

# LA MERIDIANA

INTERNATIONAL SCHOOL OF CERAMIC ART IN TUSCANY



## Appunti sugli smalti

Questi appunti sugli smalti sono un riassunto di alcuni argomenti trattati durante i corsi tenuti presso La Meridiana. Non sono completi ma costituiscono una base sufficiente per coloro che vogliono iniziare a preparare gli smalti partendo dalle materie prime.

### LA NATURA CHIMICA DEGLI SMALTI E L'USO DEI SIMBOLI

Gli smalti (e le argille) sono composti da **ossidi**. Gli ossidi sono una combinazione di materiali puri, **elementi**, con l'elemento ossigeno. L'ossigeno si combina con gli elementi non in modo casuale, ma in rapporto preciso che dipende dal contesto.

La letteratura ceramica segue la pratica della letteratura scientifica ed usa i simboli chimici degli elementi, ad esempio **K** per potassio; **Pb** per piombo; **O** per ossigeno. Quando un ossido è scritto **K<sub>2</sub>O** -ossido di potassio- questo significa che il rapporto del potassio con l'ossigeno è di due a uno.

### SEGER E L'APPROCCIO MOLECOLARE AGLI SMALTI

Uno scienziato tedesco e chimico ceramista, Herman Seger, è stato un pioniere dello studio scientifico degli smalti. Ha introdotto per primo l'idea di usare la **formula ideale** nei materiali per smalti allo scopo di poter esprimere e raffrontare le **formule molecolari** di smalti diversi.

Il motivo per il quale la formula ideale è stata introdotta, e che molti materiali che si trovano in natura hanno una composizione relativamente costante, e che accertata la presenza dei maggiori componenti, le impurità minori (anche se sempre presenti) possono essere ignorate. Pertanto la formula ideale del feldspato potassico è  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Questa mostra che il rapporto degli ossidi principali di questo feldspato è di 1 : 1 : 6.

L'idea di Seger era di esprimere gli smalti come metodo di raffronto; quindi uno smalto particolare per alta temperatura può essere espresso così:

K <sub>2</sub> O	0.27		
CaO	0.73	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41
		SiO <sub>2</sub>	3.72

e tale espressione è conosciuta come **Unità Molecolare**.

L'aspetto importante è che i fondenti (K<sub>2</sub>O e CaO) sono rapportati matematicamente con gli altri componenti dello smalto (lo stabilizzante Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e il formatore di vetro SiO<sub>2</sub>), in modo tale che la loro somma sia pari a UNO. Questo permette un raffronto preciso con gli altri elementi dello smalto, ed è la ragione del nome "unità" (La molecola è la particella più piccola di un materiale; l'atomo è la particella più piccola di un elemento). Una molecola di K<sub>2</sub>O contiene 2 atomi di K, potassio, combinati con 1 atomo di O, ossigeno.

Il metodo Seger ha resistito alla prova del tempo. Ironicamente a prima vista può sembrare altamente preciso e complesso, mentre, in realtà, è basato su di un procedimento che ignora le “impurità minori”. Settori industriali specializzati che richiedono elaborazioni sofisticate, utilizzano ancora lo stesso metodo, anche se espresso in formule più complesse, basate sull’analisi particolareggiata che include anche le impurità.

## LE PARTI DI UNO SMALTO

Gli smalti sono formati da tre parti che rappresentano altrettante necessità. La prima e la più ovvia è la necessità di un formatore di vetro. La silice,  $\text{SiO}_2$ , è un formatore di vetro poco costoso ed abbondante ed è pertanto l’ossido più comunemente usato a questo scopo. Il suo punto di fusione è però più alto di quello delle argille e questo crea immediatamente il secondo bisogno e cioè quello di un ossido che lo abbassi. Questi ossidi, dei quali ce ne sono diversi, sono conosciuti come fondenti. Combinazioni di silice e fondenti passano da uno stato di non fusione ad uno stato molto fluido in un intervallo molto stretto di temperatura e questo crea un terzo ed ultimo bisogno, quello di uno stabilizzante. L’allumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aggiunta alla silice ed ai fondenti nella giusta proporzione, ha l’effetto di stabilizzare la fluidità, in modo tale che la combinazione risulti vetrosa senza essere eccessivamente fluida, con un maggiore intervallo di temperatura.

