

**LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA**

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

Dott. Giuseppe Pagliara  
g.pagliara@pagliara.it

# *21. RIVESTIMENTI CERAMICI*



**Pagliara**  
prodotti chimici spa



**PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA**

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

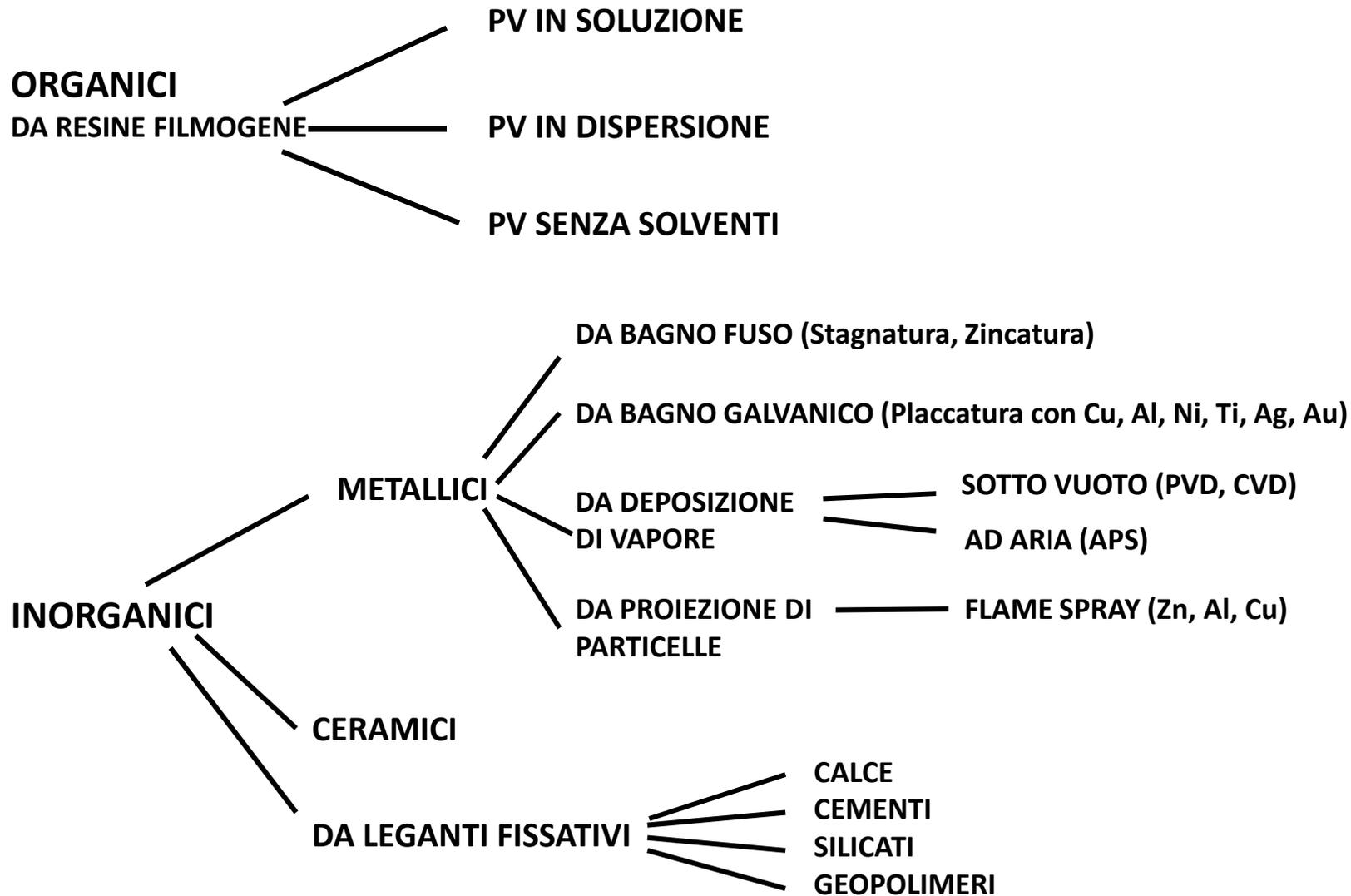
Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

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

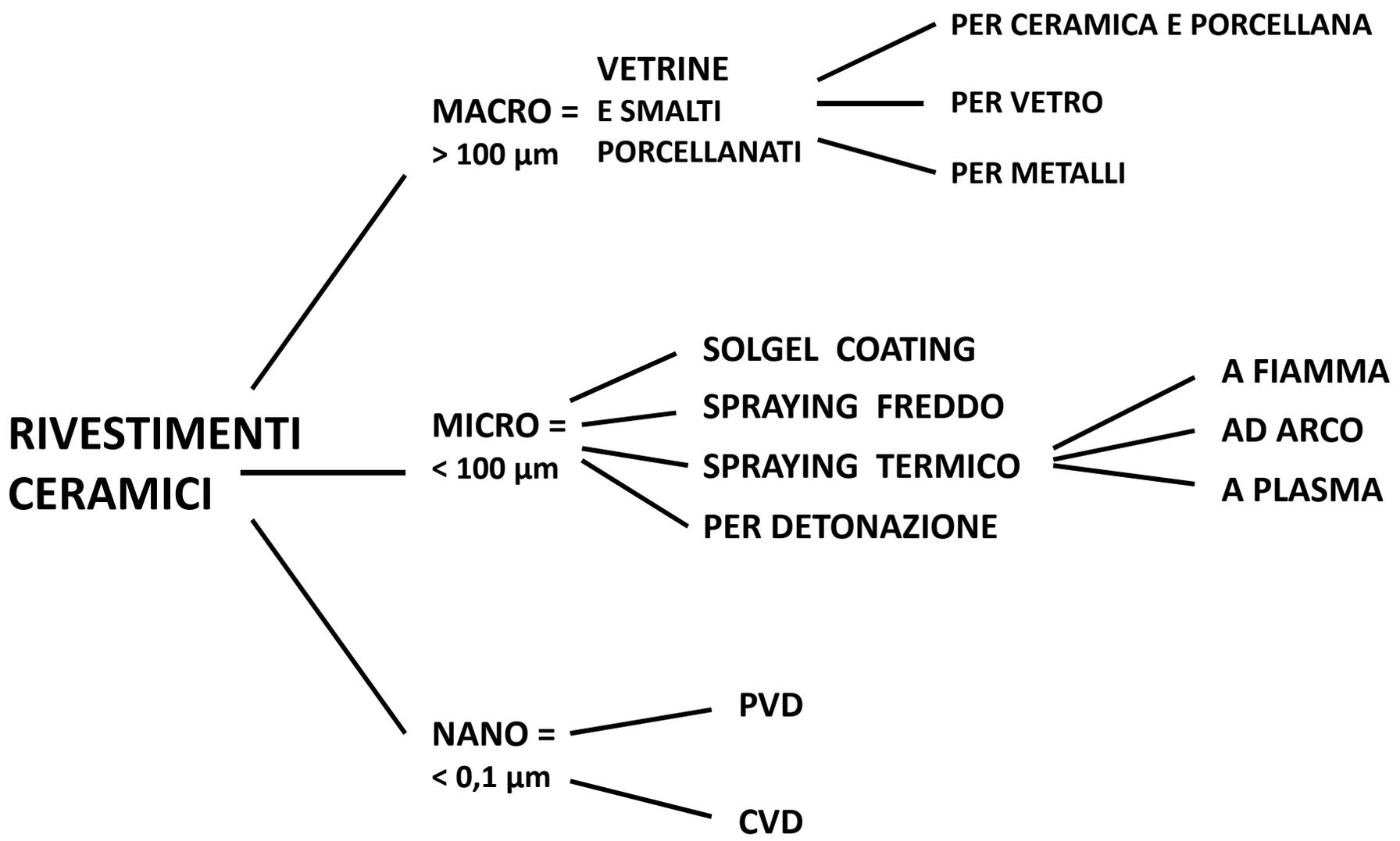
C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

[www.pagliara.it](http://www.pagliara.it) - [pagliara@pagliara.it](mailto:pagliara@pagliara.it) - [pagliaraprodottichimici@registerpec.it](mailto:pagliaraprodottichimici@registerpec.it)

# RIVESTIMENTI



PV = Prodotti Vernicianti (Vernici, Pitture, Inchiostri)



# RIVESTIMENTI MACRO PER METALLI\*

\* Per Ceramica e Vetro sono già stati trattati nella lezione 3



## Cloisonne Process





The Elephant Ear-Shaped Cloisonne Stove with Intertwining Lotus Patterns

## Vacheron Constantin champlévé





## Armlet Resurrection Louvre OA8261 – Champevé

High-quality Mosan 12th century armlet, somewhat damaged, so showing the cast recesses for the enamel

**Gli SMALTI PORCELLANATI sono costituiti da un rivestimento abbastanza spesso (200-800  $\mu\text{m}$ ) vetroso, rigido e fragile che richiede quindi un supporto altrettanto rigido e non flessibile. Va benissimo la ghisa.**

**Per quanto riguarda l'acciaio non vanno bene le lamiere o i profilati di basso spessore perché non sono sufficientemente rigidi. L'alluminio (p.f.  $660^{\circ}\text{C}$ ) richiede smalti a T di cottura molto bassa ( $500^{\circ}\text{C}$ ).**

**Lo smalto porcellanato è un vetro continuo, privo di porosità quindi impermeabile, di aspetto compatto e duro, con una vasta gamma di colori lucidi, semilucidi o opachi, stabili nel tempo, solidi ed inalterabili anche all'esterno.**

**Essendo fragili bisogna però proteggerli da urti e shock termici violenti.**

# PRODUZIONE E APPLICAZIONE

Le **MATERIE PRIME** (OSSIDI, SILICATI, BORACE, ecc) macinate e dosate vengono fuse a 1200-1400°C in una fritta raffreddata per diretta caduta in acqua. La fritta vetrosa viene addizionata in macinazione con pigmenti, fondenti, caolino ed altri componenti in funzione del:

1. Tipo di acciaio e relativa temperatura di cottura (2-5 minuti a 800°C per manufatti sottili e 6-10 minuti a 900°C per ghisa o acciaio di grosso spessore).
- 2 Colore e aspetto richiesto.
3. Tecnologia di applicazione a umido (immersione, flow coating, spruzzo, pennello) o a secco (spruzzo elettrostatico della polvere).

Il supporto va precedentemente pretrattato. Se si tratta di acciaio o ghisa si procede con sgrassaggio, decapaggio acido, neutralizzazione, lavaggio e asciugatura.

Segue l'applicazione, l'essiccazione e la cottura in forni a 450°-950°C.

# PERCHÉ LA FRITTA

- Utilizzo materie prime solubili.
- Le reazioni di disidratazione, decomposizione e quelle tra i componenti avvengono nella fritta che rappresenta quindi un prodotto già stabilizzato.
- La fusione a 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 produce una ulteriore omogenizzazione con eliminazione di difetti, bolle e tensioni anomale.

# REAZIONI DELLA FRITTA

**Disidratazione di Idrossidi, Borace, Ferroidrossido ecc. a  $T < 500^{\circ}\text{C}$ .**

**Formazione di metacaolino da caolino per perdita di acqua a  $T < 800^{\circ}\text{C}$  con formazione dei relativi ossidi di cui quello di sodio reagisce immediatamente con  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

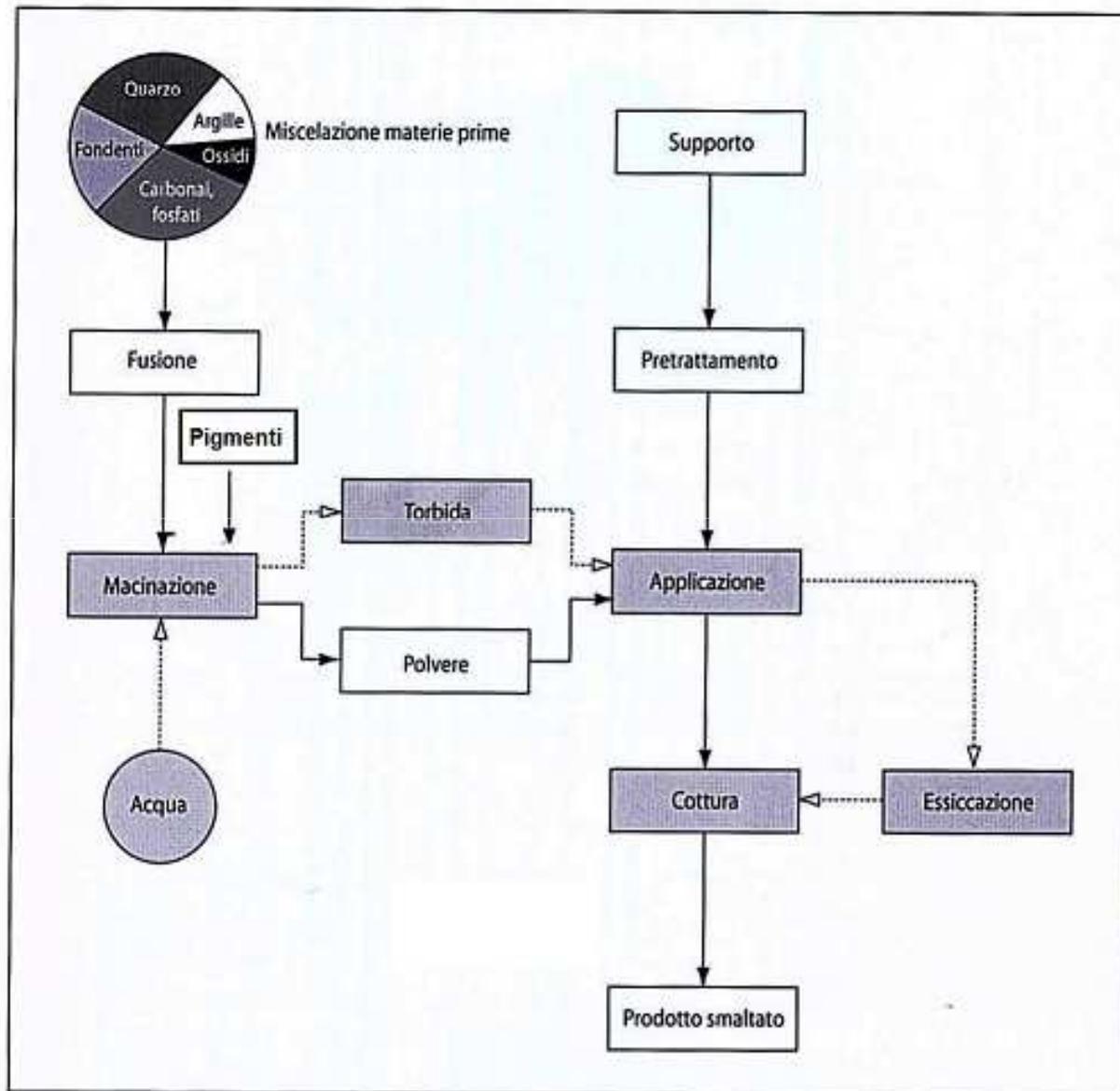
**- Trasformazione del metacaolino in Mullite + Cristobalite a  $T > 1100^{\circ}\text{C}$ .**

**- Reazione di quarzo e tridimite con CaO, MgO, BaO (da decomposizione dei carbonati) con formazione dei relativi silicati a  $T > 1150^{\circ}\text{C}$ .**

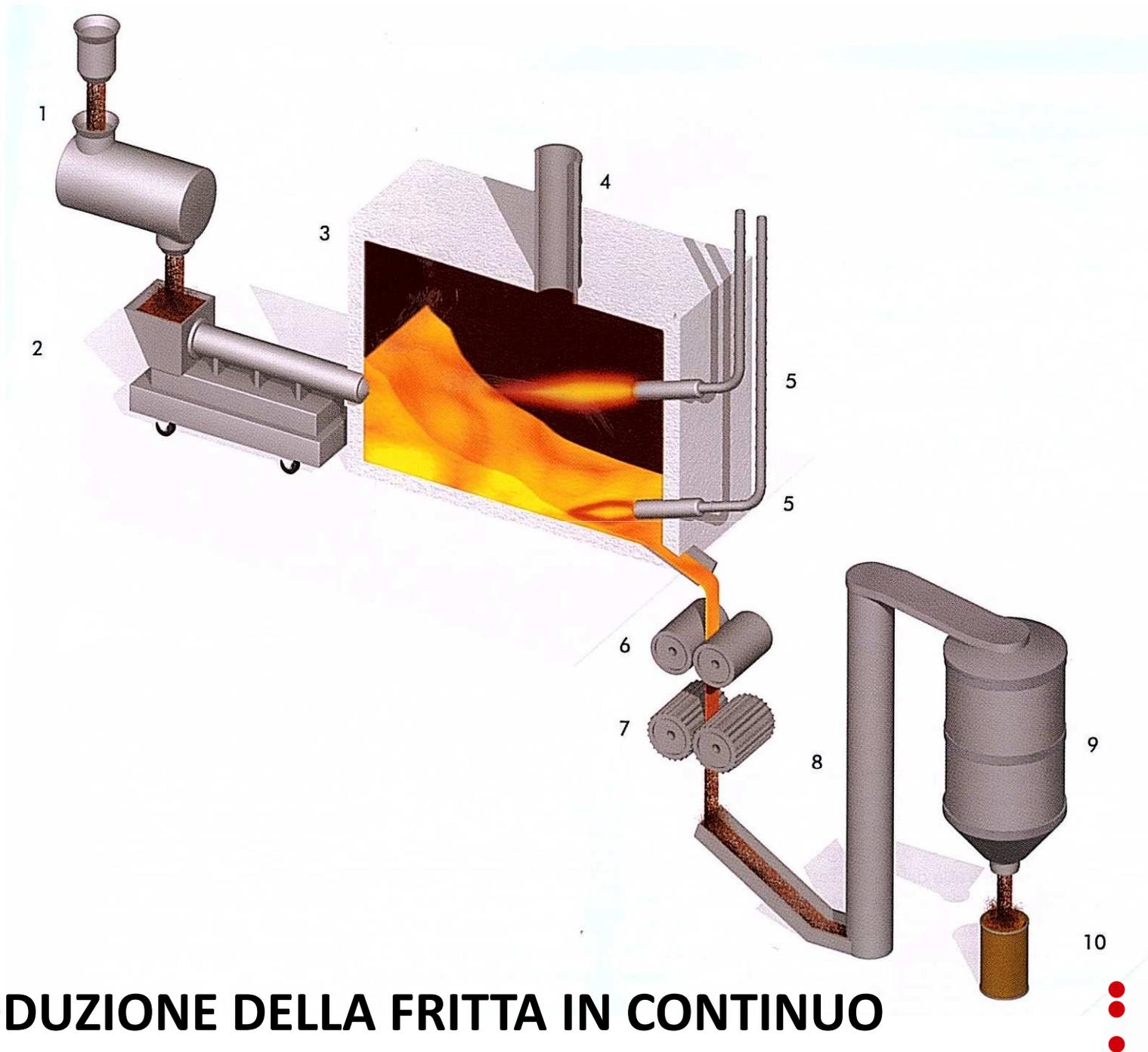
**- Trasformazione di quarzo e tridimite in cristobalite con variazione volumetrica a  $T > 1200^{\circ}\text{C}$ .**

- Composizione delle fritte.

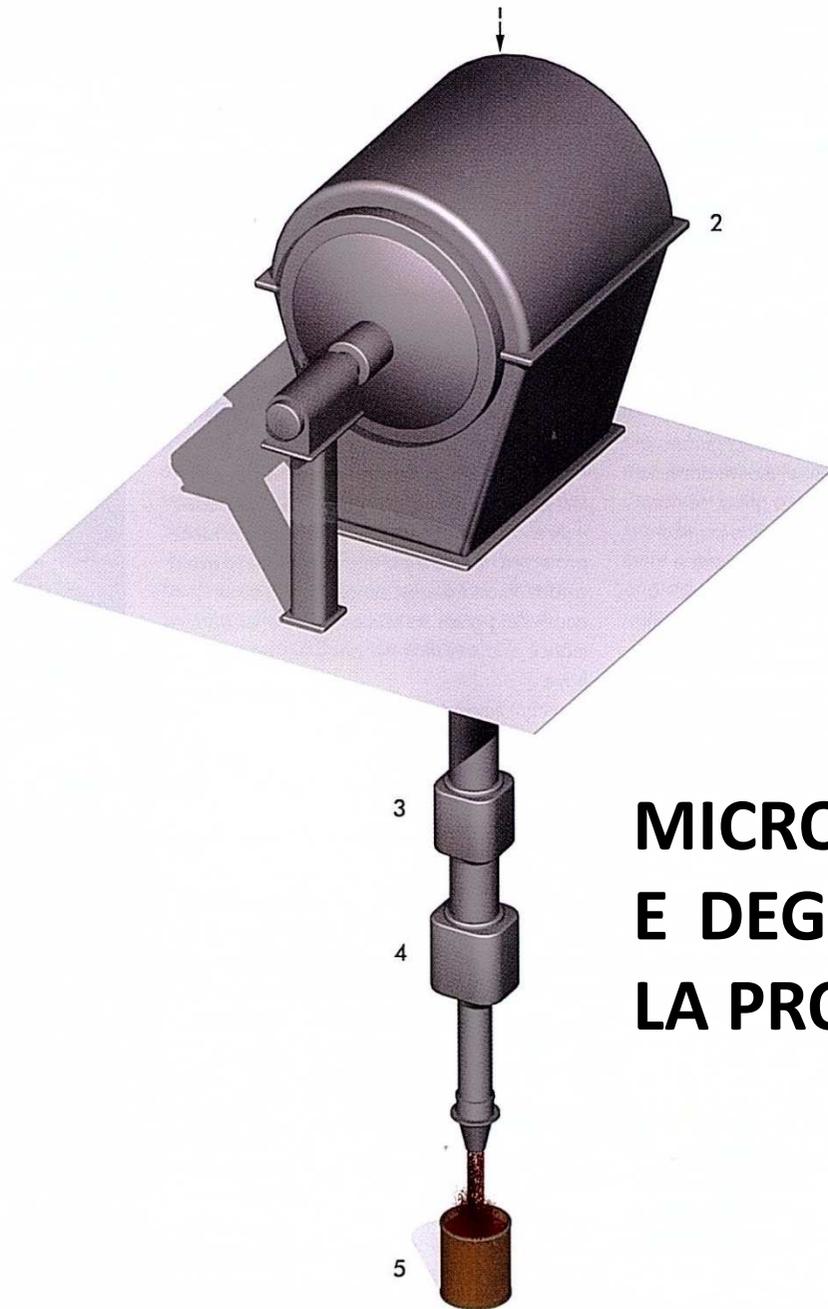
Materie base del vetro	Componenti	Composti chimici	Funzione
	Ossidi acidi	Quarzo-feldspato $\text{SiO}_2$ Anidride borica $\text{B}_2\text{O}_3$	Indurisce il sistema vetroso, conferisce resistenza chimica, aumenta la viscosità Produce la matrice vetroso, diminuisce la viscosità, aumenta la durezza della superficie
	Ossidi basici	Ossido di sodio $\text{Na}_2\text{O}$ Ossido di potassio $\text{K}_2\text{O}$ Ossido di litio $\text{Li}_2\text{O}$ Ossido di calcio $\text{CaO}$ Ossido di magnesio $\text{MgO}$ Ossido di bario $\text{BaO}$ Ossido di stronzio $\text{SrO}$	Abbassano il punto di rammollimento del vetro, riducono l'elasticità, aumentano la brillantezza
	Ossidi anfoteri	Feldspati Borace Silicati alcalini  Composti ossidi dell'alluminio  Ossido di zinco	Apportano ossidi alcalini, silice e ossido di alluminio Apporta l'anidride borica Abbassano la temperatura e il tempo di fusione, aumentano la resistenza agli acidi Aumentano la resistenza meccanica, termica, agli agenti chimici, all'abrasione e l'opacizzazione; abbassano il coefficiente di dilatazione Produce la matrice vetroso, aumenta la resistenza agli agenti chimici, alla trazione e alla compressione; abbassa il coefficiente di dilatazione
	Agenti ossidanti	Nitrato di potassio $\text{KNO}_3$ Nitrato di sodio $\text{NaNO}_3$ Nitrato di bario $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Biossido di manganese $\text{MnO}_2$	Ossidano tutte le impurezze organiche in fase di fusione
<b>Agenti di aderenza</b>	Ossidi metallici	Ossido di cobalto Ossido di nichel	Aggiunti allo smalto di fondo, creano il legame chimico-fisico che garantisce l'aderenza dello smalto al metallo
<b>Opacizzanti</b>	Ossidi metallici  Composti di antimonio	Biossido di titanio $\text{TiO}_2$ Biossido di zirconio $\text{ZrO}_2$ Biossido di stagno $\text{SnO}_2$ Biossido di cerio $\text{CeO}$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{Na SbO}_3$	Producono il colore bianco nella sua piena intensità; aumentano la brillantezza, la resistenza agli acidi, all'urto e al calore, diminuiscono la viscosità



