



INTERNATIONAL YEAR OF GLASS 2022

TECNOPOLO, Dipartimento Ingegneria Enzo Ferrari,
Modena, 12 Ottobre 2022

IL VETRO NELLE PIASTRELLE CERAMICHE

STORIA DELLE FRITTE



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

Dipartimento di Ingegneria
"Enzo Ferrari"

NETZSCH

Proven Excellence.



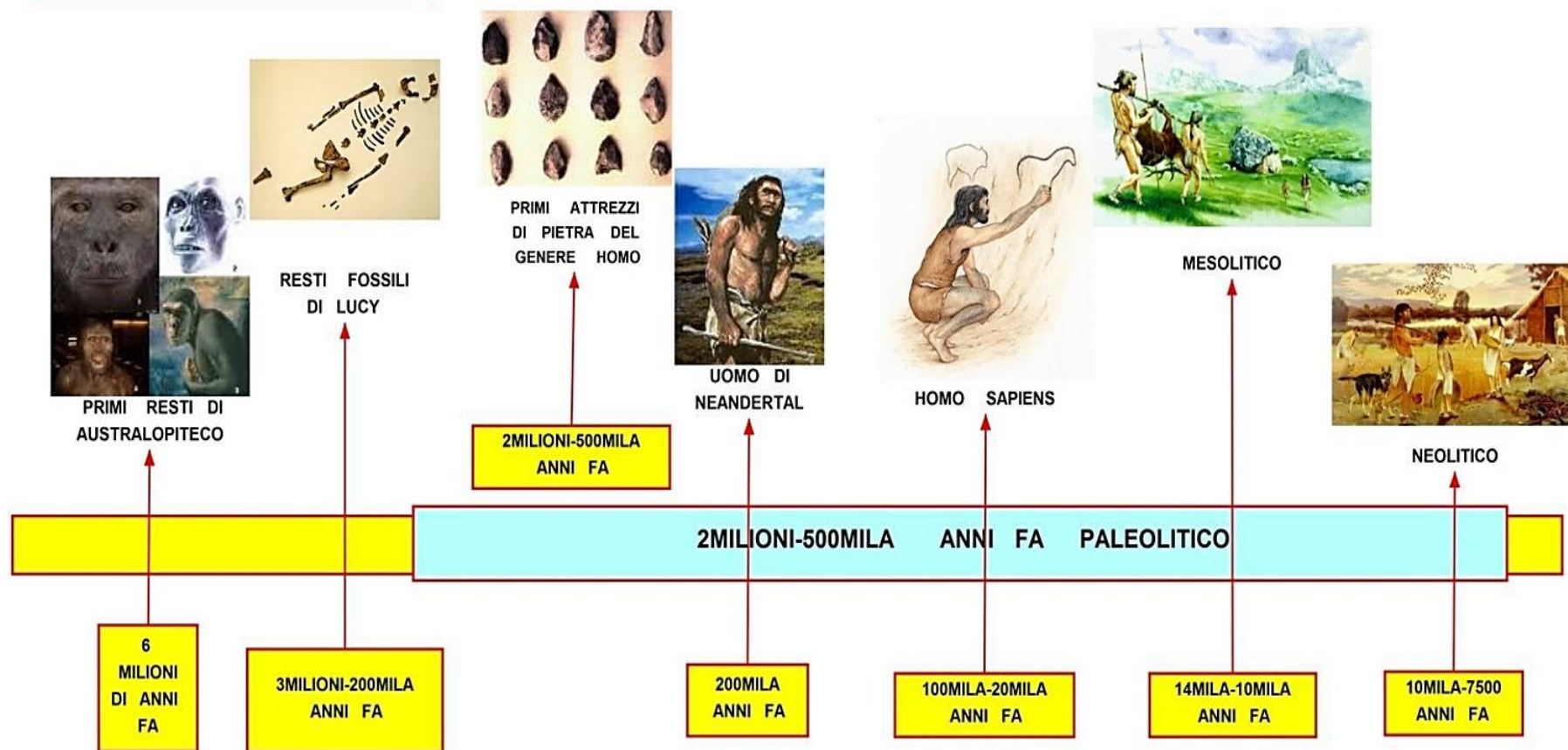
Le FRITTE

una storia la cui origine si perde nel tempo

una grande avventura dell'Uomo ed una
tecnica che nasce intrecciandosi con altre:

Materiali naturali, Pietre e Minerali,
Ceramica, Metalli, Faience,
Smalti, e Vetri

LINEA DEL TEMPO - PREISTORIA



La linea del Tempo



Fin dal **Paleolitico** si usava l'**argilla**, impastata con grasso animale, o altro e poi solo essiccata al sole oppure indurita al fuoco aperto per fare Tavolette, Figurine, palline ed oggetti decorativi o di culto.

L'oggetto di ceramica più antico:

La Venere di Dolní Věstonice – Brno-Cecoslovacchia 28.000-24,00 AC



Nel **Neolitico** si passa alla **cottura** vera e propria e si producono Ciotole, Scodelle, Vasi e altri oggetti usati per contenere cibo. *La più antica ceramica per uso domestico (pottery) appare in Cina : Xianrendong- 18.000 AC*



Egitto 8.000-6.000 AC conche, piatti, vasi .



Argilla e ceramica



Mesopotamia: regione di grandi cambiamenti e sviluppo di civiltà ed invenzioni.

Agricoltura, scrittura, ceramica ed altre arti
5.000-6.000 AC



Europa centrale e sud-orientale: 6.000 AC in Anatolia inizia la *metallurgia* del Rame. 5.000 AC nei Balcani si fondono rame e bronzo. La tecnica si diffonde anche in Mesopotamia (dove già nel 4000 AC si fonde il rame ed il bronzo) .



Anche nella scala del tempo della ACS si fa riferimento alla storia dei *Mercanti Fenici* descritta da **Plinio il Vecchio** .

