molécule d'eau (H_2O). Et l'aluminium et le silicium sont des métaux [3].

Tous les composants d'un émail ou d'un tesson sont des oxydes métalliques ou le deviennent sous l'action du feu. La liste n'est pas très longue, on trouve principalement le silicium, l'aluminium, le calcium, le potassium, le sodium et le magnésium, tous ces corps sont des métaux qu'on trouve en abondance dans le sol de notre planète.

D'autres corps sont aussi utilisés occasionnellement comme le bore, le phosphore ou le lithium, mais rien qu'avec ces six matériaux de base on peut déja composer bien des émaux !

Pour résumer, la céramique est l'ensemble des sciences et des techniques relatives au monde des oxydes métalliques, tout comme la métallurgie est celui du monde des métaux.

2. Par contre, comme je sais compter jusqu'à deux, je ne dirai jamais « biscuit » pour parler de dégourdi !

3. Soyons rigoureux, le silicium est un métalloïde, un métal à la marge des non-métaux.

2 Le verre, liquide ou solide ?

toute personne prise en flagrant délit de chanter cette chanson sans ma permission et de la diffuser deviendra sûrement un de mes bons amis, parce que c'est la raison principale pour laquelle je l'ai écrite. – Woodie Guthrie.

Nous avons tous appris à l'école primaire que la matière peut prendre trois formes différentes, solide, liquide ou gazeuse. À y regarder plus finement on s'aperçoit que la nature est plus complexe et que d'autres états existent qui peuvent être difficiles à classer. Le verre –et donc l'émail qui est un verre particulier– est l'un d'entre eux.

Si on regarde au microscope un solide, un morceau de fer par exemple, on constate qu'il est formé de nombreux grains de quelques micromètres et solidaires les uns des autres. À l'échelle près on dirait des grains de sable collés entre eux. Avec un super-microscope on pourrait voir que dans chaque grain les atomes qui le constituent sont bien rangés en lignes et en colonnes, ou autre forme géométrique qui se répète sur tout le volume du grain, comme des troufions un 14 juillet sur les Champs Élysées. Chaque atome bouge légèrement autour d'une position moyenne qui ne change pas, il tremble mais ne se déplace pas. Ce grain est un cristal.

Avec ce même super-microscope, regardons maintenant l'intérieur d'un liquide, de l'eau par exemple. On y voit les atomes ou les molécules s'entrechoquer et se déplacer sans arrêt en tous sens. À aucun moment on ne les voit rangés dans un ordre particulier, leur disposition est toujours aléatoire comme celle des enfants qui courent en tous sens dans la cour d'une école.

Dans un verre on constate une disposition aléatoire des composants comme dans un liquide, mais chaque atome ou molécule occupe un emplacement tremblant mais constant comme dans un solide : on dit que sa structure est *amorphe*. On peut se représenter un verre comme un liquide surfondu de viscosité infinie.

Dans certains émaux (blancs magnésiens, rouges de fer, etc.) une partie de l'émail se cristalise. Ce phénomène est favorisé par un refroidissement lent.

Les verres sont essentiellement formés de silice (oxyde de silicium SiO_2). La silice est avec l'alumine (oxyde d'aluminium Al_2O_3) le composant majoritaire de la croûte terrestre. D'autres corps peuvent former un verre, mais dans la suite de ce document seul le verre de silice sera abordé.

3 L'eutexie.

On devrait rendre les choses aussi simples que possible, mais pas plus simples.
(attribué à) Albert Einstein.

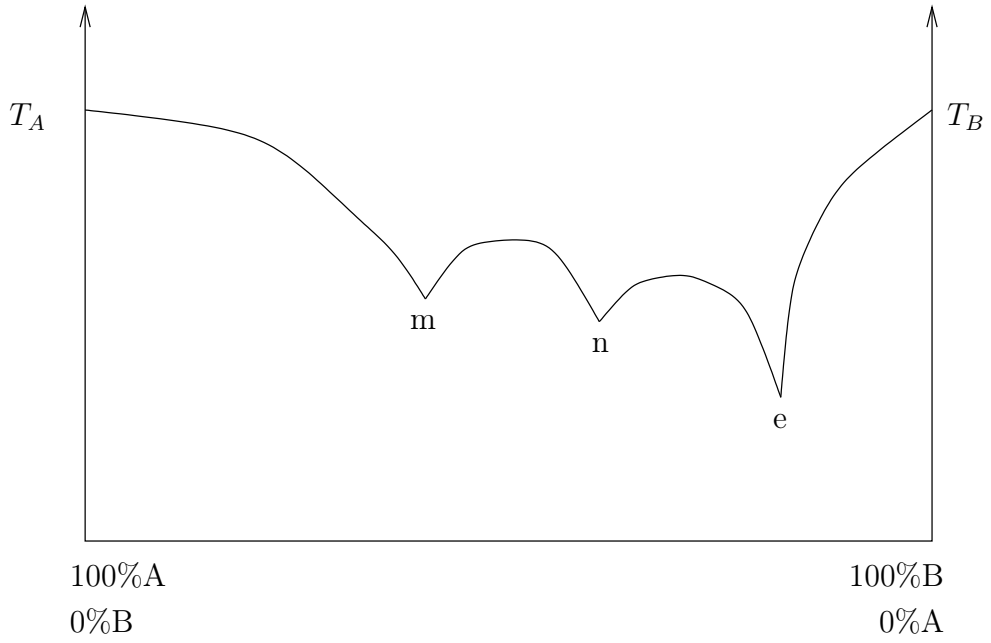


FIGURE 1 – mélange binaire

La silice pure fond à 1650˚C, il serait difficile de trouver une argile supportant une telle température, en supposant qu'on ait le four adapté ! Un émail de silice pure est inenvisageable pour un céramiste.

L'*eutexie* va nous permettre de fondre un verre de silice à des températures plus raisonnables. La figure 1 illustre ce phénomène de façon très simplifiée sur un mélange à 2 composants : Un corps A fond à la température T_A, et un corps B à la température T_B. On observe que leur mélange fond sur une large plage à une température plus basse que T_A et que T_B. On trouve des minimas locaux (m, n, e) et le minimum de ces minimas (e) est nommé *point eutectique*.

Une eutexie célèbre est le mélange eau + sel de mer (NaCl) pour lequel le point eutectique est inférieur à -20˚C.

Le concept d'eutexie se généralise à des mélanges à plus de deux composants, mais l'idée est là : un mélange fond en général à une température inférieure à celle de chacun de ses composants pris individuellement.

Pour revenir au verre, celui des vitres ou des bouteilles se compose de 70 à 73% de silice, de 8 à 13% de chaux ou oxyde de calcium (CaO) et de 13 à 16% d'oxyde de sodium (Na_2O), et ce mélange fond à moins de 1000˚C, alors que la silice seule fond à 1650˚C, Na_2O à 1135˚C et CaO à 2570˚C.

Profitons-en pour prendre des distances avec la notion de *fondant*. Si CaO peut être considéré comme un fondant pour SiO_2, la réciproque est encore plus valable.

L'eutexie est un phénomène relationnel.

4 L'émail, un cas particulier de verre.

il y a deux espèces de personnes : celles qui généralisent à partir d'un fait particulier et celles qui attendent d'en avoir deux à se mettre sous la dent.

Pour être utilisable en émail, un verre doit fondre à la température désirée, mais aussi répondre à deux difficultés particulières :

4.1 Solubilité des composants dans l'eau.

Le verrier peut fondre de la silice, de la soude et de la potasse dans un creuset sans se soucier que la soude et la potasse sont des matières solubles dans l'eau. Par contre le céramiste a besoin d'un émail en poudre en suspension dans de l'eau, mais pas en solution. La recette du verrier ne peut donc pas lui convenir.

Pour la faïence, émaillée à 980°C environ, il faut avoir recours à des *frittes*. Une fritte est un verre fondu dans un creuset puis broyé. Elle ne se dissout pas dans l'eau ensuite, ce qui permet également d'atténuer la toxicité de certains métaux comme le plomb.

Le grès et la porcelaine se cuisent à haute température, entre 1250 et 1400°C, de nombreuses eutexies existent alors avec des matériaux non solubles et non toxiques. Le besoin de frittes est alors rare, personnellement je n'en ai jamais utilisé.

Peu de céramistes réalisent eux même leurs frittes, ce travail est plutôt effectué en grand en usine.

Les cendres végétales sont un matériau souvent utilisé dans un émail, et comprennent une fraction importante de matières solubles.

4.2 Viscosité.

Le céramiste doit pouvoir émailler des surfaces verticales aussi bien qu'horizontales. Il a donc besoin que son émail fonde tout en gardant une viscosité suffisante pour ne pas couler en flaque sur la plaque d'enfournement. C'est l'alumine (Al_2O_3) qui permet cette viscosité. Elle est apportée par de nombreuses roches comme les argiles (dont le kaolin) et les feldspaths.

5 La cinétique de la fusion d'un émail.

Le phénomène généralement désigné sous le nom de « froid » provient, neuf fois sur dix, de la température. *– Alphonse Allais.*

Un corps pur a une température précise de passage de l'état solide (cristal) à l'état liquide, et la même température pour le passage inverse. Pour l'eau, par

exemple, ça se passe à 0℃ (soit 273,15 K). À +0,001℃ on a du liquide, à −0,001℃ on a de la glace, la transition est nette et claire.

Mais si on considère un matériau composé de plusieurs corps, ce qui est le cas d'un verre ou d'un émail, chaque composant a une température de fusion-solidification différente de celle du voisin. La conséquence de ce mélange est que le passage devient progressif, un état pateux mi-liquide mi-solide apparaît.

Pour encore compliquer les choses, un émail pas encore fondu n'est ni un corps pur ni même un mélange homogène de ses composants : c'est encore un ensemble de grains juxtaposés de matières différentes. Sa fusion est donc complexe et progressive, et dépend d'un grand nombre de facteurs ; les deux principaux sont la taille moyenne des grains, la *granulométrie*, et la vitesse de la montée en température à l'approche de la fusion, le *gradient temporel* en $℃ \cdot h^{-1}$.

Reprenons l'exemple de l'eutectique eau (H_2O) et sel (NaCl). Le mélange de 22% de sel avec 78% d'eau reste liquide au dessus de −21,6℃. Si on met en contact un bloc de sel de 220 grammes avec un bloc de 780 grammes de glace et qu'on les maintient à −10℃, il va se former à l'interface (la surface de contact) du liquide, et cette poche liquide va s'étendre progressivement. Mais il va falloir plus d'une heure pour que l'ensemble soit entièrement fondu. Si on prend les mêmes masses d'eau et de sel, mais maintenant avec du sel fin et de la glace pilée ou de la neige, il suffit alors de quelques secondes pour que l'ensemble devienne entièrement liquide car la surface de contact a été considérablement augmentée.

On observe que quand on pratique une deuxième cuisson d'une même pièce, son émail se montre plus fusible qu'à la première : les composants de l'émail déjà cuit une première fois sont plus intimement mélangés que dans l'émail cru.

Le gradient temporel en fin de cuisson a un effet important : le même émail pourra avoir le même aspect à 1280℃ avec un fort gradient qu'à 1265℃ avec un gradient faible.

Certains céramistes ont une théorie –fumeuse si j'ose dire– en parlant de « quantité de chaleur = température x temps » pour décrire ce phénomène de couplage température-gradient. Il suffirait alors d'attendre assez longtemps pour que n'importe quel mélange de minéraux fonde à n'importe température ? C'est évidement absurde, d'autant qu'une grandeur ayant pour unité le $K \cdot s$ n'a aucun sens physique. Par ailleurs le terme « quantité de chaleur » est déjà utilisé en physique et en thermique avec une autre signification : c'est une énergie thermique, exprimée en joules ou en kW·h (ou en calories si vous êtes vraiment ringard), ce qui ne s'applique pas ici. Il y a un vocabulaire à inventer, mais les termes « maturité » ou « travail de la chaleur » convienent déjà mieux (bien qu'il n'y ait aucun travail mécanique ici).

5.1 Les thermocouples.

Les thermocouples –et les matériels qui leur sont associés– sont le moyen le plus courant de mesurer la température dans un four : un thermocouple est un thermomètre adapté aux hautes températures. Vous trouverez l'essentiel de ce qu'il faut savoir sur les thermocouples et leur principe de fonctionnement dans http://didierdescamps.fr/trucs.pdf.

5.2 Les montres pyrométriques.

FIGURE 2 – cônes Orton.

