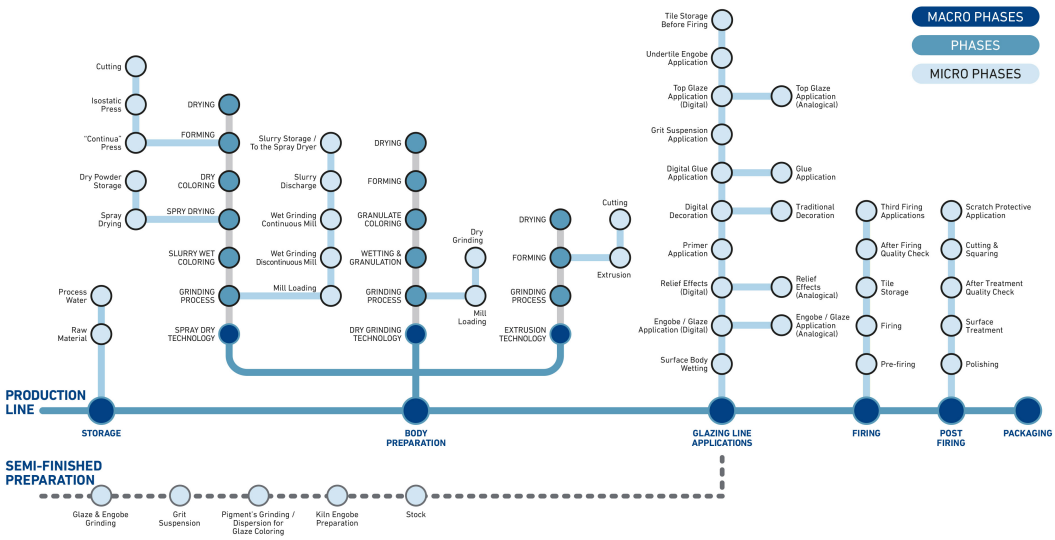
ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

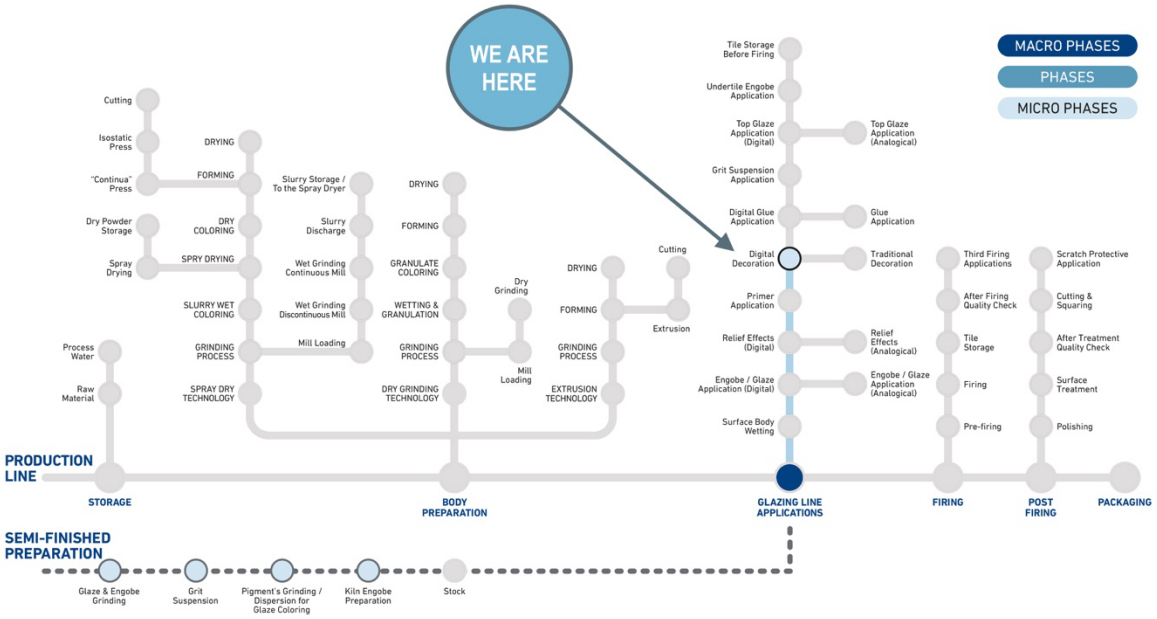
APPARENTLY INVISIBLE YET CONSTANTLY PRESENT

At every stage of the ceramic production process

A journey through problems & solutions



#52 MATERIALI FONDENTI E PRODUZIONE CERAMICA: COSA SONO E COME AGISCONO



Zschimmer & Schwarz
Ceramco S.p.A
Società a Socio Unico
Via dei Falegnami, 7
41049 Sassuolo (MO) | IT