**Tutti gli smalti normali, fatti con pochi o molti materiali, contengono gli ossidi in proporzioni precise per la temperatura che soddisfa queste tre funzioni specifiche.**

FONDENTI (basi)		STABILIZZANTI (anfoteri)		VETRIFICANTI (acidi)	
Piombo	$\text{PbO}$	Allumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Silice	$\text{SiO}_2$
Sodio	$\text{Na}_2\text{O}_3$	Boro	$\text{B}_2\text{O}_3$	Boro	$\text{B}_2\text{O}_3$
Potassio	$\text{K}_2\text{O}$				
Calcio	<u><math>\text{CaO}</math></u>				
Magnesio	<u><math>\text{MgO}</math></u>				
Bario	<u><math>\text{BaO}</math></u>				
Litio	$\text{Li}_2\text{O}$				
Zinco	<u><math>\text{ZnO}</math></u>				
Boro	$\text{B}_2\text{O}_3$				

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

I principali materiali da usare sono quindi circa dodici, che a loro volta sono suddivisi in tre gruppi. A grosse linee la proporzione fra questi gruppi di ossidi in relazione alla temperatura di fusione è la seguente:

	Fondente	Allumina	Silice
A bassa temperatura (950-1000C°)	1	0,5	1,5-2
Ad alta temperatura (1280°)	1	0,5	3-5

## I FONDENTI

### **Ossido di piombo. PbO.**

E' stato uno dei primi fondenti usato sin dal mondo antico. Potentissimo nell'arco dei 750-1150 °C, è la base principale se non unica nella maggior parte degli smalti teneri che non contengono ossido di boro. Dà allo smalto un tono ricco, caldo, e brillante. Buono il **coefficiente di espansione**. Sopra i 1180 °C volatilizza creando un gas tossico che tra l'altro rovina anche il forno. A causa della sua tossicità, sulla quale sono state date spesso informazioni sbagliate che hanno dato luogo a reazioni non sempre giustificate, il suo uso è molto diminuito in questo secolo. Viene usato normalmente sotto forma di **fritta**.

*Coefficiente di espansione. Una importante proprietà degli smalti, definita coefficiente di espansione, è la loro capacità di espansione quando riscaldati. Serve per dare un'indicazione della resistenza alla cavillatura (troppa espansione) o al scagliamento (espansione insufficiente) in relazione anche all'impasto usato e alla temperatura di cottura. Lo smalto a temperatura ambiente idealmente dovrebbe trovarsi sotto leggera compressione.*

*Fritta. Vedi pagina pag.n°5*

### **Ossido di sodio. Na<sub>2</sub>O.**

Fonde a 400 °C. E' un fondente molto forte che viene usato sia per basse che per alte temperature. L'alto coefficiente di espansione riduce la resistenza alla cavillatura. Inoltre lo smalto è soffice e non resistente nel tempo. Tutti i composti semplici del sodio sono **solubili**, quindi deve essere usato sotto forma di fritta, o fritta "naturale" (minerali feldspatici). Vivacizza i colori. Il turchese delle ceramiche islamiche è basato sul sodio e sul rame.

*Soluzioni e sospensioni. Una soluzione si può definire come un miscuglio molecolare di due o più sostanze (lo zucchero che è solubile si dissolve nell'acqua). Acqua e sabbia invece, se agitati assieme formano una sospensione nella quale le particelle galleggiano inalterate e gradualmente si depositano nel fondo. Prima della cottura lo smalto è una sospensione acquosa di particelle amorfe (senza ordine).*

*Di regola negli smalti è da evitare l'introduzione di componenti solubili. Questi infatti nella smaltatura entrerebbero con l'acqua all'interno dell'argilla provocando, durante la cottura, alterazioni che potrebbero essere dannose.*

### **Ossido di potassio. K<sub>2</sub>O.**

E' molto simile all'ossido di sodio. Può essere preferito a quest'ultimo perchè produce una migliore brillantezza specialmente se in presenza di piombo. Inoltre offre un'arco di fusione leggermente maggiore e reagisce agli ossidi coloranti in modo diverso. Introdotto sotto forma di minerale feldspastico.

