LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni Via Europa, 15 - Bergamo Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara g.pagliara@pagliara.it

3. VETRINE E SMALTI









PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it

Classificazione dei ceramici tradizionali

Non rivestiti Non strutturali (terrecotte) Strutturali (laterizi, refrattari) **Prodotti** tessitura Terraglie speciali (filtri, vasi porosi) porosa Rivestiti Faenze e maioliche Terraglie Non rivestiti Gres (per pavimentazione) Porcellana per usi tecnici (usi elettrici, dielettrici isolanti) tessitura **Prodotti** Rivestiti Gres Gres di qualità (vasellame domestico) Porcellana



Gli impasti argillosi

COME COLORARLI:

Per ottenere un impasto:

Bianco = l'ossido colorante è l'ossido di antimonio (2,0%) e sol-

furo di cadmio (4,0%)

Blu = l'ossido colorante è l'ossido di cobalto che può variare

dal 2, 5, 7% d'accordo alla tonalità.

Giallo = l'ossido colorante è l'antimonio (5,0%) Ilmenite (2,0%)

ocra gialla (2,0%) d'accordo alla tonalità.

Grigio = l'ossido colorante è il biossido di manganese (2,5%) os-

sido di Rame (3,1%) ossido di cobalto (0,9%) d'accordo

la tonalità.

Marrone = l'ossido colorante è il biossido di manganese (3,2%) os-

sido di ferro rosso (8,2%) ossido di nichel (21,%) rutilo

(6,0%)

Nero = ossido di cobalto (1,0%) diossido di manganese (3,0%)

Oliva = ossido di rame rossi e nero (2,5%) ossido di cromo

(5,1%)

Ruggine = giallo ocra (5,5%) e ossido di ferro rosso (2,5%)

Verde = ossido di cromo (2,5%) (5,0%) (7,5%) d'accordo alla

tonalità e carbonato di potassio (5,0%)



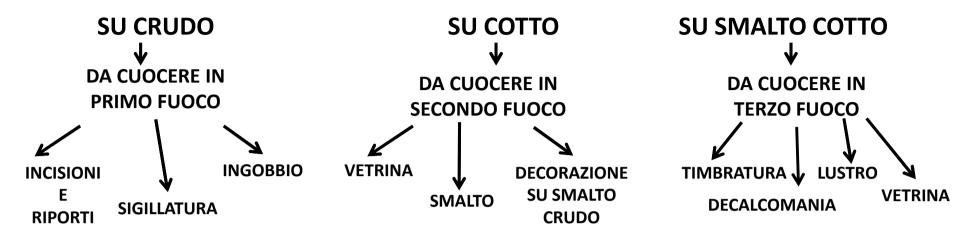
RIFINITURA DELLA CERAMICA E PORCELLANA

Per migliorare l'aspetto, le prestazioni, l'estetica secondo il proprio estro o necessità, la ceramica viene rifinita con carteggiatura, lucidata con stecche di legno, resa brillante con vetrine o colorata con smalti.

Queste operazioni vengono definite sotto la voce di decorazione.



DECORAZIONE DELLA CERAMICA E PORCELLANA



INCISIONI E RIPORTI = Sono possibili sul crudo a durezza cuoio ma anche su ingobbio, vetrina e smalto crudo.

TERRA SIGILLATA = Rivestimento da barbottina finissima.

INGOBBIO = Rivestimento argilloso (non vetroso) generalmente bianco ma spesso anche colorato.

VETRINA O CRISTALLINA = Rivestimento vetroso trasparente eventualmente colorato con pigmenti minerali solubili nel fuso, di aspetto lucido o opaco.

SMALTO = Rivestimento vetroso colorato coprente per la presenza di pigmenti minerali insolubili nel fuso, di aspetto lucido o opaco.

DECORAZIONE = Applicazione di disegni o figure dipinte a matita, a pennello o a timbro.

DECALCOMANIA = Trasferimento di disegni preapplicati su carta.

LUSTRO = Trattamento della superficie con prodotti organici di metalli pesanti che per cottura riducente a 700°C producono vapori metallici che si ridepositano sulla superficie formando iridescenze o aspetti metallici.