Un thermocouple est très utile pour connaître avec précision la température à l'intérieur du four, pour règler à tout instant le gradient temporel et respecter une *courbe* de cuisson. C'est un thermomètre adapté aux hautes températures, mais ça n'est qu'un thermomètre.

Mais ce n'est pas une température donnée qu'il faut atteindre pour qu'un émail donné fonde, on a vu que cette fusion dépend aussi fortement du gradient à l'approche de celle-ci. Un même émail peut fondre à 1270 °C avec un gradient de 30 °C/h dans la demi-heure précédente, ou fondre pareillement à 1280 °C avec un gradient de 150 °C/h. Le thermocouple n'est donc pas un très bon moyen pour déterminer la fin de la chauffe.

Un meilleur moyen est l'utilisation de *montres* ou *cônes pyrométriques*. Ce sont des petites pyramides d'un matériau *céramique* cru et qui, initialement quasi verticales, se courbent et « tombent » en fonction de la température atteinte mais aussi du gradient. Ils sont donc plus représentatifs d'une cuisson à maturité qu'un thermocouple. Vers la fin de la cuison [4] on les surveille par un regard traversant la paroi du four [5].

On trouve deux sortes de cônes dans le commerce : les grands *Seger* de 68 mm et les petits *Orton* de 28 mm. À titre d'exemple, le cône de Seger (grande taille) n° 8 tombe à 1247 °C pour un gradient de 60 °C/h, et à 1269 °C pour un gradient de 150 °C/h.

Pour une même composition et donc un même numéro, les petits cônes tombent à des températures/gradients plus élevés que les grannds. Je cuis généralement à

4. Seulement si on considère que la cuisson est terminée quand la température maxi est atteinte. Certains céramistes interviennent aussi pendant le refroidissement et pour eux, quand le cône est tombé, la cuisson continue.

5. Voir une chute de montre Orton n° 7 sur https://www.youtube.com/embed/neaSNBQcCeE. Le temps réel total est de 35 min environ.

FIGURE 3 – cônes de Seger n° 6 à 9 après cuisson.

petit cône n° 7, et le thermocouple indique entre 1265 et 1270 ℃, c'est à dire entre les grands cônes 8 et 9.

On voit en figure 2 à gauche un cône Orton neuf et un tombé, et à droite un juste tombé dans le four, et en figure 3 des grands cônes n° 6 à 9 après cuisson. Le cône 9 est tombé et même « bien mûr ».

On trouvera tout sur internet et dans le Matthes, les compositions, les températures en fonction des gradients, du numéro et du type de cône, etc.

5.3 Les anneaux de contrôle.

Ces petits anneaux diminuent de diamètre en fonction de la température maximale à laquelle ils ont été exposés. Avec un pied à coulisse suffisament précis, numérique de préférence, on connaît au défournement la température qui a été atteinte en chaque point du four où ils ont été disposés. Ils permettent donc d'évaluer les disparités de chauffe du four[6], mais pas la fusion de l'émail car ils ne tiennent pas compte du gradient temporel. Ils sont complémentaires du thermocouple et des montres fusibles, mais ne les remplacent pas.

6. le gradient *géométrique*, ce four chauffe par exemple plus en haut qu'en bas, ou à gauche qu'à droite, etc.

6 La mole et le kilo.

Le pire, c'est les vieux cons. On ne peut rien contre l'expérience.
– Pierre Desproges.

À l'épicerie on peut acheter des fruits au kilo ou à la pièce. Et il y a davantage de cerises que de pommes dans un kilo. De même il y a deux façons d'évaluer une quantité de matière entrant dans la constitution d'un émail, sa masse (son poids pour simplifier) ou bien le nombre d'atomes ou de molécules qui la constituent.

Si on choisit la deuxième solution, on comptera le nombre de molécules en *moles*, une mole étant un paquet de $6,022 \cdot 10^{23}$ molécules. Pour passer de la masse au nombre de moles ou inversement, il faut connaître la *masse molaire* (MM) du corps en question. Par exemple la silice a une MM très proche de 60 grammes par mole [7].

On peut légitimement s'interroger sur l'intérêt de ce deuxième mode de calcul molaire, considérer des masses pourrait a priori sembler plus simple et aussi efficace. On verra plus loin en détail deux des raisons à ce choix, qui sont :

— les diagrammes de fusion sont établis sur une formulation molaire. c'est peut-être critiquable, mais la littérature et l'histoire scientifique sont ce qu'elles sont ;
— l'équivalence K_2O – Na_2O est molaire et non massique.

À la main ou avec juste une calculette ces calculs sont plutôt fastidieux, mais on dispose maintenant de tableurs (LibreOffice, Excel, etc.) qu'il suffit de programmer pour qu'ils les déroulent automatiquement. Encore faut-il écrire ces feuilles, mais pour cela il suffit (presque) de comprendre la logique des calculs qu'on leur demande. Vous trouverez plus bas des exemples concrets.

7 Les matériaux de la recette.

L'église est proche, mais la route est verglacée. Le bar est loin, mais je marcherai avec prudence. – proverbe russe.

7.1 Ceux du commerce.

On trouve chez les commerçants et revendeurs à peu près tous les matériaux nécessaires à la composition d'un émail de haute température. Ils sont fournis broyés en poudre très fine et leur fiche signalétique (composition et autres) doit être disponible. Tentons d'en dresser une liste minimale dans laquelle (X) signifie « masse molaire X gr/Mol ».

— Silice. SiO_2 (60). Dioxyde de silicium, LE composant principal de tout émail. Apporté par le feldspath, le kaolin, le talc et... la silice ;
— Alumine. Al_2O_3 (102) Présente dans presque tous les émaux pour augmenter la viscosité de l'émail liquide en fin de cuisson pour qu'il ne coule pas.

7. Pour des raisons physiques qu'on n'abordera pas ici, les MMF de tous les corps sont très proches de nombres entiers, on arrondira sans vergogne.

Elle est apportée par le kaolin et les feldspaths, il est très rarement besoin de l'introduire pure ;

— Carbonate de calcium $CaCO_3$ (100). Un des principaux apports en oxyde de calcium CaO (56). On le trouve sous une séquelle de noms divers, couramment craie, chaux, blanc de Meudon ou d'Espagne, etc. On lit aussi parfois (sans rire !) « carbonate de craie » ou « carbonate de chaux » [8].
— Feldspaths. Il en existe de nombreuses variétés, sodique, potassique, mixte, etc. De vrais cocktails de silice, d'alumine, de calcium, de sodium, de potassium et de lithium. Présents dans la majorité des recettes, ils pourraient presque à eux seuls constituer un émail ;
— Kaolin. Une argile spécialement pure et blanche, qui entre dans la composition de la majorité des émaux, mais aussi des pâtes de porcelaine. C'est la source la plus courante d'alumine. Le kaolin théorique est la kaolinite ;
— Kaolinite. Silicate d'alumine hydraté $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (258) ;
— Molochite. Kaolin calciné $Al_2Si_2O_7$ (222) [9] ;
— Néphéline syénite (ou syénite néphéline). Un feldspath spécialement pauvre en silice, utile quand la formule obtenue avec un autre feldspath est déjà trop riche en silice alors que la recette n'en comporte pas ;
— Quartz. Cristal de silice. Le quartz et la silice sont équivalents dans une recette ;
— Talc. $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (379). Principal apport en oxyde de magnésium MgO (40,3) avec la dolomie. Il gagne souvent à être calciné.

Et bien d'autres matières sont utilisables, cette liste est consciemment très incomplète [10].

7.2 Les sauvages.

Rien n'interdit d'utiliser d'autres matériaux qu'on ne trouve pas dans le commerce mais qui sont récupérés au hasard des rencontres. On peut citer entre autres les cendres végétales [11], les poussières de marbrerie ou de carrière, les coquilles des huitres et des œufs, etc.

Il n'y a plus de fournisseur pour vous donner la fiche signalétique du matériau, et tenir des calculs précis serait illusoire. On rentre dans le domaine du tout pragmatique, seuls les essais et les erreurs indiquent la voie à suivre.

Il faut se méfier des matériaux mal connus pour un usage alimentaire. Êtes vous vraiment sûr, par exemple, qu'il n'y ait pas eu de bois couvert d'une peinture diaboliquement toxique dans les cendres qu'on vous a données ?

8. Dans nos cuisines nous avons aussi du « carbonate de soude » qui est du carbonate de sodium en réalité.
9. Voir la calcination en page 25.
10. On trouve un lexique multi-langue ici : https://smart2000.pagesperso-orange.fr
11. Voir à ce sujet L'ART DE CENDRES, le livre de Daniel de Montmolin signé « frère Daniel de Taizé » dans la bibliographie.

8 La formule et la recette.

Les femmes qui veulent être les égales des hommes manquent sérieusement d'ambition. – Reiser.

Le calcul molaire (ou moléculaire), le vif du sujet ! Beaucoup de débutants sont paniqués en l'abordant, mais le niveau de maths requis ne va pas au delà du CM2, Il suffit de ne pas être rebuté par les chiffres.

Une recette est une liste de composants avec leurs masses respectives. Un exemple célèbre est la couverte de Bernard Leach, composée de 4 feldspath, 3 silice, 2 « craie » (carbonate de calcium) et 1 kaolin. 4, 3, 2 et 1 peuvent être des tonnes, des grammes ou tout ce que vous voulez pourvu que ce soient des masses.

Une formule est la traduction d'une recette, le compte des moles d'oxydes obtenus en fonction de la composition en masse de chaque composant. Cela suppose que le fournisseur des matériaux vous ait procuré cette composition, ce qui est pour lui une obligation. Cette composition est le résultat après cuisson de 100% du matériau cru. Pendant celle-ci les carbonates deviennent oxydes, H_2O et CO_2 disparaissent par la cheminée et la diminution de la masse totale est appelée *perte au feu* (PF).

Si je calcule la formule de la recette de Bernard Leach avec les matériaux disponibles dans mon atelier, soit :

- feldspath sodique : 1 CaO ; 0,1 MgO ; 1 K_2O ; 9,25 Na_2O ; 20 Al_2O_3 ; 0,1 Fe_2O_3 ; 67,50 SiO_2 ; soit un total de 98,95%, le complément à 100% étant la « perte au feu » ;
- silice : 100 SiO_2 ;
- craie : 56,66 CaO ;
- kaolin : 0,19 CaO ; 36,99 Al_2O_3 ; 0,85 Fe_2O_3 ; 47,35 SiO_2.

Les lignes 2 à 5 de la figure 4 sont une recopie de ces données de fournisseurs. Les masses de la recette sont entrées en colonne A. Les totaux en colonne J sont, sauf pour la silice, plus petits que 100, le complément étant la perte au feu.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1			CaO	MgO	K2O	Na2O	Al2O3	Fe2O3	SiO2	total
2	1,0	Kaolin	0,190	0,000	0,000	0,000	36,990	0,850	47,350	85,380
3	4,0	F. sodique	1,000	0,100	1,000	9,250	20,000	0,100	67,500	98,950
4	3,0	Silice	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000	100,000
5	2,0	Craie	56,660	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	56,660
6		masses :	117,510	0,400	4,000	37,000	116,990	1,250	617,350	
7		m. molaires	56	40	94	64	102	160	60	
8		moles :	2,098	0,010	0,043	0,578	1,147	0,008	10,289	
9		bases :	2,729							
10			0,769	0,004	0,016	0,212	0,420	0,003	3,770	

FIGURE 4 – résumé du calcul

Alors LibreOffice, que j'ai bien élevé, me renvoie en ligne 6 la composition en masse : 117,51 CaO ; 0,4 MgO ; 4,0 K_2O ; 37,0 Na_2O ; 117,0 Al_2O_3 ; 1,2 Fe_2O_3 et 617,3 SiO_2. Le total ne fait pas 100, ce qui n'a aucune importance.

Prenons l'exemple de l'alumine apportée par le kaolin et par le feldspath,
$1 \times 36,99 + 4 \times 20,00 = 116,99$

En ligne 7 sont reportées les masses molaires. En divisant les masses par la MM correspondante, on trouve la composition molaire en ligne 8, respectivement 2,098 ; 0,010 ; 0,043 ; etc.