### **Ossido di calcio. CaO.**

Fonde a 2200 °C. Con altri materiali produce degli effetti **eutectici** che lo rendono uno dei principali fondenti per temperature medio-alte. Rende lo smalto meno viscoso. Ha un coefficiente di espansione abbastanza basso che riduce la cavillatura. Dà durezza e durabilità. Può essere usato in alte percentuali ma se in eccesso renderà superfici matt. Viene introdotto normalmente sotto forma di carbonato di calcio o dolomite se la formula include ossido di magnesio. Altri materiali sono: feldspato di calcio, fluoruro di calcio, colesmanite o una fritta calcio-borica.

*Eutettico. Miscela in esatte percentuali di due o più elementi il cui punto di fusione è inferiore a quello dei singoli componenti.*

**Ossido di magnesio. MgO.**

Viene usato generalmente per temperature oltre i 1500 °C come fondente secondario. Può dare una superficie liscia, opaca o matt. Abbassa il coefficiente di espansione. La sua presenza può modificare notevolmente le reazioni degli ossidi coloranti. Viene introdotto sotto forma di carbonato di magnesio, talco o come dolomite.

**Ossido di bario. BaO.**

Simile in alcuni aspetti all'ossido di calcio. Si usa solo a temperature sopra i 1130 °C. Può produrre, come l'ossido di magnesio, delle superfici lisce e matt. Modifica l'aspetto degli ossidi coloranti anche molto fortemente (rame). Se usato in eccesso dà superfici asciutte e ruvide. Viene introdotto nello smalto generalmente sotto forma di carbonato che è molto velenoso.

**Ossido di litio. Li<sub>2</sub>O.**

E' molto costoso e quindi si usa poco. A qualsiasi temperatura è un fondente molto forte simile al sodio e al potassio ma non produce cavillature. Può essere introdotto sotto forma di carbonato o come minerale sotto forma di petalite, lapidolite o spodumene.

**Ossido di zinco. ZnO.**

Usato sopra i 1050 °C come fondente secondario. E' particolarmente utile per la sua caratteristica di aiutare la cristallizzazione quando lo smalto raffredda, producendo (specialmente se usato con il titanio) delle superfici matt. Ha un forte effetto sugli ossidi coloranti, impoverisce il colore del ferro e dà più brillantezza ai verdi rame. Viene introdotto sotto forma di ossido.

**Ossido di boro. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

E' fondente, stabilizzante e vetrificante. Ha un punto di fusione basso che lo rende quindi utilizzabile come fondente per basse temperature evitando l'uso di alte percentuali di ossidi come il potassio, il sodio, il litio etc. che darebbero allo smalto una superficie ruvida e poco resistente alla cavillatura. Il grande vantaggio nei confronti del piombo è che non è tossico. Non ne produce però la ricchezza e calore. Usato fino a quantità del 15%. Normalmente è introdotto nello smalto sotto forma di frittta essendo i suoi minerali solubili ad eccezione della sola colemanite che però varia facilmente in composizione.

**STABILIZZANTI****Allumina. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Semplici miscugli di fondenti e silice producono smalti, ma questi sono insoddisfacenti perchè tendono a fondere improvvisamente e producono smalti così fluidi che scorrerebbero lungo le pareti dei pezzi e che inoltre cristallizzerebbero facilmente nel raffreddamento. L'aggiunta di allumina rende lo smalto più stabile rendendolo più viscoso. Provoca inoltre un graduale passaggio dello smalto dallo stato solido a quello vetroso.

L'allumina fonde a 2050 °C, quindi rende lo smalto più refrattario ma nello stesso tempo gli conferisce grande durabilità e resistenza. La presenza e l'ammontare dell'allumina è uno dei fattori principali nella differenziazione fra smalto e vetro. Lo smalto invariabilmente ne contiene una percentuale molto più alta.

Per temperature basse l'allumina viene generalmente introdotta negli smalti sotto forma di feldspati. Per temperature medie ed alte si introduce normalmente con caolino, ball clay (monocottura), allumina idrata o calcinata.

**VETRIFICANTI**

## Silice. SiO<sub>2</sub>.

Nella ceramica è l'ossido fondamentale per smalti e argille. Gli smalti per ceramica consistono principalmente di silice mentre gli altri ingredienti si usano solo per modificare lo smalto in qualche modo; per abbassare la temperatura di fusione, per produrre effetti matt o di opacità etc.

