FRITTAGE DES EMAUX (1)

A mes amis potiers qui m'ont accueilli sur leurs marchés alors que je passais une époque éthylique très dure.

Parmi les quatre éléments qui œuvrent du début à la fin de notre curieux métier, il semble bien que la terre et le feu soient ceux qui parlent le plus au potier. Il est d'ailleurs curieux de constater que les deux autres – l'eau et l'air – sont comme les antagonistes de ceux qui fascinent le manouvrier que nous sommes tous.

Les carrières attirent le potier, le feu est peut-être comme un lointain souvenir d'une intense mémoire, celle de la lumière. Et si les gîtes de terre sont comme les matrices où l'on aime bien se reposer à errer tranquille, confiant, pour ce qui me concerne, le feu est l'Amoureux. J'en suis complètement fou.

Je n'ai jamais rien connu de plus merveilleux que le feu. On dirait qu'il est l'outil sans forme, le creuset qui crée, le berceau de l'éclat. Plutôt que de s'épuiser à le dompter, l'expérience m'a appris qu'il valait mieux le servir.

Le servir comme un soutier, comme un charbonnier, tête un peu baissée mais l'air canaille, se cachant mais regardant en coin : si on ose le braver en face par excès de folie, d'hypnose, il nous retire le pouvoir de le contempler en nous rendant aveugle. C'est comme un sort et donc, cela vaut certainement le coup de le connaître, puisqu'il a tant de force.

Four de frittage, fiable et solide, pour la technique en continu

Servir le feu, c'est le laisser cheminer là où il veut, c'est lui donner notre attention, c'est le rendre joyeux par l'air – son espace –, c'est aussi le craindre en restant debout, lui parler comme à un maître, sans les mots, avec le cœur et les mains, en dansant et en chantant. Et que celui qui n'a jamais vu fondre cette matière informe que sont les poudres dans un creuset se dise qu'il doit se méfier de ses certitudes céramiques. Car c'est une chose que de calculer, de mesurer et de peser, c'en est une autre que de fondre. La fusion est le rituel du feu, à notre portée. Elle est le verbe céramique, le mouvement secret de la beauté, tout comme l'embryon donne naissance à un beau bébé : la fusion nous place analogiquement au même lieu qu'au sein le plus secret du ventre maternel où l'on observe le petit qui se forme. Elle nous permet de voir vraiment, de comprendre sans livre, de lire sans penser. Elle permet de continuer le geste du potier sans sa présence, sans son consentement même, en donnant au vase la dimension qui nous dépasse, celle qui fait simplement dire à l'enfant « c'est beau... » l'œil envoûté et brillant, retenant le souffle.

On se doutera donc que je ne fritte pas mes émaux par seul esprit de pratique ou par concours d'athlète de la poterie. Le frittage, c'est comme un cassoulet ou autre plat réchauffé dans une bonne vieille cocotte: il est meilleur. Les feldspaths, le silex, les granits, les pierres à chaux, etc. mirent des milliers d'années pour se former, pour arriver à une telle perfection, à une maturité toute offerte pour le potier et j'essaie de respecter à peu près le même rite que celui des secrets gîtes…

Le feu nous permet, à nous les céramistes, d'agir à l'image d'un accélérateur temporel enchanteur. Avec lui les émaux mûrissent pour donner leur visage interrogatif, mais encore faut-il ne pas vouloir aller plus vite que le temps.

Combien de fois passons-nous à côté d'un émail merveilleux, juste parce que nous ne tamisons pas comme il faut, ou parce qu'il manque quelques petites heures de cuisson ? Ma vie de potier m'a appris que le feu et le broyage sont presque plus importants que la manie du gramme dans les mélanges de matières premières.

Fritter, c'est faire les premiers travaux de la pierre philosophale des potiers. C'est monter en grade d'un coup par le feu les matières préparées, en leur permettant d'atteindre un état non ordinaire d'union subtile, un mariage pluri-ethnique qui dépasse chaque race minérale, chaque identité brute. C'est présenter au pot une parure déjà repassée, bien cousue et inviter ce dernier à la revêtir comme un costume fantastique, avec ses manières et sa petite folie. Un pot peut délirer avec une fritte! Comme sa forme est terminée, parachevée avec soin, on n'aurait pas idée de l'habiller à coups de poudres inégales... Sauf si une cuisson, comme autrefois, lui permet de les fritter tout en les cuisant. C'est ce qui se passe, me dira-t-on, lorsque les mélanges sont effectués et cuits comme le disent les livres. Je n'en suis pas si sûr.

Le frittage autorise à chaque brin de molécule ce mariage intégral, qui offrira l'éclat à l'émail, qu'il soit mat ou brillant, translucide ou opaque. On sent alors que chaque petit bout de matière est à sa place, qu'il ne peut y avoir plus haute expression, la pièce est « cuite », elle est mature, elle est plus grande que l'espoir premier, plus forte que nous. Elle a touché l'irréel.

Les motifs à ras de terre

1- Préparer une formule d'émail avec des matières premières, tamiser, émailler et cuire sur cru.

2- Faire la même préparation et cuire sur biscuit.

3- Réaliser une fritte avec votre même formule, broyer à souhait et cuire sur cru.

4- Agir de même et cuire sur biscuit.

Aucune des glaçures ne se ressemblera, et pourtant il s'agit rigoureusement de la même formule.

Il faut ajouter qu'avec le frittage, le potier peut introduire des corps qui sont généralement solubles (dans l'eau) et donc dépasser les limites des formules classiques. Le frittage, c'est vraiment la démence du céramiste, elle lui permet d'aller plus loin, de crever les limites, de proposer aux formules des corps qui sont habituellement exclus. Ce sont les chlorures, les nitrates, les sulfates, quelques carbonates, borates et divers, soit plus d'une centaine de corps solubles. Si on les utilisait dans des formulations normales, sans les fritter, ils se dissoudraient dans l'eau et entreraient dans le tesson du biscuit, ce qui déséquilibrerait complètement la formule. En les frittant, c'est-à-dire en les fondant avec d'autres autour de la silice, on les incorpore dans les formules et ils ne sont plus solubles, ils apportent leur esprit et offrent un éventail de possibilités inouïes.