Il processo produttivo

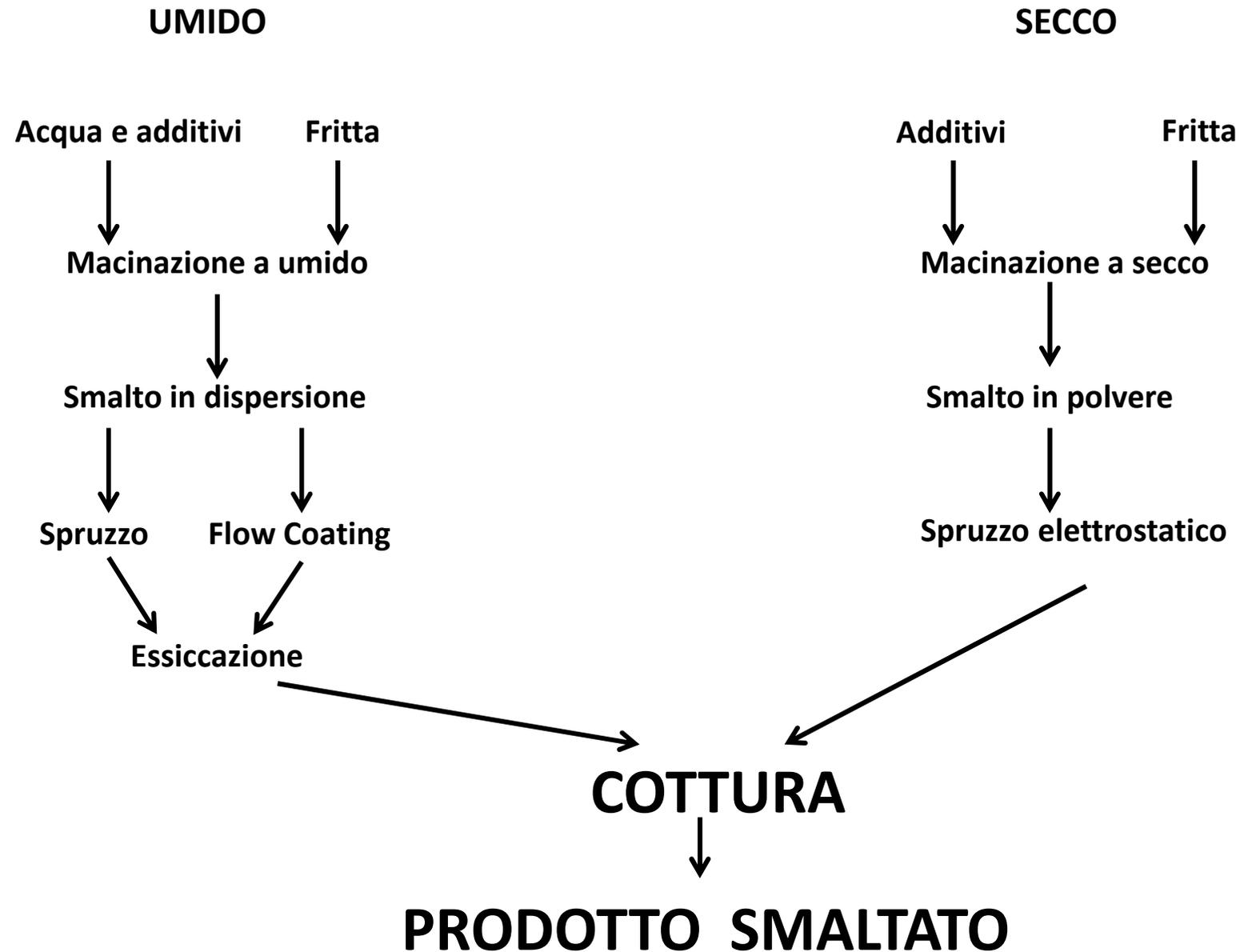


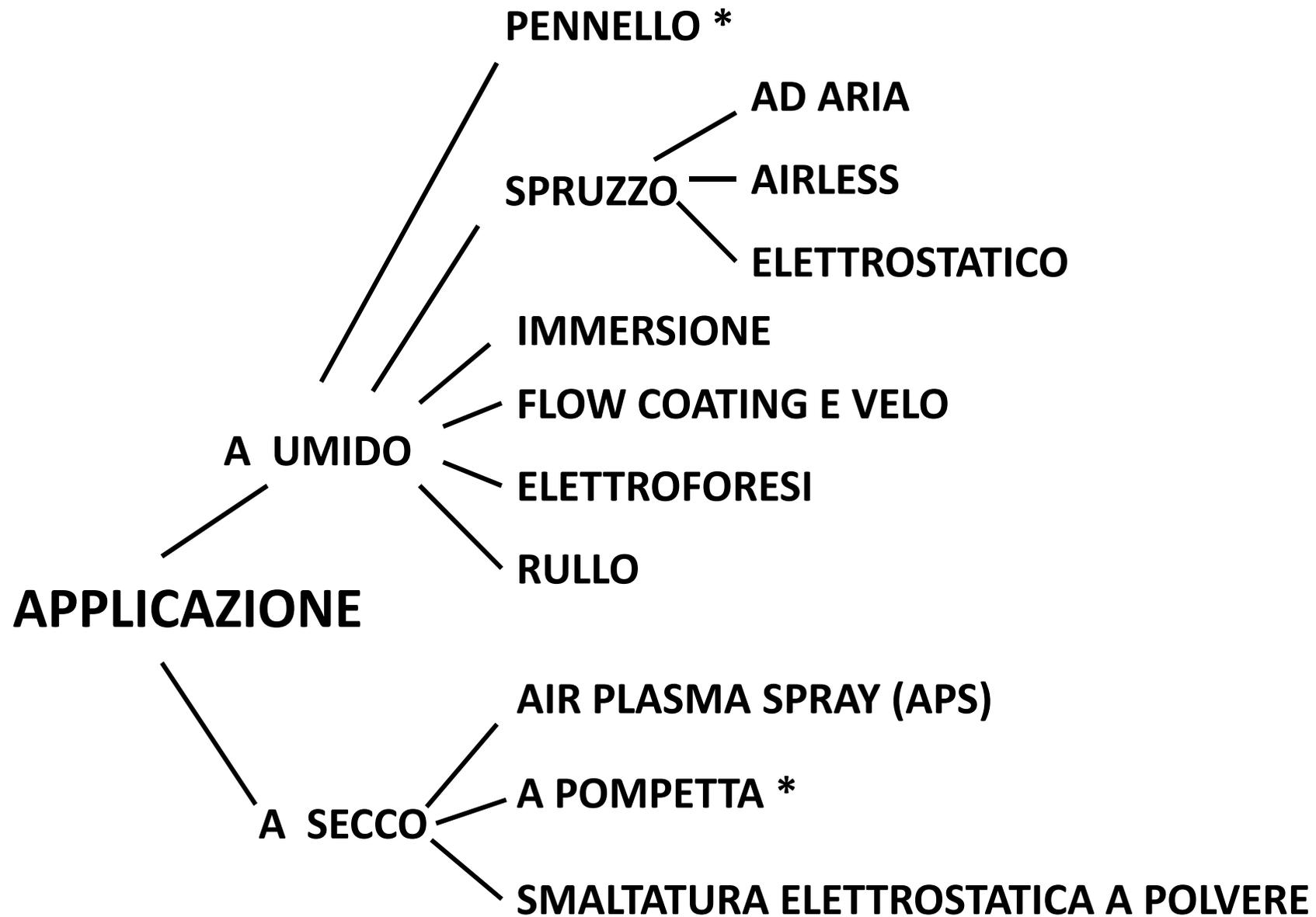
# PRODUZIONE DELLA FRITTA IN CONTINUO



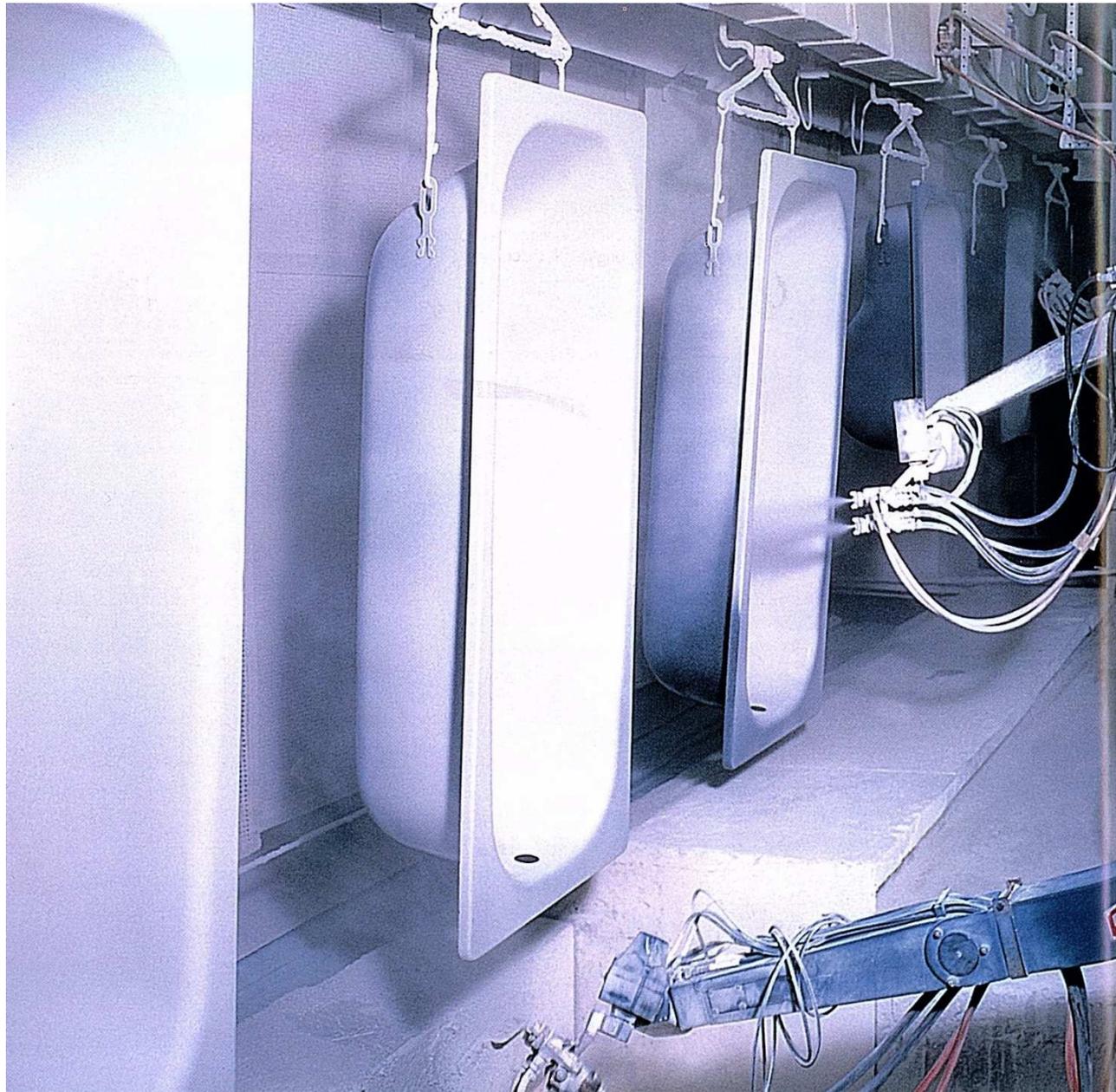
## MICRONIZZAZIONE DELLA FRITTA E DEGLI ALTRI COMPONENTI PER LA PRODUZIONE DELLO SMALTO