Generalmente aumentando la silice in uno smalto si otterranno i seguenti risultati:

- i. Aumenterà la temperatura di fusione.
- ii. Aumenterà la viscosità dello smalto fuso (diminuisce la fluidità).
- iii. Aumenta la resistenza dello smalto agli agenti chimici.
- iv. Incrementerà la durezza e la forza dello smalto.
- v. Ridurrà il coefficiente di espansione migliorando quindi la resistenza alla cavillatura.

Quarzo e selce (flint nelle ricette in inglese) sono due forme di silice la cui differenza è solo di origine geologica. Entrambi si usano e possono essere sostituiti l'uno con l'altro. La silice usata in ceramica proviene dalla calcinazione e macinazione di quarzo o selce.

## LE FRITTE

Per quanto possibile nella ceramica si usano materiali così come si trovano in natura. Qualche volta però è difficile trovare delle forme insolubili e non tossiche dell'ossido desiderato; per esempio l'ossido di boro, oppure l'ossido di piombo.

La fritta ha il compito di ovviare a questi inconvenienti. Essa si ottiene con la fusione dell'ossido ( o degli ossidi ) desiderato con la silice e a volte anche con l'allumina. Quando il liquido è molto fluido lo si rovescia direttamente nell'acqua fredda. Dallo shock termico si romperà in tanti frammenti i quali vengono poi macinati a consistenza di polvere. La natura stessa ha "fritto" dei materiali come i feldspati, la colemanite etc.

Le fritte al piombo, boraciche e alcaline ( sodio, potassio e litio ) sono di molto uso per basse temperature. Quasi tutti gli smalti preparati industrialmente sono fritte. Ad alte temperature le fritte sono poco usate sia perchè non sono così necessarie, sia per il loro costo.

## I MATERIALI.

Gli ossidi che servono per formare lo smalto sono raramente degli ossidi semplici. Nella maggior parte dei casi questi ossidi vengono introdotti nello smalto sotto forma di minerali più o meno complessi.

**Il feldspato** è uno dei materiali più importanti. Usato in quasi tutti gli smalti nelle alte temperature è spesso il materiale fondamentale che fornisce il fondente principale. Il feldspato è composto da alcali (sodio, potassio, calcio o litio) singoli o in combinazione (allumina e silice).

Le formule per i feldspati puri più comunemente usati sono:

Feldspato potassico	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Feldspato sodico	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Dalla formula e proporzioni di fondente, allumina e silice si vede come questo materiale virtualmente rappresenta di per sè stesso uno smalto. La maggior parte dei feldspati sono dei miscugli che vengono denominati in conseguenza alla base predominante. Quindi una formula convenzionale diventa qualcosa come.

K <sub>2</sub> O	0,74	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,026	SiO <sub>2</sub>	6,34
Na <sub>2</sub> O	0,26				

I feldspati hanno un punto di fusione relativamente basso e introducono gli alkali sotto forma insolubile (fritte naturali). Smalti che hanno un'alta percentuale di feldspato hanno tendenza alla cavillatura ( sodico in particolare). Spesso hanno una qualità lattiginosa semiopaca che li rendono molto belli. Quello sodico dà colori più brillanti e vivaci. Quando fusi hanno un'alta viscosità che, per esempio, aiuta la porcellana a non deformarsi e gli smalti dallo scorrere lungo le pareti.

**Nefelina sienite** è un feldspato che contiene un'ammontare di sodio e di potassio molto alta in relazione alla silice. Il punto di fusione più basso lo rende un materiale molto usato nella composizione degli smalti, specialmente per temperature della fascia media. Molto utile anche nell'impasto dove è richiesta una temperatura di vetrificazione più bassa.

**Argilla** viene espressa convenzionalmente come segue:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

E' usata nello smalto come fonte di allumina e dal momento che tutti gli smalti richiedono silice, il suo contenuto di quest'ultima va a costituire la parte vetrificante. Generalmente si usa il caolino perchè essendo relativamente senza ferro non dà nessun colore allo smalto. Le ball clays (argille secondarie ed idonee anche per la monocottura), le argille da grès e quelle per basse temperature possono essere usate ma inevitabilmente conferiranno allo smalto del colore.