Naturalis Historia – XXXVI.192

Year(s)	Development
28,000 BCE	Ceramic figurines are used for ceremonial purposes.
18,000 BCE	Chinese pottery appears.
18,000 BCE to 14,000 BCE	Ceramic pottery spreads in Eastern Asia.
9,000 BCE	Ceramic products, such as vases, bricks, and tiles, become popular in the Middle East and Europe.
7,000 BCE	Sharp tools made from natural glass appear.
5,000 BCE	Phoenician merchants possibly make the first glass.
3,500 BCE	Simple glass items are fabricated in Mesopotamia and Egypt.
3,500 BCE	The wheel is invented, which will later be applied in wheel-forming of pottery.
3,000 BCE	Glazed pottery is produced in Mesopotamia.
1,500 BCE	Egyptians start building factories for production of glassware.
700 BCE	Ceramic pottery becomes artwork in Attic Greece.

Metallurgia e Ceramica

La leggenda dei mercanti Fenici:

Plinio riferisce che alcuni mercanti fenici di nitro, approdati sulla spiaggia presso la quale il fiume *Belo* sfocia in mare, non trovando altre pietre adatte, usarono alcuni blocchi di *Natron* del loro carico per tenere sollevati i pentoloni da porre sul fuoco, che lasciarono poi acceso tutta la notte.

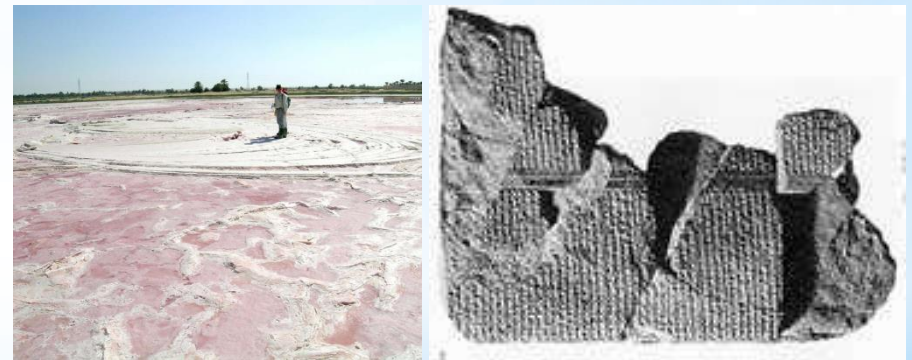
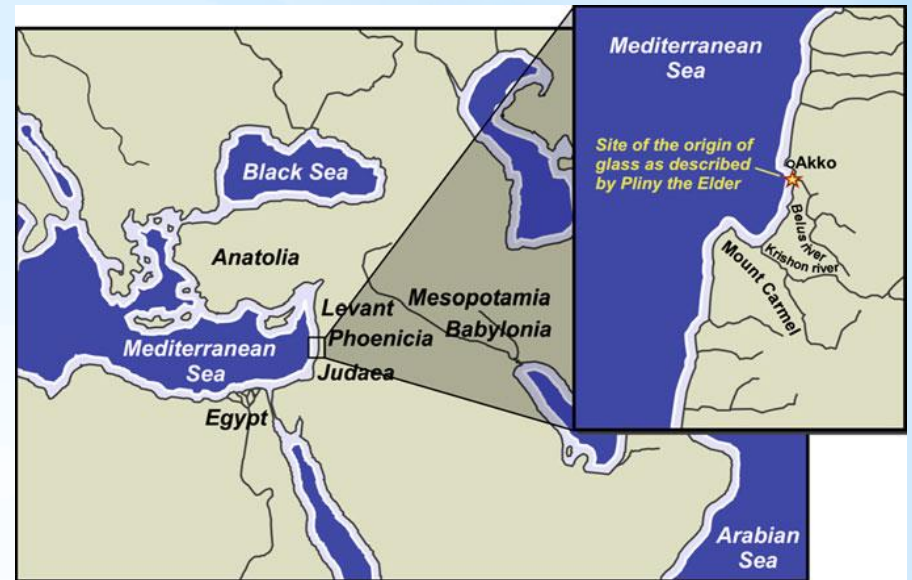
La mattina trovarono una nuova materia brillante e trasparente al posto della sabbia.

Gli esperimenti di William R. Munro

Nel 1920 R. Munro della American Glass Window Co. cercò di ripetere quanto descritto da Plinio usando un fuoco di legna lasciato per due ore su questi materiali.

- 1- Mix 50% sabbia e 50% sodio carbonato
- 2- Mix 50% sabbia e 50% sodio nitrato
- 3- Letto di sabbia 100% (nessun risultato)

Nei casi 1 e 2 egli ottenne un materiale vetroso, ma i Fenici non avrebbero fatto alcuna miscela



Conclusione. Restano valide le due ipotesi per la nascita della tecnica del Vetro:

A- Sottoprodotto della metallurgia

B- Evoluzione da altri materiali ceramici (Faience)

Europa sud-orientale: popolazioni esperte nella ricerca di minerali, fusione del rame e poi del bronzo oltre che abili costruttori di forni a carbone.

Prima Ipotesi: derivazione metallurgica

Forni e crogioli, costruiti con un impasto di quarzo ed argilla, erano alimentati a legna e carbone ed arrivavano al massimo a 1200°C. La fusione del minerale di rame (malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3\cdot(\text{OH})_2$) non è facile e richiede alte temperature ($\text{TF.Cu} \approx 1084^\circ\text{C}$). Il rame fuso è sporco perché il minerale da fondere contiene sempre altri silicati e silico-alluminati difficilmente eliminabili. Un metallo fuso più puro e più facilmente separabile dalle scorie di fusione si cominciò ad avere solo aggiungendo fondenti in quantità (piriti di ferro, poi sodio e potassio carbonato, solfati, nitrati). Si fece così la fusione del metallo e la liquazione delle scorie. Lo stesso processo si è ripetuto nella fusione del Bronzo (Cu/Sn).