# PROCESSO PRODUTTIVO

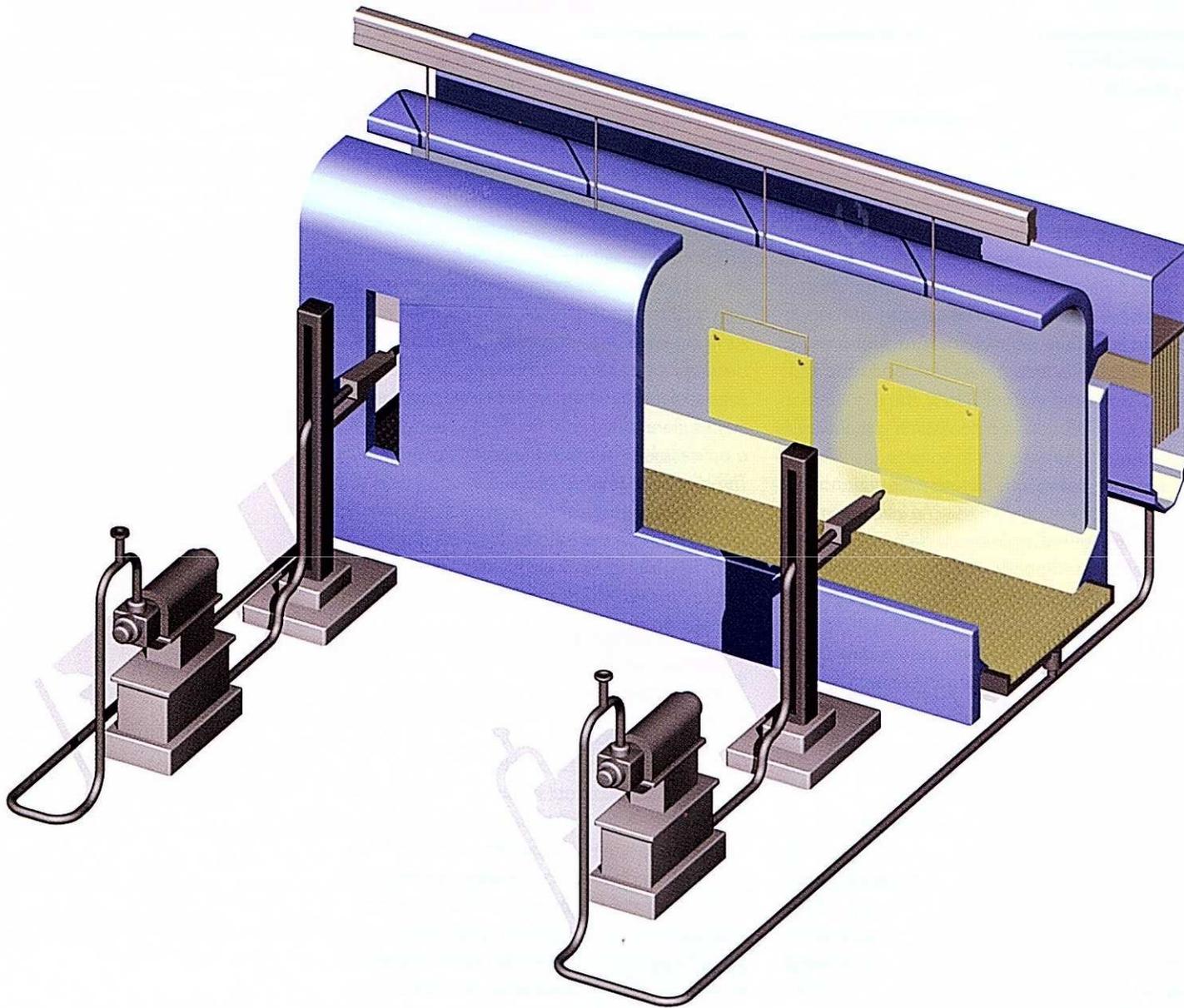




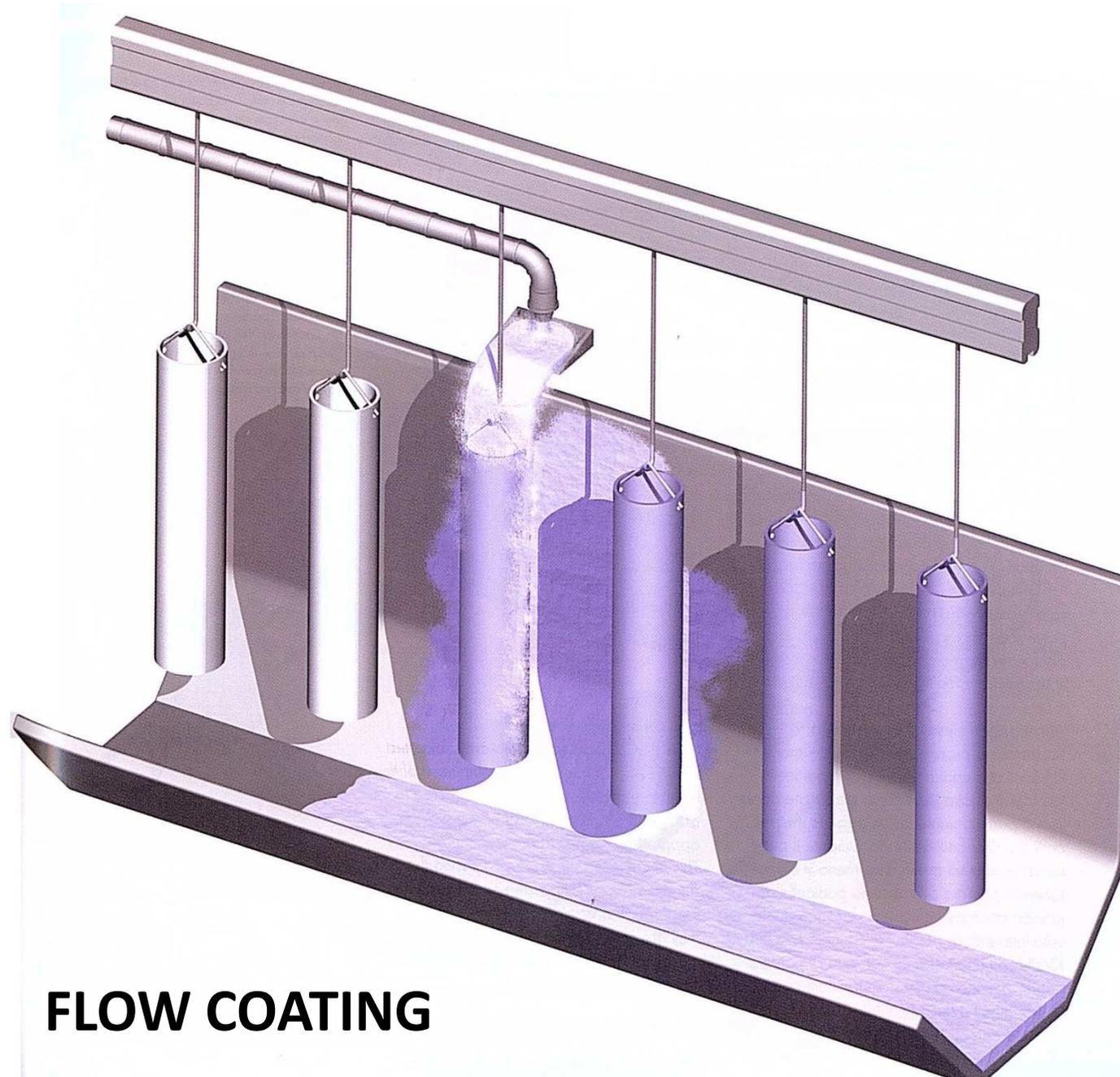
\* METODI ARTIGIANALI



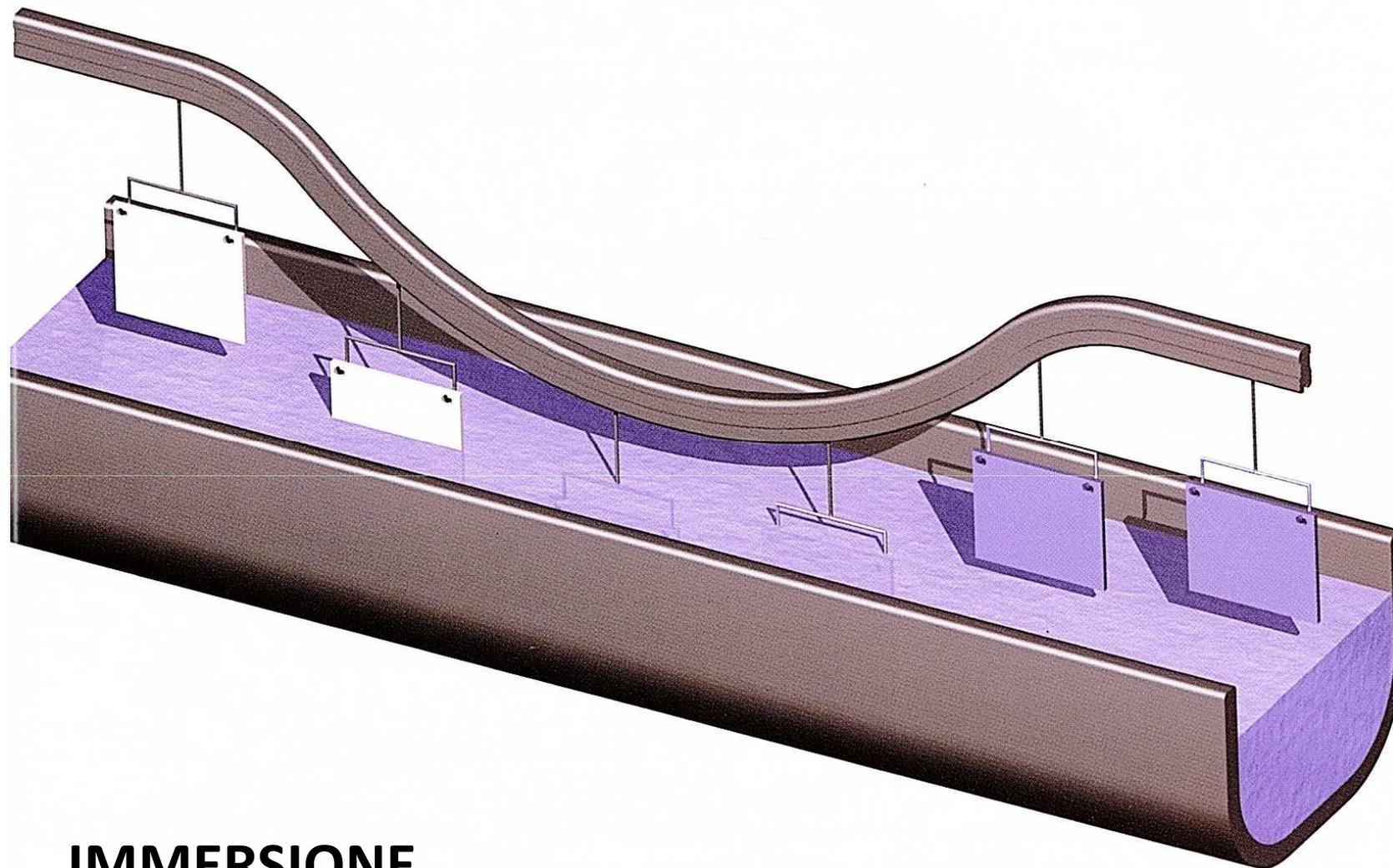
## APPLICAZIONE A SPRUZZO TRADIZIONALE



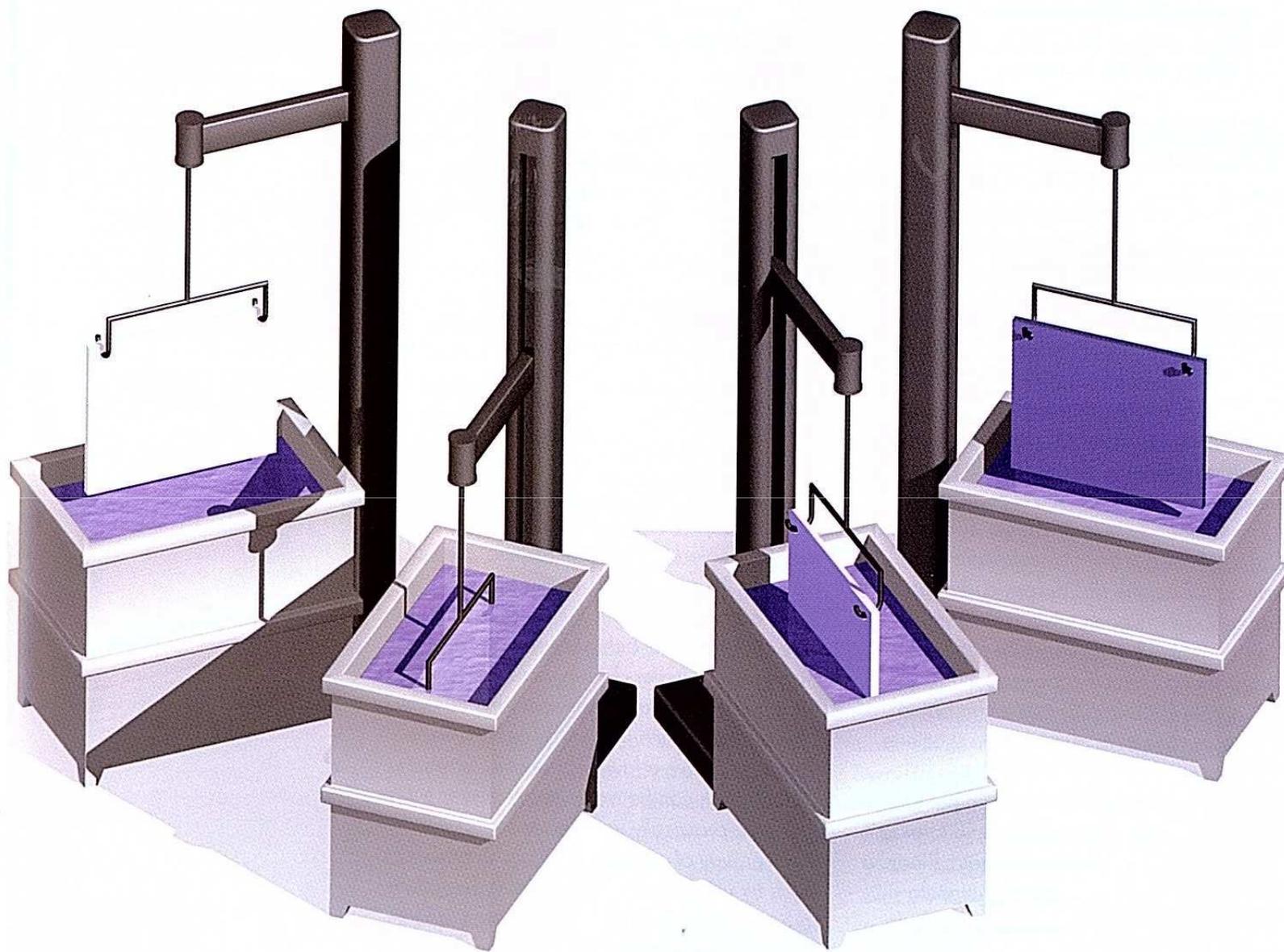
# SPRUZZO ELETTROSTATICO



## FLOW COATING



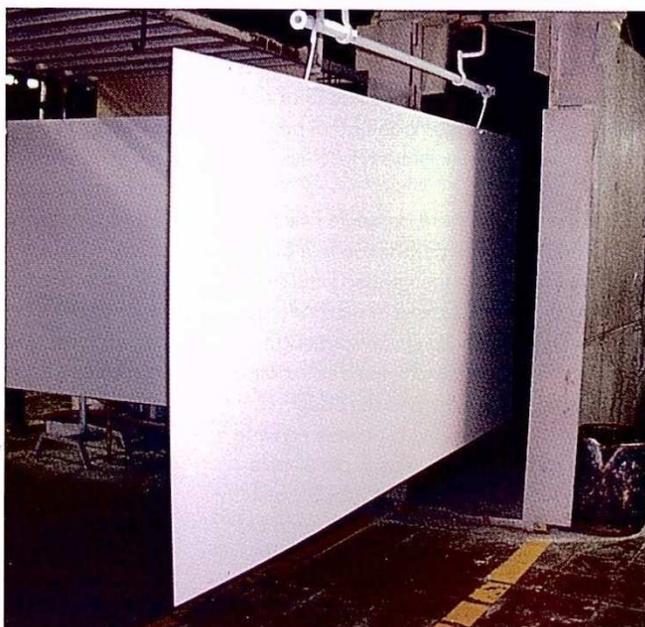
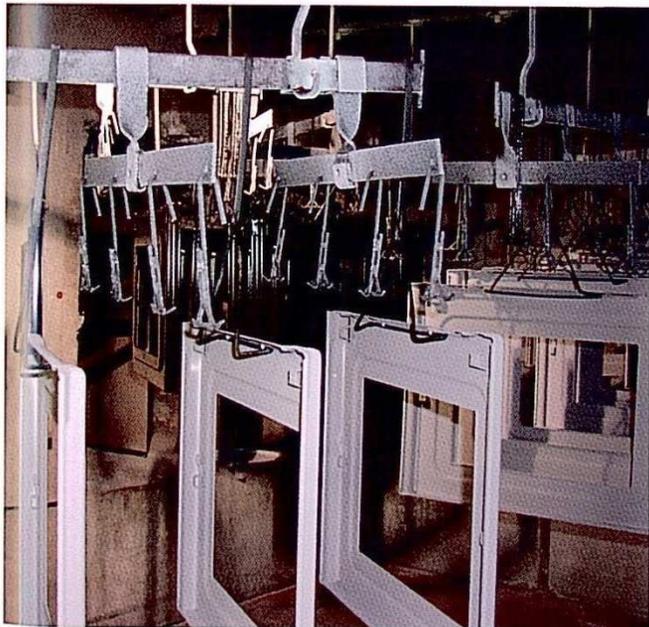
**IMMERSIONE**



## ELETTROFORESI



**PRETRATTAMENTO**



**SPRUZZO  
ELETTROSTATICO DELLA  
POLVERE SECCA**

# SMALTATURA AIR PLASMA SPRAY = APS

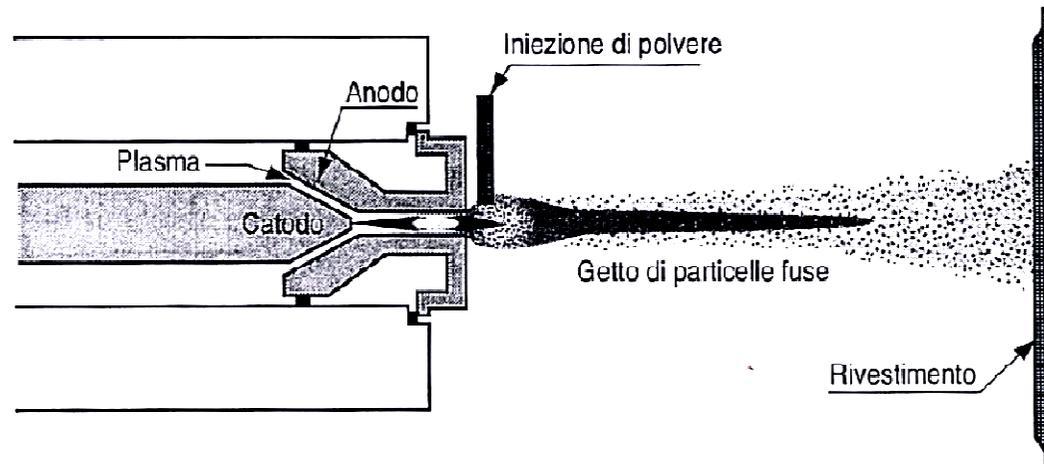
ELIMINA LA COTTURA IN FORNO

NON HA LIMITI DI DIMENSIONI DEL SUPPORTO

NON HA LIMITI DI RESISTENZA TERMICA DEL SUPPORTO

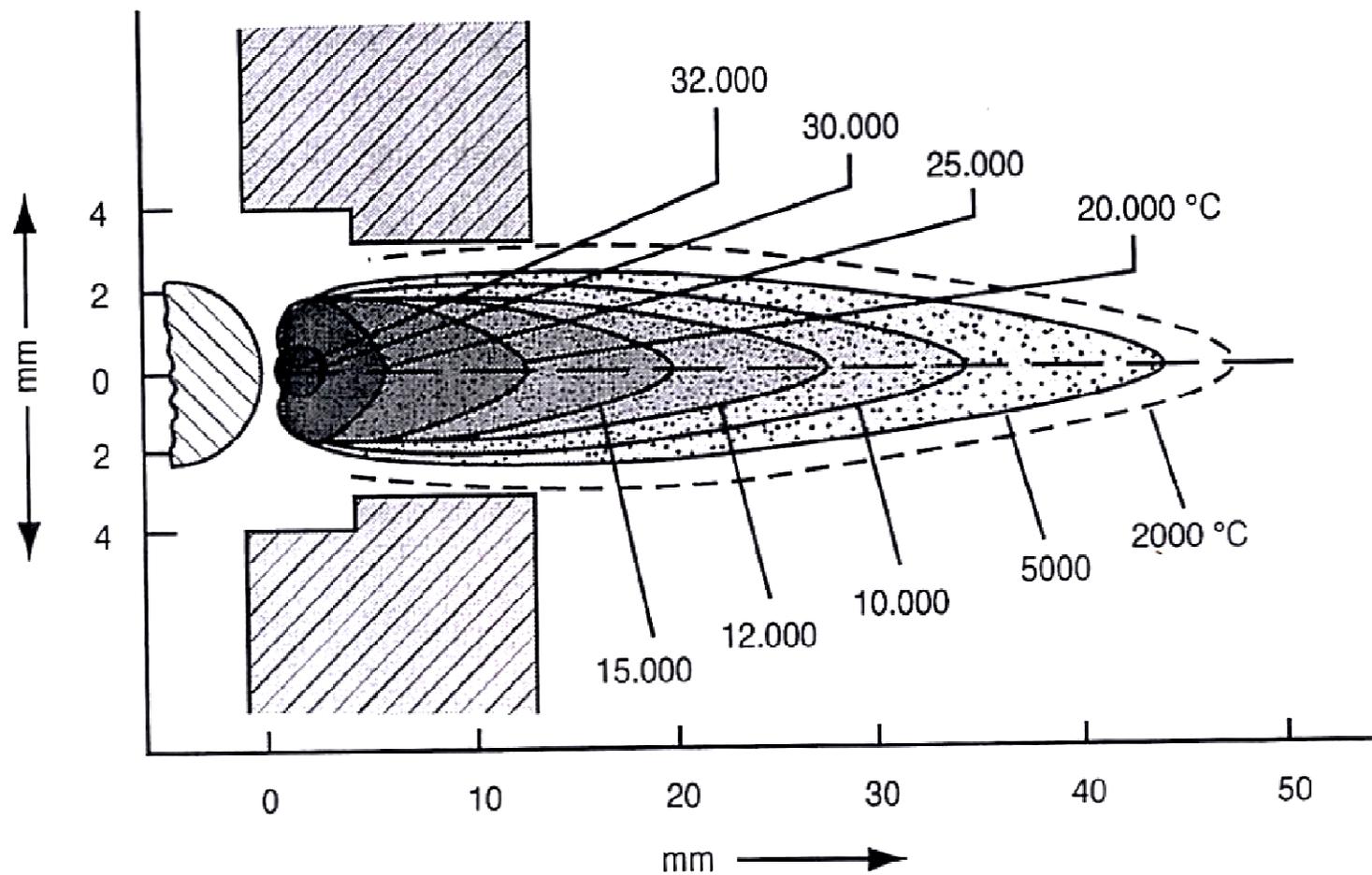
RENDE POSSIBILE LA RIPARAZIONE DI ARTICOLI DANNEGGIATI O DIFETTOSI

IL SUPPORTO RIMANE RELATIVAMENTE FREDDO ( ~ 100°C)



– Schema di una torcia per plasma spray.

**GAS DAL PLASMA: ARGON, IDROGENO, OLIO CHE SI INIETTA NELL'ARCO ELETTRICO TRA ELETTRODO DI TUNGSTENO E UGELLO DI RAME RAFFREDDATO**



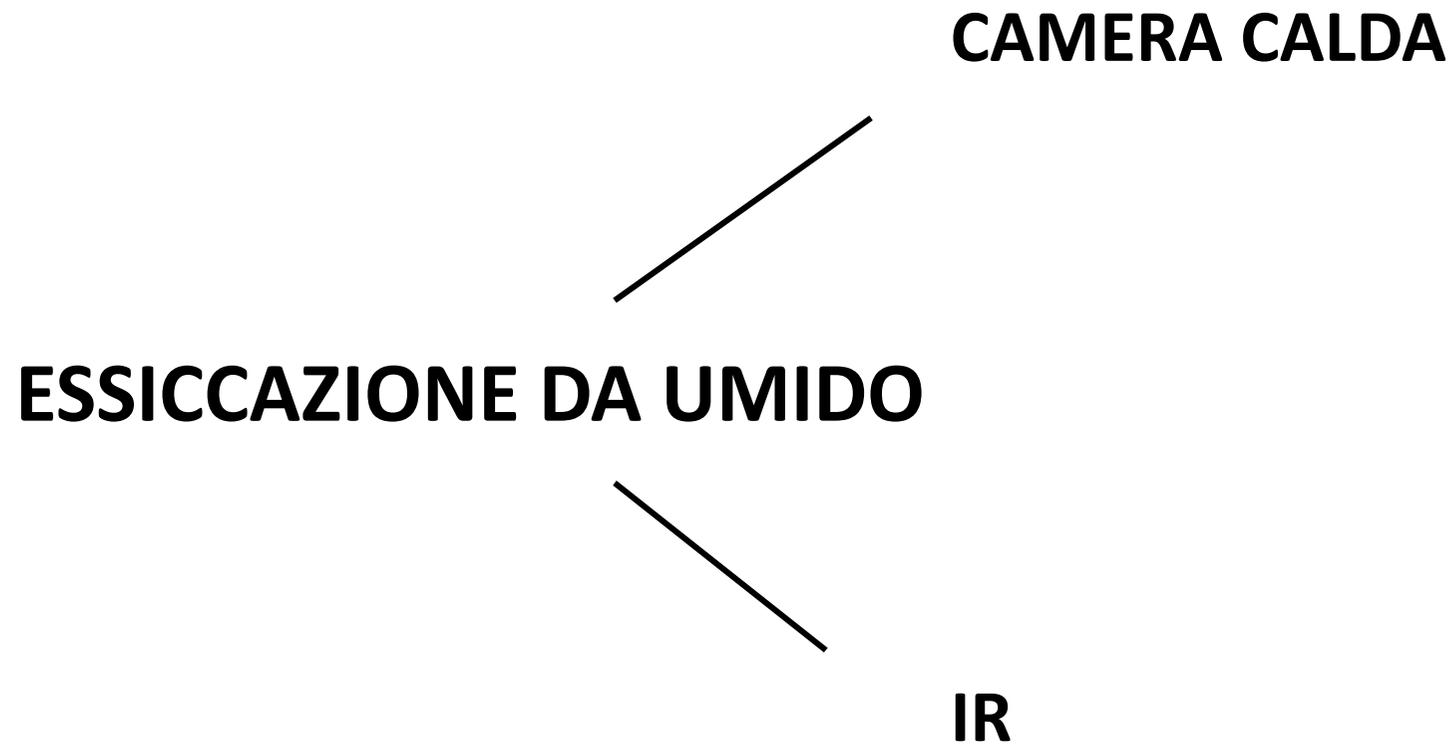
- Distribuzione delle temperature in una fiamma al plasma.

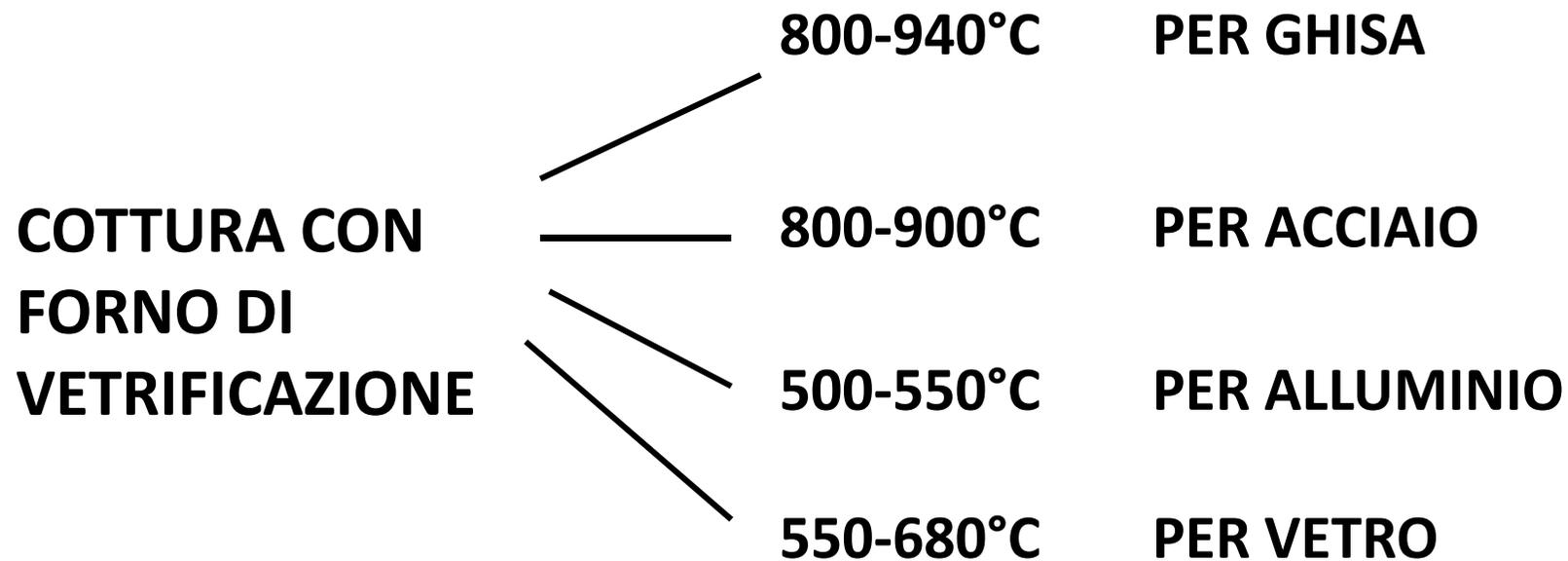
# PLASMA FREDDO

**Si sta diffondendo per il trattamento di superfici organiche (carta, laminati, fintapelle, gomma e elastomeri) che vengono rese più idonee per l'adesione di film e prodotti vernicianti.**

**Il plasma freddo si produce per ionizzazione del gas con un campo elettromagnetico a radio frequenza.**

**Questa tecnologia esula dal settore ceramico.**

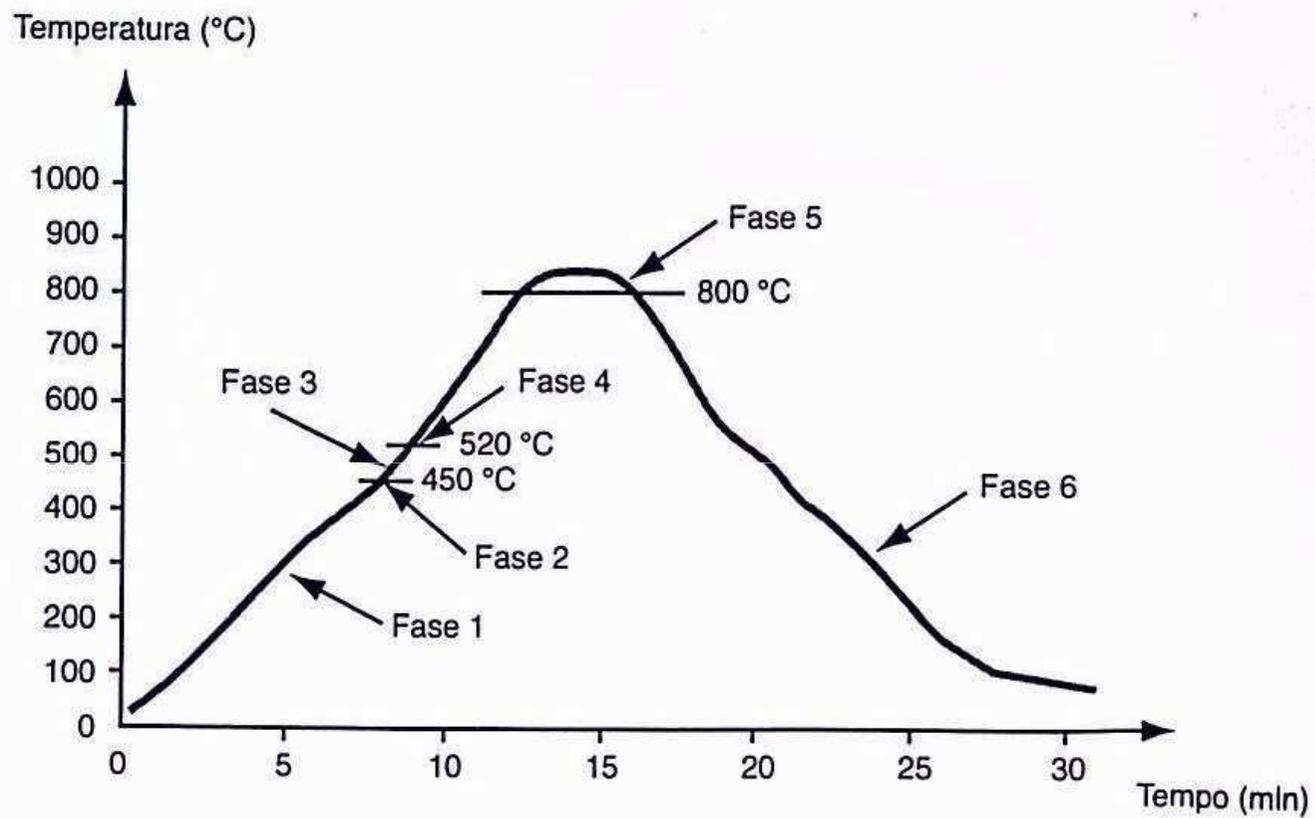




**IL CICLO DI COTTURA È SEMPRE RAPIDO ED IN TOTALE DURA  
IN FORNO AL MASSIMO 30'**

### Classificazione dei forni di vetrificazione

<b>Modo di funzionamento</b>	Continuo Intermittente
<b>Energia utilizzata</b>	Elettricità Combustibile
<b>Sistema di movimentazione materiali</b>	Intermittente con carrelli a terra o trasportatore aereo Con trasportatore a rulli o nastro Con trasportatore aereo monorotaia Con trasportatore aereo birotaia



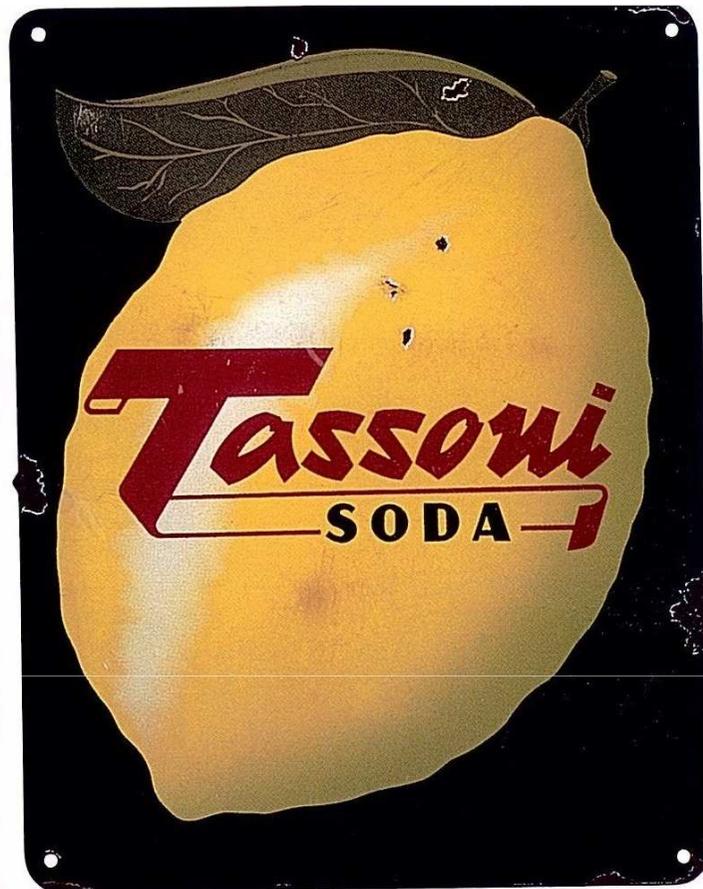
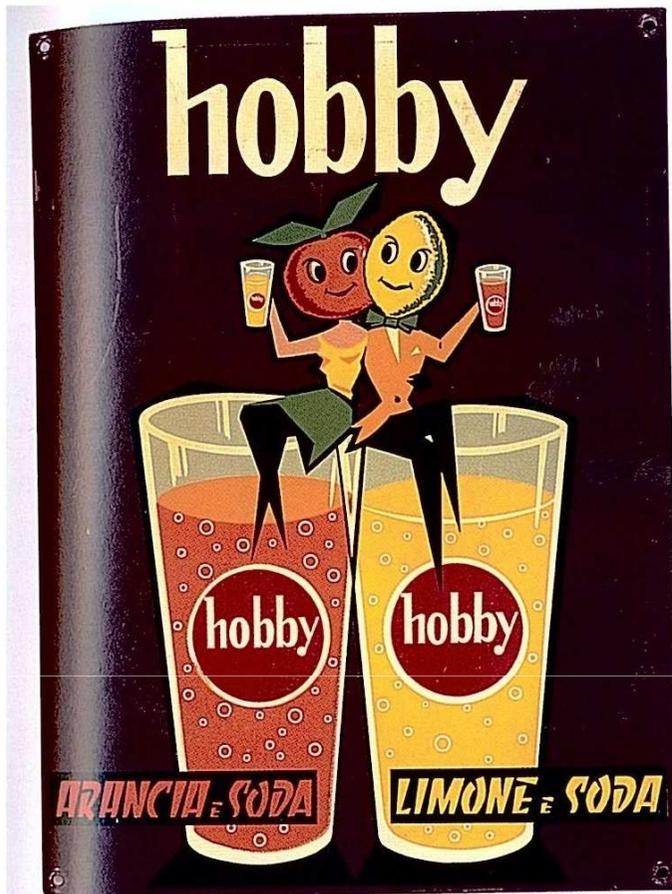
- Curva di cottura tipica per la smaltatura di manufatti di acciaio.