ATTENZIONE = Sigillatura, vetrina e smalto oltre che per scopi estetici servono anche a rendere impermeabile la massa ceramica.

DECORAZIONE A ESSICCAZIONE QUASI TERMINATA SI APPLICA A DUREZZA CUOIO

- APPLICAZIONE DI ANSE, BECCUCCI E ALTRI PARTICOLARI
- GRAFFIATURE, INTARSI E INCISIONI
- CARTEGGIATURA E LUCIDATURA CON STECCHE DI LEGNO
- RIPORTI ED APPLICAZIONI IN RILIEVO
- TERRA SIGILLATA = PATINA SIGILLANTE DI ARGILLA FINISSIMA
- INGOBBIO = PATINA CERAMICA COLORATA











DECORAZIONE SUL COTTO

II° FUOCO

III° FUOCO

Disegni e decori a pennello e spruzzo

- INVETRIATURA

Decalcomania

- SMALTATURA

Lustro

+ eventuale vetrina protettiva



PIATTO CERAMICA DECORATO CON LUSTRO





SUPPORTI PER VETRINE E SMALTI PORCELLANATI

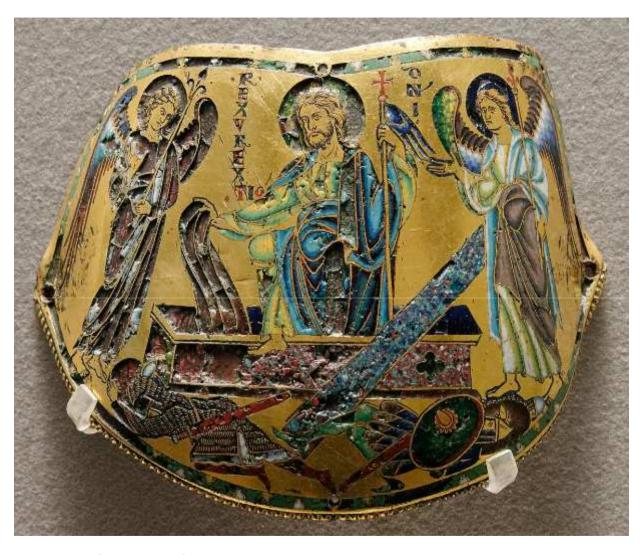
- -CERAMICA POROSA
- -CERAMICA COMPATTA
- -VETRO
- -GHISA
- -ACCIAIO
- -ALLUMINIO
- -ALTRI METALLI (pf > 600°C)





FIBULA VISIGOTA SMALTATA CON TECNICA CLOISONNÉ





Armilla (Bracciale) del XII secolo smaltata con tecnica champlevè



Tutti gli smalti normali, fatti con pochi o molti materiali, contengono gli ossidi in proporzioni precise per soddisfare queste tre funzioni specifiche.

FONDEN (basi)	Tl	STABILIZ (anfoteri)	ZANTI	VETRIF (acidi)	ICANTI
Piombo	РЬО	Allumina	Al ₂ O ₃	Silice	SiO ₂
Sodio	Na ₂ O ₃	Boro	B ₂ O ₃	Boro	B ₂ O ₃
Potassio	K ₂ O				SELECTION OF SELECTION
Calcio	CaO				
Magnesio	MgO				
Bario	BaO				
Litio	Li ₂ O				
Zinco	ZnO				
Boro	B2O3				

Gli ossidi sottolineati sono essenzialmente usati solo per alte temperature.

L'ossido di boro, in relazione al contesto, può agire come fondente, stabilizzante e vetrificante. Per la sua volatilità, riprecipitando sulla superficie dello smalto consolida i colori e migliora la brillantezza. È indispensabile nei lustri.

L'allumina conferisce durezza e resistenza all'usura agli smalti per stoviglie e pavimenti.



OSSIDO DI PIOMBO

Era di grande impiego per abbassare il punto di fusione, conferire brillantezza e distensione. È attualmente proibito nella EU per oggetti destinati ad alimenti, ma il suo uso è ormai nullo (in Italia) perché allo stato fuso ha una elevata tensione di vapore che produce un inquinamento molto tossico dell'aria respirabile sia all'interno del reparto che all'esterno.