La somme des moles de CaO, MgO, K_2O et Na_2O est égale à 2,729 (ligne 9). Par *convention*, on normalise en divisant les valeurs de la ligne 8 par cette somme pour obtenir la ligne 10. *On a notre formule !*

La tradition veut qu'on arrange ces résultats en un tableau de trois colonnes :

1. dans la première, dite celle des bases, des alcalis ou des "fondants" [12], on regroupe tous les oxydes en R_2O (comme K_2O, Na_2O, Li_2O, etc.) ainsi que ceux en RO (CaO, MgO, etc.) De plus, comme beaucoup d'auteurs considèrent qu'ils ont une action quasi identique dans un émail, ou regroupe souvent K_2O et Na_2O en une seule ligne « KNaO » [13]. La somme des valeurs de cette première colonne est égale à 1 par convention ;
2. dans la seconde on met les oxydes en R_2O_3 comme Al_2O_3, B_2O_3 ou Fe_2O_3 ;
3. la troisième est celle des acides ou "formateurs de verre" en RO_2. On y trouve principalement SiO_2.

Voici notre formule :

$KNaO : 0,228$	$Al_2O_3 : 0,420$	$SiO_2 : 3,770$
$CaO : 0,769$	$Fe_2O_3 : 0,003$	$TiO_2 : 0,00$
$MgO : 0,004$		

Notons que le fer et le magnésium sont ici négligeables.

On sait donc établir une formule à partir d'une recette, c'est à dire passer de la recette à la formule.

12. On a déjà vu pourquoi ce terme est inapproprié.
13. KNaO n'a pas d'existence physique, c'est juste une notation.

Cette formule normalisée est souvent appelée « formule unitaire » ou « formule de Seger » dans la littérature.

Remarque importante : seuls les constituants de la glaçure incolore *de base* apparaissent dans cette formule, et non pas les oxydes *colorants* comme ceux du cuivre, du cobalt, du manganèse, etc. Ces colorants ne sont présents que dans la recette, en supplément de la base. Ils peuvent pourtant modifier le comportement général de l'émail (température de fusion, brillance, tendance à couler...) ou apporter du matériel de base (par exemple le zircon apporte de la silice). Le fer (Fe_2O_3) est une exception et apparait souvent dans la formule. Je ne sais pas pourquoi, mais cette formule n'est jamais qu'une convention, après tout.

9 À quoi sert-elle, cette formule ?

Lorsque l'on ne travaillera plus les lendemains des jours de repos, la fatigue sera vaincue. – Alphonse Allais.

9.1 Ce que la formule ne dit pas.

Le calcul molaire n'est ni l'alpha ni l'oméga de la formulation des émaux ; il donne des renseignements très utiles, voire indispensables, mais il ne dit pas tout !

La formule unitaire ne permet pas plus que la recette de prédire la température de fusion d'un émail. Il faut pour cela consulter des diagrammes comme –par exemple– ceux de Daniel de Montmollin (page 20). On peut aussi utiliser les travaux de Martin Lengersdorff (page 18).

Par ailleurs, une même formule peut engendrer des recettes différentes selon les matériaux choisis, et ces recettes peuvent rendre des émaux différents et des températures de fusion différentes. En effet la formule ne dit rien d'un facteur sensible qui est la granulométrie des composants, comme vu en page 7. De plus, si un des matériaux (une fritte par exemple) fond seul avant les autres, il mouille les particules voisines et les entraîne dans une fonte plus précoce.

9.2 Stabilité et résistance de l'émail.

Pour être stable dans le temps et résister aux agressions (abrasion, acides, etc.) un émail doit être bien composé. On verra en page 27 quelques critères à respecter, ils s'expriment sur les valeurs molaires de la formule et non sur les valeurs massiques.

9.3 Remplacement de matériaux.

Le plus simple est de traiter un exemple : je veux faire un seau d'émail selon la recette 4.3.2.1. de B. Leach, mais je n'ai plus de feldspath sodique. Par contre j'ai un autre feldspath, potassique cette fois-ci.
Sa composition est : 0,20 CaO ; 0,20 MgO ; 7,50 K_2O ; 1,40 Na_2O ; 12,80 Al_2O_3 ;

0,17 Fe_2O_3 ; 76,70 SiO_2. Comme son nom l'indique il comporte plus de K_2O et moins de Na_2O que le feldspath précédent, mais il est aussi plus riche en SiO_2 et en MgO.

À cause de ces différences, remplacer l'un par l'autre sans changer les proportions engendrera vraisemblablement un résultat lui aussi assez différent. Si on veut s'approcher de l'émail de départ, il va falloir changer les proportions de la *recette* (4, 3, 2, 1) pour retrouver une *formule* aussi proche que possible de celle de la recette initiale.

Il faut donc maintenant passer de la formule à la recette, ce qui est plus compliqué que l'inverse. Mathématiquement parlant, il s'agit de résoudre un système linéaire en inversant une matrice, ce que LibreOffice sait faire. Mais il n'existe pas souvent de solution exacte (une quantité négative d'un matériau est impossible par exemple). Et c'est inutile en pratique car le TAO (Tâtonnement Assisté par Ordinateur) est aussi efficace. Voire davantage puisqu'on va devoir obligatoirement accepter des approximations.

C'est là que l'intérêt des trois colonnes devient évident. Le kaolin et la silice sont présents dans la plupart des recettes et apportent essentiellement de l'alumine et... de la silice, on peut donc dans un premier temps se concentrer uniquement sur les proportions feldspath-craie pour retrouver *au mieux* les valeurs initiales de la seule première colonne (au mieux car le magnésium n'est plus négligeable dans le nouveau feldspath). Ensuite on joue sur la quantité de kaolin pour retrouver la bonne valeur de l'alumine dans la deuxième colonne, enfin ou joue sur la silice pour la caler elle aussi sur la valeur de la formule de départ dans la troisième colonne.

Après quelques instants de TAO, on trouve que 6,2 feldspath potassique, 2,1 craie, 1,1 kaolin et 1,05 silice (la somme n'est plus égale à 10, ce qui n'a aucune importance) amènent à une formule proche de la première :

$KNaO : 0,225$	$Al_2O_3 : 0,418$	$SiO_2 : 3,744$
$CaO : 0,764$	$Fe_2O_3 : 0,003$	
$MgO : 0,011$		

Reste à mettre ces beaux calculs à l'épreuve du feu...

9.4 Plusieurs recettes pour une même formule.

On a trouvé l'émail de rêve, dans un bouquin ou ailleurs, mais les matériaux de la recette sont inconnus ou introuvables ; le problème est fréquent avec les céramistes des continents différents du votre. Mais l'auteur n'a pas oublié de publier la formule correspondant à sa recette et à ses matériaux, on est sauvé ! Démarche en deux temps :

Choisir les matériaux. Dans cette étape qualitative il n'y a pas, –que je sache– de logiciel sur qui compter. Il faut avoir un minimum de connaissance des matériaux dont on dispose et savoir ce que chacun apporte dans l'émail. On a par exemple besoin de magnésium (Mg), on peut l'introduire par la dolomie

($CaMg(CO_3)_2$) qui apporte aussi du calcium (Ca), ou par le talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) qui apporte aussi du silicium (Si), ou par autre chose qui apportera aussi autre chose... Il y a donc potentiellement plusieurs recettes pour une seule formule, et il faut essayer une par une les différentes possibilités. Pour chacune on sélectionne un nombre *minimal* de matériaux de façon à satisfaire toutes les demandes de la formule.

Combien de chaque ? Les matériaux étant choisis, passons au quantitatif. On peut reprendre la méthode TAO vue en 9.3, ou utiliser un des outils décrits en 9.7 selon ses affinités, mais quelle que soit la méthode on arrive ou non à une recette possible : Reprenons l'exemple du magnésium, en choisissant la dolomie on a peut-être déjà trop de calcium sans même avoir introduit sa source principale qui est la craie. Il faut donc abandonner la dolomie et s'intéresser au talc en vérifiant qu'il n'y ait cette fois ci pas trop de silice (ce qui serait très peu probable). Pas de panique, on finit toujours par trouver une ou plusieurs solutions, quite à découvrir un nouveau matériau qui "fait le job".

S'il y a plusieurs recettes possibles, l'épreuve du feu les départagera. Les résultats peuvent être identiques, auquel cas le coût des matériaux peut aider à choisir ; s'ils sont différents (et on a vu en 9.1 qu'il y a des raisons à cela), on peut envisager de faire un mélange des différentes recettes, ce mélange correspondra toujours à la même formule initiale.

A-t-on le rêve en main ? Sûrement pas du premier coup, sauf miracle. Il faut donc ensuite bidouiller, bouger des curseurs, modifier les recettes et la formule correspondante... et si au final le résultat vous plaît, le partager !

9.5 Oxydes et carbonates.

« Je veux 2% d'oxyde de cuivre dans ma recette, mais je n'ai que du carbonate, combien dois-je en mettre ? ». Dans cette question plus que récurente on peut remplacer cuivre par cobalt, manganèse ou beaucoup d'autres métaux, et carbonate par sulfate ou d'autres composés.

Si vous êtes absolument rétif à tout calcul et à l'arithmétique sommaire, rien ne vous empêche de calciner votre carbonate pour obtenir l'oxyde correspondant. Vous pourrez alors en profiter pour vérifier les valeurs suivantes par pesées (pour tout savoir sur la calcination, allez voir en 12.1 si j'y suis). La transformation inverse, pour obtenir un carbonate à partir d'un oxyde, serait beaucoup plus compliquée, et surtout parfaitement inutile.

Il s'agit plutôt de faire des substitutions pour savoir quelle masse de carbonnate apporte la même quantité de métal qu'une masse donnée d'oxyde et réciproquement. Tout en se souvenant que des paramètres extérieurs à ce calcul, granulométrie en particulier, peuvent amener à des résultats différents.

Il faut commencer par savoir de quel oxyde on cherche l'équivalence, dans le cas fréquent où un métal a plusieurs formes oxydées différentes. Le manganèse par exemple se trouve dans MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, etc. Et de même pour le fer, le cuivre, etc. Les formes les plus courantes du commerce sont CuO, Co_3O_4, ZnO, Fe_2O_3, Ni_2O_3, Cr_2O_3 et MnO_2.

Ensuite on récupère les masses molaires (MM) des matériaux à comparer à partir de leur formule. Par exemple Fe_2O_3 est composé de 2 fer (MM 55,84) et de 3 oxygène (16), sa MM est donc $2 \times 55,84 + 3 \times 16 = 159,68$ gr/Mol., et une mole de Fe_2O_3 apporte deux moles de fer. Si vous êtes feignant, Wikipedia vous donnera directement ces valeurs.

Enfin on fait le rapport des MM : on veut remplacer par exemple l'oxyde de cuivre CuO (79,54) par le carbonate $CuCO_3$ (123,55), et comme ils contiennent la même quantité de cuivre par mole il faut mettre davantage de carbonate que d'oxyde dans le rapport $123,55/79,54 = 1,55$.
Et si on ne dispose que de sulfate (bouillie bordelaise) $CuSO_4$ (159,6), on remplace 1 kg d'oxyde par $159,6/79,54 = 2$ kg de sulfate (et on remplace également kg par tonne, gramme, % ou n'importe quelle autre unité de masse).

Exercice pour la semaine prochaine : sur un cahier propre, vous démontrerez [14] *que*

1. *1* MnO *(monoxyde de manganèse) = 1,21* MnO_2 *(dioxyde) = 1,62* $MnCO_3$ *(carbonate) ;*
2. *1* CuO *(oxyde cuivrique ou "noir") = 0,90* Cu_2O *(cuivreux ou "rouge") = 1,55* $CuCO_3$ *(carbonate) = 2,01* $CuSO_4$ *(sulfate) ;*
3. *1* Co_3O_4 *(tétraoxyde de cobalt) = 1,48* $CoCO_3$ *= 0,93* CoO *(monoxyde, à éviter car encore plus toxique) ;*
4. *et vous ferez de même avec les autres métaux courants : fer, nickel, lardons, calcium, chrome, choucroute, étain, etc.*

9.6 Prédiction de la température de fusion.

Merci à Jean-Pierre Prieto pour avoir découvert ce petit trésor [15] [16] visible en page 19.

La liste des oxydes auxquels Martin Lengersdorff a attribué un « facteur de fusion » est un peu surprenante, on trouve des corps peu recommandables comme le plomb ou le baryum, alors que d'autres d'usage courant sont absents comme le phosphore, l'étain, etc.