D'autre part, le frittage c'est la liberté. Lorsqu'on s'aperçoit que les céramistes sont pieds et poings liés, prisonniers des quelques trusts internationaux qui fabriquent les émaux, cela me suffit pour m'en libérer. Bien entendu, les émailleurs industriels sont nécessaires et je ne les blâme pas. Mais entre un bidet, de

Faites-le vous-même !

la vaisselle de cantine incassable, un pissoir et le travail d'un artisan ou artiste potier, il existe pour moi la même distance qu'entre un animal et un minéral : deux mondes complètement dissemblables dont l'un fait ingurgiter à l'autre ce qu'il produit. Cela signifie que si l'on trouve en effet des frittes toutes faites issues des industries céramiques, elles sont d'un ennui et d'une pauvreté à faire pleurer Palissy. Avec les émaux industriels de leurs catalogues, je n'ai jamais réussi à fabriquer que de l'industriel.

Enfin, une des dernières raisons de mon militantisme du frittage est qu'il permet de résoudre la question des corps toxiques comme l'oxyde de plomb, certains composés de baryum et de nombreuses autres matières qui donnent des émaux remarquables mais qui, seules, sont des poisons. Si l'on ajoute à cette ovation que les éléments volatils ont déjà été dégagés par frittage, que l'on n'a plus de boursouflures, de picots et autres petites crottes au détour d'une superbe pièce encore enfournée, on comprendra cet hymne dont je persiste et signe l'emploi après vingt cinq ans de céramique.

LE PRINCIPE DU FRITTAGE

Rappel sur les silicates

Le frittage est donc la réalisation d'un silicate insoluble à partir d'éléments, solubles ou non, qui sont fondus tous ensemble. Pourquoi un « silicate » ? * Il est bon de se rappeler que nos émaux sont essentiellement des silicates. Les terres aussi d'ailleurs. Il en est ainsi à cause de notre géochimie terrestre qui représente une famille de corps abondants dans la nature, regorgeant elle-même de silice.

Nos géochimistes ont prouvé que la terre, au début de sa formation, était une masse originelle pâteuse lorsqu'elle était dans sa phase de fluidité ignée. Il a été possible de déterminer quel est, en moyenne, l'ordre de superposition des éléments chimiques dans la terre ou plutôt, en tenant compte de la fluidité initiale, quelle est la répartition de ces éléments dans notre planète encore incandescente et directement soumise aux principes de mécanique de la pesanteur: plus près de la surface se tiennent les roches légères riches en oxygène et en silicium, en aluminium alumine, silice et divers. Plus bas les roches s'alourdissent.

Elles sont moins riches en silicium et en aluminium mais sont plus chargées en fer et en magnésie. Plus bas encore l'oxygène disparait et il ne reste plus que les métaux lourds parmi lesquels le fer domine de beaucoup, puis après lui le nickel.

En revenant sur le plancher des vaches, on s'aperçoit qu'après l'oxygène qui forme environ la moitié de l'écorce terrestre, le silicium est le composant chimique le plus abondant. Il forme le quart de la masse, et il ne reste donc qu'un autre quart pour tous les autres éléments – aluminium, fer, puis calcium, magnésium et les alcalis (divers sels basiques) : naturellement, l'écorce terrestre se comporte, vue d'un satellite, comme un sorte de laitier fait d'un silicate d'alumine, de calcium, de magnésium, de fer et d'alcalis. C'est pourquoi notre planète est le bonheur des potiers…

Mais tout cela est dans un état de bazar absolu. Du point de vue global, l'homme est comme une petite fourmi dans le dédale des matériaux qui lui sont proposés. Pour lui, ils sont livrés dans une certaine imperfection et tout son art consistera à les trier puis à les préparer à des fins créatrices.

Il constate d'abord qu'il existe plusieurs états de la matière, états qui unissent différemment les matériaux de l'écorce évoqués plus haut: état gazeux, ionisé, liquide, colloïdal, solide, cristallin, amorphe, mésomorphe, vitreux, etc. La céramique intéresse l'état solide, cristallin et vitreux.

La structure finalement acquise par un solide dépend essentiellement des conditions de sa solidification. Suivant les cas, on peut avoir, selon la composition du corps également, une gamme énorme de structures qui va du cristal parfaitement organisé à l'état amorphe. C'est ce dernier qui concerne nos poteries dans la majorité des cas.

L'état amorphe est l'opposé de l'état cristallin, parce que les cristaux ont fatalement une dimension organisée assez grande par rapport à ce qui les compose. L'état amorphe est celui de grains très fins qui ont une structure ténue. La masse est ici formée de particules dont la disposition en réseau constituerait des cristaux mais leur degré de finesse est tel qu'à proprement parler, il n'y a plus de faces, de réseaux.

C'est pourquoi les scientifiques ont nommé cet état dans les cas où la structure cristalline n'apparaît pas nettement. Cela signifie que beaucoup de substances considérées comme amorphes sont des agglomérations de très nombreux petits cristaux, mais qui sont orientés dans toutes les directions au gré du « hasard ». C'est le cas de la silice et du marbre par exemple.

L'homme a alors cherché à y voir plus clair et les céramistes, les chimistes, les géologues, les physiciens, les botanistes, etc. se mirent à classer tout cela selon leur langage scientifique et les spécificités de raisonnement de leur science. Les unes classent selon les sels minéraux, les autres par rapport au carbone, d'autres selon la notion de valence (structure moléculaire chimique)… C'est qu'ils utilisent tous les corps possibles et que ces derniers sont dans de nombreux états différents. Devant la complexité et l'obscurité des nombreux langages employés dans la chimie des silicates, les céramistes se sont dit par constatation qu'il existe des familles de corps qui vivent ensemble et qu'elles ne peuvent se reconnaître qu'en leur donnant un lieu d'être dans lequel chacun a sa raison d'exister. On s'est mis à commencer la nouvelle écriture des fous du feu, en ne tenant compte que des identités qui constituent les familles.

Le feldspath :

K_2O, Al_2O , 6 SiO_2 par exemple.

Dans cette famille, on trouve la silice, l'alumine et la potasse. Avant, ils étaient le silicium, l'aluminium et le potassium, corps purs séparés et non unis à l'état d'oxydes.

Ainsi en est-il de la plupart des minéraux qui intéressent le potier. Il a pu avec son frère le géologue les extraire du sol et il a devant lui dans des récipients les roches broyées avec lesquelles il va rêver. En cherchant comme un passionné et en faisant de nombreux banquets avec son pote le géologue, le potier, après de gros efforts, a enfin pu réunir les matériaux qui le rendront alchimiste.