# FASI DELLA COTTURA

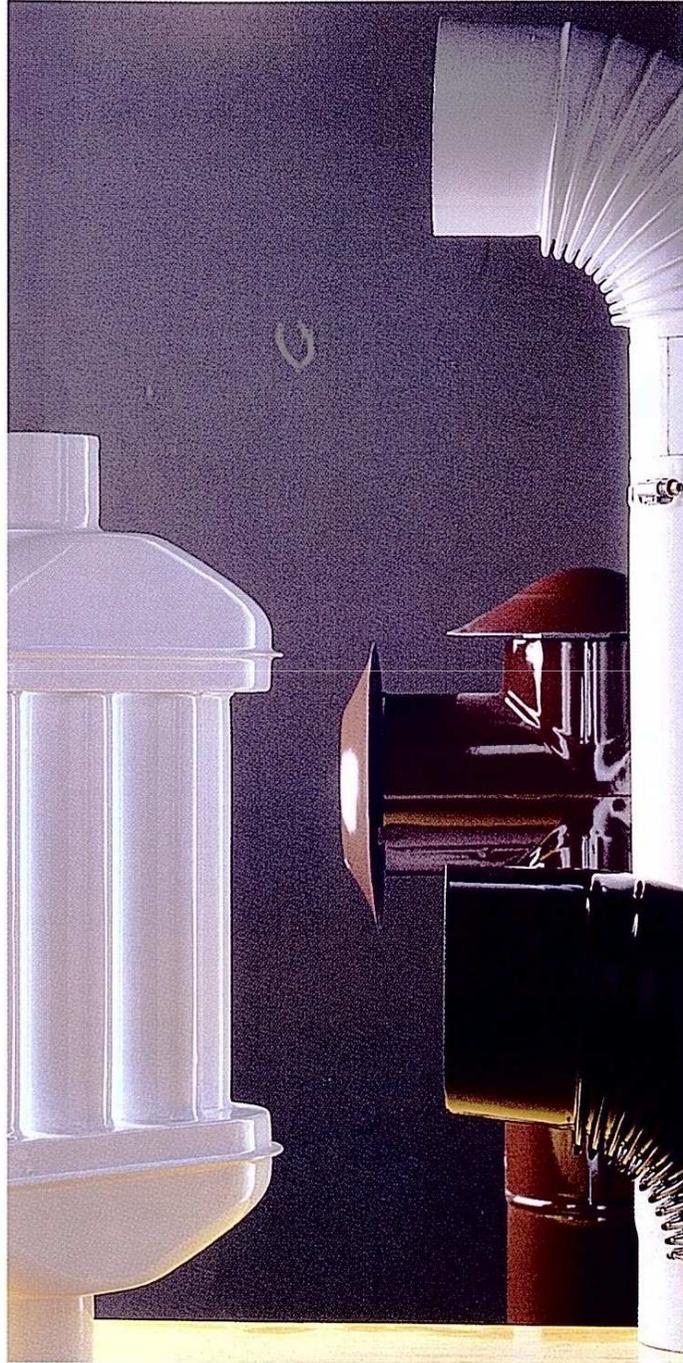
- FASE 1 – < 400°C -** Lo smalto è ancora allo stato di polvere porosa permeabile all'ossigeno che va ad ossidare il supporto.
- FASE 2 – > 450°C -** Inizia la fusione.
- FASE 3 – > 520°C -** Inizia la reazione smalto-ossido che favorisce l'aderenza.
- FASE 4 – > 780°C -** Si completa la fusione e le reazioni interne dello smalto che inizia ad aderire al metallo (Ferro).
- FASE 5 – a 850°C -** Cottura e distensione. Permanenza 2-5 minuti per lamiera, 6-8 minuti per oggetti di grosso spessore.
- FASE 6 – ↓°C** Raffreddamento che inizialmente è più rapido per stabilizzare la struttura vetrosa.

Alcuni tipici impieghi in cui lo smalto porcellanato svolge una funzione protettiva del supporto verso un agente aggressivo.

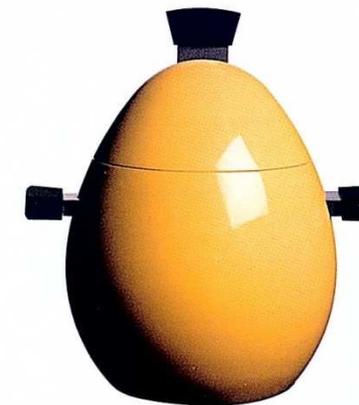
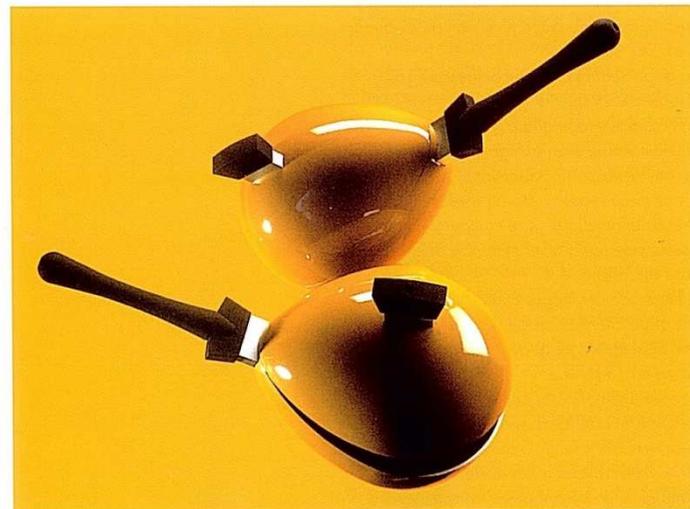
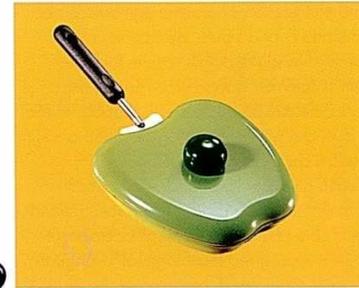
Impieghi	Temperatura di esercizio (°C)	pH	Agente aggressivo per il supporto
Vasche da bagno	Fino a 50	5-9	Acqua, detersivi
Apparecchiature chimiche	Fino a 100 Fino a 100 175-230	12 1-2 1-2	Soluzioni alcaline Tutti gli acidi, escluso HF H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – HCl – HNO <sub>3</sub>
Lavabiancheria	fino a 90	11	Acqua, detersivi, candeggina
Pannellame esterno per cucine	20-60	2-10	Acidi alimentari, detersivi
Pannellame per forni	Fino a 350	2-10	Acidi alimentari, detersivi
Griglie	Fino a 600	2-10	Acidi alimentari, detersivi
Articoli di fumisteria	Fino a 700	2-3	Acidi inorganici
Lavelli	Fino a 70	2-10	Acidi alimentari, acqua, detersivi
Scaldacqua e boiler	Fino a 80	5-8	Acqua e vapore



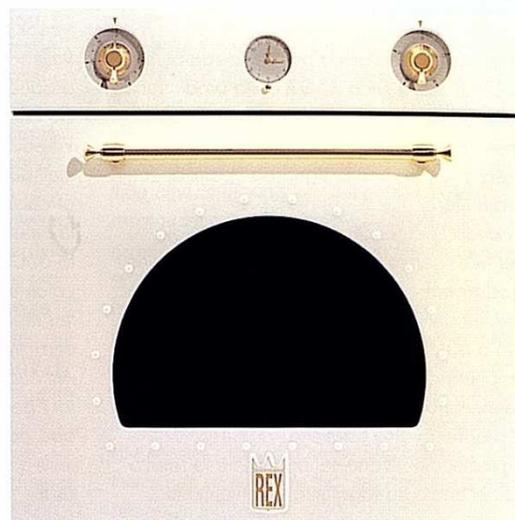




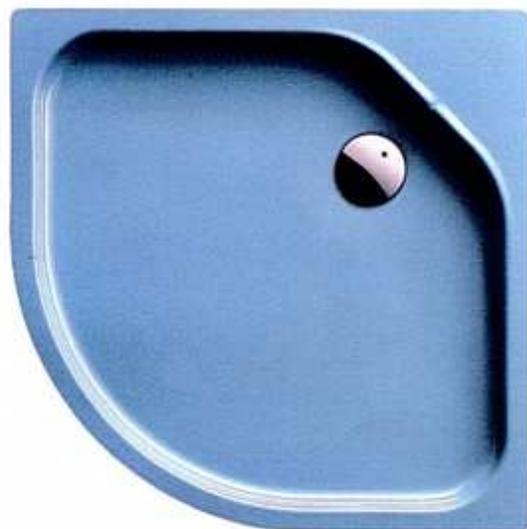
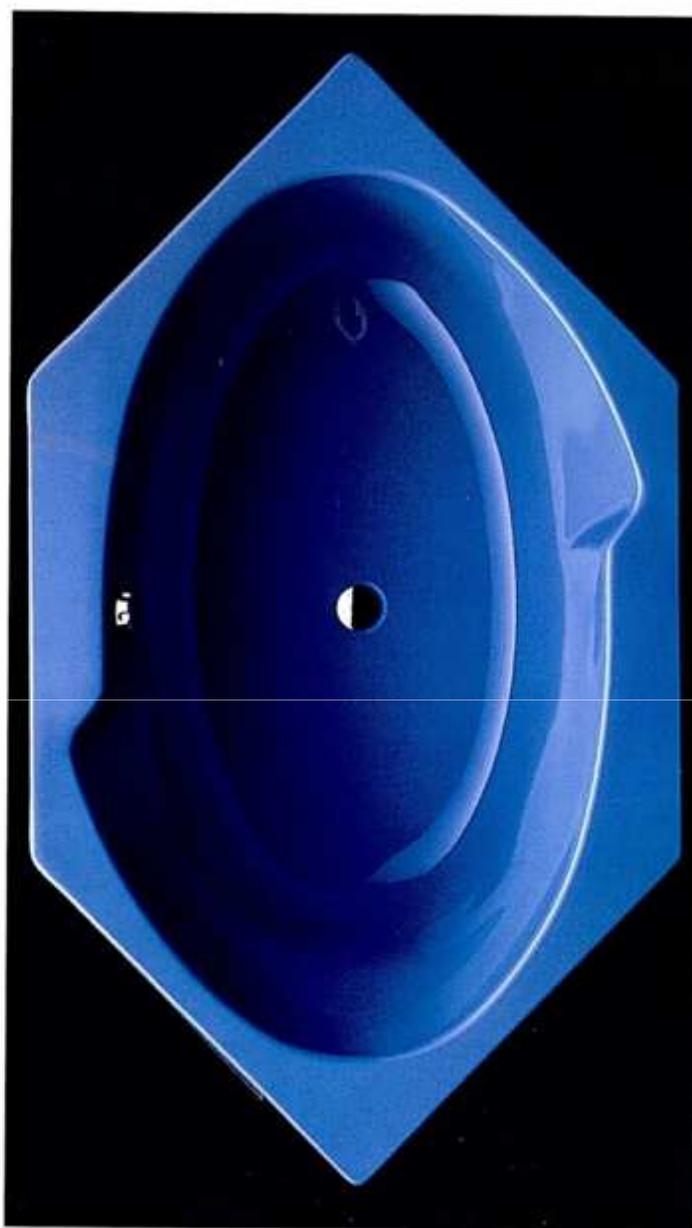
**Pagliari**  
prodotti chimici spa



– Stoviglie smaltate. Le possibilità cromatiche dello smalto conferiscono all'utensileria da cucina una vivacità in piena armonia con il gusto moderno, particolarmente sensibile alla forma e al colore.



Elettrodomestici in acciaio porcellanato



Vasche e piatti doccia rivestiti in smalto porcellanato

# LE APPLICAZIONI DELLO SMALTO PORCELLANATO

Su scala industriale, lo smalto viene utilizzato soprattutto come protezione di materiali ferrosi (*acciaio e ghisa*) soggetti a rapido deterioramento, ruggine e corrosione: la smaltatura li protegge nel tempo. Negli ultimi anni le applicazioni si sono sempre più estese anche a prodotti con supporti meno corrodibili (*alluminio, rame, acciaio inossidabile*): una concreta conferma del *valore estetico* e funzionale, oltre che *protettivo*, di questo materiale. Per questi motivi lo smalto porcellanato ha avuto il più vasto impiego nel mondo domestico: dalle *pentole* agli *utensili da cucina*, dagli *elettrodomestici* ai *sanitari*, fino alla componentistica *edilizia*.

### Caratteristiche e idoneità dello smalto porcellanato in funzione dell'utilizzo

Settori di applicazione	Architettura ed edilizia						Ambiente domestico						Mobilità			Industria				
	Pareti di rivestimento per esterni	Pareti di rivestimento per interni	Rivestimento colonne e scale	Mobili, elementi di arredo	Fumisteria	Targhe	Stufe e piani cottura	Scaldacqua	Boiler	Lavatrici e lavastoviglie	Lavandini e lavelli	Vasche da bagno e piatti doccia	Stoviglie	Tunnel autostradali	Segnaletica	Distributori di benzina	Marmitte	Silos	Reattori chimici, scambiatori	Componenti elettronici
<b>Proprietà</b>																				
<i>Durata</i>	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
<i>Stabilità dei colori</i>	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
<i>Resistenza agli agenti atmosferici</i>	•				•	•								•	•	•				
<i>Resistenza all'abrasione</i>	•	•	•	•	•	•	•				•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
<i>Resistenza allo shock termico</i>								•	•	•	•	•	•				•	•	•	•
<i>Resistenza ai composti chimici</i>	•			•	•			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
<i>Igienicità</i>		•		•				•	•	•	•	•	•					•		
<i>Atossicità</i>								•	•			•						•		
<i>Resistenza alle alte temperature</i>	•	•	•				•	•	•			•	•			•	•	•	•	•
<i>Brillantezza e lucentezza</i>	•	•	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•	•	•				
<i>Facilità di pulizia e manutenzione</i>	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•		

# MERCATO DEGLI SMALTI PORCELLANATI

Il tema relativo alla SMALTATURA VETROSA non viene ulteriormente approfondito perché è in forte regressione di mercato. Anche per il settore decorativo oramai si usano smalti organici a base di resine bi-componenti senza solventi (EPOX, PUR, ACRILICHE, POLIESTERI ecc.) o smalti organici in polvere con i vantaggi di temperatura di cottura molto più bassa ed applicabilità anche su supporti non rigidi e piuttosto flessibili.

Anche il problema della stabilità al calore per cucina, forni, boiler e stufe viene ora superato con l'uso di smalti siliconici.

La smaltatura interna di reattori chimici è oggi scomparsa con l'uso di acciai INOX.

D'altra parte ormai le materie plastiche hanno sostituito la bacinella, gli innaffiatoi, i lampadari smaltati che si possono ritrovare nei negozi di antiquariato.

Di conseguenza il settore degli smalti porcellanati deve affrontare la concorrenza di tecnologie più economiche ma meno romantiche.

È comunque rinato per rivestimenti di facciate in architettura, come pareti di arredamento, per pareti interne, elementi strutturali e prefabbricati in ambienti aperti al pubblico.

# STAMPA A SMALTO

**Gli stessi smalti possono essere utilizzati per la stampa a smalto da applicare su supporto compatto come maiolica, vetro, acciaio e altri metalli.**

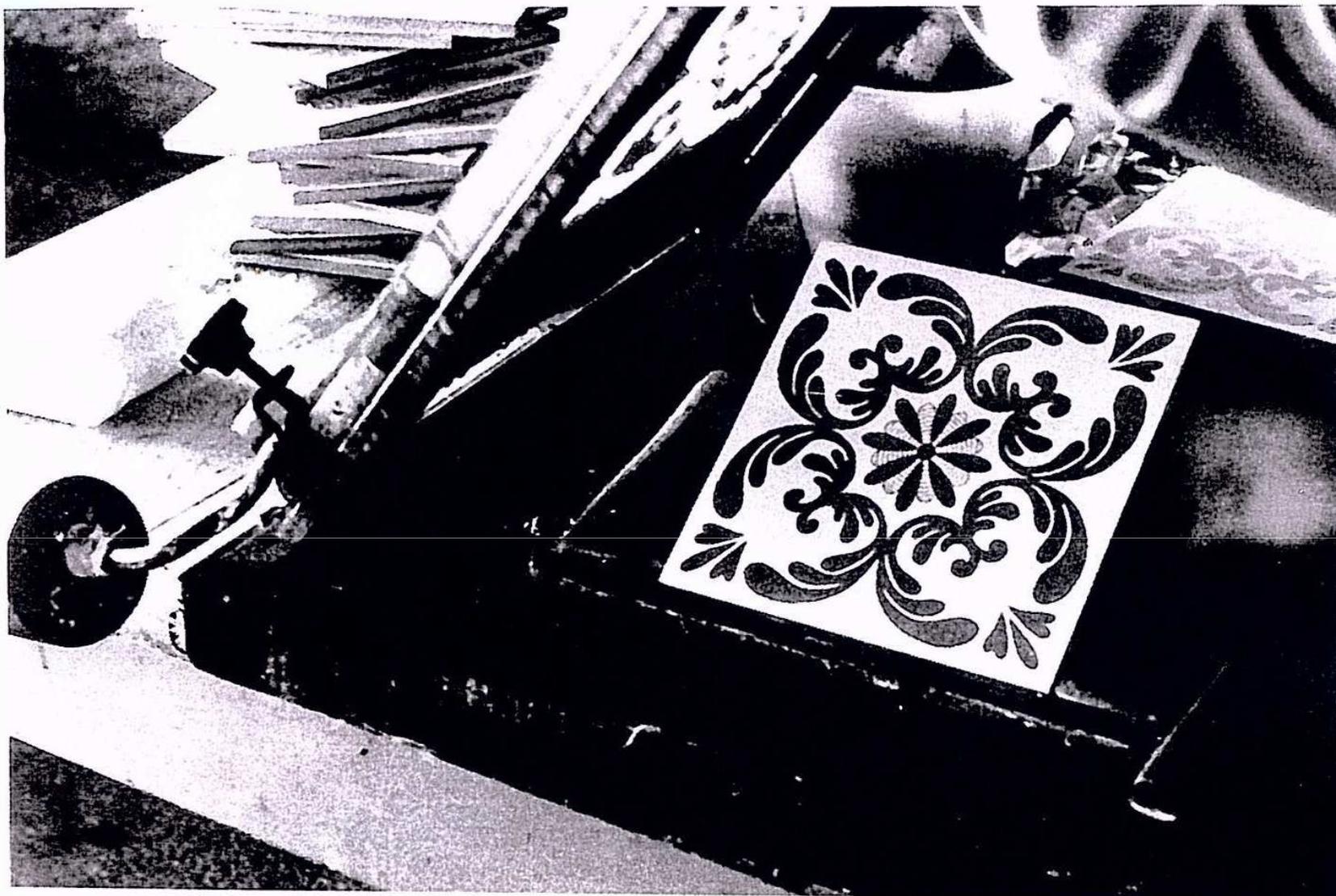
**La tecnica di stampa più utilizzata è la serigrafia con telaio piano o cilindrico.**

**Altre tecniche di stampa sono la rotocalcografia, la tampografia e l'ink-jet.**

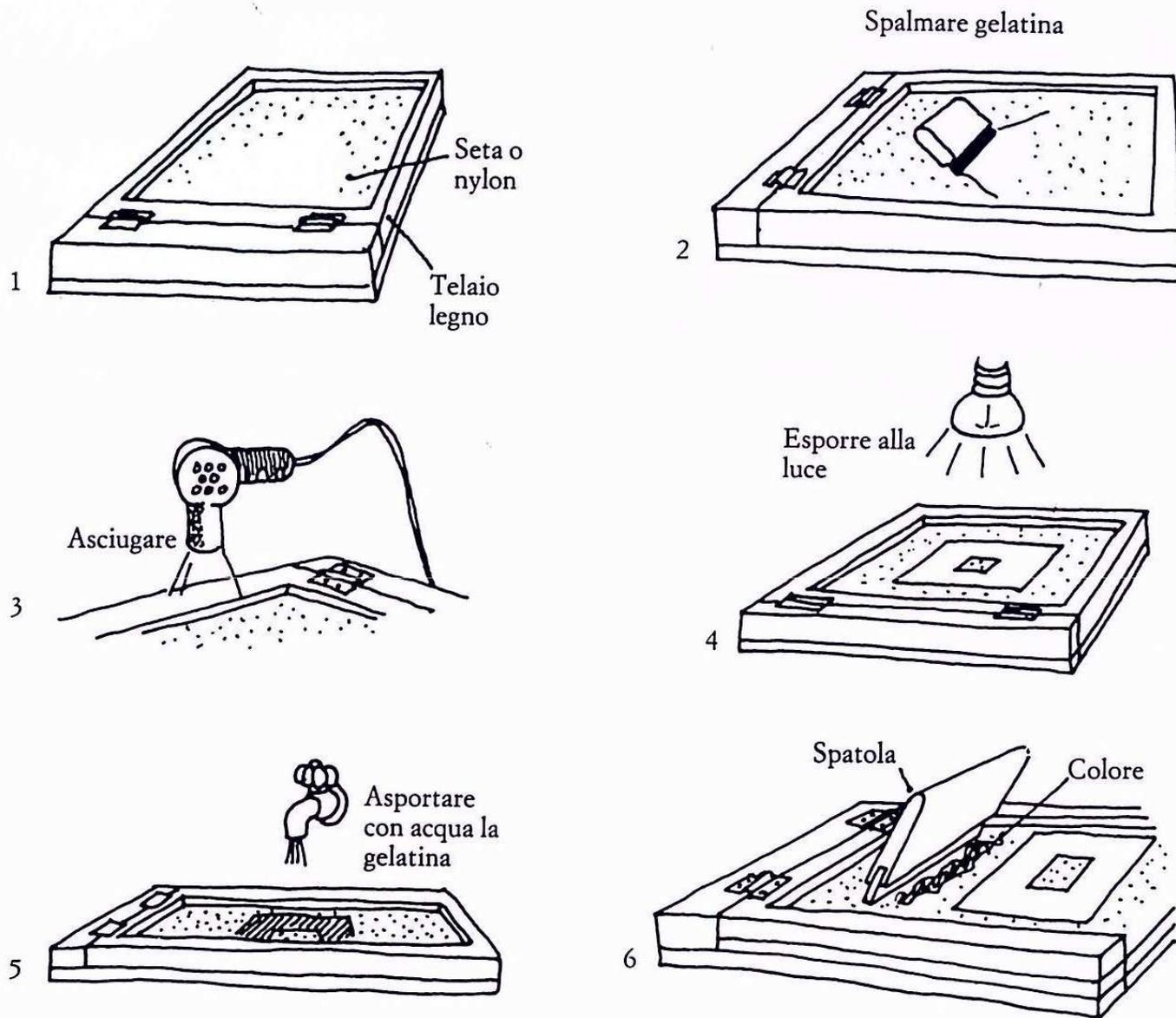
**Dopo l'applicazione segue l'essiccazione e la cottura a piccolo fuoco (~ 600°C) o grande fuoco (~ 900°C) in dipendenza del materiale del supporto.**



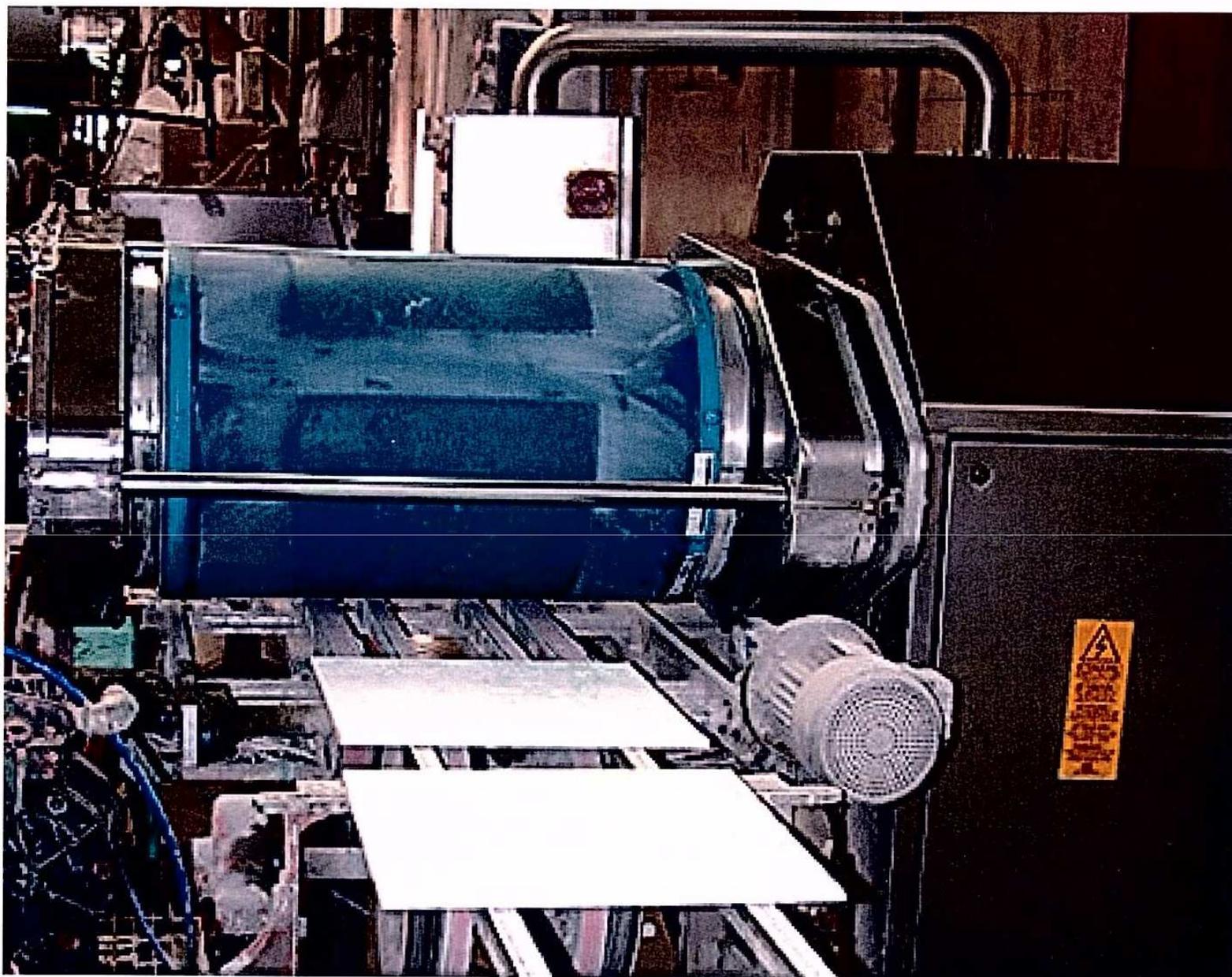
. Stampa serigrafica su piastrella in ceramica.