Ma toute petite pratique de ce calcul montre des températures proches de l'expérience tant que la recette est vraisemblable : par exemple la célébrissime couverte 4-3-2-1 de B. Leach est sensée fondre à 1286 ℃ et je la cuis souvent aux environs de 1275 ℃. Mais si la formule est farfelue, le résultat du calcul le sera aussi : 1CaO + 0,01SiO_2 donneront 605 ℃ au lieu des 2500 ℃ environ réellement nécessaires.

14. Et me corrigerez éventuellement.
15. Voir https://wiki.glazy.org/t/firing-temperature-lengersdorff/721
16. Il faut y remplacer SB_2O_3 par Sb_2O_3 (oxyde d'antimoine).

Prédiction de la température de fusion (Martin Lengersdorff)

Ces travaux sont une tentative empirique de prédire la température de cuisson d'une glaçure à partir des oxydes qui la composent.
Chaque oxyde a un **facteur de flux** *[flux factor]* (voir tableaux ci-contre).
On calcule :
Y = Σ (f_i * S_i) où f_i = flux factor des oxydes > 0,4 ; S_i = quantité molaire de ces oxydes
X = Σ (f_j * S_j) où f_j = flux factor des oxydes < 0,4 ; S_j = quantité molaire de ces oxydes
On calcule **F** = 100 * Y / (Y+X)

La température de cuisson est **FT** = (161,21789 - F) / 0,10252

Les constantes ont été trouvées empiriquement par M. Lengersdorff.

Comme pour le coefficient de dilation, l'intérêt de ce calcul (qui n'est pas forcément exact) est avant tout d'être répétable. On peut donc l'utiliser pour :

- Déterminer si un émail est plutôt pour faïence ou grès
- Corréler les recherches silice/alumine sur un émail avec l'augmentation ou la baisse de la température de fusion

Oxyde	Flux factor (FF)	
MgO	0,54	**Y**
CaO	0,58	
BaO	0,60	
ZnO	0,60	
CuO	0,60	
MnO	0,60	
CoO	0,60	
NiO	0,60	
Fe_2O_3	0,70	
FeO	0,60	
K_2O	0,88	
Na_2O	0,88	
SB_2O_3	1,00	
B_2O_3	1,00	
PbO	2,00	

Oxyde	Flux factor (FF)	
ZrO_2	0,32	**X**
Al_2O_3	0,32	
SiO_2	0,38	
TiO_2	0,38	

Exemple : soit la **formule molaire** d'émail suivante

Alcalis/bases	Amphotères	Acides
K_2O 0,6 CaO 0,4	Al_2O_3 0,7	SiO_2 4

Y = (QM K_2O x FF K_2O) + (QM CaO x FF CaO) = (0,6 x 0,88) + (0,4 x 0,58) = **0,76**

X = (QM Al_2O_3 x FF Al_2O_3) + (QM SiO_2 x FF SiO_2) = (0,7 x 0,32) + (4 x 0,38) = **1,74**

F = 100 x 0,76 / (0,76 + 1,74) = **30,4**

FT = (161,21789 – 30,4) / 0,10252 = **1276 °C**

FIGURE 5 – M. Lengersdorff

9.7 Pourquoi se fatiguer à calculer ?

Nos grand-parents faisaient ces calculs avec un papier et un crayon ou une règle à calcul, mais ils savaient extraire une racine cubique de la même manière. Nos parents utilisaient une calculette 4 opérations, ce qui est d'ailleurs bien suffisant pour nos calculs d'émail. J'utilise un ordinateur (Linux bien sûr) et un tableur parce que j'aime ça et que je tiens à maitriser l'ensemble du calcul.

Pour les feignants il existe d'autres solutions :
— Glazy, calculateur en ligne très complet, avec des tas de recettes : https://glazy.org/ ;
— dans le même esprit, en ligne également : https://www.online-glaze-calculator.com/ ;
— dans https://valeriebeuslin.fr/ on trouve le « Chouillographe », un logiciel à télécharger basé sur LibreOffice. Il est donc utilisable sur tout ordinateur, Linux notamment, et il fonctionne à merveille ;
— Potoulz est un logiciel à télécharger. N'ayant ni Windows ni Excel, je n'ai pas pu l'essayer. C'est ici : www.rocdarguille.com ;
— lib-potoulz.ods est un équivalent libre de Potoulz qui tourne sur LibreOffice. Pour une raison mystérieuse il refuse de tourner chez moi. C'est là : http://pascal.galicier.free.fr ;
— insight-live (non testé) https://digitalfire.com/glossary/insight-live ;
— hyperglaze (non testé) http://hyperglaze.com ;
— glazesimulator (non testé) http://www.glazesimulator.com ;
— sur smartphone (non testé) https://glazeforge.com ;
— il y a sûrement bien d'autres resources, signalez les moi !

mais je vous encourage à mener au moins une fois un calcul complet à la main (ou sur tableur, ne soyons quand même pas masochistes) pour vérifier que vous maitrisez l'ensemble de la procédure, quite à vous vérifier avec un de ces outils.

10 Les diagrammes de Daniel de Montmollin.

L'une des raisons pour laquelle la vie est complexe, est qu'elle a une partie réelle, et une partie imaginaire. – Andrew Koenig.

En 1997 paraissait « Pratique des émaux de grès », un livre de Daniel de Montmollin (DdM) qui allait apporter aux céramistes une nouvelle compréhension des phénomènes de constitution et de fusion des émaux.

On y trouve notamment 60 diagrammes de fusion. Chacun d'eux détermine une zone de fusion possible en fonction des quantités d'alumine et de silice (colonnes 2 et 3) pour une première colonne donnée.

DdM ne parle que des sept métaux principaux de la céramique que sont Si, Al, Na, K, Mg, Ca et Fe, et ignore superbement tous les autres, même d'emploi courant. Si vous voulez utiliser du lithium, du phosphore (cendre d'os) ou du bore par exemple, ces diagrammes ne vous serviront pas à grand chose.

10.1 Situer une recette dans les diagrammes.

En arrondissant, la recette de B. Leach donne une formule avec en première colonne 0,25 KNaO, 0,75 CaO et 0 MgO, ce qui positionne cet émail entre les diagrammes 17 et 25. En se reportant dans ces deux diagrammes on positionne

l'émail à l'intérieur de la zone de fusion. Il supporterait donc d'être cuit à une température plus basse que les 1280˚C pour lesquels ces diagrammes sont conçus [17].

Regret : DdM ne donne qu'une seule « courbe de niveau » à 1280˚C. On aurait aimé y retrouver les courbes d'autres températures proches, 1240, 1260 et 1300˚C par exemple.

10.2 Concevoir un émail.

La méthode est ici la même qu'au paragraphe 9.3, il s'agit de passer de la formule à la recette. On choisit un diagramme susceptible de rendre l'émail escompté, un blanc magnésien, un céladon ou un rouge de cuivre par exemple (et dans ces exemples il ne s'agit que de mettre au point la recette de base, on cherchera plus tard les bonnes proportions de fer, de cuivre et autres perlimpinpins à y ajouter). On choisit ensuite de façon plus ou moins arbitraire un point sur la courbe de fusion pour établir la formule, et on en déduit enfin la recette par TAO.

Il n'est parfois pas possible de trouver cette recette avec les matériaux dont on dispose. On peut alors essayer successivement de

— changer de point sur le même diagramme ;
— changer pour un diagramme voisin ;
— chercher et acquérir un nouveau matériau (c'est ainsi que j'ai découvert l'existence de la néphéline syénite, par exemple).

11 Des essais, toujours des essais !

Plus ça rate, et plus ça a de chance que ça marche. Corrollaire : Plus un ordinateur va vite, plus il donne de bons résultats. – Devise Shadok.

Elle est bien belle, la théorie qu'on a vue jusqu'à présent, mais elle ne vaut pas grand-chose tant qu'elle n'a pas été validée par le feu.

11.1 Les recettes des copines [18] ne marchent jamais.

D'expérience, je peux vous assurer qu'une recette trouvée sur internet, dans un bouquin ou donnée par un(e) collègue ne marche presque jamais, du moins du premier coup. Les raisons à cela sont nombreuses. Plutôt que de le paraphraser, je vous laisse lire le très bon article http://smart2000.pagesperso-orange.fr/recettes_de_glacures.htm qui les énumère.

En effet, beaucoup de ces raisons échappent au calcul molaire (granulométrie, courbe de cuisson, etc.), mais pour celles qui en relèvent (notamment la composition des matières de la recette), fournir également la formule est indispensable. Une recette sans formule a souvent peu d'intérêt.

17. Et pourtant il ne coule pas à 1300˚C ! c'est une couverte très tolérante.
18. après 45 ans de carrière, je constate que le métier est passé du majoritairement masculin au presque exclusivement féminin.

Mais on ne jette pas la recette à la poubelle pour autant ! on va gratter autour, il suffit souvent de déplacer légèrement un ou deux curseurs pour qu'elle donne un résultat proche de celui qu'on attendait.

11.2 Organiser un plan d'expérience.

Au moins deux cas de figure se rencontrent.

1. la recette de l'émail est au point, on veut maintenant faire les premiers essais de coloration. C'est du 1D.
2. la recette n'est pas encore au point, on veut faire varier –pour commencer– la silice et l'alumine, c'est du 2D.

11.2.1 Une variable à la fois.

L'exemple type de recherche 1D est la coloration d'un émail incolore. On augmente progressivement la quantité de chaque oxyde colorant à disposition, en la *multipliant* chaque fois d'un même facteur $\sqrt{2}$.

Pour le fer ou le cuivre, ça sera 0,7% ; 1,0% ; 1,4% ; 2% ; 2,8% ; 4% ; etc. Le cobalt étant un colorant très puissant (et très cher), 0,35% ; 0,5% ; 0,7% ; 1% etc. lui conviendront mieux.

Les essais pour chaque colorant seront donc organisés en ligne.

11.2.2 Deux variables à la fois.

Deux situations types nécessitent de faire varier deux paramètres simultanément :

* L'émail de départ n'est pas au point. On lui fait occuper le centre d'un tableau (donc 2D) dans lequel –selon l'usage des diagrammes de fusion– la silice varie verticalement et le kaolin –principal fournisseur d'alumine– horizontalement. Ici une constante *additive* paraît plus efficace. Par exemple si la recette à essayer comporte 4 silice et 2 kaolin, alors la silice prend les valeurs 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 en colonne, et le kaolin les valeurs 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 en ligne.

* Les essais précédents de coloration 1D sont prometteurs avec le cuivre tout comme avec le cobalt. Pour étudier la combinaison de ces deux colorants simultanément en présence, on va augmenter le cuivre horizontalement 0% ; 0,7% ; 1,0% ; 1,4% ; 2% ; 2,8% , et le cobalt verticalement 0% ; 0.35% ; 0,5% ; 0,7%...

11.2.3 Trois variables ou plus.

Ce sont des cas d'école, du type « j'ai ci et ça dans mon frigo, quelle ragouniasse puis-je faire avec ? » à mon avis inutilisables en pratique. On part toujours d'une idée, d'une recette autour de laquelle on fait des variations, et faire prendre indépendamment 5 valeurs différentes (ce qui est peu) à seulement 3 variables supposerait $5^3 = 125$ essais !

11.3 La méthode des gouttes de Jean Messein.

Cette méthode est très efficace pour multiplier rapidement des essais sans pesée, avec quelques bocaux à confiture, un compte-goutte et un agitateur magnétique. Une série de 49 (7×7) essais 1D ou 2D ne prend que quelques heures en pratique.

Dès que j'en aurai le temps j'expliquerai ici la méthode en détail, en attendant vous pouvez toujours visiter http://jean.messein.free.fr/site11nb/ et voir un exemple de plaquette 1D en haut de la figure 6.

FIGURE 6 – plaquette et éprouvettes

Cette méthode de pesée est basée sur le fait que, issues d'un même compte-goutte, toutes les gouttes ont la même masse, indépendamment du minéral en suspension qu'elles contiennent et de la concentration de ce matériau. C'est exact tant que la tension superficielle de l'eau n'est pas modifiée par une matière soluble. C'est pourquoi la méthode convient mal aux cendres végétales non lavées.

J. Meissen ne croit pas aux calculs et prône une recherche purement pragmatique. En désaccord avec lui je pense qu'une alternance calculs-essais est la démarche la plus efficace et la plus satisfaisante, sous réserve que le calcul soit possible.