**Carbonato di Calcio.**  $\text{CaCO}_3$ . Usato per introdurre l'ossido di calcio senza alcun altro componente. Insolubile.

**Carbonato di Magnesio.**  $\text{MgCO}_3$ . Per l'introduzione dell'ossido di magnesio.

**Dolomite.**  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . E' un materiale che contiene i carbonati di calcio e magnesio in parti uguali ed è usato quindi solo se è previsto l'uso di queste due basi.

**Carbonato di Bario.**  $\text{BaCO}_3$ . Normale fonte per l'ossido di bario. E' velenoso e deve essere usato con grande cautela.

**Talco.**  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Può essere usato quando sia l'ossido di magnesio che la silice sono richiesti. Spesso contiene delle impurità di calcio che contribuiscono all'azione fondente.

**Colemanite.**  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Minerale naturale che contiene ossido di calcio e di boro in forma relativamente insolubile. La presenza del boro lo rende anche uno stabilizzante. Fondente potente per tutti gli smalti. Costa meno delle fritte ma non conviene per la sua leggera solubilità. Può sviluppare opalescenza e se in presenza di rutilo, delle superfici puntinate molto piacevoli. Potrebbe non attaccare all'oggetto e raggrumare. Viene molto usato nelle ricette americane.

**Ossido di Piombo.** Si presenta sotto tre forme: Litargirio  $\text{PbO}$ , Minio  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , Biacca  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Questi sono fondenti fortissimi, comunque dovuto alla loro natura tossica sono proibiti dall'essere usati come costituenti diretti. Di conseguenza sono introdotti negli smalti sotto forma di frittina piombica.

**Ossido di Zinco.** E' la sola fonte per introdurre zinco nello smalto. Considerando il suo ritiro in cottura è preferibile usarlo calcinato evitando in tal modo possibilità di cavillature o di raggrumatura. In quantità piccole viene usato per basse e alte temperature come fondente secondario. Influisce in modo notevole sugli ossidi coloranti. In quantità medie e alte tende ad opacizzare e rendere superfici matt.

**Carbonato di litio.**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Usato come fonte di litio, è un fondente molto forte. Dà brillantezza e aiuta a correggere la cavillatura. E' molto costoso, ma anche in piccole quantità può essere molto influente sulle caratteristiche dello smalto.

**Cenere.** La cenere di piante o alberi contiene una combinazione di materiali che può fondere ad alta temperatura producendo uno smalto dal colore delicato dovuto a certi ossidi. Le ceneri variano in composizione in relazione alla pianta o albero da cui provengono e dal terreno su cui sono cresciute. Comunque la composizione di una cenere dovrebbe rientrare nei seguenti limiti:

Allumina	10-15%	
Silica	30-70%	
Ossido di potassio	fino al 15%	con tracce di ferro, fosforo,
Ossido di calcio	fino al 30%	magnesio e altri elementi.

La maggior parte delle ceneri fonde all'incirca nella regione di cono 8-10 ma da sole producono uno smalto piuttosto fine e poco attraente. Pertanto la cenere viene mescolata con feldspato, argilla e altri materiali, la percentuale della cenere aggirandosi dal 10% al 60% in peso. La cenere prima di essere usata deve essere lavata e setacciata.

**Fritte.** Sono essenzialmente di tre tipi: piombiche, alcaline e boriche.

Fritte piombiche. Le più comuni sono le seguenti:

Bisilicato di piombo	$\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Sesquisilicato di piombo	$\text{PbO} \cdot 1,5\text{SiO}_2$
Monosilicato di piombo	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Fritte alcaline. In queste fritte l'ossido di sodio è sempre predominante sul potassio e sul litio. Il problema di queste fritte è che spesso cavillano. Si può aggirare questo problema rinunciando in parte alla brillantezza dei colori. *Vedi cavillatura.*

Fritte boriche. Danno una superficie molto liscia, senza cavillature o puntature. L'intervallo di fusione è ottimo mentre il responso al colore è generalmente inferiore alle fritte alcaline, specialmente a quelle al sodio.