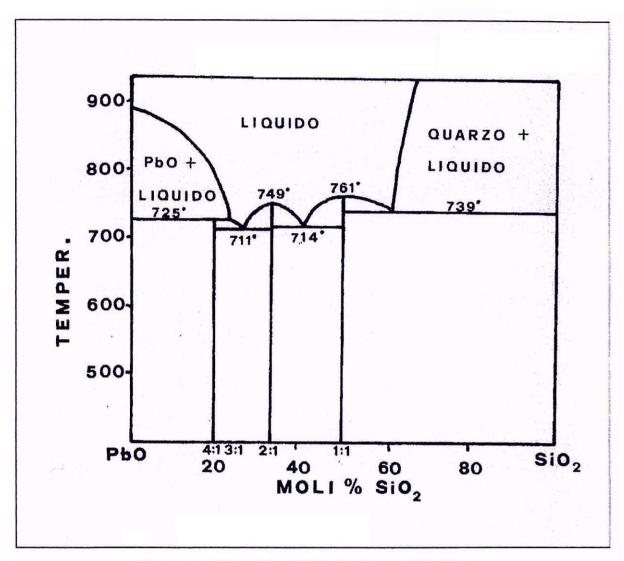


Diagramma di fase all'equilibrio del sistema PbO-SiO₂



LA FRITTA

Le materie prime delle vetrine vengono macinate in sospensione acquosa. Quelle solubili in acqua come acido borico, borace, carbonati alcalini vengono prima fusi con i componenti ceramici ossia feldspato, quarzo, caolino, calcare etc.

Si forma così un vetro silicato insolubile detto "FRITTA" che allo stato fuso viene scaricato dal forno fusore direttamente in acqua per avere il rapido raffreddamento che stabilizza la struttura vetrosa.

	900°-950°C		1050°-1100°	
Caolino			9	
Quarzo	27	27	30	
Feldspato	27	18	17	67
Calcare	7	20	12	10
Dolomia		5		
K carbonato	2		3	
Ba carbonato				3
Minio	22		15	
Borace	15	10		20
Acido borico		20	14	



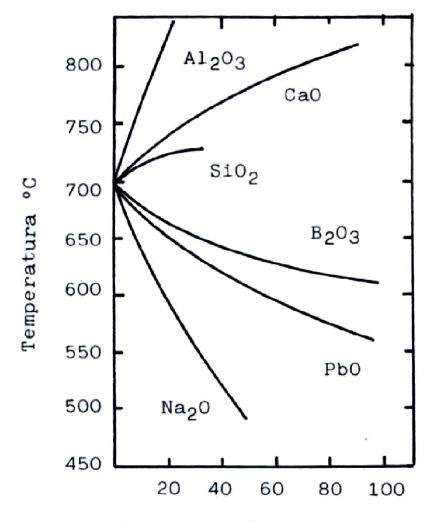
PERCHÉ LA FRITTA

- UTILIZZO MATERIE PRIMA SOLUBILI
- DISPERSIONE OTTIMALE DEI PIGMENTI BASE AGGIUNTI NELLA FRITTA
- LE REAZIONI DI DISIDRATAZIONE, DECOMPOSIZIONE E QUELLE TRA I COMPONENTI AVVENGONO NELLA FRITTA CHE RAPPRESENTA QUINDI UN PRODOTTO GIÀ STABILIZZATO
- LA FUSIONE AD ELEVATA TEMPERATURA SEGUITA DA RAPIDO RAFFREDDAMENTO STABILIZZA LA STRUTTURA VETROSA E CONSOLIDA QUELLA CRISTALLINA DELLA SILICE A CRISTOBALITE CHE SI È FORMATA DAL QUARZO CON UN NOTEVOLE AUMENTO DI VOLUME (QUARZO P. SP. 2,6 g/ml; CRISTOBALITE P. SP. 2,2 g/ml)
- LA MACINAZIONE DELLA FRITTA È UNA ULTERIORE OMOGENIZZAZIONE CON ELIMINAZIONE DI DIFETTI, BOLLE E TENSIONI ANOMALE
- ALLA FRITTA MACINATA VENGONO AGGIUNTI ULTERIORI PIGMENTI, CAOLINO PURISSIMO ED ALTRI AUSILIARI