11.4 Les éprouvettes.

On a trouvé sur une plaquette une recette qui nous plaît. Avant d'en préparer un seau de plusieurs kilos, il est prudent de l'essayer encore sur une plus grande surface verticale. J'utilise celles que préconise DdM et j'en profite pour voir ce que donneront des superpositions avec d'autres recettes plus anciennes dans l'atelier. On en voit au bas de la figure 6.

11.5 Sur quel tesson ?

Sauf dans le cas d'un émail épais et très opaque, l'influence du support est importante. À cause du phénomène d'eutexie, il se forme une interface entre le tesson et l'émail, une zone de transition qui n'est plus tesson mais pas encore émail, et qu'on peut voir en examinant un échantillon cassé avec un fort grossissement. Ainsi le rendu d'un émail sera fort différent sur un grès de St Amand ou sur une porcelaine. Je prépare donc des éprouvettes dans les 3-4 pâtes que je pratique.

12 La préparation des bains d'émaux.

il n'y a rien d'extraordinaire à cela. il n'y a qu'a appuyer sur la bonne touche au bon moment, et l'instrument joue tout seul. – J.S.Bach

La recette d'un émail est maintenant au point, on peut en préparer une quantité importante (de 2 à 8 kg chez moi) en suspension dans de l'eau. Pour être certain de la dispersion des composants et pour éviter d'éventuels grains dus à un broyage insuffisant, on sasse le bain au tamis fin. J'ai observé qu'un tamis de maille 80 ou 100 est suffisant, alors que sasser au tamis de 120 peut être inutilement long et fastidieux. Une fois suffit, ressasser n'apporte rien de plus.

Certains céramistes aiment contrôler précisément la quantité de matière sèche que contient un volume de bain, ils mesurent pour cela la « densité » (qu'il vaut mieux nommer « masse volumique ») du liquide obtenu. Sauf pour utiliser la « formule de Brongniart » qui permet de corriger la recette d'un bain d'émail existant, j'ai toujours préféré le pifomètre, ajoutant un peu d'eau à un bain trop épais ou en retirant dans le cas contraire, le tout au doigt mouillé.

Mais vous êtes plus rigoureux que moi : un émail s'applique mieux avec une certaine masse volumique du bain. Pour un émail « moyen », elle est souvent comprise entre 1400 et 1600 gr/litre. La « meilleure » masse volumique dépend du type d'émail (à appliquer fin, moyen, épais, etc.), des matériaux de la recette et du procédé (trempage, pistolet, pinceau, etc.). Après quelques essais concluants, vous notez la masse volumique pour pouvoir reproduire le bain avec les mêmes résultats.

La masse volumique se mesure simplement en pesant le bain :
1 litre d'eau = 1000 gr, 1 litre de bain = X gr. => MV = X.

Pour en savoir plus, voyez les notions en annexe (page 31 et suivantes).

12.1 Calcination préalable de matériaux.

Calciner un matériau avant de préparer un bain permet souvent d'éviter des défauts, à la pose sur la pièce dégourdie ou dans l'émail cuit.
Pour calciner un matériau, il suffit de le répartir au fond de volumes fermés (pots avec couvercles, bols abouchés, . . .) à l'occasion d'une cuisson de dégourdi.

Certaines recettes sédimentent fortement au fond du seau, notamment si elles contiennent beaucoup de *syénite*, on dit qu'elles « plombent » [19]. Pour éviter cela on peut ajouter des colles spéciales ou des perlinpins qu'on peut trouver chez les fournisseurs en céramique. On peut aussi calciner la syénite au préalable, et en profiter pour vérifier sa perte au feu (quasi nulle).

Plus de 10% de *talc* peut provoquer des défauts de « peau d'orange » sur l'émail cuit. Pour lui aussi la calcination de tout ou d'une partie résoud le problème. On en profite pour vérifier que la perte au feu est de 9%, conformément au rapport des masses molaires. Il faudra en tenir compte dans la nouvelle recette.

Plus de 20% de *kaolin* dans un émail cru peut poser des problèmes de retrait, on en remplace alors une partie par du kaolin calciné, également appelé molochite, en tenant compte de la perte d'environ 14% (à mesurer). On peut facilement calciner le kaolin, mais la molochite n'est souvent pas plus chère que le kaolin chez le commerçant.

La *colémanite* est un cas à part. Elle permet d'apporter du bore sans utiliser de fritte, mais elle a le gros défaut de comporter beaucoup d'eau de constitution. Celle ci provoque des brusques et forts décolements de l'émail à la cuisson, on dit qu'il « crache », et on émaille davantage la plaque d'enfournement que la pièce, ce qui n'est pas le but en général. Ici encore la calcination préalable de la colémanite est une solution, mais à 650℃ au maximum car au delà elle commence à fritter en formant des blocs. Il faut donc une cuisson spécifique pour la calciner, c'est pour moi la seule occasion de regretter de ne pas posséder un petit four électrique plutôt qu'un gros four à gaz.

Question sans réponse : Pourquoi les fournisseurs et industriels ne proposent-ils pas –à l'exception de la molochite– des matériaux calcinés ? Par exemple la colémanite semble être quasiment inutilisable crue, pourquoi ne pas la calciner « en grand » en usine plutôt que de laisser chacun se débrouiller dans son atelier en consommant dix fois plus de temps et d'énergie ?

13 La nocivité des émaux.

Tout est poison, rien n'est poison, c'est la dose qui fait le poison. – Paracelse.

Nous ne sommes plus à l'époque des alchimistes bricoleurs, les préoccupations d'hygiène et de sécurité sont d'actualité et c'est heureux. Les dangers de l'acti-

19. Le terme est malheureux, laissant croire que les émaux contiennent du plomb.

vité céramique sont nombreux, depuis les tendinites sur le tour jusqu'à l'incendie ou l'électrocution avec le four en passant par l'accident de vélo en se rendant à l'atelier. C'est le bon sens qui permet de se prémunir de ces risques, mais il faut commencer par prendre conscience de leur existence. Mais il existe aussi des dangers spécifiques à l'émail et à sa cuisson.

L'enjeu ici est triple. Il s'agit de la santé du potier et des personnes qui fréquentent son atelier, mais aussi de celle des utilisateurs de la vaisselle qu'il produit, mais encore de celle de l'environnement.

Commençons par nous débarasser d'une idée reçue doublement fausse : « la céramique est sans danger parce qu'elle est naturelle ».

1. ce qui est naturel peut être aussi dangereux. Par exemple l'amanite phaloïde est naturelle, la radioactivité naturelle existe et provoque aussi des beaux cancers « naturels » ;
2. les matériaux céramiques peuvent être naturels, issus de carrières par exemple, mais également fortement transformés par l'industrie chimique. C'est le cas de presque tous les oxydes colorants.

Par manque de temps, ce sujet essentiel n'est que survolé ici. Vous trouverez des liens pour aller plus loin dans la bibliographie.

13.1 Hygiène et sécurité dans l'atelier.

Je n'ai aucune pratique des émaux de basse température dans lesquels on peut trouver des métaux lourds comme le plomb ou le cadmium.

En haute température il n'est besoin d'aucun matériau toxique pour obtenir un émail incolore. Mais –à l'exeption du fer– tous les oxydes colorants sont toxiques à des degrés divers et doivent être manipulés avec précaution [20].

Inhaler de la silice, des cendres ou toute autre poussière est dangereux. Spécialement la silice, présente dans tous nos émaux, qui provoque la silicose. Si on émaille au pistolet à air comprimé, une cabine d'émaillage avec une bonne aspiration et un masque *adapté* sont indispensables [21].

Maintenir un atelier propre et sans poussière est difficile mais indispensable, il faut y faire le ménage régulièrement. Et se méfier de l'aspirateur : les très fines poussières de terre et d'émail peuvent traverser le filtre, l'aspirateur se transforme alors en machine à soulever les poussières jusqu'à vos poumons. Le balai est à peine meilleur, préférer si possible la voie humide, la wassingue [22] et l'éponge. Ou choisir un filtre d'aspirateur *réellement adapté* et donc très cher [23].

Pendant les cuissons de dégourdi et surtout d'émail des gaz peu sympathiques peuvent sortir du four. Par la cheminée si le four est à combustible, auquel cas les risques sont faibles, mais dans le local pour un four électrique ! Une très bonne

20. Par principe, l'atelier est un lieu de travail où on ne doit jamais ni manger ni boire ni fumer.
21. L'INRS est une resource précieuse sur la « santé et sécurité au travail » :
https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox
22. Serpillère pour certains, toile pour d'autres...
23. Astuce : Je me suis offert une cabine d'émaillage à rideau d'eau très efficace, et j'ai prolongé le tuyeau de l'aspirateur que je mets maintenant *dans* la cabine quand je m'en sers. Un peu bruyant, mais sécurité absolue !

aération de l'atelier est indispensable pendant les cuissons. Les principaux ennemis sont le fluor qui engendre le redoutable acide fluorhydrique et le soufre qui devient acide sulfurique, mais il y en a d'autres.

13.2 Nocivité pour l'utilisateur.

Nous sommes évidemment responsables de la qualité de ce qui sort de nos ateliers et de la santé des utilisateurs de notre production.

Par manque d'expérience, je ne dirai rien du problème en basse température. Je considère a priori que la faïence artisanale et le raku sont inaptes à l'alimentaire, tant qu'une analyse de labo ne prouve le contraire au cas par cas.

En haute température, un émail *bien composé et bien cuit* doit être **inerte**, c'est à dire un verre résistant à toutes les agressions mécaniques (abrasion) ou chimiques (vinaigre, acides, lave vaisselle, etc.). Les très faibles quantités d'oxydes potentiellement dangereux sont alors fixées dans un réseau de silicate inerte, les risques alimentaires sont infimes. Bien composé et bien cuit, j'insiste !

Si on désire produire des pièces alimentaires, il y a cetaines règles à respecter. Certaines sont réglementaires, d'autres sont pratiques ou de bon sens.

Finalement il faudra faire éprouver son émail (et donc aussi la terre et la cuisson) par un organisme agréé indépendant. Le coût de l'analyse étant important, il vaut donc mieux ne présenter que des pièces dont on est à peu près sûr de leur non toxicité par des études et des essais préalables, tout comme on ne présente pas sa voiture au contrôle technique avec des pneux lisses.

Acheter des émaux alimentaires tout faits n'est pas une garantie permettant de se dispenser de ces épreuves, bien au contraire ! La terre et les conditions de cuisson jouent aussi leur rôle dans la problématique, et surtout on ne sait rien de la composition de ces émaux : les secrets de fabrication contribuent aussi au danger.

13.2.1 Bien composer son émail.

On trouve dans la littérature un grand nombre de règles sensées garantir la qualité alimentaires de nos pièces. Elles ne sont qu'indicatives et n'ont aucune valeur légale, mais on sera déjà un peu rassuré si on les respecte. On peut les voir comme des conditions nécessaires mais non suffisantes au contact alimentaire.

La recette hors colorants. Un émail alimentaire doit être brillant. Un émail peut être mat parce qu'il est sous cuit, auquel cas il reste instable et doit être absolument proscrit. Il peut aussi être mat tout en étant bien cuit (et même couler), il comporte alors des micro anfractuosités dans lesquelles les bactéries peuvent prospérer. . . pas trop sympa pour de l'alimentaire !

On regarde les valeurs de la formule molaire :

— on peut évaluer « l'acidité de Munier » [24] supposée représenter la brillance de l'émail et dont la valeur optimale doit être proche de 2 (1,66 pour la couverte "4-3-2-1" de B. Leach avec mes matières).

24. Voir la définition à https://smart2000.pagesperso-orange.fr en recherchant « munier »

— la valeur de la silice doit être élevée, supérieure à 2,5 (3,77 pour la même couverte).
— le rapport silice/alumine doit être supérieur à 5 (9 pour la même couverte).
— certaines bases sont en RO comme CaO ou MgO, les autres sont en R_2O comme Na_2O ou Li_2O. La somme des R_2O doit être comprise entre 0,2 et 0,3 (0,23 dans notre exemple), par conséquent celle des RO entre 0,8 et 0,7 [25].
— on peut se référer au § 1.3.4 "formules limites" du livre de W E. Matthes.
— certains corps sont à prohiber, même en très faible concentration. C'est le cas du plomb, du baryum, de l'arsenic, du cadmium.

Les oxydes colorants. Tout comme une éponge peut absorber une quantité d'eau limitée, un réseau de silicates peut contenir une quantité maximale d'oxydes colorants (qui ne sont pas formateurs de verre). Le surplus est instable et risque de se retrouver dans la vinaigrette de l'utilisateur.