Stampa serigrafica su piastrella in ceramica.



Sequenza di operazioni per la realizzazione dello schermo.



La stampa serigrafica su maltonelle (Ceramica Serenissima - Casalgrande - R.E. ●●●)

**Pagliari**  
prodotti chimici spa

# DECALCOMANIE

**Sono decorazioni stampate su carta speciale con colori ceramici (inorganici) che vengono applicate sulla superficie dello smalto già cotto.**

**Trattasi quindi di una applicazione a terzo fuoco (600-700°C). L'applicazione avviene immergendo prima la decalcomania in acqua e poi adagiarla sullo smalto con la carta in alto. Il disegno viene applicato a pressione e la carta viene fatta scivolare e tolta.**

**Si fa asciugare e si inforna.**

**Talvolta si applica una vetrina prima della cottura per una maggiore protezione della decorazione.**



Applicazione di decalcomanie in una fabbrica di vasellame

# RIVESTIMENTI SOTTILI

# **RIVESTIMENTI CERAMICI SOTTILI (MICRO E NANO)**

**Sono costituiti da un sottile strato ( $< 30 \mu\text{m}$ ) di materiale inorganico non metallico (ceramico) depositato in modo continuo (monolitico) direttamente sulla superficie di un supporto di qualsiasi tipo; metallo, vetro, ceramica, legno, carta, materie plastiche etc.**

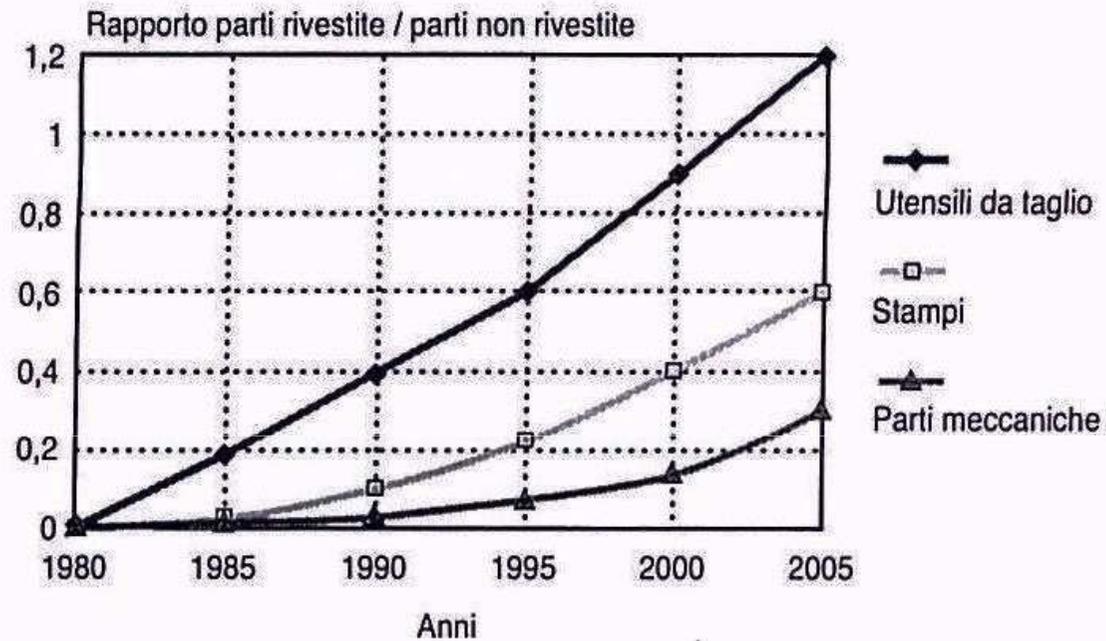
# CARATTERISTICHE DI SUPERFICIE

## DECORATIVE

COLORE  
ESTETICA  
ASPETTO  
TATTO  
SCIVOLOSITÀ  
BAGNABILITÀ  
PULIBILITÀ

## FUNZIONALI

DUREZZA  
USURA  
ABRASIONE  
CORROSIONE  
BIO-COMPATIBILITÀ  
ALLERGICITÀ  
ADERENZA



– Andamento del rapporto fra la richiesta di componenti non rivestiti e componenti rivestiti PVD negli ultimi 25 anni per tre differenti settori di applicazione.

# FUNZIONALITÀ DEI RIV. CER. SOTTILI

- **Fotocatalisi (per depurazione ambientale)**
- **Idrofilia (per vetri antiappannamento)**
- **Idrofobia (per murature, tessuti, carta e cartoni)**
- **Autopulizia (per facciate ventilate, vetrate, piani cucina)**
- **Antibattericità (per giocattoli, impianti dentali, superfici ospedaliere)**
- **Antiscratch (per polimetilmetacrilato e policarbonato)**
- **Antiaderenza (per padelle)**

e altro ancora ....

# IMPIEGO DEI RIV. CER. SOTTILI

La tecnologia di oggi impiega diffusamente i rivestimenti per svariate applicazioni; esse riguardano i seguenti settori:

- ottico (ottica per laser, rivestimenti anti-riflesso, filtri solari, ecc.);
- elettrico (conduttori elettrici, isolatori elettrici, celle solari, ecc.);
- elettronico (rivestimenti super-o-semiconduttori ed isolanti per circuiti stampati);
- biologico (protesi ortopediche e dentali);
- meccanico (rivestimenti anti-attrito, -erosione ed -usura, ecc.);
- chimico (rivestimenti resistenti alla corrosione, rivestimenti catalitici e fotocatalitici, ecc.);
- termico (rivestimenti barriera o resistenti ad alte temperature);
- decorativo (montature per occhiali, gioielleria, ecc.).

# DEPOSIZIONE DEI RIV. CER. IN FILM SOTTILI

- 1. DEPOSIZIONE IN MASSA  
DA PRECURSORE LIQUIDO  
( < 30  $\mu\text{m}$ )
  - PLACCATURA
  - ELETTRODEPOSIZIONE
  - SOL-GEL
  
- 2. DEPOSIZIONE SPRAYING DI  
PARTICELLE  
( < 5  $\mu\text{m}$ )
  - COLD = CINETICA (A FREDDO)
  - TERMICA (FIAMMA, ARCO, PLASMA)
  - PER DETONAZIONE
  
- 3. DEPOSIZIONE DA VAPORE  
( < 300 nm)
  - PVD = Physical Vapour Deposition
  - CVD = Chemical Vapour Deposition
  - P-CVD = Physical-Chemical Vapour Deposition

# 1.1. PLACCATURA

Dalla soluzione acquosa di un sale del metallo da depositare si ottiene la precipitazione chimica del metallo. I metalli nobili precipitano già mettendo in contatto la soluzione con la superficie da placcare.

# 1.2. ELETTRODEPOSIZIONE

Si applica una differenza di potenziale tra la soluzione (anodo) ed il metallo sulla cui superficie si vuole ottenere la placcatura (catodo).

## 1.3. DEPOSIZIONE SOL-GEL

Si parte da una soluzione omogenea di un precursore metallo-organico in solvente che si converte in soluzione colloidale (SOL) facendo crescere le particelle per condensazione idrolitica. Il SOL deposto su di un supporto gelifica (GEL) perché il processo di condensazione prosegue e si trasforma nello strato monolitico sottile inorganico aderente al supporto per essiccazione a max 300°C senza bisogno di cottura di sinterizzazione ad alta temperatura.

# DIMENSIONE PARTICELLE

**SOLUZIONE OMOGENEA**

**$< 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$**

**SOLUZIONE COLLOIDALE**

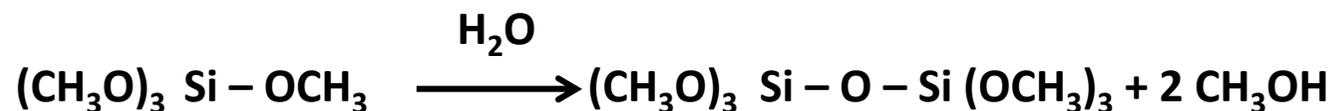
**$1 \text{ nm} \div 1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-9} \div 10^{-6} \text{ m}$**

**SOSPENSIONE BIFASE**

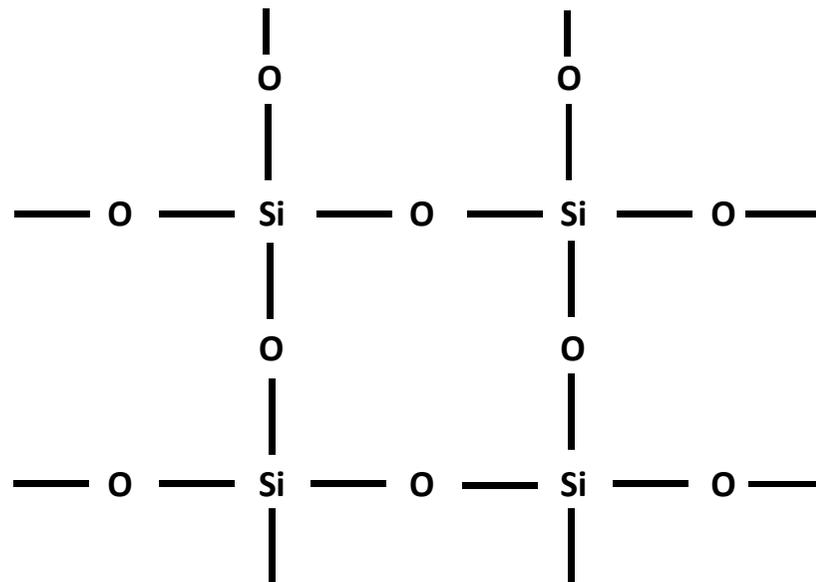
**$> 1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$**

# PRECURSORI METALLO-ORGANICI

Si tratta principalmente di alcossidi  $M(OR)_n$  che in soluzione di alcol ROH si trasformano in SOL per idrolisi con acqua per es.:



Analogamente l'accrescimento molecolare procede fino alla formazione delle strato di ossido sul supporto:



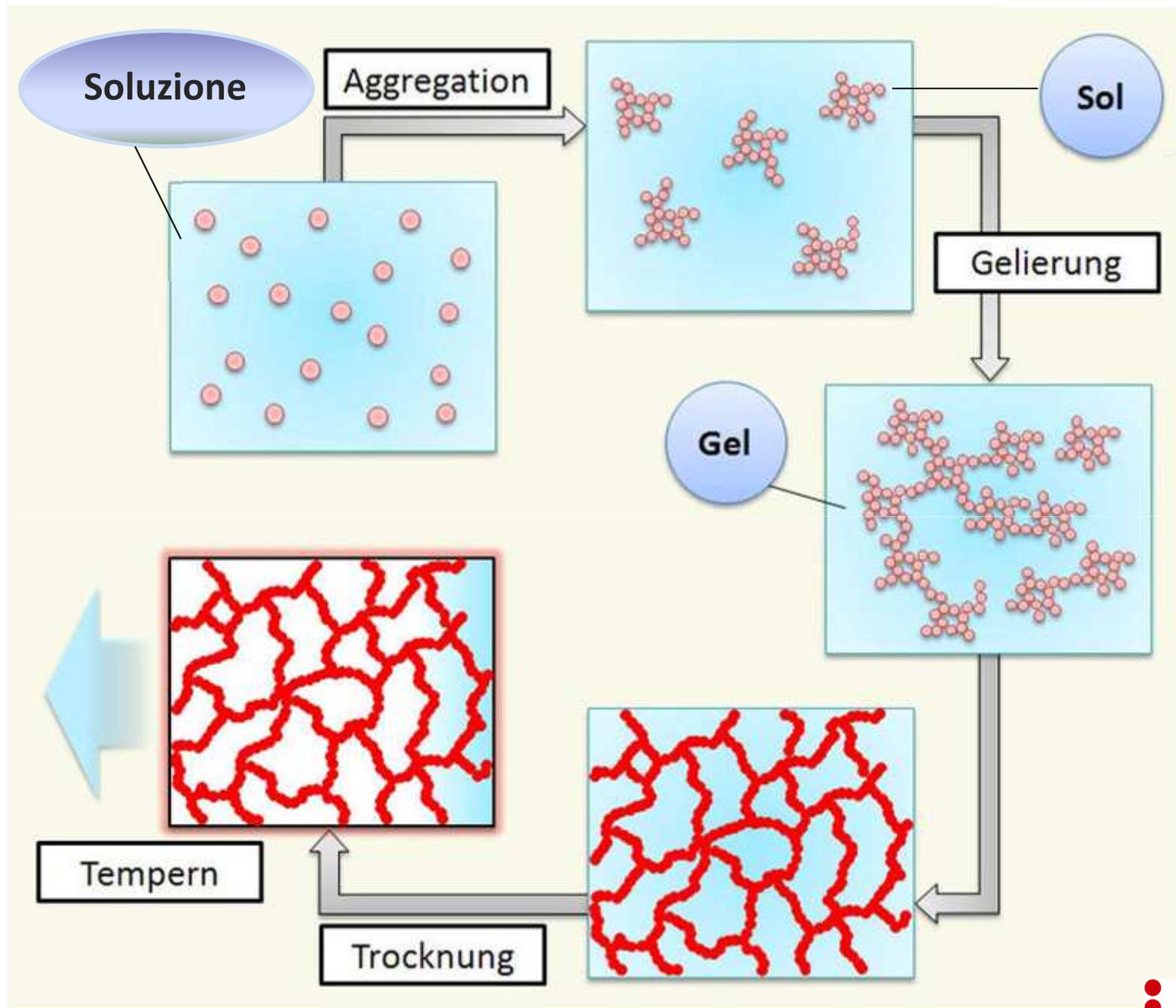
# ESEMPIO DI PRECURSORI IDROLIZZABILI

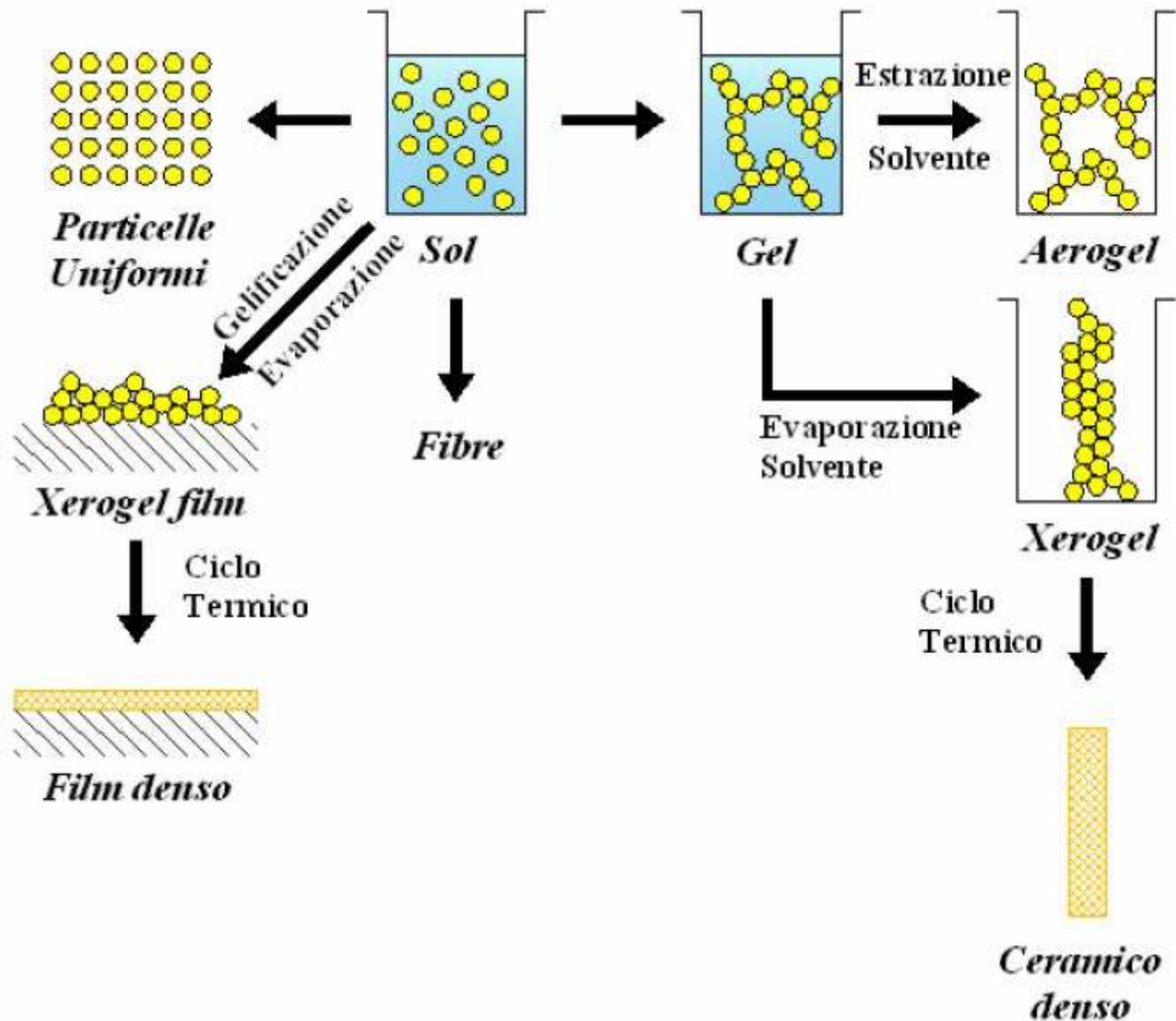
$\text{Si (OCH}_3)_4$  = Tetrametil - ortosilicato

$\text{Si (OCH}_2\text{CH}_3)_4$  = Tetraetil – ortosilicato

$\text{Ti (OC}_4\text{H}_9)_4$  = Titanio – tetrabutossido

$\text{Zr (OC}_3\text{H}_7)_4$  = Zirconio-tetraisopropossido





Schema di massima del processo sol-gel.

# IDROLISI

L'idrolisi e la condensazione vengono catalizzate dall'aggiunta di soluzioni acquose di:

- ACIDI (per es. AC. CITRICO, ACETICO, HF, HCl)
- BASI ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , AMMINE, etc.)
- UREA ED ALTRI PROTICI

# RIVESTIMENTI SOL-GEL PER PADELLE

Sostituiscono i rivestimenti antiaderenti in PTFE che:

- sono teneri e danneggiabili con gli utensili di cucina
- oltre 250°C emettono fumi tossici e cancerogeni anche per il feto (presenza di PFOA = Acido perfluorooctanoico)

I rivestimenti ceramici SOL-GEL in funzione della formulazione sono:

- Duri a ca. 9 Mohs per l'aggiunta di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ed altre cariche ceramiche.
- Antiaderenti per l'aggiunta di polisilossani stabili fino a ca. 350°C.
- Decorativi perché colorati con  $\text{TiO}_2$  (bianco),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rosso),  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (blu) ecc.
- Possono essere applicati su Al, Fe, Ghisa, Vetro, Porcellana, Ceramica.

Ciclo applicativo:

Lavaggio, pretrattamento, preriscaldamento a 60°C, applicazione a spruzzo (una o due mani), cottura a 250°C in forno a tappeto.



Galleria

## PTN-FT1 Forno a Tappeto

Forno realizzato per la cottura di rivestimenti antiaderenti, lacche silconiche e smalti porcellanati. Grazie alla particolare tecnologia di scambio termico ed ai potenti bruciatori può raggiungere temperature di lavoro pari a 550° C.

Realizzato in lastre d' acciaio ad alto spessore ed accoppiate a sistemi multipli di isolamento, il forno consente un rapido raggiungimento delle temperature di esercizio e la minima dispersione di calore, ottenendo un' altissima costanza di rendimento ed un' ottima efficienza dei gruppi riscaldanti.

### caratteristiche tecniche

Alimentazione elettrica	400 Volt, 50 Hz / 3F+N+G
Potenza installata	70 KW
Potenza termica installata	1500 KW
Lunghezza	34500 mm
Larghezza	1800 mm
Alimentazione	gas metano
Gruppi di combustione	10
Zone di termoregolazione	5
Ventilatori di ricircolo	5
Temperatura massima di lavoro	550 °C
Velocità massima del tappeto	1500 mm/min

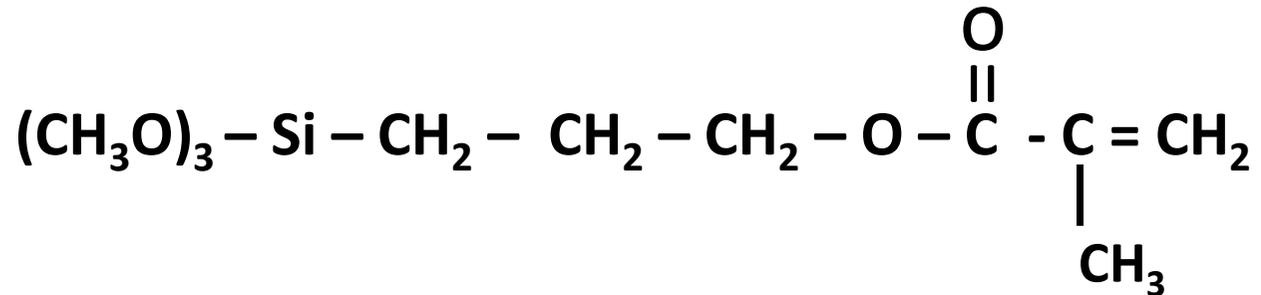


# RIVESTIMENTO SOL-GEL DI PADELLE



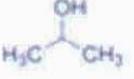
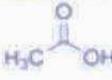
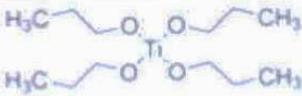
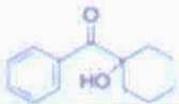
# OTTENIMENTO DI UN FILM ORGANICO - INORGANICO

TMSPM = (3-Trimetossisilil) propil metacrilato



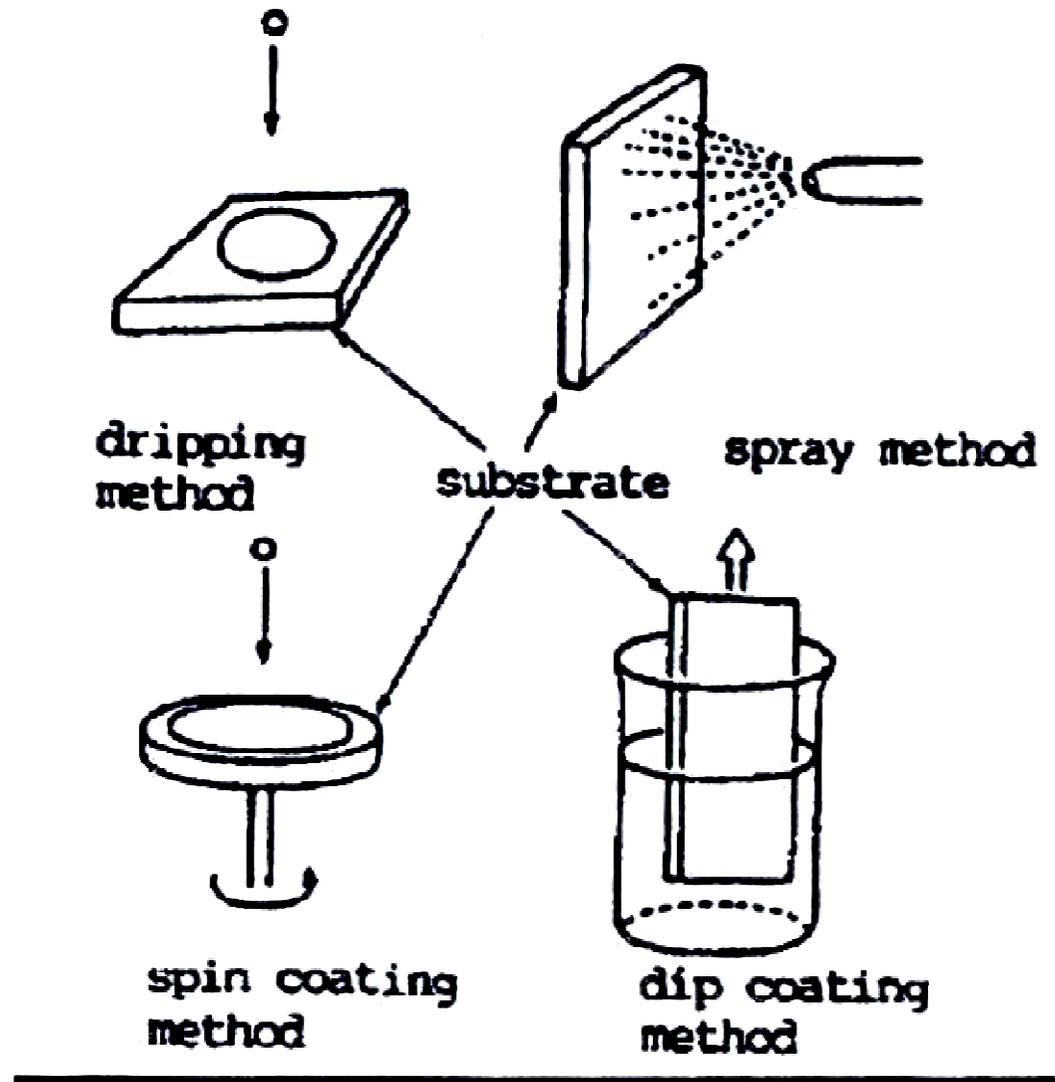
Aggiungendo un iniziatore foto-attivo (irgacure), il doppio legame può polimerizzare per esposizione agli UV del film essiccato. Segue cottura a 120°C per 45'.