Le géologue lui a donné ses formules, qu'il nomme formules structurales, le potier les a transformées avec un autre pote chimiste en formules unitaires ou dualistiques. Cela fait trois langages pour une seule famille : on comprend les prises de têtes ! Mais ce n'est pas compliqué. Il suffit d'écouter le géologue, le chimiste et voilà. Exemple : l'albite. Le marchand l'appelle le feldspath sodique. Le géologue l'albite et donne sa formule structurale :

$NaAlSi_3O_8$

Le chimiste explique au potier qu'il s'en tirera mieux en écrivant, pour ses calculs, la même famille albite :

6 SiO_2, Al_2O , Na_2O

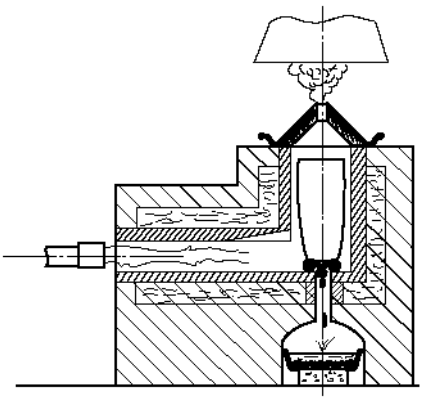
en finissant son café et en lui disant qu'il appelle l'albite « sodium silicoaluminate »!

Principe de réalisation du frittage

On peut mettre les poudres dans un creuset, fondre et laisser refroidir, casser, piler : c'est cher, long et justifiable pour d'infimes quantités.

Le frittage est valable lorsqu'il est, à mon avis, réalisé en masse. Lorsqu'on voit par exemple le prix des matières premières qui sont globalement peu chères et que l'on compare ce prix à celui d'une fritte, on trouve un rapport de 15 à 30 ! Rien que pour fondre et broyer !

Pour réaliser le frittage en masse, il faut un système qui puisse agir en continu jusqu'à ce que l'on en ait assez. Voici le schéma de ce système.



Fonctionnement : on met le four en chauffe pour atteindre la température de frittage, qui dépend des mélanges. Une fois la température atteinte – soyons patient –, on remplit le creuset à moitié de poudre compactée (voir plus loin « préparation des poudres ») et on attend les premières gouttes de matières fondues qui coulent dans l'eau. C'est parti... A ce moment, on peut remplir le creuset presque complètement, à condition que le mélange ne bour-

Construction d'un four à fritte

soufle pas, ce que l'on voit dans la première opération : il est en effet des mélanges qui gonflent, selon les alcalis que l'on emploie.

Puis cela coule comme de l'eau en continu, il suffit de remplir le creuset à la demande. C'est assez rapide. Je fritte environ 5 kg d'émail en 3 heures, ce qui me coûte, à par la construction du four et du creuset, à peu près 7 kg de gaz et un peu d'électricité pour le broyage ultérieur.

En tombant dans l'eau, les gouttes de liqueur minérale s'éclatent et deviennent ténues, très faciles à broyer. Il suffit de décanter et de recueillir le verre, de le faire sècher sur des plaques en plâtre recouvertes d'un chiffon: il ne faut aucun contact entre le plâtre et le futur émail, car le soufre contenu dans le plâtre souillerait l'émail et engendrerait du bullage.

Une fois l'opération terminée, avant de couper le four et de fermer ses carnaux pour ne pas casser le creuset, je nettoie ce dernier avec un mélange de :

silice 50

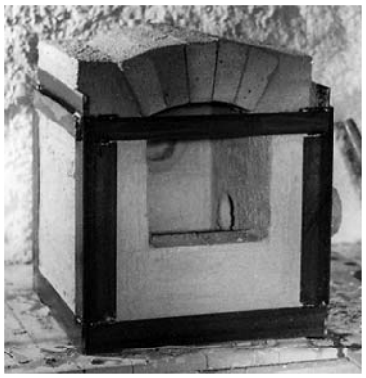
nitrate de potassium 50 (salpêtre)

que je broie ensemble à la main dans un mortier. Ce mélange « lave » le creuset et il devient tout propre à une opération ultérieure.

Fabrication du four à fritte

Plusieurs solutions et, comme d'habitude, je choisis la moins chère et la plus jouissive. Vieilles briques d'occasion pour la structure, brûleur à air pulsé fabriqué par le même fou mais par contre laine réfractaire de premier choix pour le revêtement isolant et briques très réfractaires pour l'enceinte. (A chercher d'occasion chez Giverne près de Figeac, en bon état et à un tarif raisonnable).

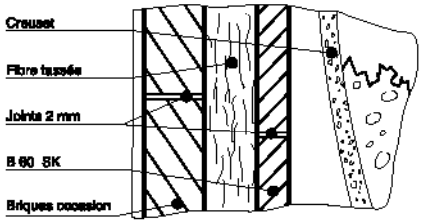
Par contre, il vaut mieux fabriquer soi-même son brûleur à air pulsé, parce que là, même l'occasion est chère. Je choisis l'air pulsé et gaz pour échapper à l'électricité dont les factures me laissent un mauvais souvenir. Mais ce n'est pas compliqué.



Premier four de frittage

Revenons à notre schéma de four (voir plus haut). Il faut impérativement un petit four très solide, parce que le frittage travaille énormément les réfractaires. La puissance de feu, les chocs thermiques, la température, les atmosphères terribles des matières en dégazage et en fusion, etc. tout concourt à faire subir au four un traitement d'enfer. Donc, du costaud, car c'est là que se déroule le premier délire de l'émail, la rencontre indicible avec son maître le feu et la salle de mariage ethnique: des fois ça gueule, mais ça marche toujours à condition de respecter les poids et mesures, les rites aussi.

Voici le schéma de principe d'un des murs de ce four :



On constatera que les briques extérieures servent de bloc compact, la laine d'isolant extrêmement efficace et les briques d'enceinte, à 60% d'alumine soigneusement montées, de salle d'ambiance diabolique. Ne transigez pas : je n'exagère pas en vous conseillant cette qualité intérieure de réfractaire, si vous utilisez de vulgaires 33% achetées assez cher chez les fournisseurs de barbecues, vous utiliserez votre four une fois et votre enceinte sera autant frittée que votre émail.