REAZIONI DELLA FRITTA

- DISIDRATAZIONE DI CAOLINITE, BORACE, FERROIDROSSIDO ECC. a T < 600°C
- DECOMPOSIZIONE DEI CARBONATI DI Ca, Mg, Ba, Na, K a T > 800°C
- TRASFORMAZIONE DEL METACAOLINO IN MULLITE + CRISTOBALITE a T > 1100°C
- REAZIONE TRA QUARZO + CRISTOBALITE CON CaO, MgO, BaO (DA DECOMPOSIZIONE CARBONATI) CON FORMAZIONE DEI RELATIVI SILICATI a T > 1200°C
- TRASFORMAZIONE DI QUARZO E TRIDIMITE IN CRISTOBALITE CON VARIAZIONE VOLUMETRICA a T > 1200°C





Aggiunta di ossido a 100 parti di fritta

Influenza di vari ossidi sul punto di fusione di una fritta



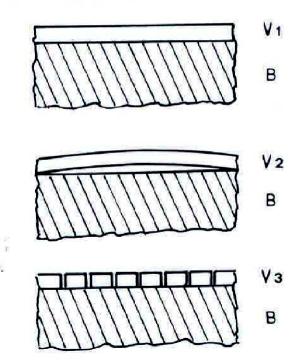
Esempi di fritte e di vetrine

Temperatura			36										
di fusione													
°C	Li ₂ O	Na₂O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	РЬО	Al_2O_3	B_2O_3	SiO ₂	ZrO ₂
600°		0,30							0,70		0,60	1,00	
700°		0,10			0,30				0,60	0,05		1,10	
700°		0,50	0,20		0,30					0,28	0,30	2,00	
800°		0,15	0,05		0,50				0,30	0,20	0,25	2,40	
900°		0,02	0,08	0,05	0,30		0,10	0,25	0,20	0,18		1,30	
950°		0,12	0,12	0,12	0,14				0,50	0,18	0,80	3,75	
1000°		0,15	0,10		0,40				0,35	0,28	0,50	2,70	
1100°		0,20	0,03	0,05	0,44		*		0,28	0,30	0,35	2,80	
1200°	0,10	0,10	0,05	0,15	0,45	0,15				0,33	0,20	2,90	
1250°		0,05	0,10	0,10	0,55		0,10	0,10		0,30		3,30	0,20
1300°		0,05	0,20	0,10	0,50		0,15			0,60		5,50	
1400°		0,03	0,10	0,31	0,56					0,85		7,00	
1400°		0,07	0,14	0,14	0,54		0,10			0,80		7,50	



CARATTERISTICHE FISICHE DI VETRINE E SMALTI

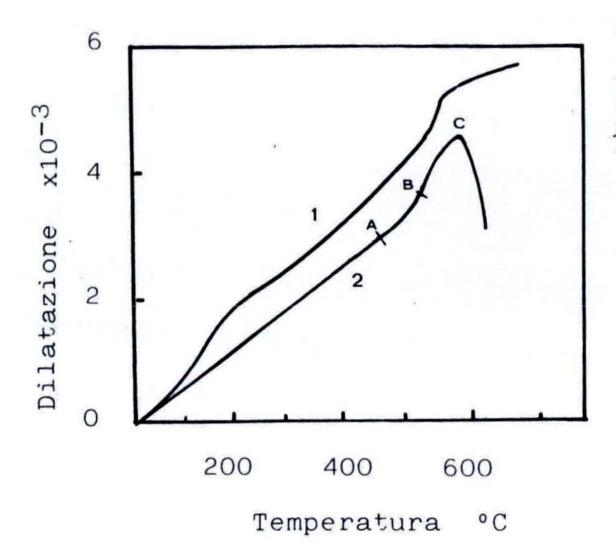
- Giusta temperatura di cottura, per formare uno strato omogeneo e disteso, che si fissi tenacemente al supporto
- Superficie dura, liscia, brillante o opaca, di facile pulitura e di aspetto estetico piacevole
- Dilatazione termica più vicina possibile a quella del supporto per evitare cavilli, sollevamenti e scagliature durante il raffreddamento.