Opacità. Si verifica quando la luce non può passare attraverso uno smalto ma viene riflessa dalla superficie. L'opacità è causata da materia riflettente nello smalto o da una superficie non liscia (matt). Tutti gli smalti possono diventare trasparenti o quasi se portati a una temperatura sufficientemente alta.

*I principali agenti opacizzanti operano rimanendo in sospensione, bianchi, non dissolte particelle distribuite nello smalto. Questi agenti sono gli ossidi di stagno, zirconio, titanio e zinco. L'aggiunta media ad uno smalto soffice può essere sul 10-12% e piuttosto meno per uno smalto ad alta temperatura. Il cromo è un'ossido colorante opacizzante. Ossidi refrattari come l'allumina possono essere aumentati in uno smalto per dare opacità all'aspetto matt della superficie. Bollicine che non siano riuscite a liberarsi dallo smalto (generalmente causato dall'applicazione troppo spessa),*

*appaiono come macchie bianche lattiginose. Il raffreddamento molto lento facilita l'opacità con la formazione di cristalli (basso contenuto di allumina).*

**Ossido di stagno. SnO<sub>2</sub>.** Opacizzante a tutte le temperature con qualità uniche che non possono essere del zirconio o altri opacizzanti. Lo si usa in smalti soffici per la decorazione e colorazione della maiolica. Tende a raggrumare lo smalto. A piccole dosi sembra aiutare la formazione del rosso di rame. L'uso è limitato dovuto al suo alto costo.

**Ossido di zirconio. ZrO<sub>2</sub>.** Può rimpiazzare in parte o totalmente l'ossido di stagno dando superfici dure e brillanti ma non la stessa qualità di colore. Aiuta la resistenza alla cavillatura e può essere usato sia per basse che per alte temperature. Molto meno costoso dello stagno viene introdotto sotto forma di ossido o silicato.

*Gli elementi che condizionano i risultati di uno smalto sono la temperatura, l'atmosfera di cottura (ossidazione o riduzione), il tipo di argilla e per ultimo la presenza o meno degli ossidi coloranti.*

*Ossidazione e riduzione. Il ceramista può scegliere due tipi di cottura: ossidazione o riduzione. Queste due "atmosfera" hanno una cruciale influenza sull'apparenza finale dei prodotti. Ossidazione significa fare la cottura con aria sufficiente per una combustione limpida.*

*In riduzione, al forno viene tolta parte dell'aria con la regolazione delle entrate e delle uscite. Se la combustione deve continuare, il carbonio non avendo abbastanza ossigeno dall'esterno, lo cercherà nell'argilla e negli smalti all'interno del forno. In queste condizioni l'argilla diventa più grigia e più "calda", questo dovuto alla riduzione dell'ossido ferrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in ferroso (FeO).*

*Gli ossidi sensibili alla riduzione sono l'ossido di rame che può diventare rosso invece di verde e l'ossido ferrico che invece di produrre dei marroni potrà dare dei grigi, verdi e neri.*

—

## OSSIDI COLORANTI.

**Ossido di Ferro. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ferrico, rosso).** La gamma di colori data dall'ossido di ferro è piuttosto ampia. Va dal color miele o giallo-marrone al marrone, rosso marrone e nero. In atmosfera riducente può dare grigi, grigi-blue, verdi e nero. Negli smalti al piombo l'ossido di ferro ha la tendenza di dare colori più caldi che non in quelli alcalini dove tende a dare tinte più fredde.

L'ossido di ferro è un fondente e diminuisce, anche considerevolmente, la temperatura di fusione degli smalti per medie e alte temperature. Questo vale specialmente in riduzione dove diventa ferroso (FeO, nero).

In presenza di zinco l'ossido di ferro dà risultati appannati mentre l'ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) sembra incrementi considerevolmente il potere colorante. Altro ossido che riduce la colorazione per la sua azione candeggiante è l'ossido di calcio (CaO) il quale però è utile per la produzione di celadons.

Dovuto alla varietà di colori che può produrre e alla sua stabilità anche a basse temperature, l'ossido di ferro in ceramica è forse il pigmento più utilizzato.