# Preparazione Sol-Gel

<p><b>Soluzione (A)</b></p> <p>3,34 mL TMSPM</p> <p>3,10 mL alcool isopropilico</p> <p>0,19 mL HCl H<sub>2</sub>O (0,01 M)</p> <p><i>Su agitatore per 60 minuti</i></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>3-(Trimetossisilicio)propil metacrilato (TMSPM)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Alcool isopropilico</p> </div> </div>
<p><b>Soluzione (B)</b></p> <p>0,71 mL Acido acetico glaciale</p> <p>0,96 mL Ti-propossido</p> <p><i>Su agitatore per 30 minuti</i></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>acido acetico</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Ti-propossido</p> </div> </div>
<p><b>Fotopolimerizzante (C)</b></p> <p>IRGACURE 184</p> <p>0,32 g <i>pesare</i></p>	<div style="text-align: center;">  <p>1-idrossi-ciclo esile- fenil- chetone</p> </div>

**Aggiungere (A) su recipiente di (B): *su agitatore per 10 minuti***  
**Aggiungere (C) e coprire con stagnola : *su vasca a ultrasuoni per 10 minuti.***  
**Lasciare coperto per 16 ore . Ammessa solo luce gialla. = Soluzione finale**

# METODI DI DEPOSIZIONE DEL FILM SOL-GEL



# SOL-GEL

## Principali vantaggi del processo sol-gel

- **Migliore omogeneità e purezza rispetto ai materiali grezzi**
- **Basse temperature di realizzazione che permettono di risparmiare energia, evitare cambiamento di struttura e la formazione di cristalli**
- **Realizzazione di nuovi tipi di solidi non cristallini grazie alle proprietà uniche dei gel porosi e alla possibilità di realizzare nanocompositi e materiali ibridi**

## Principali svantaggi del processo sol-gel

- **Elevato costo dei materiali di partenza**
- **Elevata contrazione dei manufatti durante il processo**
- **Lunghi processi industriali**

# ESEMPI SOL-GEL

Materiali ottenuti attraverso tecniche sol-gel sono utilizzabili in diversi settori industriali per applicazioni quali:

- rivestimenti autopulenti basati sull'effetto fotocatalitico del biossido di titanio, i quali in combinazione con radiazione UV sono in grado di causare il degrado di molecole organiche depositate sulla superficie rivestita;
- rivestimenti superidrofobici caratterizzati da bassissima bagnabilità nei confronti di liquidi polari come acqua, per applicazioni in rivestimenti autopulenti e antiaderenti;
- rivestimenti oleofobici caratterizzati da bassa bagnabilità sia da parte di liquidi polari, sia da parte di liquidi apolari come oli e lubrificanti;
- rivestimenti antiriflesso su vetro, lenti, teche per espositori;
- aerogel come isolanti termici in vetri a bassa trasmissione di calore e come intercapedini in forni;
- dispositivi optoelettronici basati sull'effetto di fotorifrazione, ad esempio come filtri interferenziali e reticoli di Bragg;
- coating fotocromici, elettrocromici, termocromici, per lenti, vetri, decorazioni luminose, sensori di temperatura;
- rivestimenti protettivi su metalli preziosi in settori come bigiotteria, gioielleria, posateria;
- sensori di gas e di composti volatili tossici;
- materiali a porosità controllata (microporosi, mesoporosi, macroporosi) per la filtrazione di acqua e liquidi e la rimozione di sostanze tossiche da liquidi;
- dispositivi getter per la cattura di sostanze gassose, ad esempio in apparati di deposizione in vuoto e tubi catodici;
- colonne cromatografiche come elementi a porosità controllata per la separazione di specie chimiche;
- rivestimenti anticorrosione, in particolare come layer di conversione alternativo alla cromatura, interposto tra il substrato metallico da proteggere e la vernice protettiva;
- materiali bioattivi, ad esempio per l'incapsulamento di biomolecole e come strutture portanti per la rigenerazione di tessuti.

# **IMPIEGO DI MANUFATTI MONOLITICI SOL-GEL**

**Ottenuti per colata:**

**TUBI e PIASTRE, AEROGEL, MEMBRANE POROSE, XEROGEL**

**Ottenuti per filatura:**

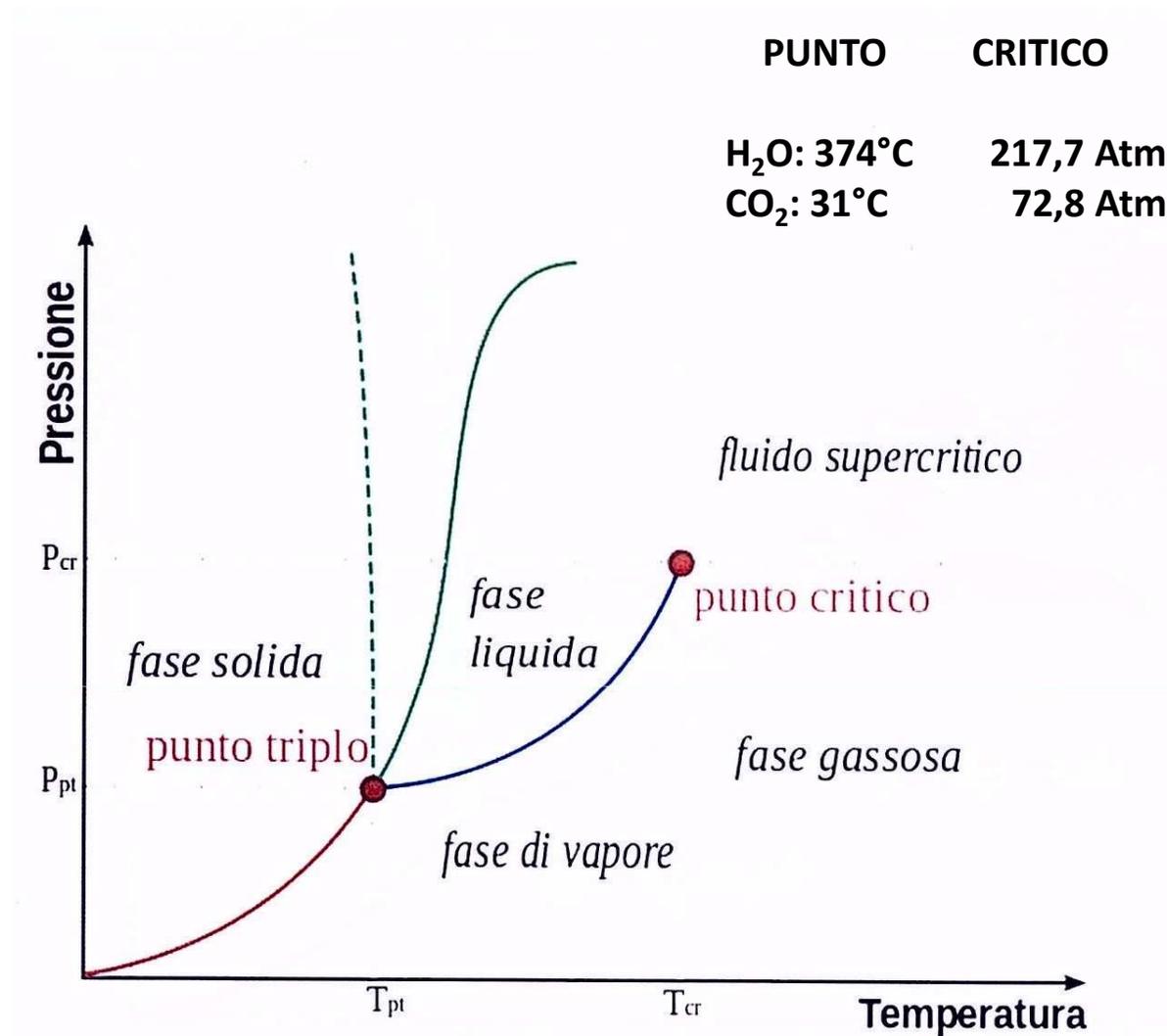
**FIBRE OTTICHE, FIBRE CERAMICHE**

**Ottenuti per deposizione:**

**POLVERI SUBMICRONICHE PER CERAMICHE AVANZATE**

**XEROGEL** è un prodotto collassato durante l'evaporazione del solvente, da sottoporre eventualmente a pressa e cottura.

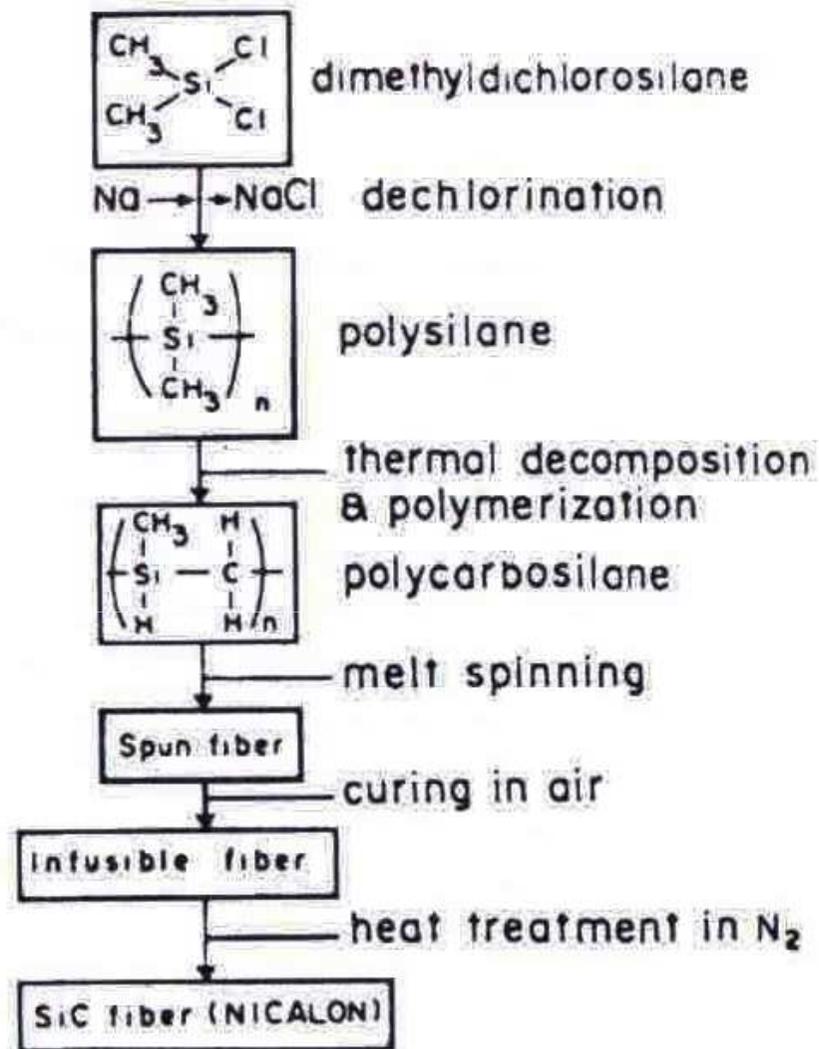
**AEROGEL** è un prodotto che durante l'eliminazione del solvente mantiene le dimensioni originali acquistando quindi una grande leggerezza. L'eliminazione del solvente si produce tramite un fluido (di CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O) in condizioni super critiche privo quindi di tensione di vapore e compatibile con qualsiasi altro liquido. Per l'assenza di tensione superficiale la successiva evaporazione del fluido critico non produce il collasso del prodotto.



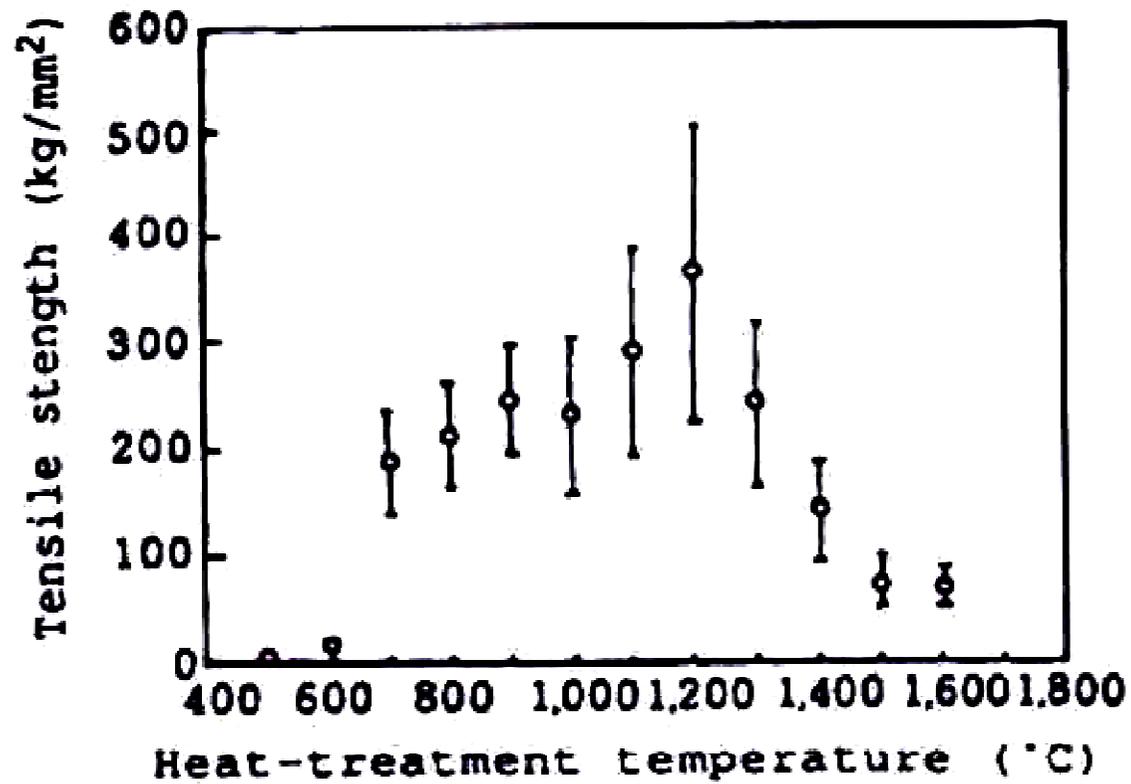
Un tipico diagramma della fasi. La linea verde tratteggiata è caratteristica del comportamento anomalo di alcune sostanze come acqua, bismuto, antimonio, gallio.

# Fibre SOL-GEL di SiC

Si parte da un precursore polimerico organo-silicico costituito da dimetil-clorosilano che con sodio metallico si declorura a polidimetil-clorosilano. In autoclave a 400°C per 50 ore si ottiene un carbosilano filabile. Le fibre vengono trattate a 500°C per la formazione di legami intermolecolari ed infine calcinate sotto azoto a 1400°C per dare una struttura amorfa di  $\beta$  SiC ad elevata resistenza (NICALON – Nippon Carbon Co.).



Processo di produzione di fibre di SiC.



Resistenza a trazione di fibre in SiC in funzione della temperatura del trattamento termico.

### Principali proprietà del Nicalon.

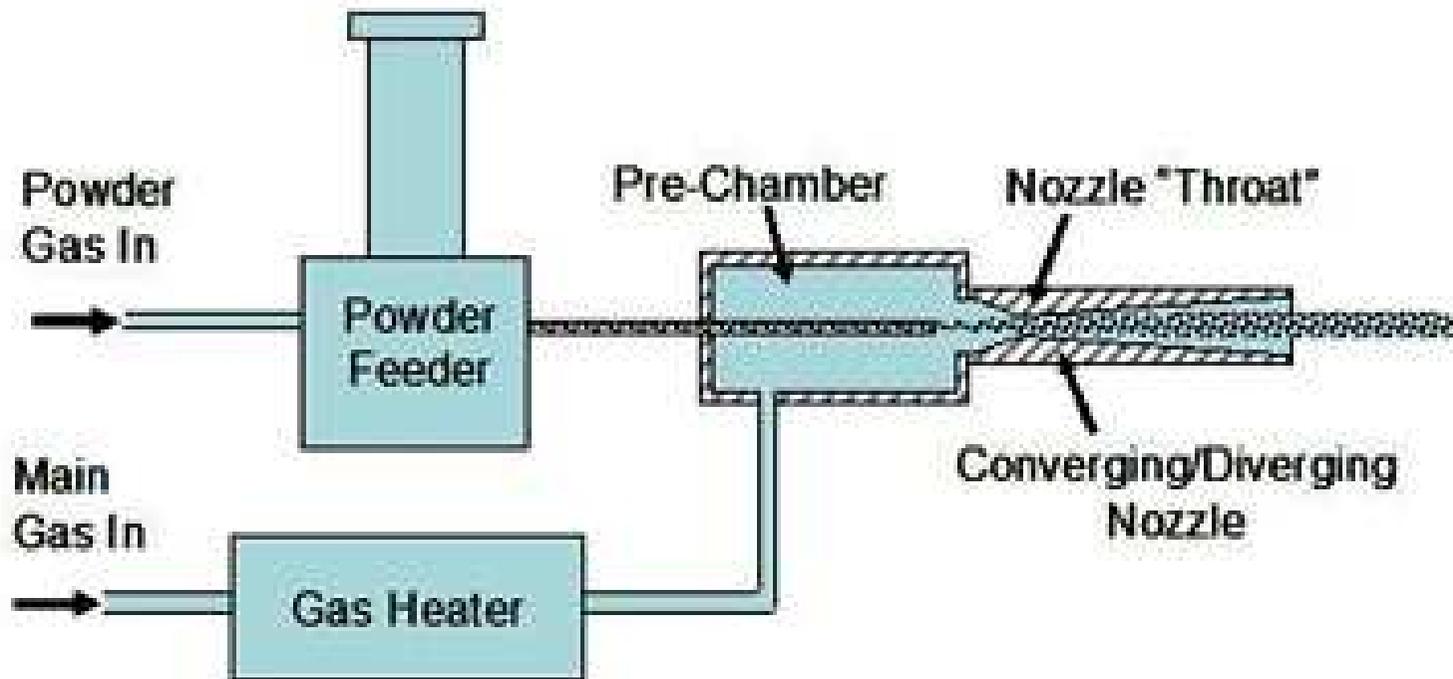
---

Fiber diameter	15 $\mu\text{m}$
Filament / yarn	500
Density	2.55 $\text{g cm}^3$
Tensile strength	2.7 GPa
Tensile modulus	200 GPa
Coefficient of thermal expansion	$3.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Composition of elements (atomic ratio)	Si 1.00 C 1.29 O 0.38 H 0.10

---

## 2. DEPOSIZIONE SPRAYING

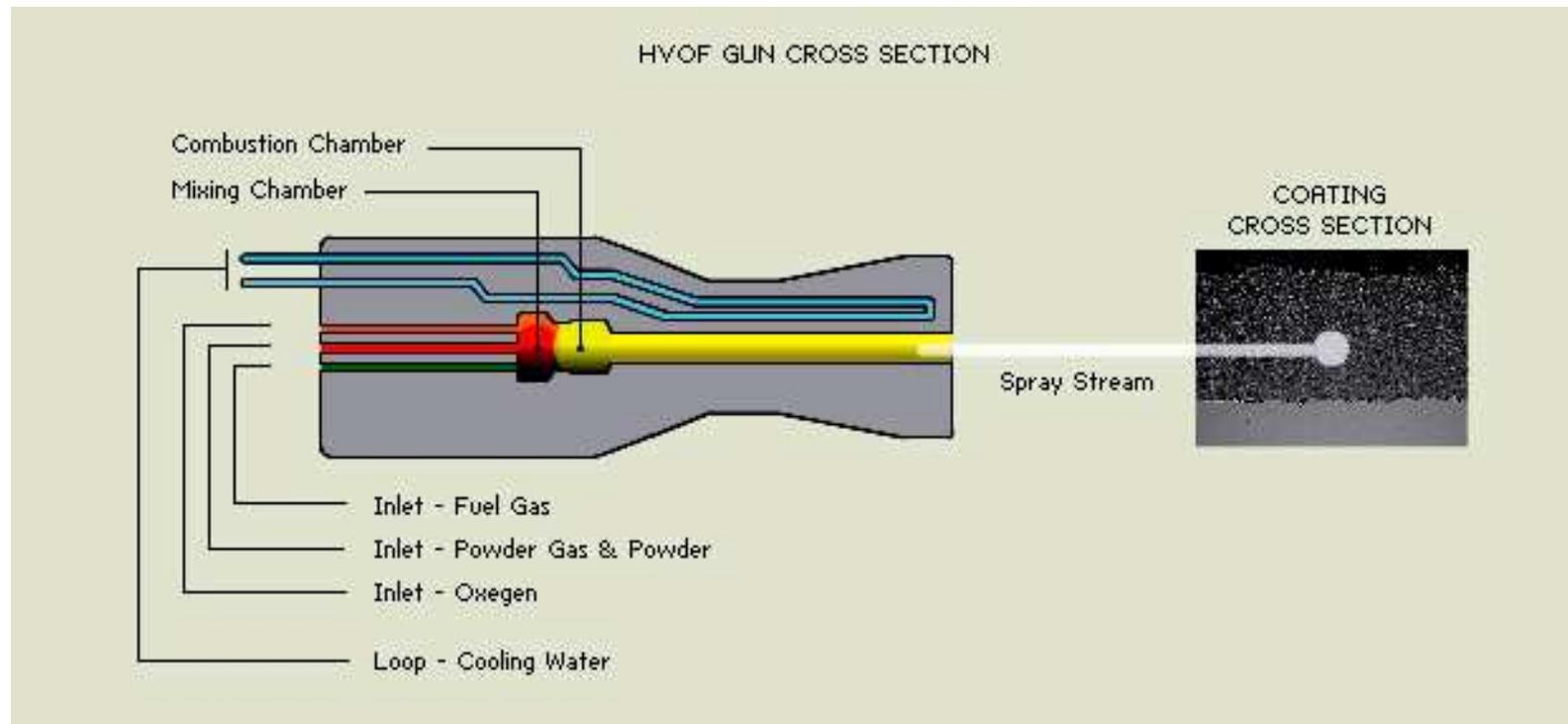
- COLD = CINETICA FREDDA < 200°C
- TERMICA
  - FIAMMA < 3000°C (HVOF – HVAF)
  - ARCO > 10000°C
  - PLASMA > 20000°C
- PER DETONAZIONE > 4000°C