T +39 0536 804 659
F +39 0536 807 168
info-zsce@zschimmer-schwarz.com
ceramco.it
zschimmer-schwarz.com

REG.IMPR. di MO / C.F.
01512870153 –
P.IVA 01600960361

CAPITALE SOCIALE -
€ 3.100.000,00 i.v. REA di Modena
199597 Mecc. MO 009298 –
NR. PART. EU. IT 01600960361

Indice

1. I fondenti: cosa sono e a cosa servono..... 02
2. Tipologie di fondente..... 04
3. L'azione molecolare..... 05
4. I fondenti in ceramica..... 06
5. Le colle digitali: fondente e aree di influenza..... 06

1. I FONDENTI: COSA SONO E A COSA SERVONO

In termini semplici e generali, si definisce FONDENTE un materiale generalmente solido in grado di abbassare la temperatura di fusione di un composto o di un'altra materia, anticipando il processo di sinterizzazione.
In altre parole, Il fondente è un agente solido che, incorporato in una matrice vetrosa, ne riduce il punto di fusione, accelerando così la sinterizzazione.

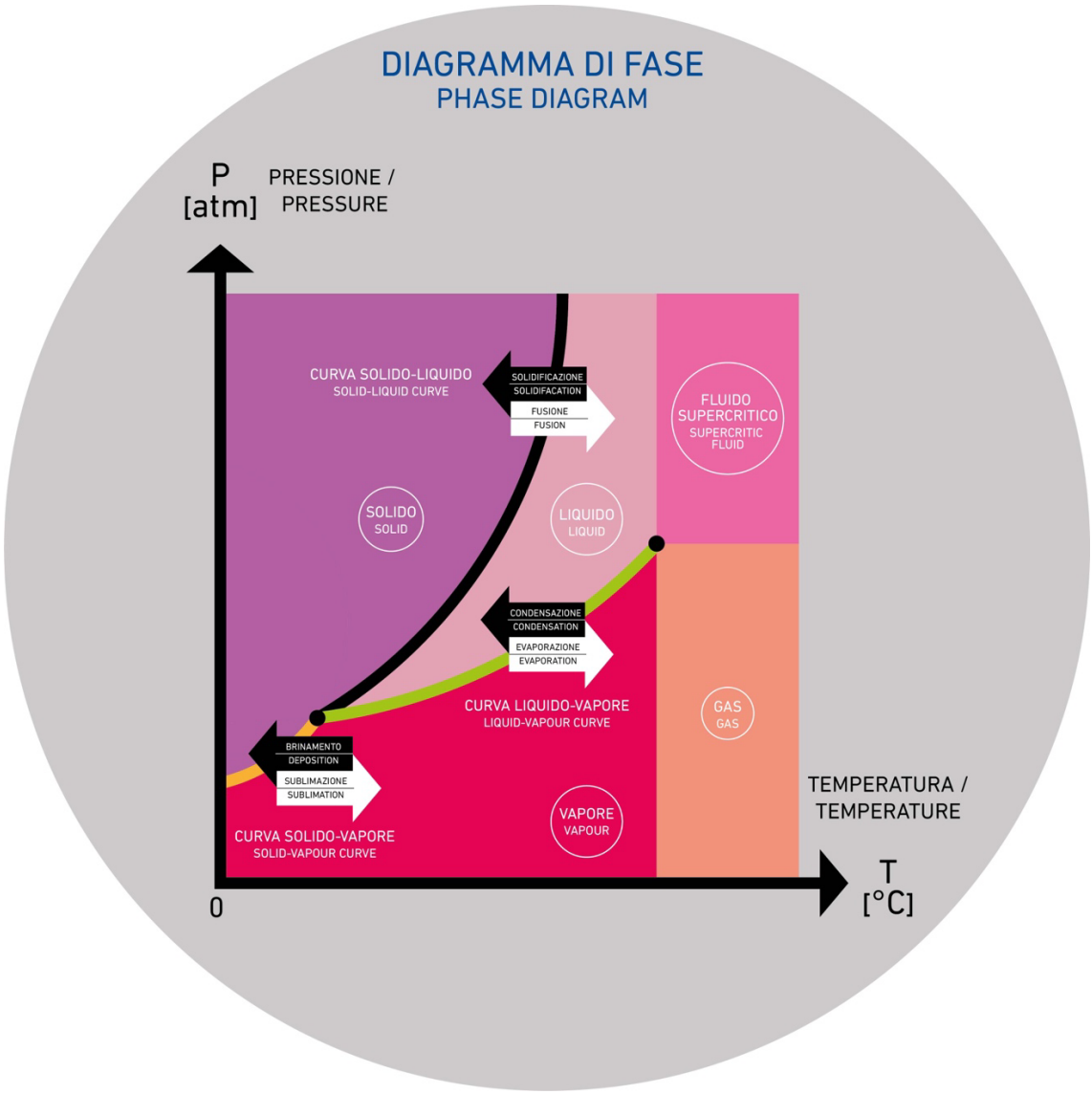
SINTERIZZAZIONE: processo ad alta temperatura che trasforma un materiale polverulento (e quindi costituito da una materia suddivisa in particelle) in un materiale indivisibile. La sinterizzazione è utilizzata per produrre materiali caratterizzati da determinate proprietà che non sarebbero presenti se creati con altre tecniche. Si tratta in sostanza di un processo di densificazione di un compatto di polveri con una sensibile diminuzione delle porosità interstiziali.
Questa tecnica, impiegata anche per metalli o polimeri, riesce a formare un pezzo a una temperatura più bassa di una fusione, e per alcune forme semplici può non richiedere lavorazioni meccaniche successive.