. Briques Giverne chez Matcéram, Puy Blanc 46100 Cambes. Tél. 05 65 40 02 36 Fax: 05 65 40 05 51. Types : briques lourdes réfractaires d'occasion. Prix unitaire : 3,50 F HT.

. Fibre réfractaire cérachamfiber en vrac 1425°C : 42 F le kilo HT, toujours chez Matcéram.

. Chez Bony, 53 Bd Fauriat, BP 42 42001 St Etienne cedex. Tél. 04 77 32 99 23, les super briques d'enceinte type B60 SK car elles résistent aux sels, aux gaz et au diable : 14,75 HT pièce. Cher mais presque éternel.

. Toujours chez Bony : un fût de 50 kg de réfrajoint type 65 qui résiste aussi au diable, pour fixer les briques B60 SK et toutes les autres.

. Des ferrailles type cornière de 70 mm, une barre de 6 mètres qui vaut dans le Puy de Dôme environ 120 F HT la barre.

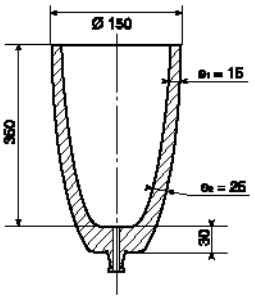
Là aussi, concernant la cornière, il faut aller chez des ferrailleurs qui vendent des barres d'occasion, parce qu'elles ont un défaut d'aspect pour faire les ponts ou les buildings, genre de défaut dont on se fiche éperdument et qui divise le prix de la barre par deux.

Un mot sur les cornières de 70 mm. On me dira que, mécaniquement, une petite ferraille de 25 mm suffit. Mais c'est sans compter les contraintes thermiques qui sont mille fois plus puissantes que celles des poids. Cela veut dire qu'une brique qui se détend par la chaleur a une force identique à l'eau qui fend la pierre lorsqu'elle gèle. Croyez-moi, 70 mm n'est pas trop, le four se mettra en place par la chaleur et par lui-même, suivant les joints de montage qui seront toujours faibles (à peine 2 mm). La colle fait le travail de la dilatation à haute température. Elle se comporte comme un élastique.

Pour monter ce type de four, un peu d'expérience suffit : faites appel aux potiers qui en ont et vous verrez que tout se passera pour le mieux.

Le creuset

De bonne taille – environ 3 litres, il a les dimensions suivantes :



Il possède une tétine collée à son derrière qui sert à l'écoulement de la matière en fusion. Le diamètre du trou ne doit pas être excessif : maximum 7 mm, l'idéal 5 mm, moins c'est trop petit.

Creuset de 1 litre pour test de la fritte

Type de creuset idéal pour le frittage

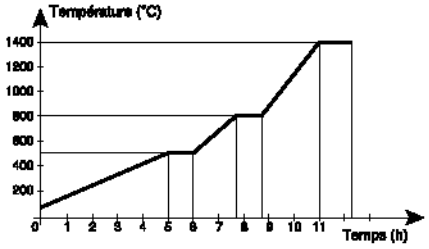
Bien entendu, je fabrique moi-même mes creusets. Il faut prendre son pied jusqu'au bout. Comme je consomme à peu près cent kg de fritte par an, je brûle pour ce faire de trois à six creusets, cela dépend de l'aspect corrosif

Attention ! Fumées toxiques !

des corps. Il faut donc fabriquer ou trouver une terre qui tienne bien les chocs thermiques et la corrosion des sels. On choisira ce dernier facteur comme étant déterminant pour la qualité de la terre. Il faut absolument une terre qui résiste à l'attaque des sels car sinon votre creuset peut être détruit en dix minutes. De plus, on a toujours la possibilité d'agir sur la montée en température, donc sur les chocs thermiques. Mais il est des sels très corrosifs, comme le nitrate de potassium, le carbonate de sodium et d'autres. Il en est de même de quelques oxydes comme l'oxyde de plomb, l'oxyde d'antimoine, etc.

Bien souvent des terres à brique de qualité suffisent à elles seules. Je me débrouille de la manière suivante :

Se rendre chez un fabricant de briques réfractaires de haute qualité, qui résistent au sel : chez moi c'est Bony et je négocie cent kilos de terre chamottée qui lui sert à fabriquer sa B60 SK. Je délaie et tamise au tamis 30. Je sépare la chamotte trop grosse, la sèche et la pile au tamis 30 avec zéro résiduel, je réincorpore à la barbotine restante, je tire celle-ci sur les plâtres toujours avec un linge la séparant du plâtre et ma terre est prête. Je tourne, sèche longtemps (un mois) et je cuis en monocuisson selon la courbe suivante :



Parce que les terres réfractaires ont pour la plupart ce cycle de cuisson. Mais si chez Bony ils sont bien lunés, ils mettent mes cinq creusets dans leur super four pour les briques démentes et ils ressortent mieux cuits que du pain.

Sécurité de fonctionnement du four à fritte

Lorsqu'on jette une poudre dans laquelle il y a du nitrate de potassium dans un creuset et à une température de 1400°C, il se passe presque une détonation immédiatement suivie d'une fumée à côté de laquelle les plus forts pétards sont du foin. C'est quasiment valable pour tous les mélanges. A chaque fois qu'ils sont placés dans le creuset, même compactés, la violence de la température alliée à l'humidité résiduelle du mélange qui passe de 20°C à 1400°C en une seconde déclenche des fumées très toxiques.

Donc, ventilation et hotte ou au pire mais je ne le conseille pas, travail en extérieur dans le sens inverse du vent dominant. Il est vraiment impératif de ne pas respirer, même une seule fois, les fumées qui se dégagent à chaque chargement. C'est très important pour votre sécurité et vos vieux jours, car on ne s'imagine pas combien de poussières et autres petits vecteurs de mort on avale dans notre métier.

Masque pour la chaleur lorsque la fournaise est à 1400°C. Longue cuillère de un mètre pour placer les bouts de mélanges compactés et avec tout cela, on approche de la rencontre du troisième type, ça se déroule bien.