Schematic of cold spray process

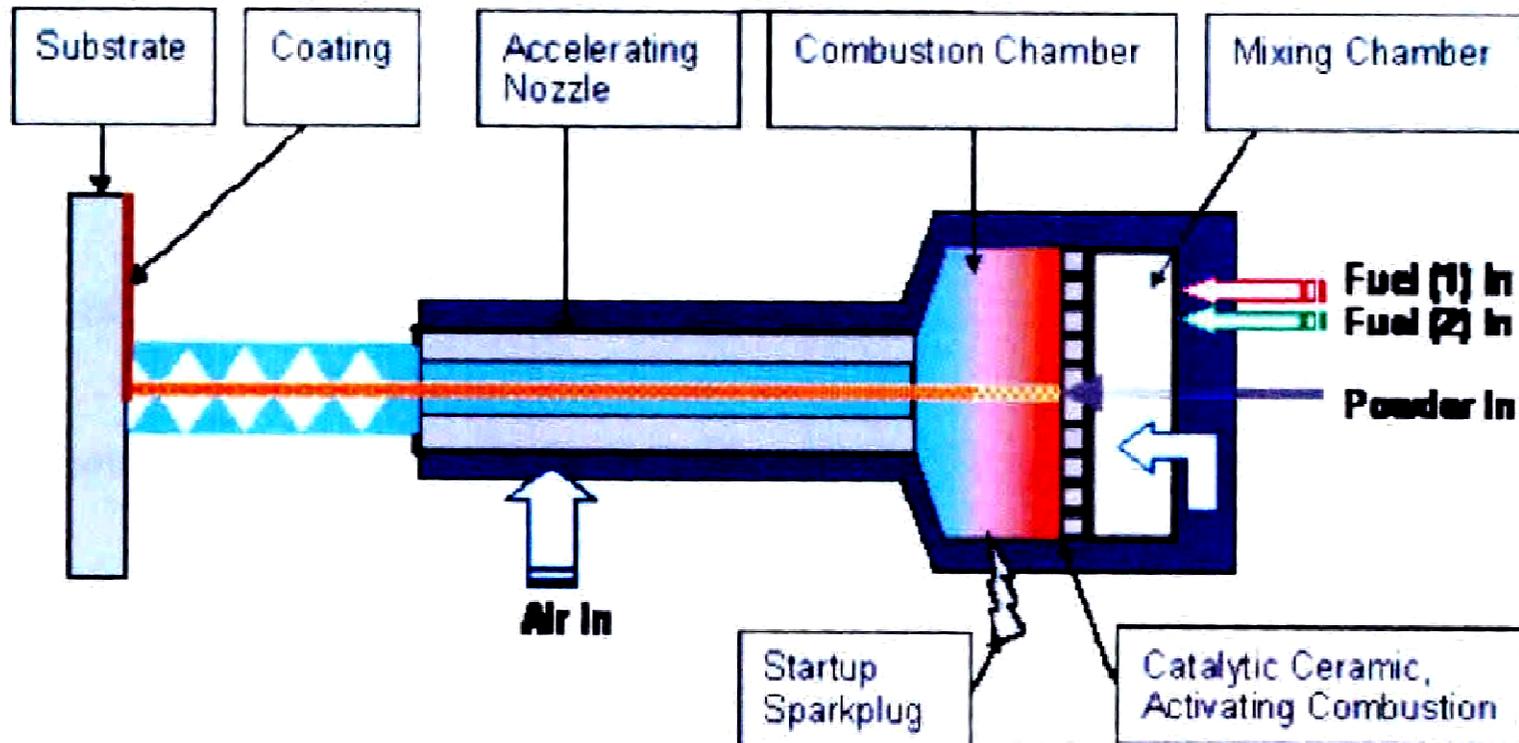
# FLAME SPRAYING

HVOF = High Velocity Oxygen Fuel

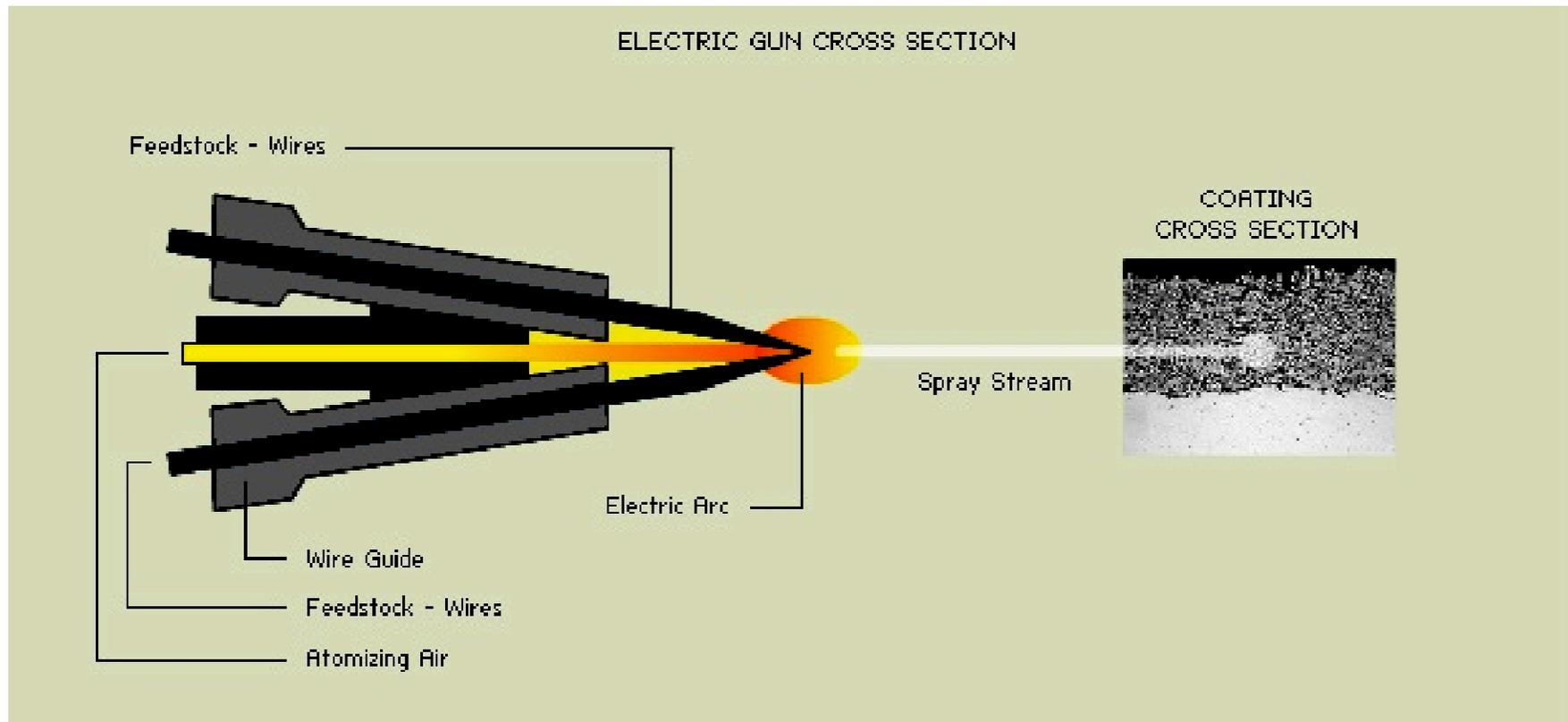


# FLAME SPRAYING

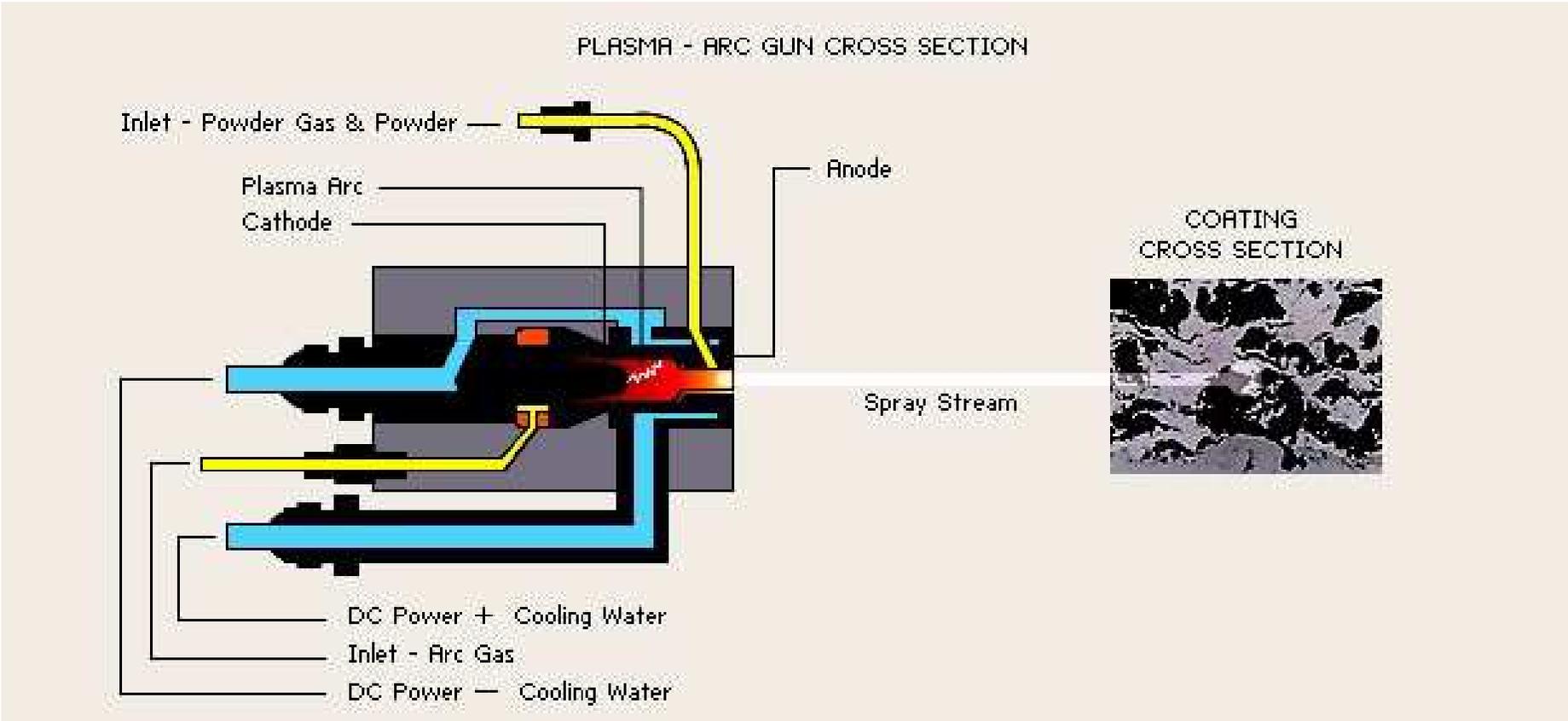
HVAF = High Velocity Air Fuel



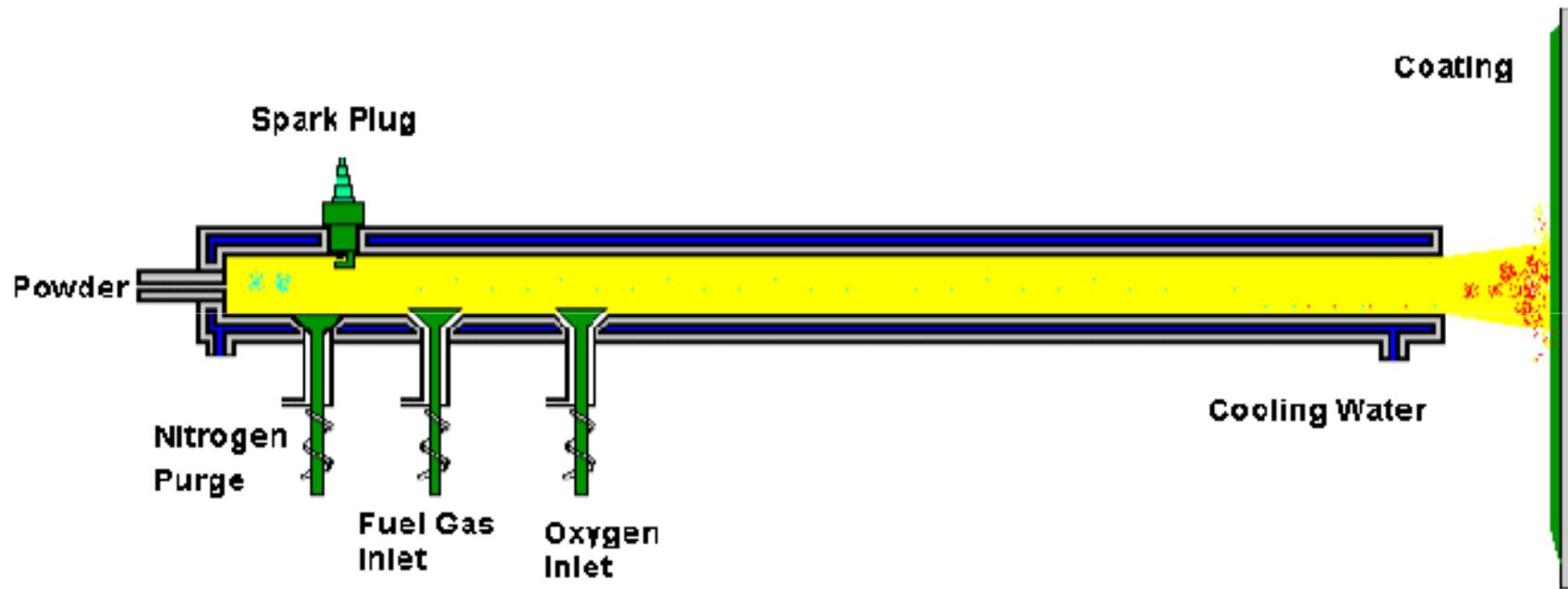
# ARC SPRAYING



# PLASMA SPRAYING



# DETONATION SPRAY PROCESS



# DESCRIZIONE DEI PROCESSI DI DEPOSIZIONE SPRAYNG

**COLD** – È il processo più recente. Il deposito si ottiene per l'alta velocità del gas che carica le particelle di elevata energia cinetica in modo che con l'impatto contro il supporto si deformano ad aderiscono. Si usa principalmente per ottenere rivestimenti metallici (per es. di rame).

**A FIAMMA** – La polvere arrivata a fusione viene proiettata sul supporto per creare il rivestimento.

**AD ARCO** – L'arco si crea come scarica tra elettrodi a diversa polarità. L'alta temperatura porta le particelle oltre la temperatura di fusione così da creare il rivestimento.

**AL PLASMA** – Il plasma è un gas che mediante un forte potenziale elettrico viene ionizzato e portato al altissima temperatura. Le particelle pneumaticamente proiettate raggiungono temperature molto oltre la temperatura di fusione realizzando un'ottima adesione a supporto. Viene quindi utilizzato per materiali ad altissimo punto di fusione.

**PER DETONAZIONE** – La polvere di materiale viene introdotto pneumaticamente in una camera di scoppio insieme ad acetilene (o gas combustibile) ed ossigeno. Una scintilla produce l'esplosione che proietta la polvere incandescente sul supporto realizzando il rivestimento.

# CONFRONTO TRA I THERMAL SPRAY

	T°C	Velocità particelle	Adesione	T supporto	Rugosità	Porosità	Rumorosità	
COLD	< 200	++++	+	--	+++	++	++	per particelle plastiche
FIAMMA	< 2850	+	+	+	++	+++	+	da rettificare
ARCO	> 10000	++	++	+	++	++	++	pref. ossidi
PLASMA	> 20000	+++	+++	+	+	+	+++	anche refrattari
DETONAZIONE	> 4000	++++	+++	-	+	+	+++	qualunque materiale

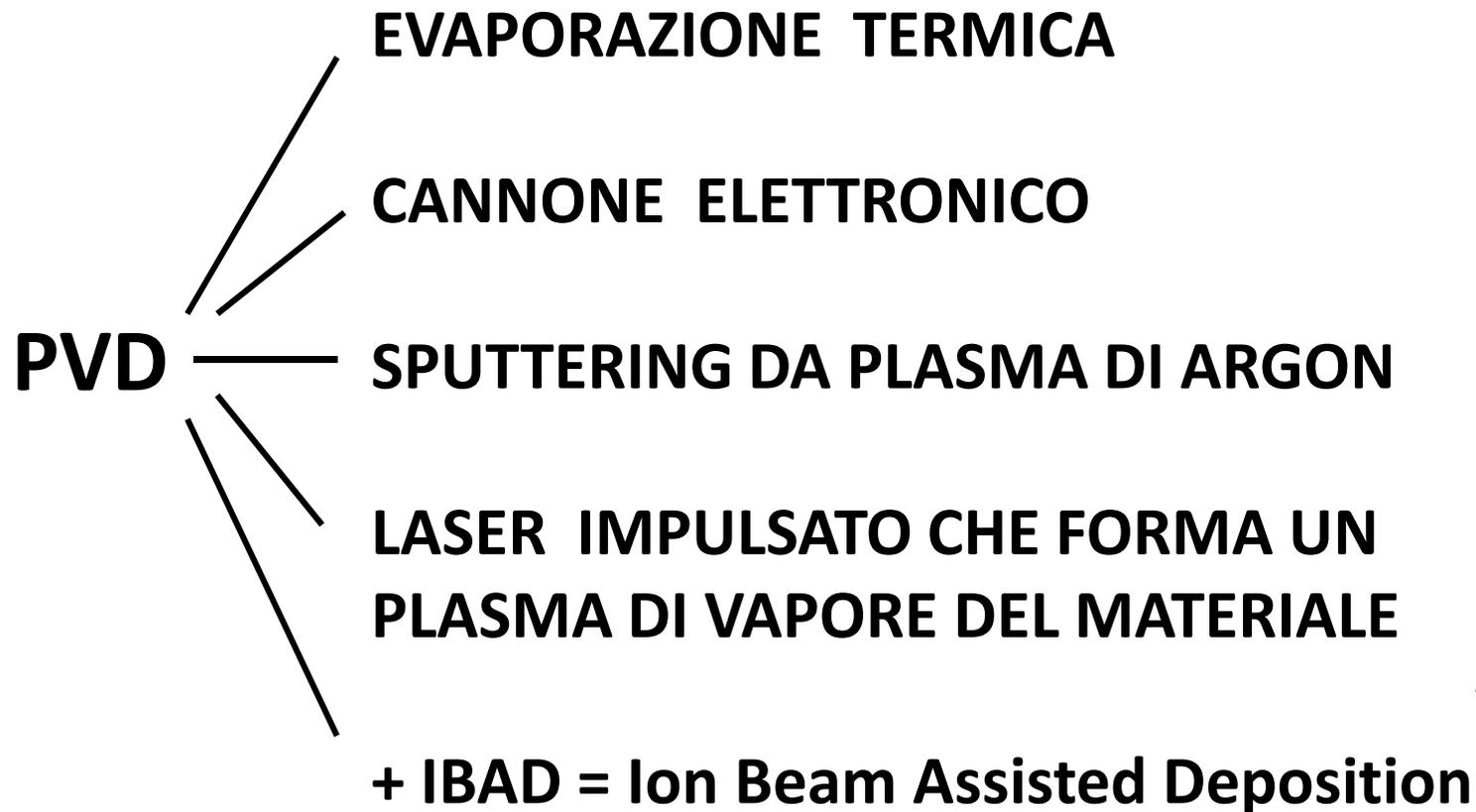
# 3. DEPOSIZIONE DA VAPORE

Per deposizione da fase vapore si ottengono rivestimenti compatti e non porosi con spessori  $< 100$  nm cioè nanometrici.

Le tecniche basilari sono due che poi si sviluppano in varie sofisticate modifiche:

**PVD = Physical Vapour Deposition**

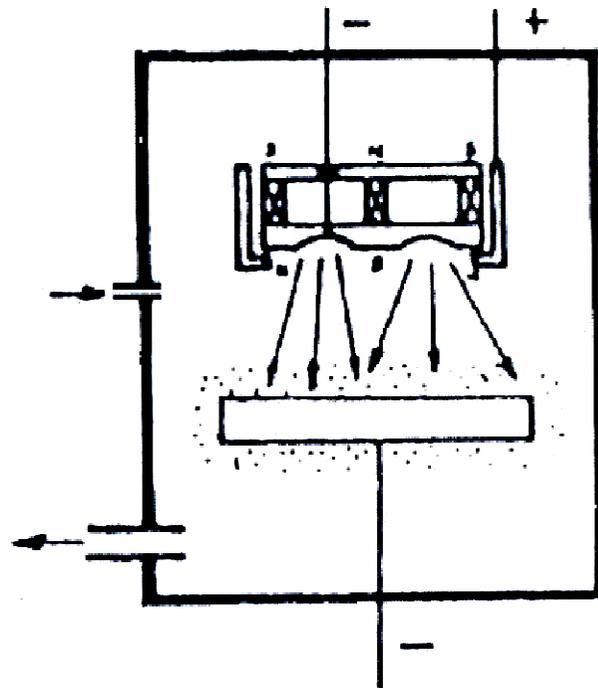
**CVD = Chemical Vapour Deposition**



**T**  
crescente  
per  
prodotti a  
crescente  
T di fusione  
e di  
vaporizzazione

# PVD

È una tecnica assai versatile adatta a metalli, leghe, materiali inorganici, che consiste nella produzione del rispettivo vapore ionizzato in modo che venga attratto dal supporto da rivestire che possiede la carica opposta. Il vapore prima della deposizione può reagire con il gas ( $N_2$ ,  $CH_2CH_2$ ) immesso nella camera e in questo caso il processo è C-PVD.



## Alcuni composti depositi con il processo PVD

Carburi	Nitruri	Ossidi	Boruri
TiC	TiN	TiO <sub>x</sub>	TiB <sub>2</sub>
HfC	HfN	HfO <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>
ZrC	ZrN	ZrO <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>
TaC	TaN	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaB <sub>2</sub>
VC	VN	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VB
NbC	NbN	—	NbB <sub>2</sub>
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ; Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ; Cr <sub>22</sub> C <sub>4</sub>	CrN	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	—
WC; W <sub>2</sub> C	—	—	WB
Mo <sub>2</sub> C	—	—	MoB
—	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
TiC – TiN(b)	TiN – TiC(b)	TiC – Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (b)	—
TiC – VC(b)	(Ti, V)N(b)	—	—
Ti – Si – C(b)	—	—	—
(Fe, Mn) <sub>3</sub> C(b)	—	—	—
—	(Si, Al)N(b)	—	—
—	Fe <sub>4</sub> N	—	—

(b) = base;

# RIVESTIMENTI DECORATIVI PVD

## COLORI OTTENIBILI:

- Similoro (ZrN, ZrCN e TiN);
- Ottone (TiN, TiZrN);
- Giallo chiaro (ZrN);
- Grigio metallico (CrN);
- Ramato, antracite (TiCN, TiC e TiCrN);
- Canna di fucile (TiCN e TiAlN)
- Nero (C).

# **COMPONENTI MECCANICI SU CUI È MAGGIORMENTE APPLICATO IL RIPORTO TiN-PVD**

**Utensili da taglio di forma complessa in acciaio rapido**

---

**Utensili da taglio in metallo duro e ceramica**

---

**Stampi per la lavorazione a freddo dei materiali ferrosi**

---

**Stampi per la lavorazione dei materiali metallici non ferrosi**

---

**Stampi per la trasformazione della materie plastiche**

---

**Componenti meccanici**

---

# RIVESTIMENTI PVD DI TiN

**TiN è il rivestimento più tipico del processo PVD, insieme a quelli in**

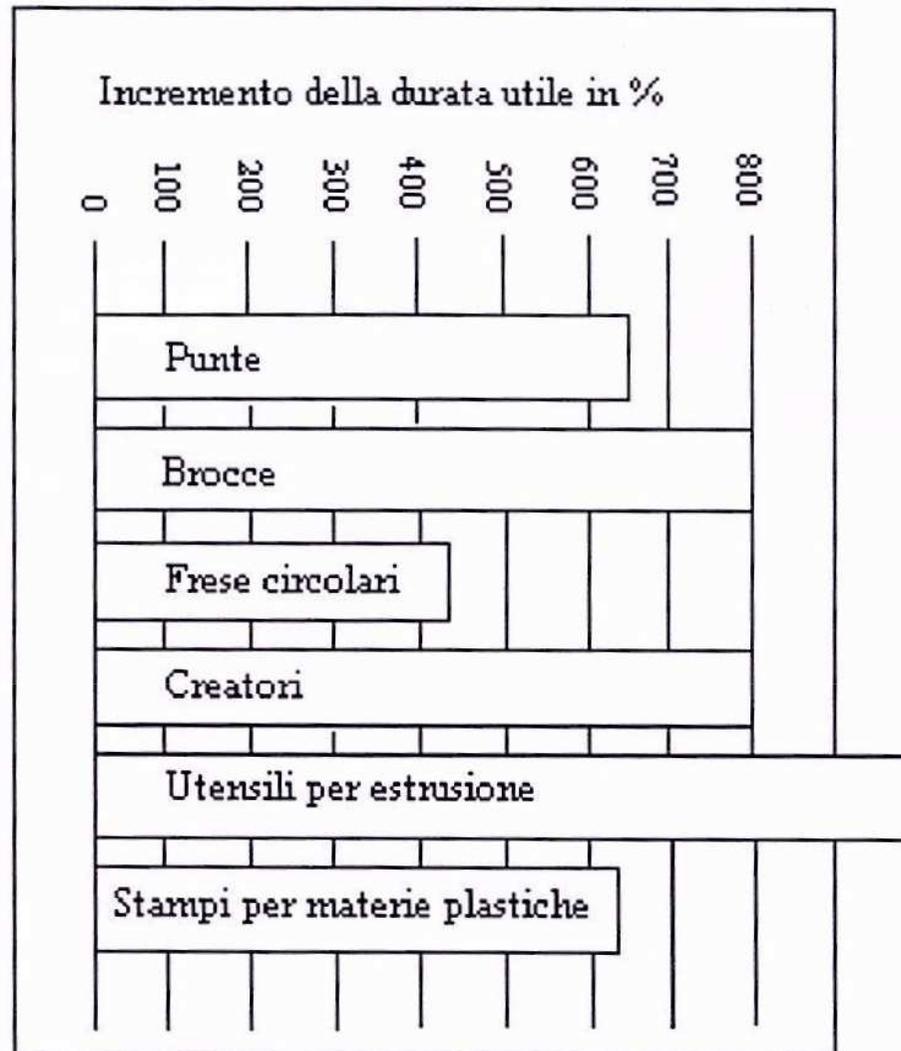
**TiCN, ZrN e CrN.**

- **Decorativo perché ha aspetto dorato ornamentale.**
- **Antiusura per l'elevata durezza utile per utensili da taglio.**
- **Anti aderente per trucioli e pezzo lavorato.**
- **Di uso durevole perché conserva il taglio dell'utensile.**
- **Utilizzabile anche in campo biomedico per la sua tollerabilità.**

# CARATTERISTICHE DEI RIVESTIMENTI PVD PER UTENSILI DA TAGLIO

Composizione	Dispersione	Microdurezza HV*	Coeff. Di attrito	Spessore $\mu\text{m}$	T°C di deposizione	Max T°C di utilizzo	Colore
TiN	monostrato	2200	0,6	1-4	140-480	500	giallo oro
TiCN	multistrato	3500	0,5	1-3	350-480	350	rosa
ZrN	monostrato	1600	0,4	1-4	140-480	700	giallo paglierino
CrN	monostrato	1800	0,5	1-10	140-480	750	grigio paglierino

\*Con microdurometro automatico; ISOSCAN Scala Vickers



## Esempio di incremento di durata utile con rivestimento di TiN

BROCCIA = Fresa lineare.