Schema di vernici in scaglia e in cavillo.

- V1 Vernice priva di tensione
- V2 Vernice in compressione (scaglia)
- V3 Vernice in trazione (cavillo)
- B Biscotto





Dilatazione termica lineare di una terraglia forte (1) e della sua vernice (2).



VETRINE E SMALTI

Alla FRITTA in macinazione si aggiunge caolino micronizzato con la funzione di sospensivo, altri componenti ed eventuali pigmenti di nuanzatura.

La macinazione deve essere spinta fino alla riduzione delle particelle sotto 40 μm con valore medio di circa 10 μm .

La Barbottina così ottenuta si applica a immersione, spruzzo, pennello, serigrafia, aspersione (caduta) oppure si atomizza per ottenere uno smalto in polvere.

Segue essiccamento e cottura.

Alcune composizioni di vernici e smalti ceramici

	Maiolica		Maiolica Terraglia, Cottoforte,		Porcellana				
			Vitreous bicottura	Sanitaria	Elettro- -tecnica	Da tavola			
Fritta	87	78	95						
Caolino	5	10	5	7	5	8	8		
Zircone	8	12		10					
Quarzo				18	35	34	37		
Feldspato K				17	15	28			
Feldspato Na				18		(40)			
Calcare				9	6	6	12		
Dolomia					4	6			
BaCO ₃				7					
Wollastonite				7 4 6					
Talco				6					
ZnO				4					
Caolino cotto					10				
Rottame di po	rcella	na			15	18	43		
Colorante					10				



COLORI CERAMICI

Ferro — rosso e nero

Cobalto — azzurro

Rame — verde

Manganese — porpora e turchino

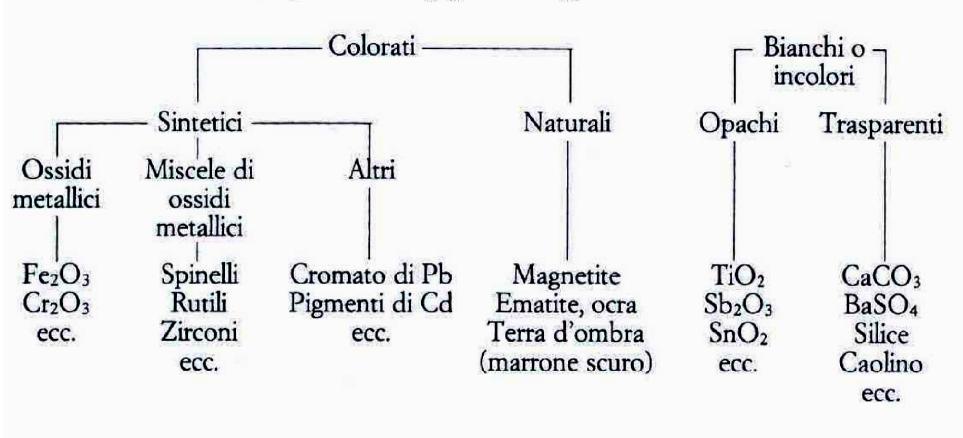
Antimonio — bruno e giallo

Ossido di stagno e di titanio — bianco

Verde, blu, porpora e giallo sono più resistenti alla cottura ad alta temperatura. Gli altri colori devono essere applicati a fuoco più basso.