Le masque n'empêche pas de respirer les fumées toxiques ! car les fumées toxiques contiennent souvent des éléments qui rentrent par la peau… Je me rappelle avoir été malade comme un chien alors que j'avais masque, casquette et croquenots : j'étais torse nu et avec la sueur, je me suis enfilé par la peau un petit coktail nocif à côté duquel les résidus du CEA sont du tabac à priser. Hôpital, sirènes, blouses blanches, et surtout diète ! Mais cela ne m'a pas guéri du frittage, j'ai simplement pesté contre moi-même, et me suis procuré un ventilateur d'occasion, placé au bon endroit pour ne plus vivre ce genre de cauchemar.

Essai d'une fritte en petit dans le fourneau. On voit la poudre précipitée dans le creuset à 1300°C.

Un test de la fritte, avant de la produire en continu, est indispensable

Les poudres de départ

Soit : on mélange donc les matières, on en fait une barbotine comme un émail, on tamise et on tire dans des godets en plâtre toujours avec un linge intermédiaire pour compacter le mélange. On sèche et c'est parti.

On examinera les formules dans la partie 2 mais là aussi, deux mots sur la manipulation des matières premières.

Puisque l'on est censé utiliser autre chose que chaux, feldspath, kaolin et silice, il nous passe des corps entre les mains qui ne sont pas très bons pour notre santé mais qui ont des effets céramiques justifiant leur utilisation. Il existe là-dessus une petite publication très intéressante intitulée *Le risque chimique en céramique*.* On devrait tous lire ce texte, qui est fondamental dans l'emploi des matières premières. Il est écrit par des médecins et est issu de leur travail dans les Manufactures de céramique de Limoges.

Daniel Winter

(à suivre)

* Document n° 1V1993
Le Risque chimique dans la céramique, Dr M.-C. CRANSAC - J.-L. FILLOUX - T. MAREZ - B. SERIZAY SMIP - 6, rue Voltaire, 87000 Limoges. Editée par le Centre Interservice de Santé et de Médecine du Travail en Entreprise, 31 rue Médéric 75832 Paris Cedex 17.

Résumé : Limoges est une capitale mondiale des arts du feu depuis le XIIe siècle (émaillerie) – centre mondial prestigieux de porcelaine dure depuis le XVIIIe siecle – fournisseur international de matieres premières pour la fabrication de produits céramiques en notre fin du XXe siècle.
En 1992, Limoges manipule des produits chimiques variés dans quatre secteurs différents : 1) fabrication des pâtes et émaux céramiques - 2) fabrication des pigments céramiques et métaux précieux - 3) fabrication des décalcomanies - 4) fabrication des moules en résines plastiques.
Objectifs : Il a paru utile aux trois médecins du travail de la céramique limousine de dresser d'une part la liste complète des corps chimiques utilisés, d'établir d'autre part un bilan des pathologies professionnelles rencontrées.
* Dans la liste des produits chimiques manipulés, citons quelques uns des plus exemplaires :
• colorants chimiques, tonnages annuels utilisés : plomb 829 - zirconium 250 - titane 107 - cadmium 57 - cobalt 21 - antimoine 20
• solvants : di-acétone alcool: 2000 litres par mois
• résines plastiques et vernis : toutes catégories créées à ce jour
• parmi les substances allergisantes : cobalt - essence térébenthine - vanadium
• autres divers : acide fluorhydrique (par tonnes) - formol - glycols.
Une précision, la silice et SiO2 ont été éliminés de notre étude parce que le risque silicose est bien connu et que les études locales et internationales sont considérables.
* Méthodes de surveillance de la pathologie professionnelle : sont appliquées les règles de prévention et de surveillance fixées par la législation française – notamment par les tableaux des maladies professionnelles reconnues et indemnisées en 1992.

FRITTAGE DES EMAUX (2)

LES EMAUX FRITTÉS

Quelques règles de mélanges

Si presque tout se fritte, les lois sur les silicates propres à nos pots ne permettent pas de faire n'importe quoi, tout en laissant un éventail infini de possibilités. Je n'énumérerai donc pas la liste des matériaux qui se frittent, ils sont trop nombreux, présents dans tous les catalogues de céramique et évoqués dans la littérature abondante sur notre art.

On a bien sûr avantage à fritter les corps qui fondent le plus bas possible, à condition qu'ils forment un silicate ; le reste sera ajouté « au moulin », c'est-à-dire dans le broyeur. Le reste, ce sont les éléments insolubles très réfractaires comme le kaolin et le décompte de silice qui ne sert pas à la fritte, ainsi que les oxydes métalliques. En effet, si on frittait la formule complète, il faudrait monter très haut en température à cause de l'alumine et de la silice, qui sont les oxydes les plus réfractaires. Il y a aussi le calcium, le baryum et d'autres dans la colonne RO des oxydes dits basiques, qui sont réfractaires : c'est pourquoi on ne fritte que le strict nécessaire en oxydes réfractaires, et on s'arrange pour garder les durs à fondre pour l'ajout au moulin, dans la mesure du possible.

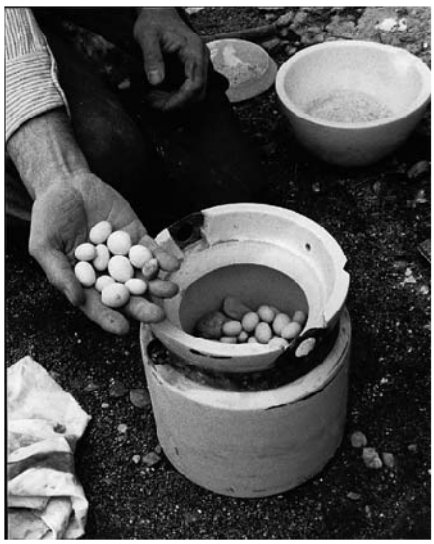
Il faut savoir également que l'action de fritter abaisse significativement le point de fusion ultérieur de l'émail. Par exemple, un émail de grès non fritté, que l'on applique comme d'habitude par trempage ou au pistolet, donnera un résultat très différent du même émail appliqué dans les mêmes conditions mais fritté.

Par exemple :

1 PbO et 1 SiO_2 non fritté fondent à 900°C
1 PbO et 2 SiO_2 non fritté fondent à 1100°C
mais 1 PbO et 2 SiO_2, fritté fondent à 900°C

Cela provient de la notion d'eutectique ainsi que d'autres facteurs de physique céramique comme la grosseur des grains, les effets de pointes et de contacts, etc. d'une somme de facteurs complexes mais connus. Un eutectique, c'est le point de formation

Mortier, pince, creuset :
un peu de matériel et beaucoup de liberté



Jarre et galets de rivière

d'une phase de fusion à la plus basse température possible et qui unit des composants dans des proportions bien précises. Rhodes l'explique assez bien dans son classique *Terres et glaçures* au chapitre 16.