On trouve dans la littérature des valeurs maximales pour certains oxydes colorants. Ce sont des valeurs en % massiques (poids). Ce ne sont que des indications qui ne tiennent compte ni de la formule de base ni des conditions de cuisson. Elles n'apportent aucune garantie et varient d'une source à l'autre. En voici une moyenne :

— oxyde de cobalt Co_3O_4 : 2%
— oxyde de zinc ZnO : 4%
— oxyde de nickel Ni_2O_3 : 3%
— oxyde de cuivre CuO : 2,5%
— oxyde de chrome Cr_2O_3 : 3%
— oxyde de manganèse MnO_2 : 4%

Il va de soi qu'on ne peut pas cumuler ces valeurs : un émail qui comprendrait 3% de Ni_2O_3 *plus* 2% de Co_3O_4 serait trop chargé en oxydes, mais 1,5% de Ni_2O_3 et 1% de Co_3O_4 sera supposé « limite acceptable ». Si vous utilisez des carbonates ou des sufates à la place des oxydes, il faut calculer les équivalences comme indiqué au § 9.5 en page17.

D'autres métaux comme le fer, l'étain ou le titane n'ont pas de toxicité connue et peuvent dépasser 10% sans vergogne.

13.2.2 Éprouver chez soi.

Avant de faire analyser son émail à l'extérieur, il vaut mieux l'éprouver au préalable, à la maison.

Les acides. L'attaque acide classique en alimentaire est celle du vinaigre. On prend donc une petite pièce à éprouver comme une tasse, on la lave soigneusement puis on la remplit à moitié de vinaigre et on laisse agir 24h. On rince et on observe, et on est rassuré si on ne voit aucune différence entre la partie vinaigrée et l'autre.

25. On parle souvent de "ratio" ou de "rapport" $R_2O : RO$ ($0,23 : 0,77$ ici), ce qui d'évidence n'a pas de sens, la somme des deux nombres étant égale à 1 par définition de la formule molaire. Et 0,23/0,77=0,30.

Pour être plus sûr de soi on peut recommencer avec un acide plus fort comme l'acide citrique ou chlorhydrique.

On peut aussi observer les éventuelles traces qu'une rondelle de citron aurait laissé aprés 24h sur une assiette ou une autre pièce plate.

Les bases / alcalis. L'attaque basique classique en alimentaire est celle du lave-vaisselle. On peut faire subir un grand nombre de lavages à la même pièce (50 au moins dit-on), ce qui suppose de posséder un lave-vaisselle et d'avoir du temps. On peut aussi recommencer l'épreuve des acides en remplaçant le vinaigre par la soude caustique.

Le four à micro-ondes. Hors sujet ici, la capacité d'une pièce à supporter le micro-ondes (MO) est sans rapport avec l'émail mais concerne le tesson. On demande en général à un contenant d'absorber le moins possible l'énergie fournie par le MO, pour la réserver au contenu que sont les aliments hydratés. Par conséquent, les céramiques poreuses qui peuvent contenir de l'eau sont inadaptées au MO. Mais certains grès ou porcelaines fermés (non poreux) le sont aussi, tout comme certains verres.

Pour vérifier le bon comportement d'un contenant dans un MO, y mettre deux pièces, l'une pleine d'eau et l'autre vide. Chauffer à pleine puissance quelques minutes, l'eau doit bouillir et la pièce vide doit rester froide.

13.2.3 Faire éprouver par un organisme agréé.

On a bien formulé notre émail, il a subi avec succès les épreuves maison. La garantie n'est pas encore totale, un composant peut contenir des traces d'une substance toxique sans qu'on le sache et sans que la fiche technique du fournisseur ne le signale. Par exemple le cobalt, sous forme d'oxyde ou de carbonate, peut parfois apporter de l'arsenic hautement indésirable. Et je ne connais pas de céramiste possédant son propre spectromètre et sachant s'en servir.

La réglementation nous impose de faire éprouver nos émaux et terres par un organisme indépendant, à la recherche de traces éventuelles de plomb, de cadmium et de cobalt. Il faudrait normalement essayer chaque émail sur chaque terre, ce qui est financièrement impossible pour la plupart des potiers. Personnellement, je me suis contenté de tester le pire de mes cas qui passe l'épreuve haut la main [26] ! Je suis en confiance avec l'ensemble de mes autres recettes alimentaires, même si elles n'ont pas été certifiées une par une comme la réglementation le voudrait.

J'aurais souhaité faire rechercher des traces d'autres métaux comme le cuivre, mais on m'a répondu que « comme la réglementation n'impose pas encore cette recherche, nous ne pouvons pas (ou ne voulons pas ?) le faire ». C'est très crétin, mais c'est comme ça.

26. rapport complet ici : http://didierdescamps.fr/XCA2100461_essai_SFC.pdf

13.3 Nocivité pour l'environnement.

Depuis toujours je me suis évertué à réutiliser la moindre miette de terre ou d'émail. Je n'ai jamais changé ma pratique mais maintenant que le sujet et le « zéro déchet » sont à la mode, je suis passé du statut d'exécrable radin à celui d'écolo vertueux. Et je dois avouer que cette étiquette actualisée est plus confortable à porter.

Il ne faut pas agir ainsi seulement par économie mais aussi en responsabilité, pour éviter que nos matériaux partent dans la nature via l'égout ou la poubelle.

Tous les restes d'essais et ce qu'on récupère dans la cabine d'émaillage peuvent être réutilisés : après un nouveau tamisage ils forment un « jaja »[27] à la couleur indéfinissable mais qui fond bien en général et qui sert à émailler l'intérieur des vases. Pour l'alimentaire il faut évidemment veiller à ce que notre jaja ne comporte que des émaux non toxiques.

De même pour la vaiselle des outils d'émaillage, tamis, seaux, louches, etc. Je ne les lave pas sous le robinet mais dans un bac de décantation au fond duquel les matières se déposent avant de rejoindre le jaja.

En cas de surproduction de jaja on peut le déposer dans ceertaines déchèteries ou le vitrifier pour pouvoir ensuite le mettre à la poubelle ordinaire : on remplit à moitié de jaja un bol épais sacrifié qu'on cuit ensuite à haute température. Personnellement je n'ai jamais dû recourir à cette méthode, il se trouve que je consomme autant de jaja que j'en produis.

14 Bibliographie.

Que fait un bon physicien lorsqu'il recontre un phénomène qui contredit son hypothèse ? Il y renonce. Que fait un systématique ? Il fonce, il tord si bien les faits que, bon gré mal gré, il les ajuste avec ses idées. – Denis Diderot.

1. *Mes premières bases de glaçure.* Georges Lanteri. ISBN : 2-844-15-053-5
   Comme son titre l'indique, une introduction. Simple et efficace.
2. *Émaux et glaçures céramiques.* Wolf E. Matthes. ISBN : 978-2-212-12824-6
   Plutôt austère et sans aucune photo ni blagounette, c'est LA ressource où presque TOUT est expliqué ! Oubliez les recettes, gardez les formules et surtout les démarches ;
3. *Pratique des émaux de grès. Minéraux et cendres végétales.*
   ISBN : 978-2-908988-88-8 . En 1976, Daniel de Montmollin publie un petit livre *L'Art de cendres* qui livre ses expérimentations et ses réflexions sur les émaux issus de cendres végétales. Cet ouvrage très apprécié le conduit à poursuivre ses recherches et à formuler une méthode générale concernant les émaux de grès, *Pratique des émaux de grès*. C'est l'ensemble de ces deux livres qui est ré-édité en un seul volume en 2015 ;

27. ou gibolin pour certains.

4. *Terres et glaçures*. Daniel Rhodes. ISBN : 978-2-295-00111-5 Dessain et Tolra.
5. *La porcelaine artisanale* Antoine d'Albis. ISBN : 2-249-27102-X Dessain et Tolra. Pour savoir comment ça se passe à la Manufacture de Sèvres.
6. https://ledouget.fr/#!/methode.
   Yvon Le Douget reprend en détail les principales notions du livre de D. de Montmollin, plus quelques compléments comme l'étude des métaux colorants ou la maîtrise des cuissons. Et une bibliographie étendue ;
7. http://www.alainfichot.com/wp-content/uploads/2021/04/baratin3.pdf. Alain Fichot organise des stages et vous trouverez ici le document qui les accompagne, avec le détail de sa méthode « Ernest » de recherche rapide en volume.
8. https://www.joelleswanet.com/.
   En fouillant un peu, vous y trouverez un livret assez complet à télécharger : « toxicité et mesures de sécurité dans un atelier céramique » ;
9. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/.
   L'INRS est la référence en matière de santé et sécurité au travail, en toxicologie notamment ;
10. https://smart2000.pagesperso-orange.fr.
    Dans le plus grand désordre, c'est une vraie malle à trésors sur tous les sujets de la céramique, et en particulier sur les problèmes de sécurité/toxicité ;
11. https://valeriebeuslin.fr
    un logiciel de calcul formule-recette qui fonctionne très bien, mais aussi une foule d'explications et tous les détails mathématiques "sous le capot" ;
12. http://didierdescamps.fr/combustion/combustion.pdf
    Écrit par votre serviteur, pour tout savoir sur les cuissons aux gaz, les brûleurs, les fours, les puissances et les débits, le tirage, l'oxydo-réduction, etc.

15 Annexe : la masse volumique d'une barbotine.

C'est dans la vacance des grandes valeurs que réside la valeur des grandes vacances. – Edgard Morin.

15.1 La densité est morte, vive la masse volumique !

La quantité de matière que contient un volume donné d'un matériau s'appelle la *masse volumique*, c'est une caractéristique physique du matériau. Elle s'exprime en kilogrammes par mètre cube ($kg \cdot m^{-3}$) ou, ce qui revient au même, en grammes par litre. Elle vaut par exemple $1000\,kg{\cdot}m^{-3}$ pour l'eau liquide, 7874 pour le fer, et aux environs de 1,2 pour l'air[28]. Nous l'abrégerons en « MV » pour la suite de ce document.

28. « aux environs de » parce que l'air, comme tous les gaz et vapeurs, voit sa masse volumique varier avec la température et la pression.

Pour de sombres raisons historiques existe également la notion de *densité* [29]. La densité est sans dimension (pas de kg/m^3), c'est le rapport de la MV d'un matériau par celle d'un corps de référence, l'eau pour un liquide ou un solide, et l'air dans le cas d'un gaz ou une vapeur. Elle vaut donc 1 pour l'eau, 7,87 pour le fer... et 1 pour l'air. Pour passer de la densité à la MV –tant qu'on a affaire à des liquides ou des solides, ce qui est le cas ici– il suffit de multiplier par 1000. Ce concept de densité fait double emploi avec celui de MV, apporte beaucoup de confusion et n'est pas « propre », physiquement parlant. Par exemple l'eau et l'air on la même densité ! Si ça ne tenait qu'à moi, la notion de densité se retrouverait au musée sans regret.

Pour la suite, on ne parlera plus que de MV, qu'on notera ρ (la lettre grecque rho). Pour simplifier certaines équations on peut également utiliser le volume massique qui est l'inverse de la MV, donc en $\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ et noté v. Par exemple le volume massique de l'eau est $v_e = 1/\rho_e = 1/1000 = 0{,}001\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ (un litre par kilo).

15.2 Les masses volumiques d'une poudre.

La plupart des matériaux composant un émail sont des poudres. Si on mesure une masse de poudre et son volume, on obtient une MV *apparente* qui est celle d'un mélange de grains de matériau et d'air entourant ces grains. Cette MV dépend de la granulométrie (donc du broyage), de la façon dont la poudre a été tassée avant la mesure, de l'humidité éventuelle, etc. Elle ne dépend donc pas que du matériau, elle est *sans signification*.

On a besoin de connaître la MV des grains seuls, la masse volumique *réelle* du matériau. On peut l'obtenir par une documentation (Wikipedia par exemple) ou la mesurer : on la met en suspension dans de l'eau, on mesure la MV de ce mélange et on utilise l'équation (2) plus bas.

Une légende traîne dans certains ateliers, selon laquelle la MV apparente serait la masse molaire (MM) du corps dont cette poudre est faite. C'est évidemment faux, il n'y a pas de lien direct entre MV et MM, même si ceux qui ont une grande MM ont souvent aussi une grande MV apparente et inversement.