**Ossido di Rame. (CuO<sub>2</sub>).** E' un colorante abbastanza forte. Viene generalmente usato per produrre verdi-mela in smalti cotti in atmosfera ossidante o neutra. Sotto riduzione è possibile ottenere un colore rosso molto bello conosciuto come "sangue di bue". In smalti altamente alcalini l'aggiunta del 3-5% dà un'attraente blue-turchese. Lo zinco ed il boro ostacolano questo effetto.

Sopra i 1050°C circa l'ossido di rame inizia a volatilizzare aumentando rapidamente questo fenomeno con il salire della temperatura fino a poter influenzare anche il colore degli altri smalti.

Dovuto al suo potere fondente, il rame (come il cobalto e il ferro), riduce la temperatura di fusione di uno smalto nel quale viene introdotto.

**Ossido di Cobalto. ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).** E' la base di tutti i colori blu. Molto potente è raramente usato in quantità maggiori dell'1%. In smalti alcalini il cobalto produce dei blu estremamente brillanti. Quando nello smalto c'è la presenza dell'ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ) si ottengono dei porpora -blu.

Ad alte temperature combinazioni di ossido di magnesio e cobalto possono dare effetti puntinati di rosso, rosa e porpora difficili però da controllare.

L'ossido di cobalto è un fondente energetico non soggetto alla riduzione.

**Ossido di Cromo. ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).** Il cromo generalmente dà un colore verde opaco in qualche modo più scuro del verde di rame più trasparente. Negli smalti con alto contenuto di piombo e basso tenore di allumina, è possibile ottenere un brillante rosso-arancio con l'aggiunta del 1-2% di ossido di cromo. In combinazione con lo zinco dà un colore sul marrone mentre con lo stagno può dare i famosi rossi al cromo-stagno.

Ad alta temperatura diventa volatile e può "fiammare" gli oggetti vicini che abbiano dello stagno nella composizione dello smalto. Non è fondente.

**Ossido di Manganese. ( $\text{MnO}_2$ ).** E' uno dei coloranti meno forti. Negli smalti piombici tende a produrre il marrone mentre in quelli alcalini tende al viola. E' un fondente energetico a bassa temperatura. Con altri ossidi è usato per produrre dei neri. Ad alta temperatura manganese e rame da soli possono dare delle superfici opache e dorate.

**Ossido di Nickel. ( $\text{NiO}$ ).** Produce dei marrone-kaki o marroni-verdi piuttosto deboli. E' spesso usato come agente per modificare tonalità di colori ottenuti con altri pigmenti, ad esempio la combinazione nickel-cromo per produrre dei piacevoli, soffici verdi-grigi.

**Ossido di Vanadio. ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).** E' molto costoso. In combinazione con lo stagno viene usato commercialmente per la produzione del giallo. Il vanadio negli smalti tende a creare delle chiazze a diversa tonalità, caratteristica sfruttata per ottenere effetti speciali.

**Ossido di Titanio. ( $\text{TiO}_2$ ).** E' molto costoso e come il vanadio fa muovere gli smalti dando tonalità diverse ai colori.

**Ossido di Uranio.**

**Ossido di Cadmio.**

**Ossido di Selenio.** Sono tre ossidi importanti ma non vengono quasi più usati perchè tossici. Gli smalti pre-confezionati al Cadmio-Selenio devono portare scritto il contenuto di questi due composti e non possono essere utilizzati per l'interno di stoviglie di uso alimentare.

## COMBINAZIONI DI OSSIDI.

Alcune delle tonalità di colore più attraenti derivano dalla combinazione di due o più ossidi. Confrontiamo ad esempio i sofisticati colori che si possono ottenere mescolando il cobalto con il ferro, il manganese, il vanadio, etc. con i colori più crudi che si ottengono quando l'ossido di cobalto viene usato da solo.

Generalmente, il colore che risulterà da una combinazione di due ossidi diversi è prevedibile. Ci sono, comunque, alcune eccezioni come il rosa dal cromo-stagno, il verde-grigio dal nickel-cromo, il grigio dal nickel-manganese, il blue-grigio dal nickel-cobalto e il grigio-marrone dal nickel-vanadio.