L'histoire générale est donc de mélanger les fondants à la silice. Les oxydes fondants ou les minéraux fondants sont bien connus. Ils sont majoritairement ceux de la colonne RO des formules, plus les composés de borax. Là également, on se reportera au Rhodes ainsi qu'aux autres ouvrages sérieux sur la question, comme le Parmelee ou les travaux de Montmollin.*

C'est l'expérience qui a permis de définir quelques lois très simples du frittage. J'en déduis quatre règles importantes pour fritter :

- La somme des fondants en moles par rapport à la silice doit absolument se situer dans les limites suivantes :

1 mole de fondant pour 1 à 3 de SiO_2.

Cela assure la fusion de la fritte et cela garantit que tous les éléments après frittage sont des silicates.

- Le total des sels basiques – les alcalis –, c'est-à-dire la soude et la potasse, ne doit pas excéder dans les fondants 0,5 mole parce qu'on risquerait alors de rendre la fritte un peu soluble et d'engendrer des défauts dans la glaçure comme son « plombage » dans l'eau.
- Les composés de borax par rapport à la silice doivent se situer dans les limites suivantes :

1 mole de borax pour 2,5 de silice minimum : cela signifie que pour 0,4 de B_2O_3 on doit absolument mettre une mole de silice au moins, sinon on tombe dans les mêmes problèmes qu'avec la potasse et la soude.

- Enfin, comme je le dis plus haut, pour que la fritte fonde, il est avantageux de ne pas dépasser 0,005 à 0,15 mole d'alumine maxi, sinon bonjour les heures de cuisson et la pâtée dans le creuset !

Avec ces quatre règles, on fritte n'importe quoi excellemment.

On résume par un tableau :

Fondant : 1 (RO)… silice 1 à 3.

KNaO ne dépasse pas 0,5 dans le premier des fondants RO

1 B_2O_3 implique au moins 2,5 de silice.

Ne pas dépasser 0,15 Al_2O_3.

Il représente les lois de préparation des poudres à fritter.

Exemple 1 : Préparation d'un émail cristallisé pour les températures de faïence.

C'est un cas typique où il est indubitable de fritter pour employer les températures de faïence assez basses par rapport à celles de grès. Bien sûr, on prendra les précautions propres aux émaux cristallisés très bien expliquées dans l'article de Breillat édité dans *La Revue* et que j'ai personnellement trouvé excellent.*

Les meilleures cristallisations s'effectuent bien sûr aux hautes températures. En faïence, vous obtiendrez de très chaleureux résultats mais comme toutes les faiences : fragiles. Cela vaut tout de même la peine car c'est très beau. Voici une formule pour 980° C :

0,5 PbO	0,2 Al_2O_3	2,2 SiO_2
0,2 ZnO	0,2 B_2O_3	
0,3 Na_2O		

On va apporter PbO par du minium, ZnO par de l'oxyde de zinc, SiO_2 par de la silice, B_2O_3 par de l'acide borique et Al_2O_3 par du kaolin que l'on ajoutera au moulin.

Le cas de Na_2O est intéressant. La fritte en demande 0,3. Si on introduit cette valeur avec du feldspath sodique, non seulement on est contraint de fritter toute l'alumine mais en plus on dépasse la valeur de cette dernière puisque 0,3 de Na_2O apportée par du feldspath sodique donneront immanquablement 0,3 mole d'alumine, alors ?…

Pour bien fritter et avoir un point de fusion raisonnable, on apporte 0,1 Al_2O_3 par du kaolin qu'on ajoutera au moulin. On apportera donc aussi par le kaolin 0,2 de silice. Du point de vue de Na_2O, si on l'amène avec 0,2 de feldspath sodique, ils donneront 0,2 d'alumine ce qui, avec ceux qui sont déjà apportés par le

Coupe faïence Solargil FB 204, Ø 28 cm

Deux exemples

kaolin, ferait 0,3 : trop. On est donc obligé de prendre 0,1 de feldspath sodique qui amèneront 0,1 de Al_2O_3 (donc les 0,2 au total), plus 0,2 de Na_2O qui seront apportés par du carbonate de soude, qui feront les 0,3 au total de Na_2O.

On déduit donc de la formule l'ajout au moulin de kaolin :

0,1 Al_2O_3 + 0,2 SiO_2

On prépare à fritter :

0,5 x 228 = 114 de minium
0,2 x 81 = 16,2 oxyde de zinc
0,1 x 555 = 55,5 feldspath sodique
0,2 x 106 = 21,2 carbonate de soude
0,2 x 124 = 24,8 acide borique cristallisé

On apporte avec cela :

0,1 de Al_2O_3 par le feldspath
0,6 de silice par le même feldspath

Comme on introduit 0,1 de kaolin au moulin, il nous apportera aussi ses 0,2 de silice. Il ne reste donc qu'à ajouter à la fritte :

0,2 + 0,6 = 0,8
d'où 2,2 – 0,8 = 1,4 de silice,
soit 1,4 x 60 = 84.

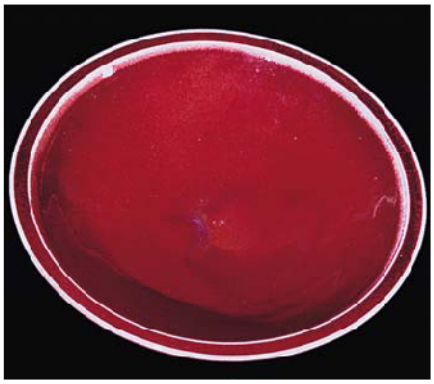
Ce qui donne la formule de la fritte :

114	minium
16,2	oxyde de zinc
55,5	feldspath sodique
21,2	carbonate de soude
24,8	acide borique cristallisé
84	silice

soit 315,7 g de poudre avant frittage.