15.3 Quelques équations utiles.

On dispose d'une masse m_p de poudre dont la MV est ρ_p, son volume *réel* V_p est donc égal à m_p/ρ_p, et de même pour une masse d'eau. Le volume de la suspension est la somme des deux volumes, d'où l'équation de base :

$$V_t = V_p + V_e = \frac{m_e}{\rho_e} + \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{m_t}{\rho_t} \qquad (1)$$

où e est relatif à l'eau et t à la totalité du mélange.

En torturant cette relation (1), on peut la faire parler :
– on peut déterminer la MV vraie d'un matériau simple ou la MV moyenne d'une

29. également nommée « gravité spécifique » entre autres noms absurdes.

recette après avoir mesuré la MV du bain :

$$\rho_p = \frac{m_p \rho_t \rho_e}{m_t \rho_e - m_e \rho_t} \tag{2}$$

– pour ensuite déterminer la masse de poudre contenue dans une masse d'eau :

$$m_p = m_e \frac{v_t - v_e}{v_p - v_t} \tag{3}$$

– ou, plus utilement, la quantité d'eau à utiliser pour obtenir une MV voulue :

$$m_e = m_p \frac{v_t - v_p}{v_e - v_t} \tag{4}$$

– ou la MV du bain obtenu avec une masse d'eau et une masse de poudre données :

$$\rho_t = \frac{m_e + m_p}{m_e v_e + m_p v_p} \tag{5}$$

– ou encore la masse de poudre contenue dans un volume ou une masse de suspension :

$$m_p = V_t \frac{\rho_p(\rho_t - \rho_e)}{\rho_p - \rho_e} = m_t \frac{\rho_p(\rho_t - \rho_e)}{\rho_t(\rho_p - \rho_e)} \tag{6}$$

Cette dernière équation (6) est appelée « formule de Brongniart [30] ».

Ces relations, aussi simples soient-elles, sont pénibles à manipuler à la calculette, l'utilisation d'un tableur est recommandée.

15.4 Exemples pratiques.

15.4.1 Mesure de la masse volumique d'une barbotine.

FIGURE 7 – exemple d'aréomètre

L'appareil qu'on est sensé utiliser pour mesurer la MV d'un liquide est un aréomètre (et pas un aéromètre) mais ce flotteur gradué en verre est coûteux, fragile et source d'erreurs si on ne sait pas bien l'utiliser (le menisque) et n'est pas

30. voir http://www.potters.org/subject11877.htm . Alexandre Brongniart n'a-t-il écrit qu'une seule « formule » ? j'en doute...

adapté aux barbotines qui cachent les graduations. À noter que les aréomètres pour la bière ou l'alcool sont inutilisables, leurs gammes vont de 800 à 1010 alors que nos besoins pour l'émail sont entre 1200 et 1600 kg/m^3.

Une balance précise et une petite bouteille en matière plastique constituent un bien meilleur « densimètre ».

Ma bouteille vide pèse 23 gr, et 295 gr pleine d'eau.
Elle contient donc 0,272 litres. Pleine de mon émail liquide à mesurer, elle pèse 409 gr. La MV du dit émail est donc (409-23)/0,272 = 1419 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

15.4.2 Détermination de la masse volumique réelle d'un matériau.

Un fournisseur de porcelaine de coulage dit qu'il faut la préparer en utilisant 0,44 litre d'eau par kg de poudre et que la barbotine obtenue est de densité 1,74. On utilise l'équation (2) :

1×1740×1000/(1,44×1000-0,44×1740) = 2580,071
2580 n'est pas idiot, la plupart des matériaux céramiques ont une MV proche de 2500 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

15.4.3 Combien faut-il d'eau par kg d'émail ?

Mon émail sec a une MV de 2500 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ et je veux un bain à 1500 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. L'équation (4) donne

1×(0,0006666-0,0004)/(0,001-0,0006666) = 0,7996
ou, ce qui revient au même, (0,6666-0,4)/(1-0,6666) = 0,7996 ; il faut donc 0,8 litre d'eau pour obtenir un total de 1,8 kg de bain, c'est à dire 1,2 litre.

15.4.4 Correction de la recette d'un émail.

J'aimerais ajouter 2% d'un matériau quelconque à un reste de mon émail du 15.4.1. J'ai donc besoin de savoir combien de matière sèche contient cette barbotine. Deux possibilités :

1. je connais la MV de sa matière sèche qui est, par exemple, 2450 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. Masse du seau déduite, j'en ai 8,530 kg, soit 6,011 litres. L'équation (6) donne la masse d'émail sec :
   0,006011×2450×(1419-1000)/(2450-1000) = 4,255 kg
   et je dois ajouter 85 gr du susdit matériau dans mon seau, sans oublier de ressasser ;
2. j'ai oublié de mesurer la MV de la recette à corriger le jour où j'ai préparé le bain initial (étape 15.4.2), je prélève alors quelques grammes de bain que je fais sécher, et je connaîs le rapport m_p/m_t par pesées. Cette deuxième méthode étant fastidieuse, j'en profite pour déterminer la MV de la recette (équation 2) afin de me retrouver dans le premier cas la prochaine fois.

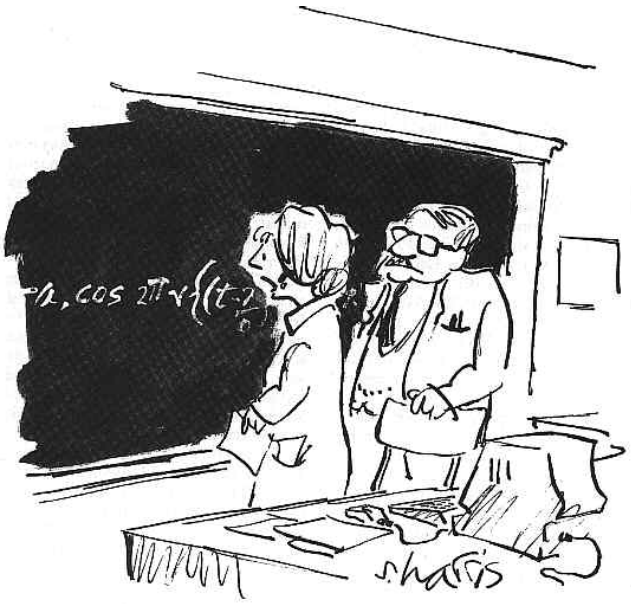
15.4.5 Trop épais ou trop liquide.

Si un bain est trop épais (sa MV est trop grande), il faut ajouter de l'eau. S'il est au contraire trop liquide il faut en retirer –après décantation– ou ajouter de la

matière sèche. Mais combien ?

On connaît ρ_p, on mesure ρ_t et, au choix, V_t ou m_t (quand on a l'un, on a l'autre). Avec (6) on connaît m_p donc m_e actuelle par soustraction. Avec (4) on connaît m'_e souhaitée, ce qui me permet d'ajouter ou de retirer la différence en eau.

Si on préfère ajouter de la matière sèche (en retirer est plus compliqué ;) la quantité finale doit être $m'_p = m_p \dfrac{m'_e}{m_e}$ et l'apport à effectuer est $m'_p - m_p$.



16 Annexe : *mes* courbes de cuisson.

Les grandes personnes ne comprennent jamais rien toutes seules, et c'est fatigant, pour les enfants, de toujours et toujours leur donner des explications.

– A. de Saint-Exupery "Le Petit Prince"

Je me suis construit un four qui fonctionne au gaz naturel et muni d'un brûleur « jet » à grande vitesse de sortie de la flamme[31], et je peux ainsi conduire des cuissons assez rapides. Si vous disposez d'un four plus « traditionnel » avec des brûleurs à air induit, vous devrez vraisemblablement adopter des courbes plus longues.

16.1 oscillations.

Tout comme un four électrique, mon four gaz est commandé par une régulation. Elle transforme la conduite fastidieuse de la cuisson en une simple sur-

31. voir http://didierdescamps.fr/four/four.pdf

veillance, et c'est très appréciable ! Mais cette régulation "tout ou peu" (tout ou rien en électrique) entraîne des légères oscillations de la température réelle autour de la consigne, visibles en figure 8. Elles ne dépassent jamais 2℃ et n'ont pas de conséquences sur les pièces en cours de cuisson.

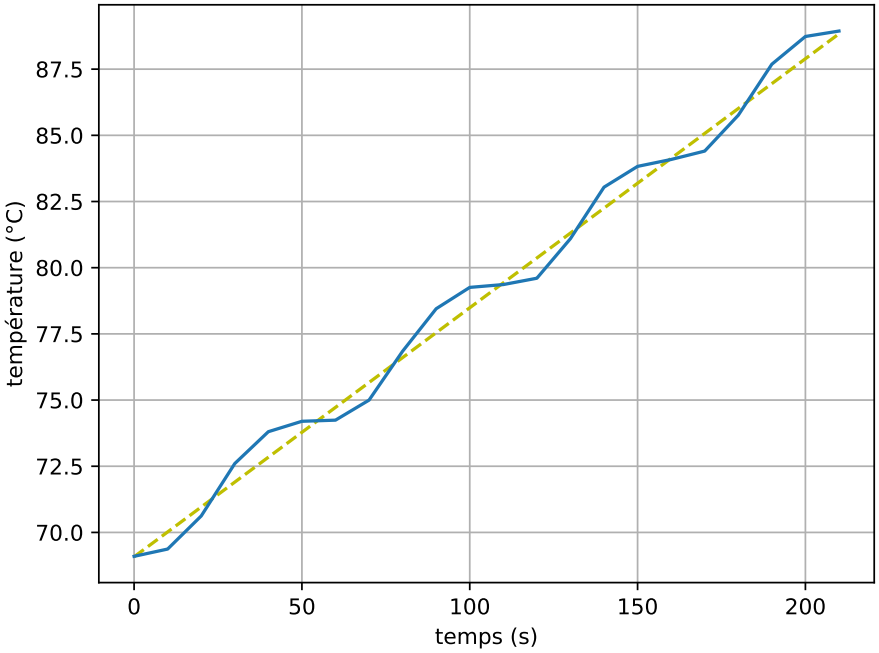


FIGURE 8 – consigne et température réelle.

16.2 Dégourdi.

La "courbe", toujours légèrement *oxydante* (105% environ), n'est qu'une rampe, une simple droite à 150℃/heure jusqu'à 950℃, suivie d'un palier de 10 minutes pour bien dégazer le tesson et le débarasser des matières organiques combustibles. Je ne me soucie pas de la légende du « point quartz » (le point quartz est une réalité, mais le besoin qui en découlerait de faire un palier est une légende). Même les plus grosses pièces cuisent ainsi sans souci en un peu plus de 6 heures. Le refroidissement naturel prend 24 h et je commence à ouvrir légèrement en dessous de 180℃ pour qu'il ne s'éternise pas.

16.3 Séchage.

Il m'arrive d'enfourner des pièces manifestement trop humides pour être dégourdies sans risquer d'éclater. Je finis de les sécher la veille de la cuisson en montant le four chargé à 150℃/heure jusqu'à 60℃, puis jusqu'à 90℃ quelques heures après, puis jusqu'à 110℃ et je fais un palier de 20 min environ.

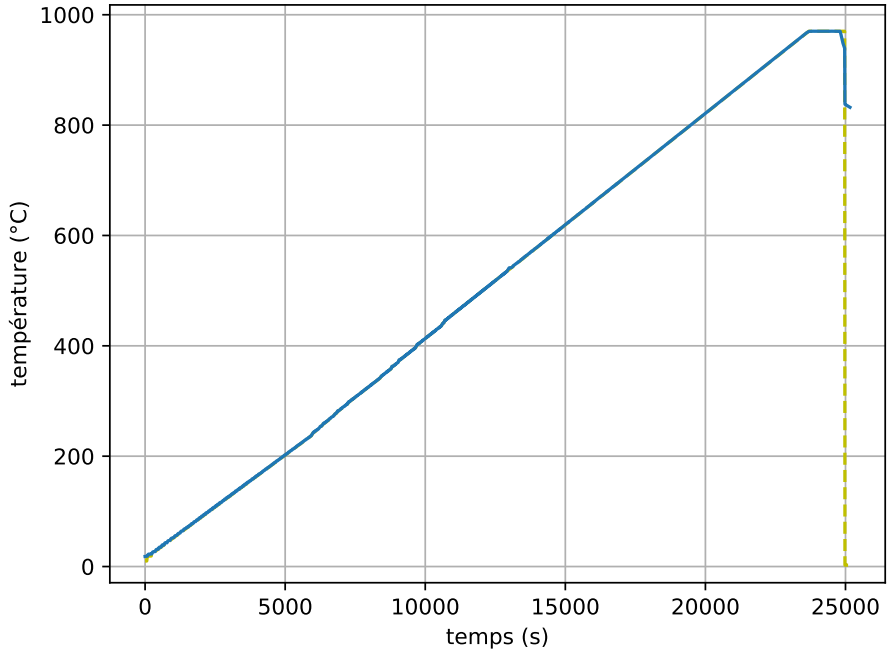


FIGURE 9 – cuisson de dégourdi.