In campo ceramico, i fondenti vengono impiegati frequentemente, per differenti ragioni e con diversi fini in base alla loro destinazione: formulazione di impasti, smalti o altri prodotti come ad esempio le colle digitali. Nel caso di queste ultime, la presenza di un fondente è principalmente dovuta alla sua capacità di interazione con la graniglia vetrosa: tale interazione si traduce, durante la fase di cottura del manufatto ceramico, nella promozione del processo di fusione della graniglia che viene fatta aderire sul supporto ceramico per mezzo della colla. Nella maggior parte dei casi l'effetto risultante da questa interazione è una superficie contraddistinta da una migliore planarità, una maggiore omogeneità di stesura e dunque esteticamente migliore. In sostanza, l'utilizzo di fondente nella colla digitale consente quindi di migliorare il comportamento in cottura della graniglia.

Da un punto di vista chimico, quando si prende in esame il mondo dei fondenti per ceramica significa in larga parte parlare di materie prime o fritte contenenti **metalli alcalini** come **sodio** e **potassio**, spesso usati in percentuali definite in combinazione con altri elementi come **boro, calcio, magnesio e zinco**.
Alcune di queste sostanze sono contraddistinte da un punto di fusione più basso rispetto alla **silice** che, com'è noto, costituisce il principale componente formatore del vetro all'interno di smalti e graniglie. I materiali fondenti, inoltre, possono in altri casi essere caratterizzati dalla capacità di formare, unitamente alla silice, delle miscele eutettiche (miscele di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che le compongono. Da cui il nome "facile da fondere"). Anche in questo secondo caso quindi, sebbene la temperatura di fusione dei singoli ossidi sia più

elevata della silice, esiste la possibilità di formare con essa delle miscele che possiedono una temperatura di fusione inferiore a quella dei diversi componenti considerati singolarmente.

Per fare un esempio pratico esaminiamo il caso più semplice:
la silice (SiO_2) è il principale componente di vetri e smalti nonché uno dei più importanti ossidi formatori di reticolo. La silice ha però un punto di fusione di circa 1713°C (piuttosto elevato) e per questo è difficile e costosa da utilizzare tal quale.
Materiali come ossido di sodio od ossido di potassio possiedono una temperatura di fusione molto inferiore rispetto alla silice e, quando aggiunti ad essa, ne modificano il reticolo innescando la fusione ad una temperatura inferiore.



Un aspetto importante da ricordare è che questi materiali miscelati con la silice sono in grado di **ridurre la viscosità del fuso** che, sul piano applicativo a parità di altri parametri, si traduce in un evidente vantaggio.

Il fondente, in ultima analisi, riduce la temperatura di fusione del composto, producendo in altre parole *un fuso* più fluido rispetto a quanto accadrebbe se si utilizzasse la sola silice.