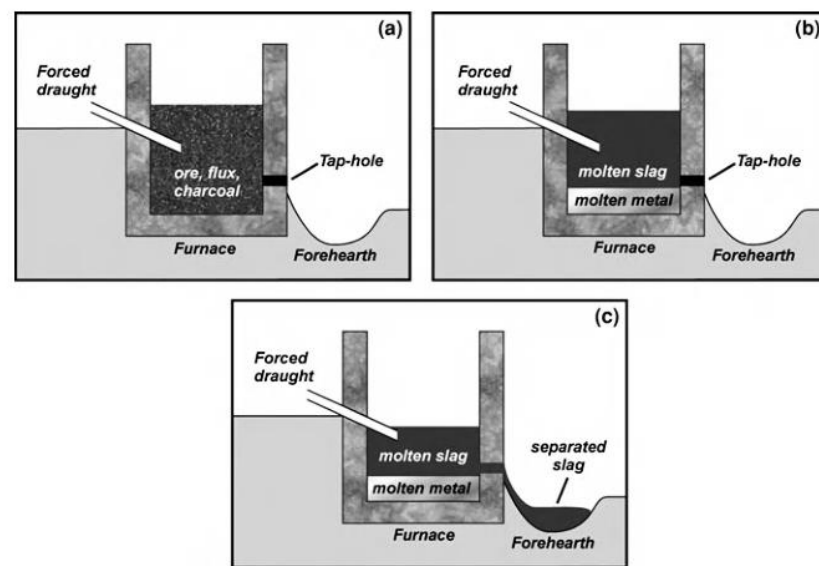


Fig. 2.2 Smelting process: ore, flux, and charcoal are mixed in the smelting furnace and fired (a); heating produces immiscible layers of molten metal and slag (b); the tap-hole is removed, allowing the slag to drain off into the forehearth (c)

Quando le scorie fuse si raffreddano si ottiene un materiale molto simile alla **Ossidiana** !!! Usando quantità diverse di fondenti di vario tipo si arrivò ad ottenere scorie molto più interessanti, più o meno variamente colorate e semitrasparenti. Questi vetri venivano poi rifusi per ottenere altri oggetti o macinati ed usati come smalti o come pigmenti.

Fusione di Cu e di Cu/Sn

Seconda Ipotesi: derivazione ceramica (FAIENCE)

E' probabile una derivazione da corpi ceramici altamente silicei, auto-smaltata con smalti alcalini; una tecnica usata da Sumeri prima ed Egiziani poi.

Quarzo macinato fine con poca argilla, Sali alcalini di Na-K, e piccole quantità di rame. Inizialmente l'impasto era usato per fare perline e altri piccoli oggetti, essiccati e auto-smaltanti dopo cottura. Si giunse poi ad impastare oggetti più grandi pieni o cavi, formati a mano o in stampi di terracotta, poi ricoperti di uno strato della stessa composizione ma macinato più fine, colorato, e con più Sali alcalini e carbonato di calcio (il primo vero smalto). Il passo successivo fu la sinterizzazione di questo smalto, variamente colorato in crogioli di argilla refrattaria per uso locale o per la vendita ed il commercio.

Per gli oggetti cavi si usava la tecnica del nucleo di sabbia da rimuovere dopo cottura.

E' la famosa «**Faience**» egiziana/sumera. Da non confondere con la nostra altrettanto Famosa, ma più recente, maiolica di Faenza.



Una ricetta semplice:

Corpo/Smalto

Quarzo fine -----> 85

Sodio carbonato -----> 15

Rame ossido nero -----> 1-5

Cottura 850-950 °C

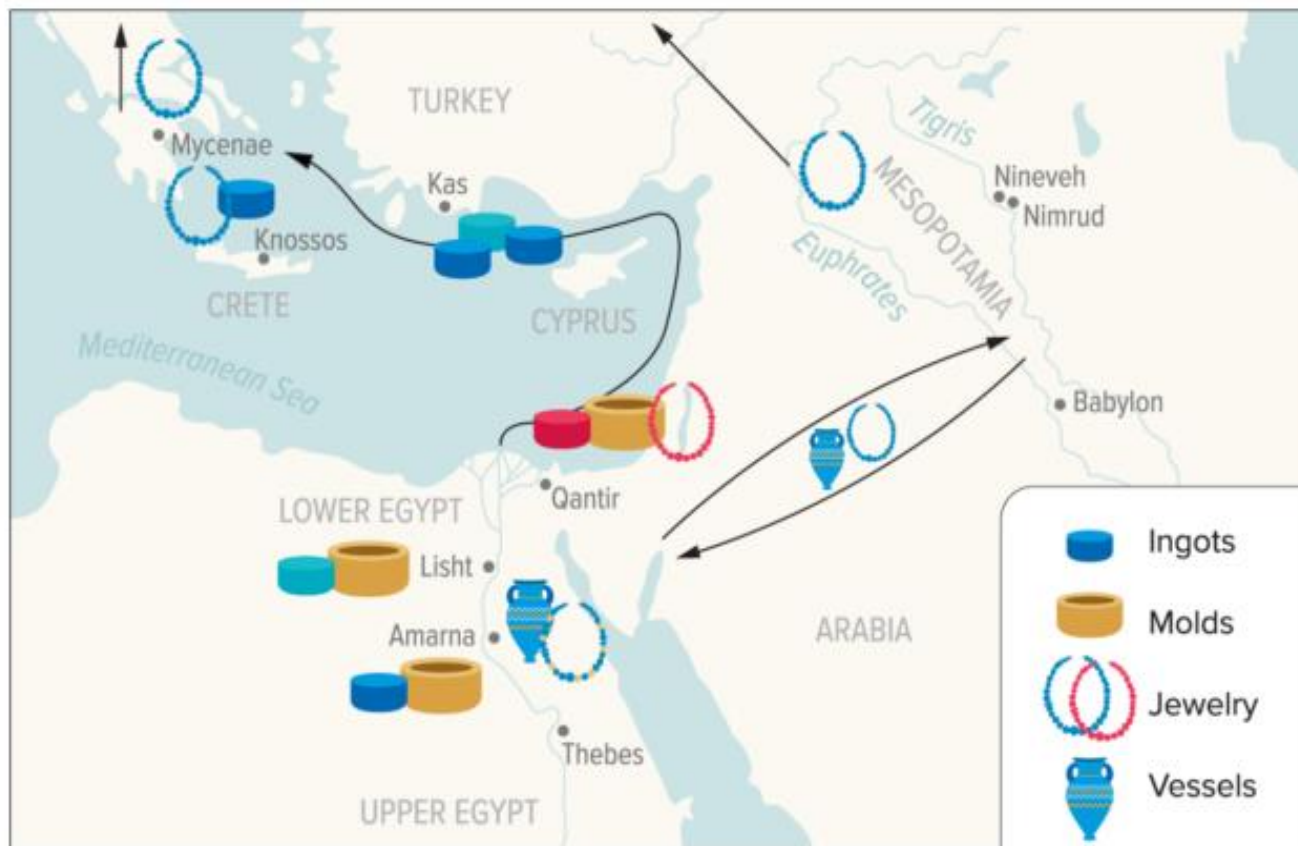
Cercare di non danneggiare lo strato di Sali solubili alcalini che si forma in superficie.