Un miroir brièvement placé en sortie de four permet d'évaluer l'humidité restante : il ne doit pas s'embuer trop vite (il s'embuera toujours un peu, la réaction chimique de combustion produit de la vapeur d'eau). C'est assez subjectif, mais ça fonctionne.

16.4 Émail.

Ma cuisson d'émail est stable, j'ai choisi d'adapter mes émaux à une courbe standard plutôt que l'inverse. Je cuis en *réduction* à cône "huit et demie", le maximum me permettant d'avoir peu de déformations sur des pièces tournées grandes et fines. Un jour je prendrai le temps d'essayer une cuisson en oxydation. Comme je suis censé obtenir les mêmes résultats qu'en four électrique, vous comprenez pourquoi je ne suis pas très pressé de faire l'essai, mais ça sera l'occasion de mourir un peu moins bête.

Comme pour le dégourdi, c'est une simple droite *oxydante* (phase A sur la figure 10) à 320℃/heure jusqu'à ce que la puissance maximale soit atteinte (point B), soit vers 800℃ selon la charge. Le four monte ensuite comme il peut jusqu'à 900℃, et je passe alors en *réduction forte* (90%) (point C) jusqu'à 950℃, et ensuite en *réduction modérée* (95%) jusqu'à la température finale TF. À l'approche de celle ci, vers 1250℃ environ, je baisse la puissance pour que la température vienne asymptoter TF (zone D). J'obtiens ainsi une charge équilibrée sans zone chaude ou froide. TF est atteinte quand la petite montre Orton n° 7 est tombée, ce qui cor-

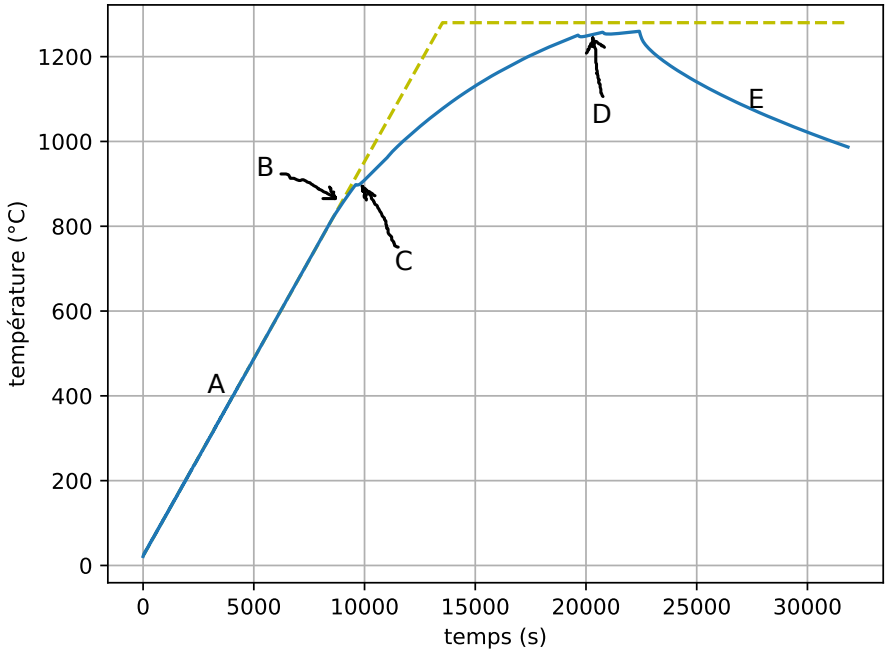


FIGURE 10 – cuisson d'émail.

respond aux n° des grands cônes Seeger entre 8 et 9. Le lecteur du thermocouple indique alors entre 1260 et 1270°C. La cuisson dure entre cinq heures et demie et six heures.

Un zoom sur le passage en réduction (C) est en figure 11.

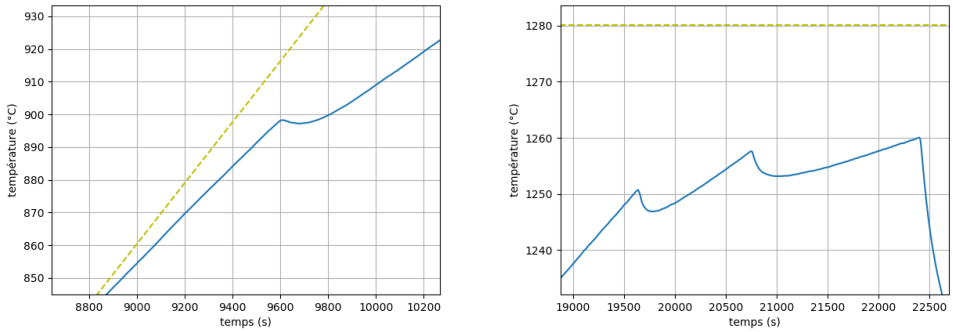


FIGURE 11 – passage en réduction et "palier" final.

Ce nouveau réglage diminue la puissance et provoque une baisse de l'écart entre les zones chaudes et froides, et donc une baisse dans la zone chaude où se situe le thermocouple. On voit aussi que la puissance maxi est atteinte et que l'écart à la consigne se creuse. Le même phénomène de baisse apparente par équiligrage

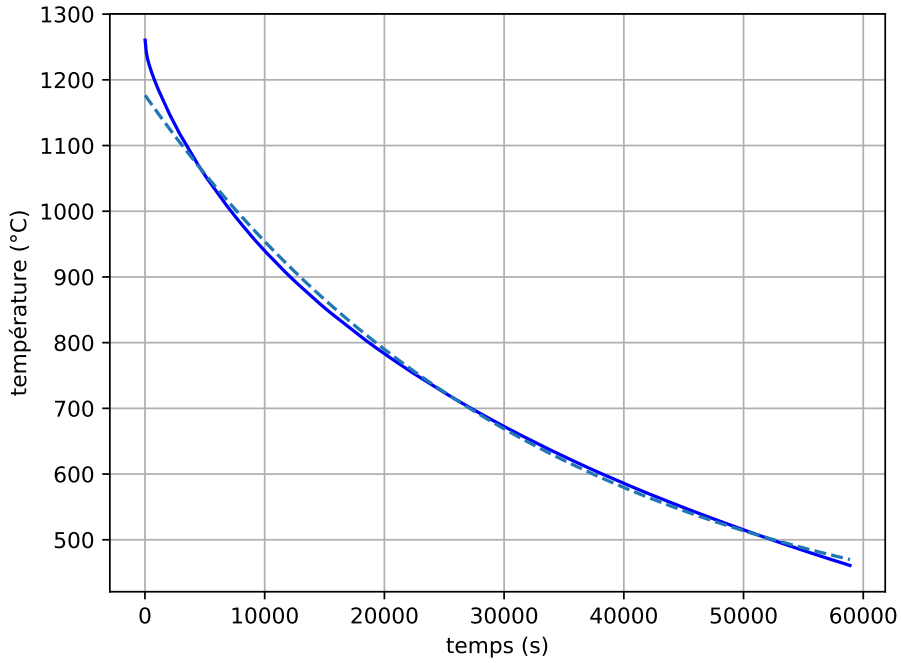


FIGURE 12 – refroidissement.

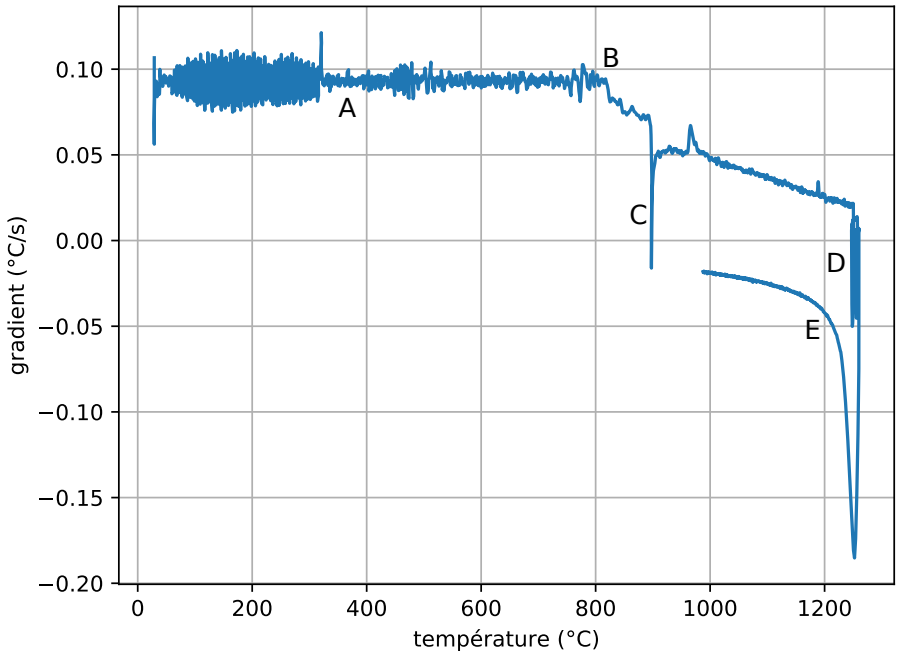


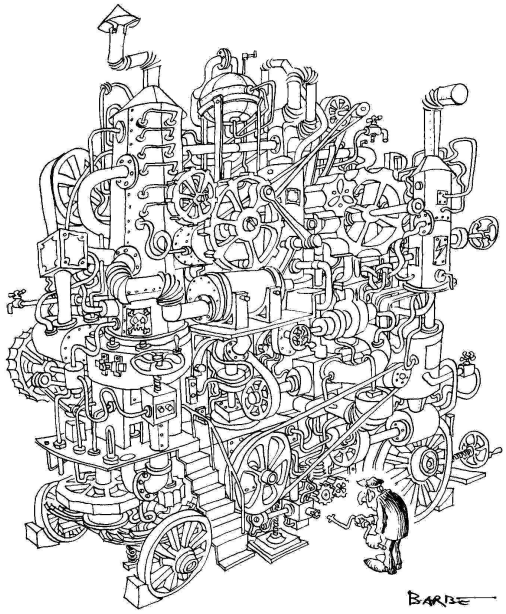
FIGURE 13 – cuisson d'émail.

se produit lors du pseudo-palier final.

Je ne suis pas intéressé par les cristalisations et je veux des émaux alimentaires et brillants, je laisse donc le four refroidir naturellement et rapidement sans intervenir (E). Cette phase de refroidissement devrait être en première approximation une exponentielle décroissante. Mais comme les parois du four ne sont pas à l'équilibre thermique comme elles le seraient après un très long palier, le début du refroidissement est plus rapide que le modèle exponentiel. Pour la suite l'accord entre le modèle et les relevés est très bon. La figure 12 compare l'évolution réelle (en trait plein) avec l'exponentielle qui la modélise au mieux (en pointillé).

Une autre représentation de la même cuisson d'émail est en figure 13. On y voit le gradient temporel de température (la dérivée de la température par rapport au temps) en fonction de la température. La zone A est "bruitée" du fait des mini-oscilations de la régulation, mais on retrouve bien en moyenne 0,09°C/s soit 320°C/h.

16.5 Mono-cuissons.

Mon tout premier four en briques lourdes était un monstre de consommation, erreur de jeunesse. Dans ces conditions je pratiquais la monocuisson pour sauver quelques francs. Avec le four moderne en fibres de maintenant il n'en est plus question, les pièces défectueuses que provoque la monocuisson me coûteraient davantage que les quelques euros économisés. À mon humble avis le jeu ne vaut pas la chandelle.

Une cuison oxydante se prête mieux à la mono-cuisson. Si cela vous tente, vous devrez cumuler les précautions des cuissons de dégourdi et d'émail : séchage (la terre crue a absorbé l'eau de l'émail), montée lente strictement oxydante jusqu'à 950°C et réduction (ou pas) ensuite.