Per avere un quadro completo è utile ricordare che all'interno degli smalti ceramici, oltre ai componenti fondenti e formatori di reticolo, è fondamentale la presenza di un componente stabilizzante, rappresentato principalmente dall'**ossido di alluminio**, presente in feldspati e argille. La sua presenza è essenziale ai fini di un preciso controllo della viscosità degli smalti.
L'ossido di alluminio non è un fondente ma, al contrario, un materiale refrattario che aumenta la viscosità del fuso e favorisce la vetrificazione durante il raffreddamento.
L'alluminio è il secondo elemento più abbondante all'interno degli smalti, dopo il silicio, e svolge un ruolo cruciale nel conferire stabilità e resistenza al prodotto finale.

2. TIPOLOGIE DI FONDENTE

Esistono diversi tipi di materiali fondenti e ciascuno di essi è in grado di impartire al sistema all'interno del quale viene impiegato caratteristiche di volta in volta differenti. In base alle caratteristiche che si desidera impartire al vetro o allo smalto occorre sempre fare una scelta preventiva sul tipo di fondente da utilizzare, testandolo di volta in volta sulla base della meta da raggiungere. Indipendentemente dallo scopo, è possibile affermare che il materiale fondente è in grado di modificare le caratteristiche della silice con cui viene miscelato, comprese quelle meccaniche. In base al contesto, si possono considerare diverse proprietà, quali la resistenza al graffio, la solubilità in acqua, la resistenza ad acidi e alcali, la gestione dei ritiri*, unitamente ad altre numerose peculiarità.

Quando si fa riferimento a elementi con caratteristiche fondenti, ci si riferisce generalmente agli ossidi. Si tratta di sostanze che tuttavia vengono raramente utilizzate in forma pura ma più frequentemente introdotti nello smalto attraverso materie prime o fritte, poiché ogni fondente conferisce allo smalto proprietà specifiche e differenti.
L'**ossido di sodio** e l'**ossido di potassio** sono ad esempio considerati fondenti primari. Tuttavia, è importante notare che questi ossidi possono anche influire sulla **resistenza chimica** dello smalto. Per questo motivo, vengono spesso introdotti tramite fritte o feldspati, che sono in grado di modularne l'azione.

L'**ossido di calcio** è un fondente molto efficace che contribuisce a stabilizzare le proprietà chimiche e meccaniche del vetro. È importante dosarlo correttamente poiché un eccesso può tradursi in una maggiore opacità della superficie. Comunemente, viene introdotto come carbonato di calcio.

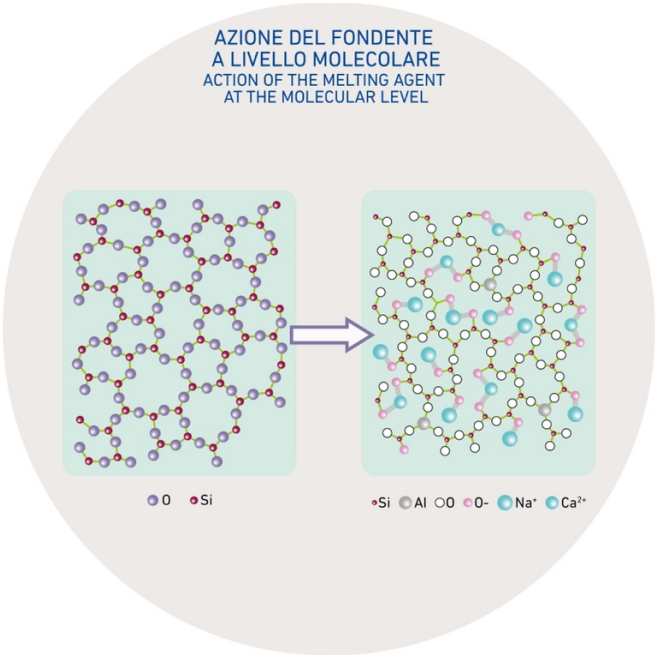
L'**ossido di magnesio** è un fondente secondario, spesso utilizzato in combinazione con altri fondenti per regolare i coefficienti di espansione dello smalto. Le materie prime che lo contengono possono essere talco o dolomite.
Il **boro** viene solitamente introdotto attraverso fritte boriche e svolge un ruolo multifunzionale, agendo come fondente, stabilizzante e vetrificante.
L'**ossido di zinco** è impiegato come fondente secondario e, in genere, contribuisce a creare superfici opache. La sua introduzione avviene solitamente tramite ossido di zinco.