Cela serait bien si aucun des corps ne présentait ce que l'on appelle des *pertes au feu*. En effet, les sels et certains oxydes dégagent de l'eau, de l'oxygène ou autre pendant le frittage. Leur formule de départ se transforme en oxydes purs et pour obtenir la précision requise qui est demandée dans la formule de départ, il faut tenir compte de ces pertes au feu. Par contre, d'autres éléments n'en ont pas, comme la silice, le feldspath, etc. Il faut examiner le tableau des poids moléculaires avant et après la cuisson pour déterminer les pertes au feu. Ainsi, on voit que le minium qui pèse équivalent 228 devient 223 en poids cuit : il perd donc 6 et, dans notre formule :

6 x 0,5 = 3



Plat faïence Solargil FB 204, Ø 42 cm

Pareil pour le carbonate de soude : il perd 44. Donc :

44 x 0,2 = 8,8

Pour l'acide borique cristallisé :

0,2 x 54 = 10,8

Soit au total :

10,8 + 8,8 + 3 = 22,6 de perte théorique.

Le poids de la composition après cuisson sera de :

315,7 - 22,6 = 293,1

Introduisons le rajout :

0,1 x 258 de kaolin = 25,8

Ce qui fait pour cent de fritte :

$\frac{25,8 \times 100}{293,1}$ = 8,8 de kaolin

Donc pour cent grammes de fritte, je rajoute au moulin 8,8 grammes de kaolin.

Pour finir, la formule de la fritte en % (compte tenu de la perte au feu) :

minium: 36,1
(114 : 315,7 et x 100 = 36,1)

oxyde de zinc :	5,1
feldspath sodique :	17,6
carbonate de soude :	6,7
acide borique cristallisé :	7,8
silice :	26,7

Au moulin : 8,8 de kaolin plus les oxydes colorants pour teinter la glaçure.

Une fois que l'on a fondu, on sèche, on broie au moulin au moins 5 heures (voir plus loin) avec le kaolin et le ou les oxydes colorants, on tamise au tamis 120 – il faut zéro de résiduel –, on sèche. Pour utiliser l'émail cristallisé, on mélange d'abord à la poudre sèche 2% de bentonite puis on mouille pour obtenir une consistance assez épaisse, on tamise à 80 et on émaille. Température 980°C coupure immédiate, descente à 820°C rapide et palier de deux heures à cette température. Refroidissement normal, défournement et banquet !

Exemple 2

Les exemples choisis ont bien entendu l'intérêt d'être irréalisables avec les matériaux non solubles normaux.

Un superbe rouge semi-mat intense qui cuit à 1150° C. Personnellement, j'admire assez les faienciers qui cuisent à une température grésant quasiment leur terre. Je trouve cela d'une profondeur et d'un niveau d'éclat particulièrement interpellant.

Donc dans une revue ou autre, vous voyez cette formule :

0,10 Na_2O
0,10 K_2O
0,4 BaO
0,4 ZnO

0,16 Al_2O_3 1,32 SiO_2

+ 3% de NiO

On raisonne comme auparavant, en tenant compte des règles de frittage :

- on apportera 0,1 de Al_2O_3 par du kaolin → + 0,2 SiO_2
- on ne frittera pas tout BaO qui est un oxyde assez dur, on en choisira la moitié et l'autre on l'apportera au moulin.
- on apportera 0,06 KNaO par du feldspath mixte → + 0,36 SiO_2 + 0,06 Al_2O_3
- il faudra donc introduire du carbonate de soude et du carbonate de potassium, respectivement 0,07 de chaque.
- comme on a 0,36 SiO_2 amenés par le feldspath mixte et 0,2 qui seront amenés par l'ajout au moulin, il nous reste à fritter 1,32 - 0,56 = 0,76 SiO_2

Forme idéale de cristallisoir pour beaucoup de sels

On prépare à fritter :

0,07 carbonate de soude	x 106	= 7,4
0,07 carbonate de potasse	x 138	= 9,6
0,06 de feldspath mixte	x 600	= 36
(en supposant que 600 soit celui-ci)		
0,2 de carbonate de baryum	x 197	= 39,4
0,76 de silice	x 60	= 45,6
	Total =	138

Pertes au feu :

carbonate de soude :	0,07 x 44 = 3 (44 = 106 - 62)
carbonate de potassium :	0,07 x 44 = 3 (44 = 138 - 94)
carbonate de baryum :	0,2 x 44 = 8,8 (44 = 197 - 153)
Total des pertes :	14,8

Poids de la composition après cuisson :

138 - 14,8 = 123,2

Introduisons le rajout de kaolin :

0,1 x 258 = 25,8

Ce qui fait en % de fritte:

$\frac{25,8 \times 100}{123,2}$ = 21 de kaolin

Introduisons le rajout de baryum :
0,2 x 197 = 39,4

Ce qui fait en % dans la fritte:

$\frac{39,4 \times 100}{123,2}$ = 32

Pour cent grammes de fritte, je rajouterai 21 grammes de kaolin au moulin et 32 grammes de carbonate de baryum, plus les 3 grammes d'oxyde de nickel.

On écrit en % le frittage :

carbonate de soude	5,4
carbonate de potassium	6,9
feldspath mixte	26,1
carbonate de baryum	28,5
silice	33,1

Ajout au moulin :

21 de kaolin
32 de carbonate de baryum
3 d'oxyde de nickel

Même traitement mécanique que la formule précédente sauf qu'il faut passer moins épais.

Construction d'un moulin à galets

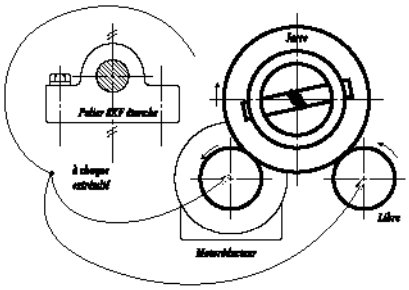
Sur une terre blanche, cet émail est d'une chaleur à rendre jaloux Vulcain. Pas de palier de température sauf à 1150°C, un quart d'heure.

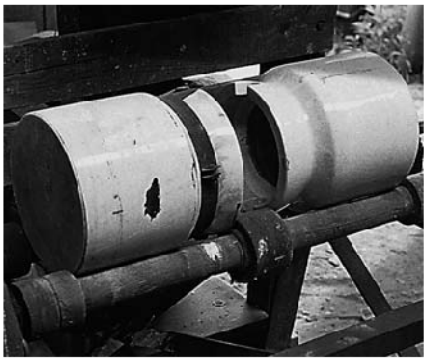
Broyage des émaux frittés

Du four à frittage, on retire nos frittes comme des morceaux de verre brisés menus. On a dit qu'il fallait les sécher et les introduire dans un moulin avec des galets.