CREATORE = Utensile per ingranaggi a ruote dentate.

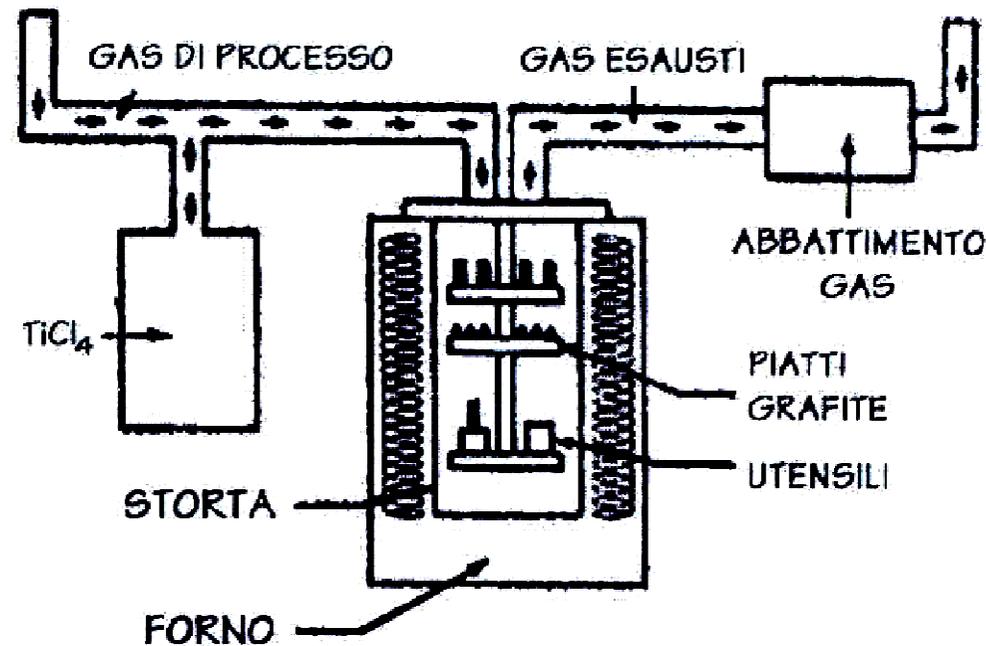
UTENSILI PER ESTRUSIONE = Teste di estrusione, matrici, viti, stampi.

### Confronto delle caratteristiche dei processi PVD e di cromatura galvanica

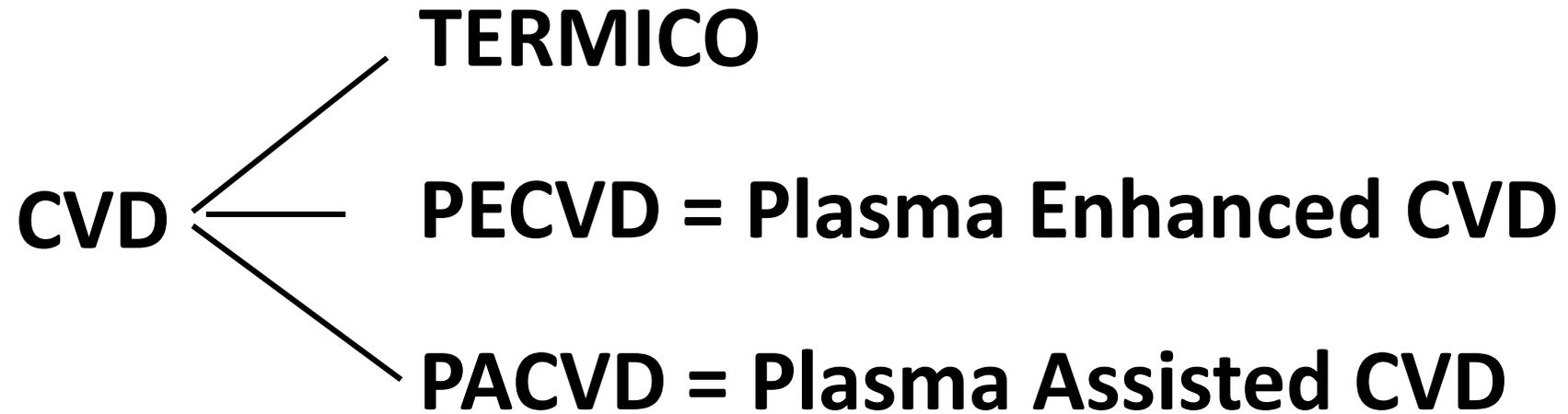
Caratteristica	Processo PVD ad arco	Processo di cromatura galvanica
Temperatura di processo	Relativamente bassa (150-500 °C)	Molto bassa
Durezza e resistenza all'usura dei riporti	Ottima	Non molto elevata e decisamente inferiore a quella dei riporti PVD
Resistenza alla corrosione	Buona, ma per ora inferiore a quella di alcuni processi galvanici (es. nichelatura)	Ottima
Tonalità di colori ottenibili	Limitata (per il momento)	Molto elevata
Tolleranze dimensionali ottenibili	Ottima	Non molto elevata
Adesione del riporto sul substrato	Molto elevata	Buona ma con rischi di cricche e difetti localizzati di adesione
Trattamento delle superfici prima del processo	Necessaria ma molto veloce e <i>non inquinante</i>	Molto lunga, complessa e <i>altamente inquinante</i>
Tempi di processo	Molto ridotti	Ridotti
Produttività degli impianti	Limitata, dovuta alla tipologia di impianti esistenti (a "batch")	Molto elevata dovuta all'utilizzo di impianti in continuo
Costi di processo	Elevati (per il momento)	Ridotti
Impatto ambientale	<i>Nulla</i>	<i>Fortemente critico</i>
Consumo energetico	<i>Limitato</i>	<i>Limitato</i>
Consumo materie prime pregiate	<i>Scarso</i>	<i>Molto elevato</i>
Consumo acque di processo	<i>Scarso</i>	<i>Molto elevato</i>

# CVD

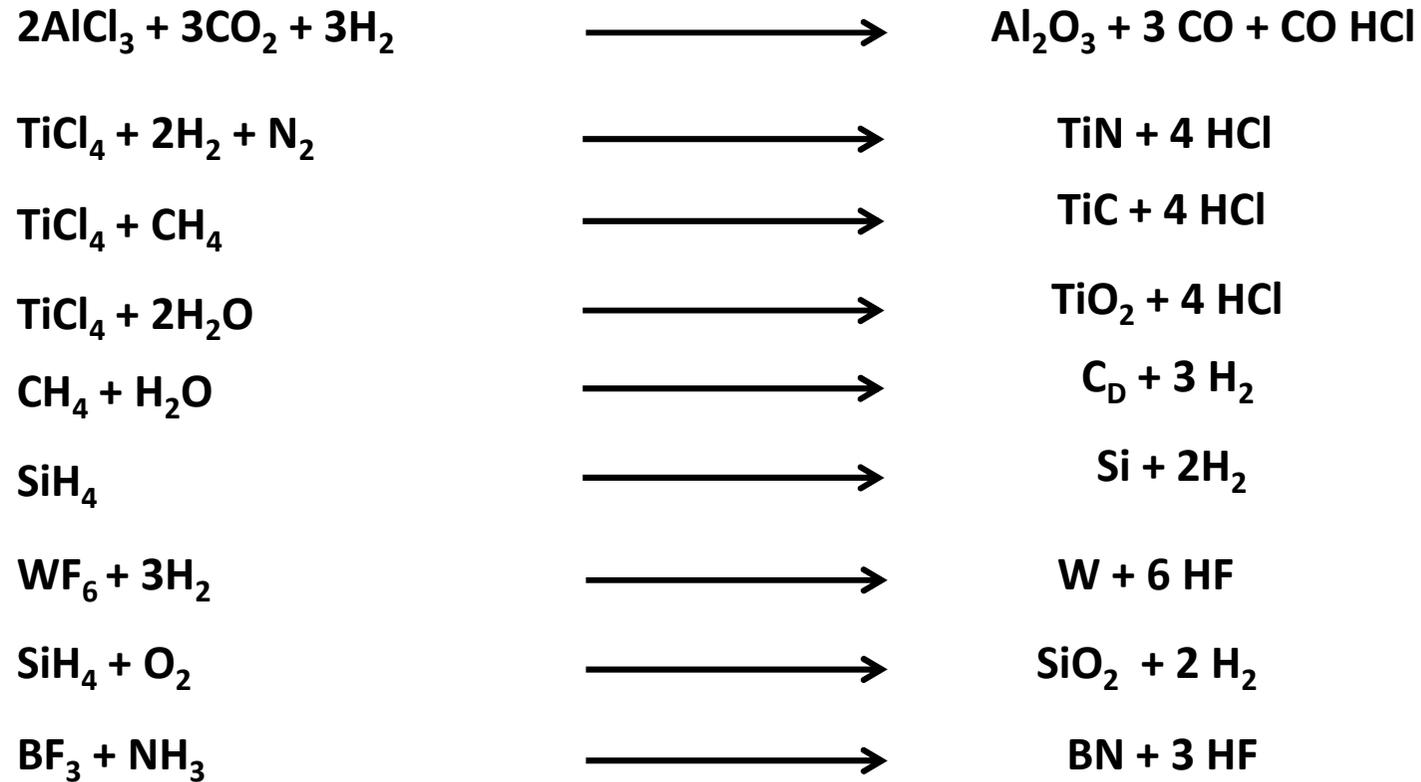
I vapori di un composto volatile vengono messi a contatto con un gas con il quale possono reagire per produrre un prodotto condensato che si deposita sul supporto in un idoneo forno. In figura si propone la produzione di  $\text{TiO}_2$  da  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .



Schema di impianto CVD.



# REAZIONI DEL CVD



# RIVESTIMENTI CVD

I più interessanti sono quelli a base di  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ .  
Particolarmente importanti sono quelli di CBN (nitruro di boro cubico) per l'elevata durezza e quelli di DLC (Diamond Like Carbon) che oltre al valore di durezza massima dà anche il valore massimo di conduttività termica e resistività elettrica.

Il deposito di diamante è stabile in ambienti ossidanti (all'aria) fino a  $600^\circ\text{C}$ .

Tecnologie derivate dal CVD sono:

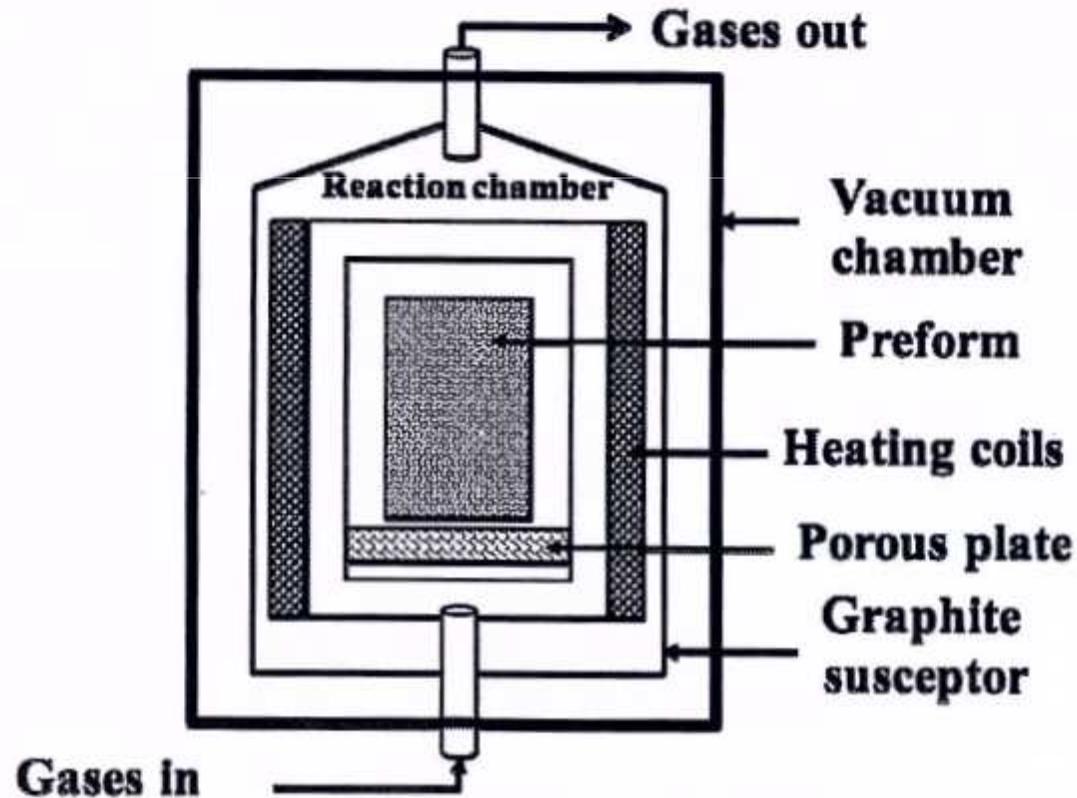
CVI (Chemical Vapour Infiltration) per l'impregnazione chimica in fase gassosa di compositi C-C con vapori di Si a formare  $\text{SiC}$  per rendere il materiale meno poroso e più resistente.

MOCVD (Metal Organic CVD) che usando composti metallo-organici termicamente instabili, può operare a T più bassa (ca  $500^\circ\text{C}$ ).  
Particolarmente usato per rivestimenti in  $\text{W}_2\text{C}$ .

### Chemical Vapor Infiltration Reactor

Chemical vapor infiltration reactor is the main functioning body in CVI process. The schematic diagram of reactor is shown in figure 3. CVI reactor consists of three main parts which are:

- a) A feed system
- b) A heating chamber
- c) An effluent system



# RIVESTIMENTI DI PACVD

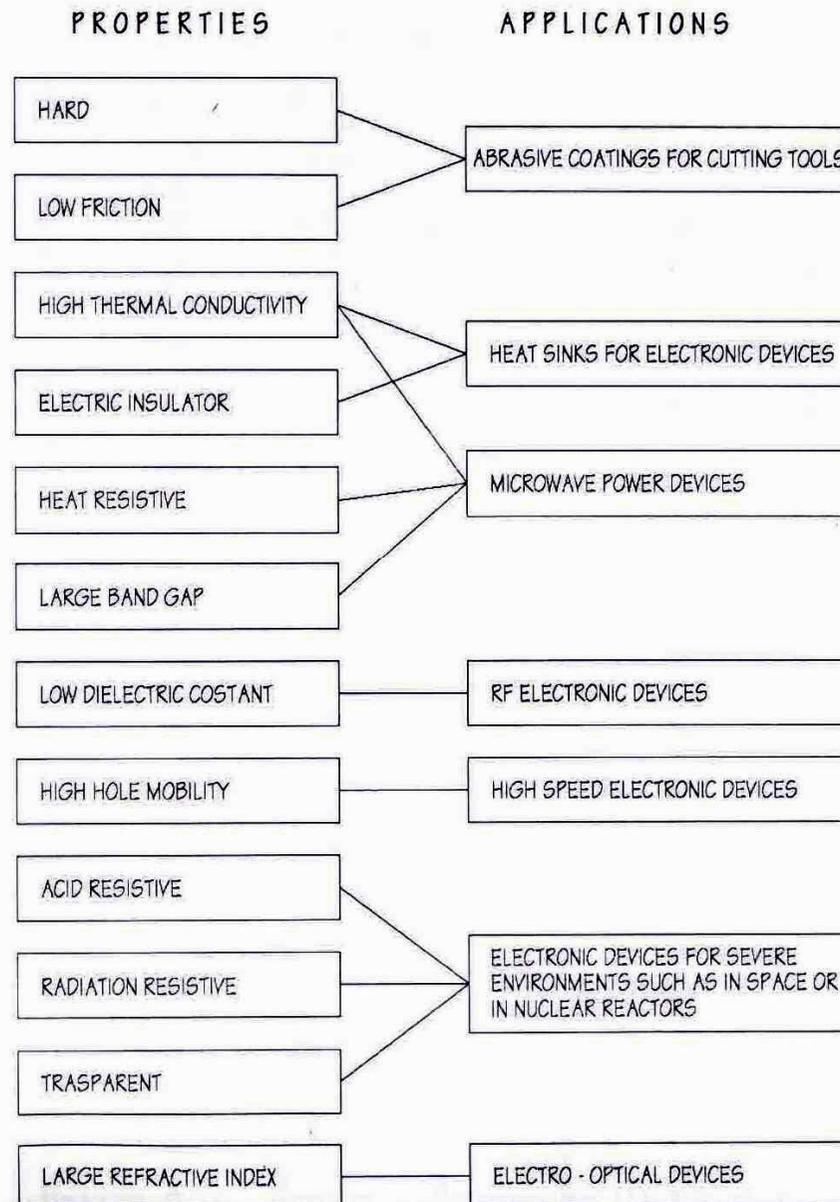
Particolare interesse rivestono i depositi di diamante ottenuti con il processo CVD da  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  allo stato di plasma. Il carbonio condensa sul supporto e l'elevata pressione di  $\text{H}_2$  impedisce il collasso strutturale a grafite. Il processo in questo caso prende il nome:

**PACVD = Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition**

Composti depositati con il processo CVD.

Type	Comp.	Crystalline structure	Hardness [Hv]	Melting point [°C]	Thermal conductivity [cal/cm sec °C]	Thermal expansion coefficient [10 <sup>-6</sup> /°C]
	B <sub>4</sub> C	rhombohedron	4900÷5000	2350	0.07	4.5
	TiC	Face centered cubic	2980+3800	3180	0.041÷0.08	7.61
	VC	"	2800	2830	0.010	6.5
	HfC	"	2700	3890	0.015	6.73
	ZrC	"	2600	3530	0.049	6.93
	NbC	"	2400	3480	0.034	6.84
	WC	Hexagonal	2000+2400	2730	0.070	6.2
	TaC	Face centered cubic	1800	3780	0.053	6.61
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Rhombic	1300	1890	0.045	10.3
	TiN	Face centered cubic	2400	2930	0.069	9.35
	VN	"	1500	2050	0.027	8.1
	HfN	"	2000	2700	0.027	6.9
	ZrN	"	1900	2980	0.026	7.9
	NbN	"	1400	2300	0.009	10.1
	TaN	Hexagonal	1300	2090	0.023	5.0
Oxides	BN	Cubic	4700	1200+1500 transformation to hexagonal	0.43÷0.48 (single crystal 3.1)	4.8 (at 430°C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal	2100	2030	0.072	8.6

Proprietà e applicazioni del diamante ottenuto per PACVD.



# EPITAXY

**Accrescimento di un film monocristallino sulla superficie di un supporto cristallino. La tecnologia di questi film sottili è particolarmente importante per i semiconduttori (Arseniuro di Gallio). Si distinguono:**

**LPE = Liquid Phase Epitaxy**

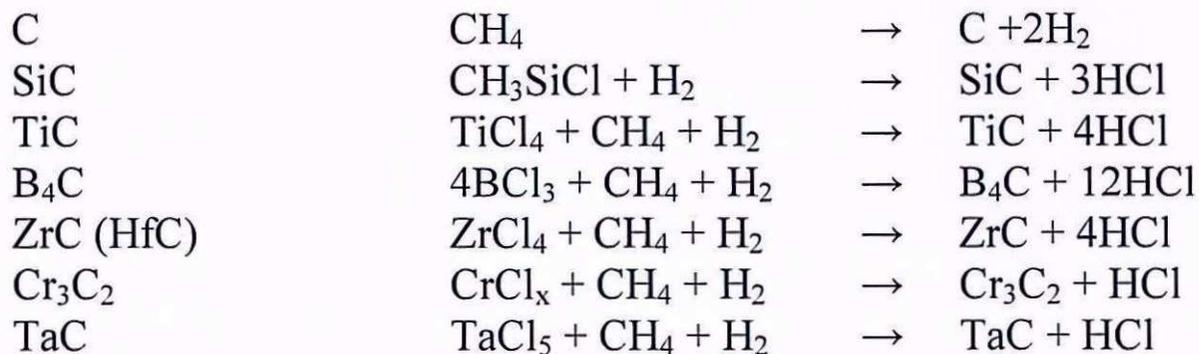
**CVD = Chemical Vapour Deposition**

**MBE = Molecular Beam Epitaxy**

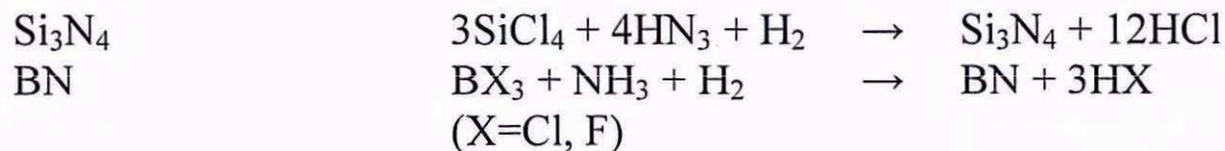
**HOMOEPITAXY = Se il rivestimento è dello stesso materiale del supporto.**

**HETEROEPITAXY = Se i due materiali sono differenti.**

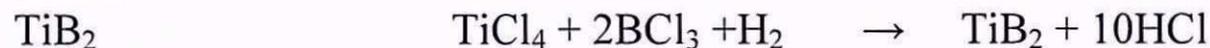
*Carburi*



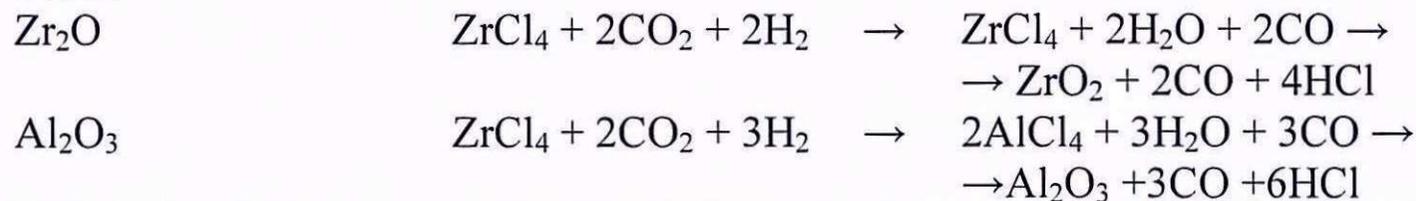
*Nitruri*



*Boruri*



*Ossidi*



---

esempi di reazioni di decomposizione

# BIBLIOGRAFIA

- M. GUGLIELMI – *Sol-Gel Nanocomposites* – ISGS - 2014
- A.A.V.V. – *The Sol-Gel Process* – NOVA SCIENCE PUBLISHERS - 2011
- L. L. HENCH – *Sol-Gel Silica* – NOYES PUBLICATIONS – 1999
- C. J. BRINZER – *Sol-Gel Science* – SCHERER – 1990
- A. UBERTAZZI – *Smalto Porcellanato* – HOEPLI – 2006
- A.A.V.V. – *Manuale di Trattamenti e Finiture* – Vol. I e II – TECNICHE NUOVE – 2003
- H. HOFMAN – *Verfahren in Der Beschichtungs* – HANSER VER – 2014
- S. ROSSI – *I Rivestimenti* – ALINEA Ed. – 2008
- M. MARE – *Lo Smalto a Fuoco su Metalli* – IL CASTELLO Ed. - 1981

# SITOGRAFIA

- A. Licciulli – Prof. Unile – *VOCI SINGOLE*
- Wikipedia – *VOCI SINGOLE*