Tutti questi materiali, in ogni caso, possono essere impiegati non solo all'interno di formulazioni di di smalti e/o fritte ma anche nelle colle digitali. Anche in questo caso, la tipologia di materiale e le percentuali addizionate variano sempre e comunque in base a finalità e obiettivi.
La scelta che si effettua a priori, in sostanza, impatta sempre sulle caratteristiche finali del vetro. Tante sono le tipologie di vetro così come diversi sono i tipi di fondente utilizzabili: le combinazioni e i dosaggi possibili sono piuttosto variegati e dunque non standardizzabili.

*PROPRIETÀ DI RITIRO: in generale, quando un vetro viene scaldato subisce un processo di dilatazione. Viceversa, quando la temperatura scende e il vetro si raffredda si sviluppa un fenomeno inverso di restringimento. Ogni materiale ha un definito coefficiente di dilatazione termica, e questo è sicuramente influenzato dalla composizione chimica del materiale stesso. Basti pensare al diverso comportamento di un vetro pyrex rispetto ad un vetro per finestre o allo schermo di un telefono cellulare. Pur appartenendo tutti alla categoria dei vetri ciascuno di essi è caratterizzato da proprietà meccaniche differenti. Il vetro pyrex (nome commerciale brevettato), in particolare, è un tipo di vetro con coefficiente di dilatazione termica assai basso, resistente agli sbalzi termici e pertanto usato per apparecchiature industriali e di laboratorio e per vasellame da cucina.

3. COSA ACCADE A LIVELLO MICROSCOPICO

L'azione dei fondenti – ossidi di metalli alcalini e alcalino terrosi in particolare – promuove la modifica e la rottura della **struttura tridimensionale della silice**. La presenza nelle sostanze fondenti di cationi monovalenti (come sodio e potassio) e bivalenti (come calcio) che vanno ad inserirsi all'interno del reticolo siliceo, è la causa primaria alla base della modifica che subisce la struttura del reticolo. Tale modifica produce, oltre a diverse altre conseguenze come la riduzione della viscosità del fuso, l'ormai noto abbassamento della temperatura di fusione.



4. I FONDENTI IN CERAMICA

L'uso di materiali fondenti all'interno del ciclo produttivo ceramico e in particolar modo all'interno delle colle digitali può in alcuni casi tradursi in importanti benefit per i produttori che per questa ragione sono spesso favorevoli alla loro presenza.
La maggiore e più rapida fusibilizzazione della graniglia o dello smalto, infatti, può anche essere letta come un vantaggio di natura energetica: i minori tempi di cottura sono in questo senso sinonimo di risparmio.

Occorre tuttavia precisare che l'azione del fondente non è di per sé un bene assoluto o comunque non lo è in tutti i settori legati alla produzione ceramica
Ad esempio, nel campo dei refrattari i materiali fondenti, e tra questi sodio e potassio che sono di norma i più energici, sono per lo più da evitare o comunque da ridurre al minimo in quanto uno dei principali obiettivi di quest'area produttiva è il massimo innalzamento della temperatura di fusione in considerazione della destinazione d'uso del prodotto finale.

FONDENTI OPACHI E FONDENTI LUCIDI

È possibile parlare di macro-famiglie di fondenti?
La domanda potrebbe essere fuorviante e non di facile risposta ma è possibile parlare, benché la terminologia sia tutt'altro che tecnica, di *fondenti opachi* e *fondenti lucidi*.
Da questo punto di vista, da cosa dipende l'effetto finale sulla superficie della piastrella?

Partiamo dal presupposto che il vetro a base di silice è di per sé intrinsecamente lucido e trasparente. Per ottenere un effetto opaco occorre pertanto modificarne la composizione e per fare questo si possono percorre diverse strade. Una pratica comune prevede l'aggiunta di sostanze che, durante la fusione, alterino la composizione del vetro e, durante il raffreddamento, promuovano la cristallizzazione in fasi non omogenee.–In alternativa, per ottenere l'opacità desiderata, si può introdurre una materia prima parzialmente insolubile nella silice.

In entrambi i casi, alla fine del processo di cottura verranno a crearsi delle **differenze di fase** all'interno del vetro (fasi solide con composizioni chimiche diverse): in corrispondenza delle inter-fasi che si vengono a creare, la luce anziché attraversare il vetro senza deviazioni verrà diffusa, ed è esattamente questo fenomeno fisico che si trova alla base della nostra percezione opaca della superficie. Viceversa, un vetro lucido non è caratterizzato da differenze di fase ma è contraddistinto da una un'unica fase omogenea.