Classificazione dei pigmenti inorganici





ALTRE TINTE OTTENUTE PER MISCELAZIONE

Colore	Composizione	Elementi			
	To the control of the	favorevoli	sfavor e voli		
Bruno	Cr-Zn Cr-Fe-Zn Cr-Fe-Zn-Al Cr-Mn-Zn	Zn,Al Zn,Al Zn,Al Zn,Al	Sn Sn Sn		
Rosso-corallo	Zr-Fe	Zr			
Rosa e pink	Cr-Sn Cr-Al	Ca,Sn Zn,Al	Zn,B,K,Na,Mg Ca,Pb,B		
Giallo	Sn-V Zr-V Zr-Pr	Sn,Pb,B Zr,Ca,Mg,Ba Zr,Pb,Zn	AI Pb,B		
Verde	Cr Cr-Co Zr-Pr + Zr-V	Al Al Zr	Zn,Sn,Si,Ni Zn,Sn,Si,Ni		
Bleu	Co-Al Zr-V	Zn,Al Zr	Na,K,Pb,B,Si		
Grigio	Zr-Co-Ni Sn-Sb	Zr Sn	Na,K,Pb,B Na,K,B		
Nero	Fe-Cr-Co Fe-Cr-Co-Ni Fe-Cr-Co-Mn		Zn,Zr,Sn Zn,Zr,Sn Zn,Zr,Sn		



Composizioni di pigmenti

				Componer	nti				% di pigmento
Pigmento	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al_2O_3	ZnO	CdSe	CdS	aggiunto allo
	%	%	%	%	%	%	%	%	smalto
Nero	47,0	23,6	20,6	8,8	_	_	-	_	3-8
Blu-verde	30,0	-	5,0	– .	50,0	15,0	_	-	2-3
Blu	18,0		36,0	_	46,0	_	-		2-3
Turchese	64,0	.—	36,0	_	_	_	_	_	2-3
Giallo-verde	100,0		_	_	_	_	_	1 	2-5
Verde	58,4	_	16,6	-	_	25,0	_	_	2-5
Giallo	_	_	_	_	-	-	_	100,0	2-3
Giallo-bruno	12,0	14,0	_	_	10,0	64,0	_	_	4-6
Bruno	68,2	17,5	_	_	14,3	_	_	-	4-6
Arancio	_	-	-	_	_		11,6	88,4	2-3
Rosso	_	_	_	_	_	-	57,0	43,0	2-3









FRITTE COLORATE DA MACINARE



COLORI IN FORMA COLLOIDALE

Sono costituiti da oro, argento, rame dispersi allo stato metallico come particelle colloidali nello smalto.

Il colore risultante è determinato dalla dimensione delle particelle.

Per esempio per l'oro si ha:

sangue di bue e fiore di pesco.

Colore	Particelle	****
pink	7	
rubino	50	
blu	90	
rosso bruno	150	
incolore	500	
rgento Ag ⁺ sono più stabi		



DIMENSIONI PARTICELLE

SOLUZIONI < 1 nm

COLLOIDI $1 \text{ nm} \div 1 \text{ } \mu\text{m}$

SOSPENSIONI > 1 μm



DUREZZA E RESISTENZA CHIMICA

Le vernici e gli smalti hanno già elevata durezza e buona resistenza chimica. In genere i componenti che aumentano la durezza sono gli stessi che migliorano ulteriormente la resistenza chimica e cioè: SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂.

Componenti negativi sono i composti con metalli alcalini. Un forte attacco chimico è subito solo da acido fluoridrico, fosforico e alcali concentrati caldissimi.



DIFETTI

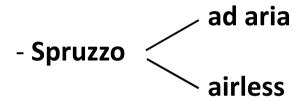
Smalti e vetrine, dopo cottura devono presentare un aspetto disteso senza difetti, bolle, crateri o colature. Le bolle si formano a causa di:

- Aria intrappolata durante la fusione
- Gas svolti dallo stesso corpo ceramico a seguito di combustione di sostanze organiche
- Decomposizione di materie prime carbonate o idratate
- Aria sigillata dalla smaltatura del pezzo contemporaneamente su entrambe le facce.
- Etc.