Faience: il blu (egiziano ?)

La Faience autosmaltata compare prima in Mesopotamia e poi si sviluppa in Egitto



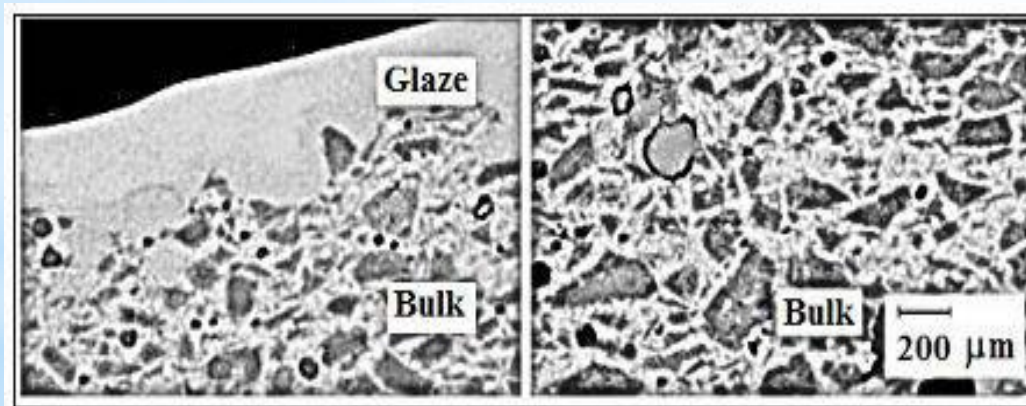
Glassmaking and movement in the Late Bronze Age



SOURCE: C.M. JACKSON / SCIENCE 2005 WITH MODIFICATIONS BY TH. REHREN

KNOWABLE MAGAZINE

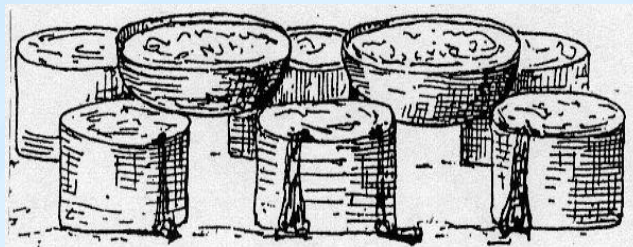
Commercio: faience, fritte, stampi



Mesopotamia/Egitto: Faience

La tecnica della fritta

Ci vogliono però altri 2000 anni circa prima di avere la fusione di una vera fritta.



Impasto di sabbia, carbonato, Sali alcalini di cui è ricco il territorio (ad. Es. Halite, Trona etc.) con o senza coloranti, cotto a 800-900°C in ciotole d'argilla. Il materiale risultante è disomogeneo schiumato e parzialmente fuso. Si rompe scegliendo le parti migliori, si rimacina con altra soda e calcio carbonato. Si ripete tutto fino ad ottenere una pasta di vetro quasi trasparente o variamente colorata: La **FRITTA**.

Gli egiziani ottennero anche un pigmento blu a imitazione di pietre preziose: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Usi della fritta : finemente macinata era usata come smalto per decorare altra ceramica oppure vetro o pietre.

Pressata in stampi e ricotta per formare oggetti di vetro. Ridotta in polvere era un pigmento bleu per tinte e pitture murarie.

Table 3.2 Evaporite minerals from the Wadi Natrun^a

Mineral name ^b	Chemical formula
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Trona	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Nahcolite	NaHCO_3
Pirsonnite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Burkeite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
Thenardite	Na_2SO_4
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Halite	NaCl

^a Ref. [14]

^b Nomenclature follows International Mineralogical Association recommendations



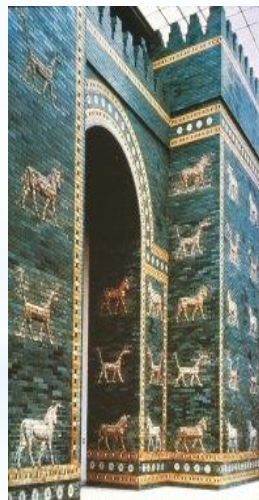
Fritte e smalti

I più abili produttori di fritte colorate erano sull'isola di Creta. Con esse i ceramisti di Knosso svilupparono una varietà di smalti colorati veri e propri.

2.000 – 1500 AC

Artigiani di Creta vennero costretti a lavorare in Egitto migliorando rapidamente la qualità delle ceramiche e delle fritte colorate egiziane.

1.500 - 1150 AC



Il famosissimo arco di ISHTAR nella città di Babilonia 605-563 AC. Mattoni principalmente di quarzo ed argilla smaltati con fritte colorate.