5. LE COLLE DIGITALI: FONDENTE E AREE DI INFLUENZA

In considerazione di quanto esposto, è bene ribadire che l'efficacia e il grado di fusibilità del fondente variano di norma da cliente a cliente in quanto la colla non è di per sé una variabile indipendente ma va sempre presa in considerazione in rapporto e in combinazione con la graniglia e il ciclo di cottura: il risultato ottimale dipende dall'equilibrio che si innesca tra le tre variabili.
Esattamente per questa ragione, per ciascuna colla non è possibile parlare in termini assoluti di *benefici* o *controindicazioni*. La medesima colla può in alcuni contesti produrre evidenti vantaggi ma

essere del tutto inadeguata in corrispondenza di una differente condizione produttiva. Sempre dipende dalla prospettiva e dalla combinazione degli elementi in gioco.

Posto che la presenza di un materiale fondente non agisce in modo marcato sul potere legante della colla, vediamo di seguito alcune tra le principali aree di influenza su cui esso può agire.

In base alla tipologia di fondente, le **interazioni con gli inchiostri colore** possono essere più o meno incisive (come ad esempio l'esaltazione di alcuni toni rispetto ad altri). Di norma il fondente agisce sempre sulla resa dei colori: in alcuni casi l'interazione è minima in altri casi maggiormente significativa. In base al prodotto finale che si desidera produrre l'interazione può risultare positiva ed efficace o del tutto inadeguata allo scopo.

La presenza di fondente ha tra le principali conseguenze una **migliore ed uniforme stesura della graniglia**. Tale effetto nasce dal maggiore grado di fusione (e di conseguenza fluidità) del vetro che si trova nelle condizioni migliori per stendersi in modo omogeneo sul supporto.

Il conseguimento di una buona fusione della graniglia (con buona trasparenza e in assenza di difetti) a temperature inferiori rispetto a quanto possibile ottenere in assenza di fondente, consente idealmente di **ridurre il consumo energia** in fase di cottura. Questo è maggiormente vero quando il sistema smalto-colla-graniglia unito all'opportuno ciclo di cottura consentono il raggiungimento di un risultato tecnico ed estetico positivo.
Di fatto, il fondente è una materia prima che, come tale, può dare origine ad effetti indesiderati ed è per questo che occorre calibrare la formula e studiare adeguatamente le interazioni del sistema smalto-colla-graniglia-ciclo di cottura con la dovuta attenzione onde evitare problemi indesiderati a valle del processo produttivo.
A solo titolo di esempio, il fondente contenuto nella colla potrebbe essere contraddistinto da un effetto eccessivamente marcato in relazione alla graniglia vetrosa sul quale agisce il che significa che il vetro, troppo fusibilizzato, potrebbe presentare fenomeni di ribollitura. In questo caso occorrerebbe intervenire, in base al contesto, sulla formulazione della colla o della graniglia o (benché piuttosto improbabile) sul ciclo di cottura così da trovare un nuovo equilibrio tra gli elementi in gioco.

Di fatto, si tratta quasi sempre di un tema di processo più che di prodotto.
A volte infatti qualcuno potrebbe sostenere che la presenza di fondente all'interno della colla fa emergere nello spessore della piastrella il ben noto fenomeno del cuore nero anche se, in verità, non è tanto la colla in sé a costituire l'origine del problema quanto la configurazione del processo. Quella stessa colla, lo ripetiamo, potrebbe essere perfetta in un contesto differente.

Un'importante controindicazione promossa dai fondenti all'interno delle colle, o comunque un aspetto a cui prestare particolare attenzione, è la possibile **sedimentazione** del particolato che può verificarsi se non si gestisce al meglio il materiale. Per quanto le formule delle colle siano di per sé ottimizzate e studiate così da ridurre al minimo il fenomeno, è sempre bene avere cura della sospensione prevedendo, ad esempio, sistemi di stoccaggio automatici che mantengano il materiale sotto costante agitazione e che alimentino la stampante digitale con un prodotto perfettamente omogeneizzato.
Benché in percentuali risibili, una parte di solido tende comunque a separare e una mancata ri-omogeneizzazione della colla prima dell'utilizzo potrebbe dare origini a produzioni non costanti: rimanendo una parte di solido sul fondo del contenitore, la stampante digitale riverserà sul supporto

una colla con un contenuto di solido inferiore rispetto alla produzione precedente andando in questo modo ad intaccare la resa.
Come si potrà intuire, in tutte queste circostanze l'azione risolutiva da mettere in campo può essere facilmente intrapresa.