Combinazioni possono nascere, comunque, come conseguenza della interazione fra smalti come quando uno smalto colorato viene applicato sopra un'altro contenente pigmenti diversi, o sopra

un'ingobbio. La combinazione può essere molto variata e di conseguenza questa tecnica spesso porta a dei risultati non prevedibili ma spesso molto attraenti specialmente ad alta temperatura. Ingobbi contenenti ossido di ferro (fino al 20%) sono spesso usati con buoni risultati. Quando questi effetti sono richiesti, gli ossidi sono da preferire ai pigmenti coloranti.

## PIGMENTI.

Alcuni colori si possono ottenere solamente quando i materiali che li costituiscono vengono calcinati o preparati in frittata. Esempi sono i rossi vividi ottenuti dalle combinazioni fritte di ossido di cadmio e selenio e i rosa ad alta temperatura ottenuti dal ferro e zirconio.

I pigmenti che si trovano in commercio sono miscugli di pigmenti (normalmente ossidi) con altri materiali. Il tutto viene poi calcinato per combinarsi chimicamente e alla fine macinati finemente.

L'uso di pigmenti coloranti preparati offre al ceramista una palette più ampia e più stabile (entro certe temperature) che sarebbe possibile usando gli ossidi da soli. Comunque, anche se alcuni possono essere eccellenti perfino ad alta temperatura, altri possono contenere ingredienti che limitano le possibilità solo alla bassa temperatura.

Il colore prodotto da un pigmento può essere naturalmente modificato con altri ossidi e minerali.

*Calcinare. Disintegrare con il calore: il forte riscaldamento di un materiale ne provoca l'alterazione fisica o chimica. Sistema usato anche per eliminare l'acqua di composizione.*

## COLORI SOTTO SMALTO.

Questi colori, che qualche volta possono essere usati in alternativa ai pigmenti, consistono normalmente non soltanto di ossidi coloranti ma anche di un fondente per attaccare il colore alla superficie del pezzo, di materiali accessori per modificare il colore e di materiali refrattari per controllare la fusibilità.

## DIFETTI E RIMEDI DEGLI SMALTI

Quando lo smalto e l'argilla vengono riscaldati si dilatano. Raffreddandosi si ritirano. La situazione ideale si crea quando l'argilla si ritira un pò più dello smalto; in questo modo lo smalto rimane in leggera compressione.

**Cavillatura.** Si ha quando lo smalto ritira più dell'argilla e si manifesta sotto forma di piccole linee di frattura. Su un'argilla vetrificata (grès o porcellana) la cavillatura non costituisce un problema ma lo è nelle basse temperature perchè i liquidi possono penetrare nell'oggetto. Generalmente la cavillatura è più fine negli smalti trasparenti e brillanti che non in quelli matt. Per curarla le soluzioni sono numerose:

- i. Ridurre lo spessore dello smalto.
- ii. Diminuire i fondenti in relazione alla silice.
- iii. Dove è possibile usare l'ossido di boro.
- iv. Per la bassa temperatura aumentare la temperatura del biscotto.
- v. Aumentare la silice nell'argilla.

In alcune circostanze (raku, alta temperatura) la cavillatura può essere vista come una possibile decorazione e quindi ricercata. In questo caso viene chiamata "cracklè".

**Scagliatura.** In questo caso, lo smalto si ritira meno dell'argilla e viene sottoposto ad una compressione che essendo troppo alta ne provoca lo stacco, specialmente nei bordi. Per curare questo difetto si può:

- i. Aumentare il fondente.
- ii. Usare un fondente più forte.
- iii. Diminuire la silice (5-10%).

**Raggrumatura o Strappatura.** Si verifica quando lo smalto si raggruma lasciando superfici scoperte dell'argilla. Le possibili cure possono essere:

- i. Cambiare o modificare le argille troppo plastiche.
- ii. Nel mantenere il biscotto pulito da polvere o grasso.
- iii. Usare uno strato più sottile di smalto. Nell'eventualità della doppia smaltatura non lasciare che la prima asciughi troppo.
- iv. Ridurre la presenza di opacizzante.
- v. Se viene usata colemanite sostituirla con Borato di Calcio.

LA MERIDIANA

**International School of Ceramic Art in Tuscany**

Loc.Bagnano 135 50052 Certaldo (FI) ITALY

[www.lameridiana.fi.it](http://www.lameridiana.fi.it)

Tel 0571 660084

[info@lameridiana.fi.it](mailto:info@lameridiana.fi.it)