Faience, Fritte e smalti



Sotto il regno persiano, da Dario 520 AC ad Artaserse, la tecnica dello smalto fatto con fritte colorate divenne molto più raffinata ed oltre al rame si usavano anche, cobalto, manganese, ferro, stagno, piombo e antimonio



La tecnica scomparve dall'Asia occidentale ma rimase e progredì in Egitto migliorando molto i forni e la tecnica di fusione.

Alcuni esempi di oggetti smaltati provenienti da Alessandria d'Egitto (200 AC – 100 DC) dove la **fritta** ha una trasparenza totalmente **vetrosa**.

A sinistra il poggiatesta di Tutankhamun

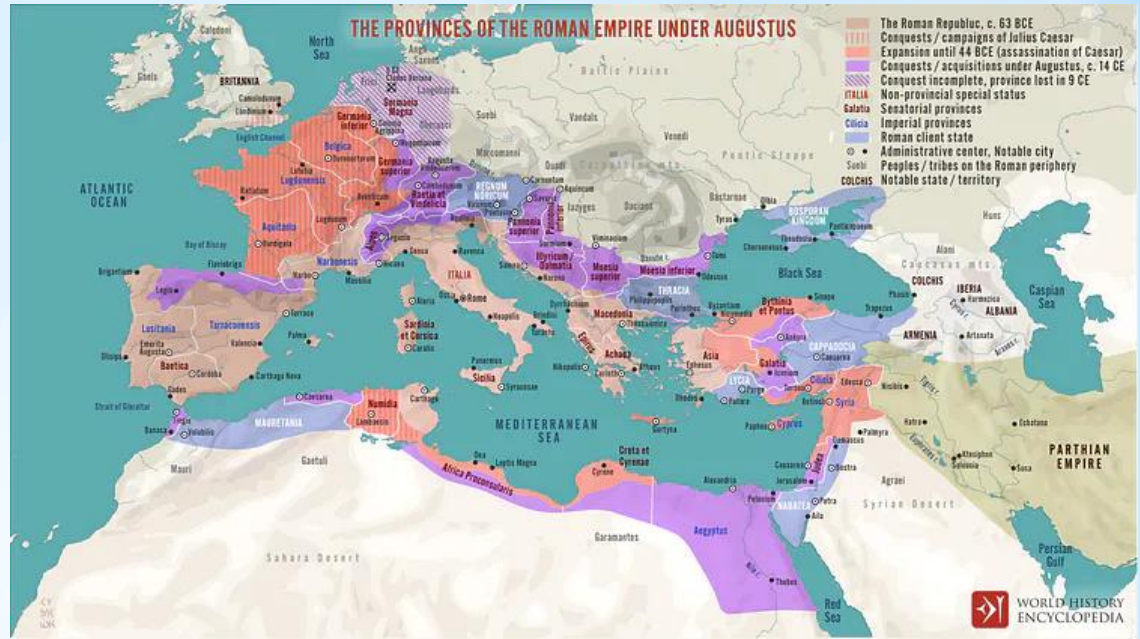
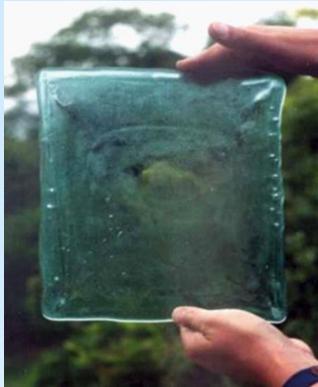


Fritte, Pasta di vetro, Vetro



Gli egiziani perfezionarono i forni da vetro e produssero smalti alcalini e pure smalti piombici. *Le conquiste di Roma trasferirono la tecnica in Italia.* Un grandissimo sviluppo fu la soffiatura del vetro inventata dai fenici a Sidone (Babilonia) attorno al 20 DC. Sia in Egitto che a Roma si soffiava il vetro in stampi aumentando di molto le forme degli oggetti ottenibili.

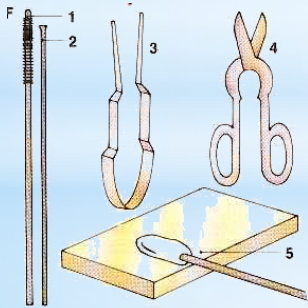
Forni, Vetro, vetro soffiato



Roma diffonde l'uso del vetro in tutto il suo impero. (25 – 400 DC)

Le ricche ville di Pompei ed Ercolano avevano finestre con lastre di vetro trasparente.

Gli attrezzi usati sono rimasti praticamente invariati ancora oggi.



Vetrai e Vetri romani



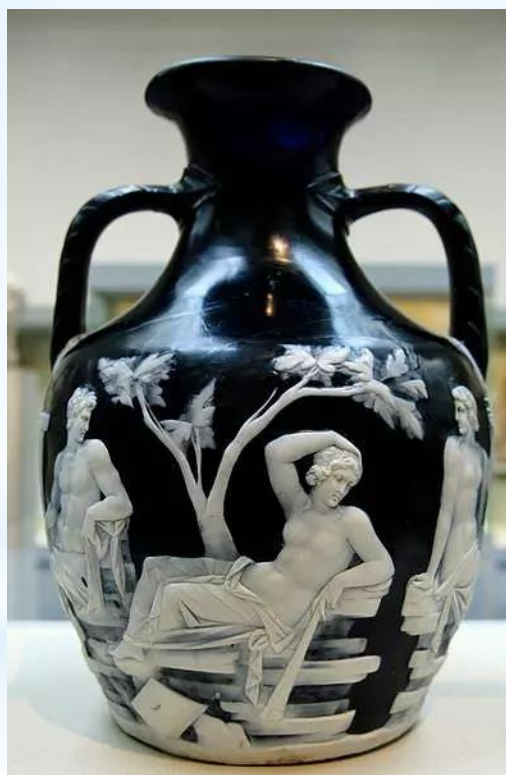
Si producono oggetti di vetro comune (verde-azzurro) ed altri di vetro pregiato per i clienti più ricchi (vetro colorato, vetro mosaico, vetri scolpiti, vetri metallizzati vetri dorati con la tecnica a foglia d'oro...)