Ce qui arrête souvent les céramistes, c'est que l'on a pas de moulin. Il consiste simplement en une jarre fermée dans laquelle il y a la fritte, l'eau et des galets. Cette jarre doit tourner à une vitesse juste nécessaire avec les galets. Elle n'est pas remplie au maximum sinon l'ensemble ne fonctionnerait pas. Je laisse un vide d'air de 40%.

Il suffit de se bricoler un système conçu avec un moto-réducteur que l'on trouve chez les casseurs industriels d'occasion et qui a cette allure :

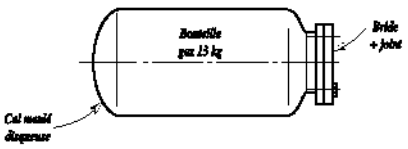




Broyeur à jarres simple et efficace

On peut broyer à sec ou à l'eau. Cela dépend de la fritte. Les galets, on va les chercher au bord d'une rivière. On les prend bien solides et très silicés, de la grosseur d'un petit œuf de caille pour une jarre de 10 litres.

Cette jarre, on peut la tourner en porcelaine ou bien plus simplement, on ne se casse pas la tête et on prend un contenant en plastique solide qui ferme hermétiquement. J'utilise aussi une bouteille de gaz sur laquelle j'ai soudé une bride :



La vitesse de rotation de la jarre est un élément déterminant du bon fonctionnement du broyage. En effet, si la vitesse est trop grande, la force centrifuge plaque les galets, la fritte et le reste sur les parois. Aucun bruit, ça ne se broie pas. A l'inverse, si la vitesse est trop faible, au lieu de se cogner entre eux, les galets roulent sur eux-mêmes et tout s'use pour des prunes, ça chauffe et ça broie mal.

Une petite formule pratique permet de calculer la vitesse de rotation et donc d'adapter les pignons et autres éléments mécaniques qui feront tourner la jarre. Cette formule est :

$$N = \frac{A}{\sqrt{D}}$$

N en tours par minutes
D diamètre de la jarre en mètre
A est un chiffre expérimental compris entre 28 et 35 et qui dépend du diamètre de la jarre : on choisit plus vers 35 pour les petits diamètres et plus vers 28 pour les grands.

Exemple : vous avez une jarre qui fait 350 mm de diamètre.

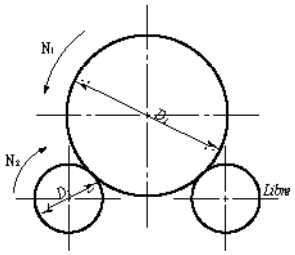
350 mm = 0,35 m.

Elle est petite : on choisit un coefficient de 32.

On a :

$$N = \frac{32}{\sqrt{0{,}35}} = \frac{32}{0{,}59} = 55 \text{ t/min}$$

C'est-à-dire à peu près un tour par seconde. C'est la vitesse de la jarre, pas du moteur ! Pour le moteur, un simple petit calcul permet de ne pas se tromper sur les diamètres. Si votre axe de sortie du moteur fait 20 mm et que vous fixez dessus un petit tambour entraîneur de 100 mm sur lequel repose la jarre, il est évident que si le moteur tourne à 55 t/min, votre jarre ira moins vite puisqu'elle est plus grosse :



Les physiciens donnent une formule pour régler ce petit problème :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{D_2}{D_1} \text{ formule (1)}$$

Le rapport de vitesse de rotation est égal à l'inverse du rapport des diamètres concernés. Comme on cherche la vitesse du moteur :

$$N_1 D_1 = N_2 D_2$$

$$N_2 = \frac{N_1 D_1}{D_2}$$

Pour notre exemple (n'oubliez pas d'équilibrer les unités de mesure : pas un diamètre en mètre et l'autre en mm !) :

D_1 = Ø de la jarre = 350 mm
D_2 = Ø rouleau entraîneur = 100 mm
N_1 = vit. rot. de la jarre = 55 t/min
N_2 = vit. rot. du moteur ou du rouleau entraîneur que l'on cherche.

D'où :

$$N_2 = \frac{55 \times 350}{100} = 192 \text{ t/min}$$

Supposez maintenant que vous trouviez un moto-réducteur qui tourne à 250 t/min. Quel sera le diamètre du rouleau entraîneur pour que la jarre tourne à 55 t/min ?

D_1 = Ø de la jarre = 350 mm
D_2 = Ø du rouleau que l'on cherche
N_1 = vit. rot. de la jarre = 55 t/min
D_1 = vit. rot. du moteur ou de l'axe entraîneur qui est de 250 t/min.

On reprend la formule (1) et on tire :

$$D_2 \times N_2 = N_1 \times D_1$$

$$D_2 = \frac{N_1 \times D_1}{N_2} = \frac{55 \times 350}{250}$$

Pour que votre jarre tourne à 55 t/min, il vous faudra fixer à votre moteur un axe entraîneur de 77 mm de diamètre. Olé!

Pour finir, il faut alimenter la jarre avec des morceaux de fritte ne dépassant pas la taille d'un petit pois : si des morceaux sont trop gros, ils ne seront pas broyés. De plus, en général, on met à peu près deux fois plus de galets que de matière à broyer. On broie jusqu'à zéro de résiduel pour un tamis 80. Il ne faut pas broyer trop longuement on introduirait dans l'émail des défauts du genre craquèlements et autres. Bien nettoyer après, la jarre comme les galets et vous avez votre fritte impeccable, peu chère, sûre et comme vous la voulez.

Daniel Winter

* Daniel Winter développe cette question dans l'ouvrage de céramique qu'il achève actuellement et qui sera édité à la fin de cette année 1999.
Terres et glaçures, Rhodes, chez Dessain et Tolra.
Pratiques des émaux de grès et *de cendres*, Daniel de Montmollin aux éditions de *La Revue de la Céramique et du Verre*.

Saladier animalier Ø 35 cm - h 20 cm, noir veiné, sur porcelaine KPCL.

Fritte:

0,2 Na_2O	0,886 Al_2O_3	5,5 SiO_2
0,3 K_2O	0,05 B_2O_3	0,05 TiO_2
0,4 CaO	0,14 Fe_2O_3	
0,1 MgO		