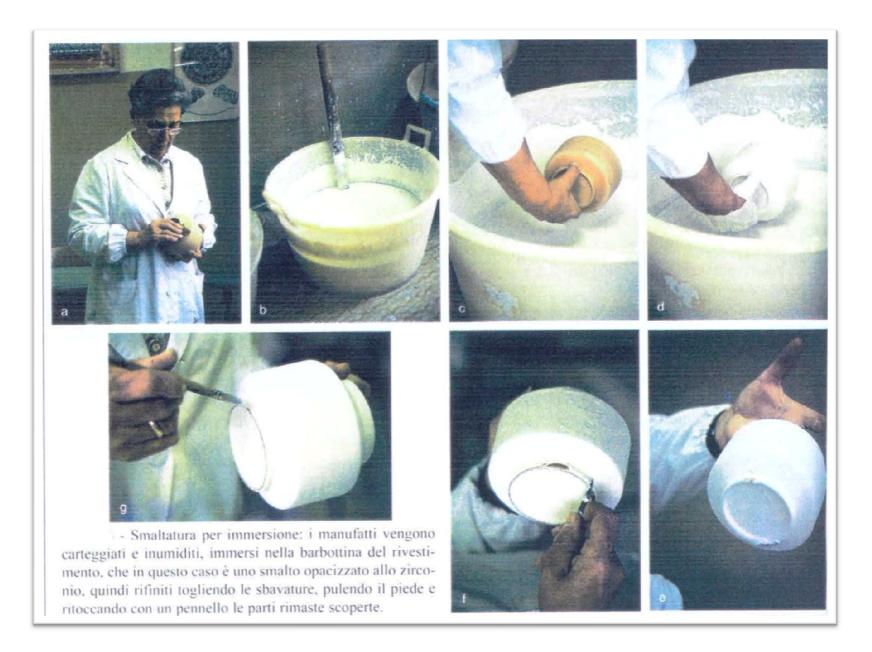
APPLICAZIONE DI VETRINE E SMALTI

- Pennello e rullo



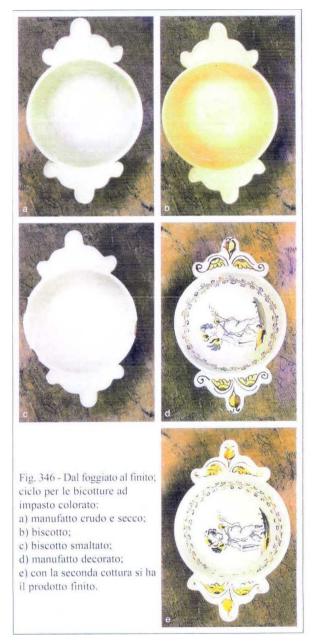
- Flow coating (flusso e velo)
- DIP Coating (immersione)
- Polvere secca sul verde a caduta per le monocotture







DAL BISCOTTO ALLA MAIOLICA





I più comuni coloranti

Coloranti	Formule	Colori ariginali	Principi attivi	Colorazioni date
Composti di manganese	Mn ₂ O ₃ MnO ₂ KMnO ₄	Bruno in polvere Grigio nero Viola	Grigio nero Mn ₂ O ₃	
Ossidi di ferro	FeO Fe ₂ O ₃	Nero in polvere Rosso bruno in polvere	- 1	
Composti del cromo	Cr ₂ O ₃ K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Polvere verde Polvere gialla Cristalli arancione Cr ₂ O ₃ Peraltro, di solito in ce di questo compo si usano i più fusi cromati e bicromati		Verde tenden- te al giallo
Ossidi di cobalto	Co ₃ O ₄ Co ₂ O ₃	Polvere grigia Polvere nerastra	CoO	Blu
Solfuro di cadmio	CdS	Polvere giallo-arancio	CdS	Giallo
Ossidi di rame	Cu₂O CuO	Polvere pruno-rossa	Cu ₂ O CuO	Rosso di va- rio tono Celeste-blu
Oro metallico	Au	Polvere giallo-oro	Au colloidale	Rubino di va- ria tonalità



BIBLIOGRAFIA

- N. TOZZI Smalti Ceramici Faenza Ed. 1992
- S. NERI Guida alla Decorazione della Ceramica De Vecchi 1992
- P. BENTIVOGLI Decorare la Ceramica con gli Smalti Il Castello Ed. 2007
- N. CARUSO Dizionario Illustrato dei Materiali e delle Tecniche Ceramiche Hoepli 2006
- E. MARTINOTTI Il Ceramista Hoepli 1984

SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – SINGOLE VOCI

Wikipedia – SINGOLE VOCI