Vetrai e Vetri romani

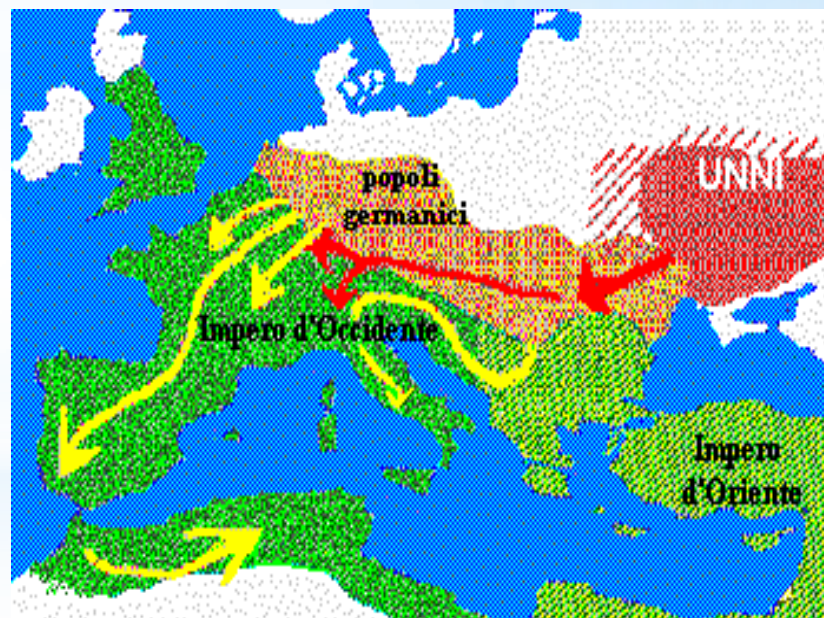
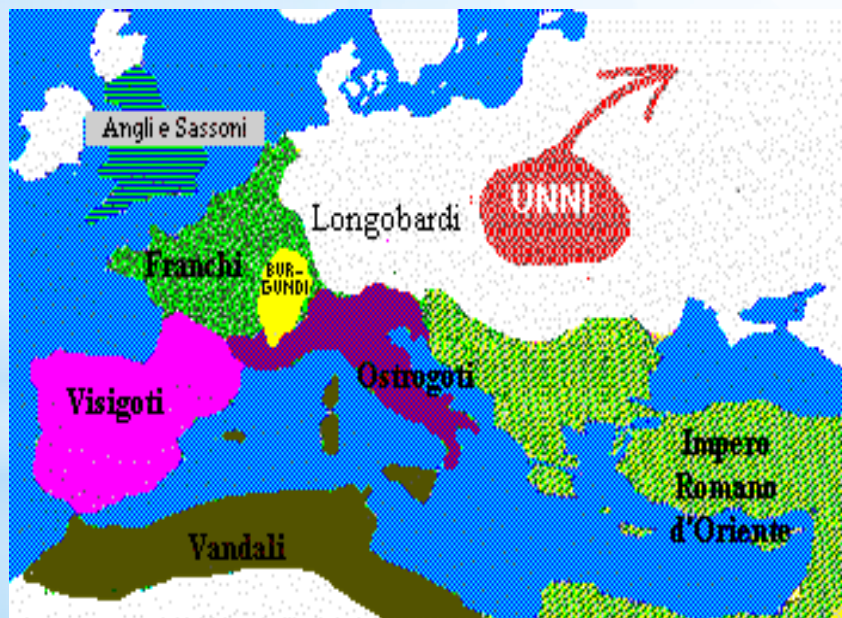


La massima espressione dell'abilità dei vetrai romani sono i vetri Cammeo, abilmente scolpiti, ed i vetri Dicroici, o vetri Diatreta. Gli esempi più famosi sono il vaso Portland (I sec. DC) e la coppa di Licurgo (IV sec. DC) entrambi custoditi al British Museum di Londra. La colorazione particolarissima della coppa di Licurgo è data da nanometriche particelle colloidali di oro e di argento disperse nel vetro.



Vetrai e Vetri romani

Il declino dell'impero romano inizia dopo Marco Aurelio (180 DC) .
Nel 330 Costantino sposta la capitale a Bisanzio (Istanbul) (Costantinopoli).
Nel 395 l'impero viene diviso in impero romano d'occidente (capitale Roma) ed impero romano d'oriente (capitale Costantinopoli).
Le ripetute invasioni barbariche (Visigoti, Goti, Unni, Vandali...) indeboliscono l'impero ed infine Roma cade nel 476 ad opera del re germanico Odoacre.
Già dal III secolo le vetrerie romane sono in crisi e nel IV si producevano solo oggetti rozzi e di uso comune. Dopo il 476 gli ultimi maestri vetrai romani si rifugiano a Bisanzio che rimane la nuova capitale del vetro per oltre 5 secoli.



Il Vetro da Roma a Bisanzio

Nel Medio Evo le navi della repubblica di Venezia portano nella laguna i migliori maestri vetrai da Bisanzio e dal vicino oriente.

Nel 1291 le vetrerie vengono trasferite a Murano, dove sono tuttora. Dal XIV al XVIII secolo Venezia è il centro della produzione del vetro artistico per tutto il mondo occidentale.

Ai vetrai veneti si devono anche molte invenzioni e perfezionamenti di vetri tecnici: Alambicchi, Specchi, Thermos, occhiali da vista, Barometri, Termometri ...

La Serenissima Repubblica di Venezia cade davanti ai francesi nel 1797 e nel 1806 viene sciolta l'antica Corporazione dei maestri vetrai.



Fig. 6.2 Glass-dependent discoveries and inventions in close proximity to Venice

Il Vetro a Murano

XVIII e XIX secolo: la scienza prosegue il suo cammino e anche l'alchimia si trasforma rapidamente in chimica vera e propria. Ricercatori e tecnici hanno ora gli strumenti per approfondire lo studio teorico del vetro rendendo la sua produzione sempre meno artigianale e sempre più industriale, basata su vere conoscenze scientifiche.

LAVOISIER 1771.

Definizione di elemento chimico e di composto



DALTON inizio 1800.

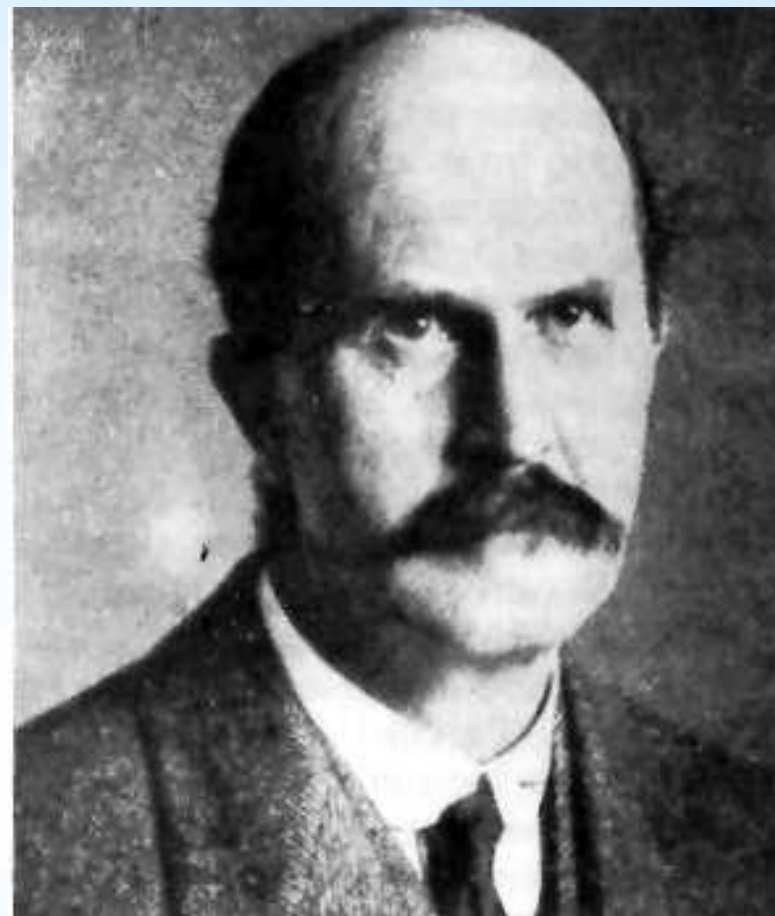
Teoria atomica e legge delle pressioni parziali.



Vetro: dall'arte alla scienza



MENDELEEV 1869. Legge periodica e tavola degli elementi



BRAGG 1913. Invenzione dello spettrometro a raggi X

Vetro: dall'arte alla scienza

Joseph von FRAUNHOFER.
(1787 – 1826) Vetraio e fisico
ricercatore.

Studia la dipendenza di resistenza chimica e indice di rifrazione dalla composizione variando sette elementi principali:

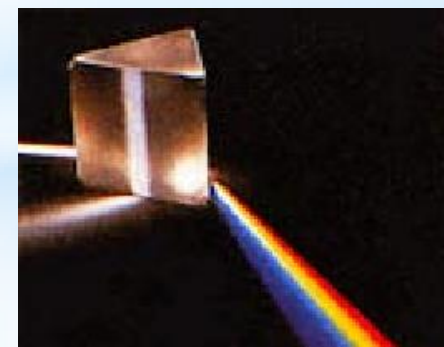
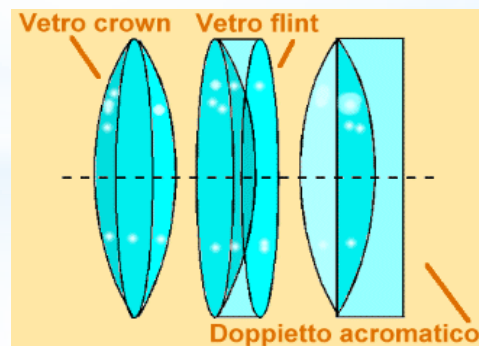
Si – Na – K – Ca – Pb – Al – Fe
ed è in grado di controllare precisamente e scientificamente tutto il processo di fusione.
Divide i vetri in flint (piombici) e crown (alcalini).



Fraunhofer costruisce il miglior doppietto acromatico correggendo il difetto di aberrazione cromatica.

Costruisce lenti per telescopi e microscopi di tipo acromatico.

Inventa lo spettrometro.
Muore nel 1826 senza comunicare a nessuno il suo segreto del vetro flint di qualità ottica superiore.



Vetro: dall'arte alla scienza



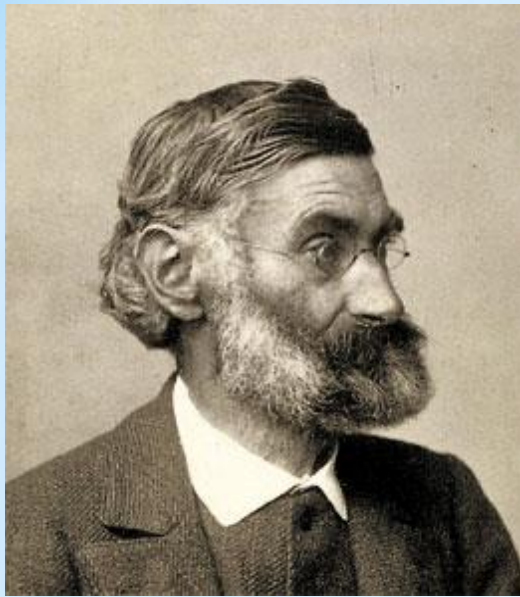
Carl ZEISS. industriale meccanico.

Nel 1846 fondò a Jena, vicino all'università, il suo laboratorio meccanico per costruire strumenti scientifici.

Dopo 20 anni di lavoro la qualità dei suoi microscopi era ottima ma Zeiss non era soddisfatto.

La produzione delle ottiche era ancora artigianale e affidata all'abilità degli operai specializzati e non basata su chiare e solide regole scientifiche.

Vetro: dall'arte alla scienza



Ernst ABBE. fisico e matematico

Nel 1866 Zeiss conobbe Ernst ABBE e lo spinse ad occuparsi delle basi scientifiche e matematiche di progettazione delle ottiche. Dopo sei anni di studi, nel 1872 Zeiss costruì una serie di 17 obiettivi che non avevano confronti per qualità ottica.

La teoria ottica di Abbe indicava la possibilità di altri grandi miglioramenti che però erano impediti dalla scarsa padronanza delle proprietà chimiche e fisiche dei vetri e dai loro ancora imprecisi metodi di fusione.



Otto SCHOTT chimico del vetro.

Zeiss conobbe infine Otto Schott, chimico e figlio di un industriale vetraio di Jena, e si completarono così le condizioni per il raggiungimento della perfezione. I suoi approfonditi studi sulla fusione dei vetri, lo portarono fino a controllare in modo quasi completo tutte le fasi produttive.

Nel 1882 Zeiss, Abbe e Schott fondano a Jena il laboratorio di ricerca del vetro dove Schott riuscirà a produrre vetri estremamente omogenei e con caratteristiche fisiche e chimiche controllabili.

Nel 1886 le teorie di Abbe divennero realtà con la produzione in serie dei famosi **obiettivi apocromatici** Zeiss.

Schott risolse brillantemente molti altri problemi di vari tipi di vetro, quali ad esempio quelli termici (es.: vetro borosilicato resistente allo shock termico delle lampade a gas, vetro per termometri senza il difetto di abbassamento dello zero...)

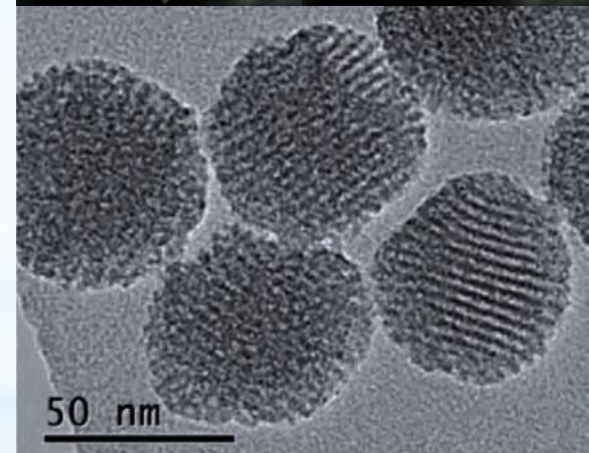
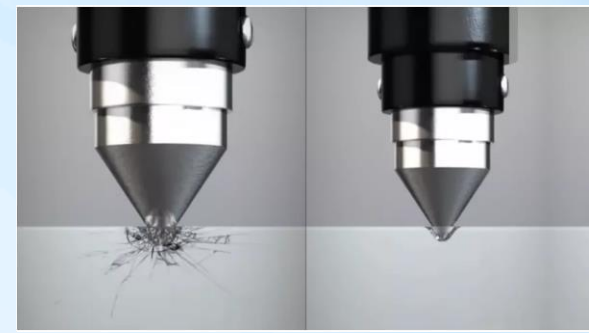
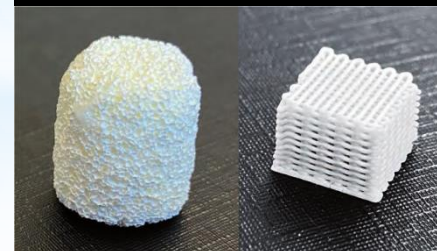
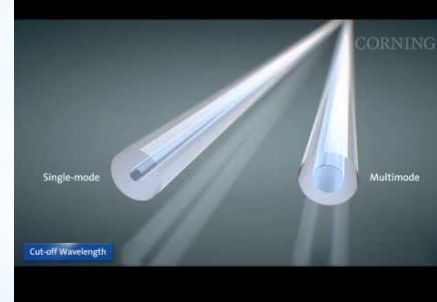
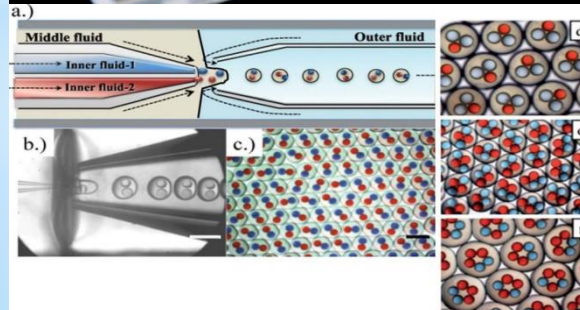
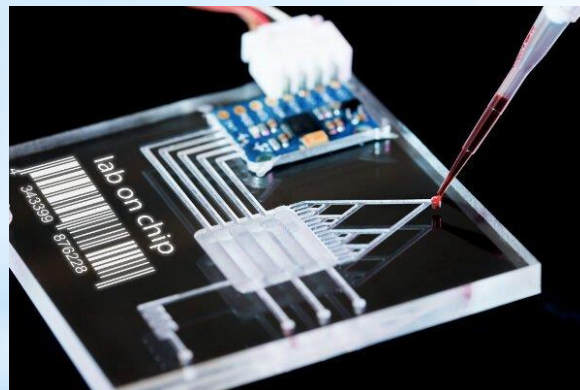
Nel 1884 ZEISS , ABBE e SCHOTT , con l'aiuto dello stato Prussiano, fondano a Jena la più famosa vetreria tecnica di tutti i tempi:

**Jenaer Glasswerke
Schottt und Genossen**



Vetro: dall'arte alla scienza

- Vetri antiurto/antiraffio
- Vetri flessibili ultrasottili
- Fibre ottiche
- Vetri per microfluidica
- Vetri biocompatibili ...



Fritte e Vetri di oggi



<https://www.iyog2022.org/>

cataldicld@gmail.com

Grazie a tutti - Claudio Cataldi