

# RIVESTIMENTI IN SMALTO PORCELLANATO

# PORCELAIN ENAMEL COATINGS

FRANCESCA RUSSO, STEFANO ROSSI, ATTILIO MONZIO COMPAGNONI

## STORIA

Lo smalto porcellanato è uno dei più popolari rivestimenti industriali per la protezione di manufatti in metallo, in quanto conferisce ai substrati rivestiti delle proprietà fisiche, chimiche ed estetiche d'alta qualità. Questo rivestimento è stato sviluppato nell'antichità per decorare oggetti preziosi per imitare la brillantezza delle pietre preziose. Solo con l'avvento della Prima Rivoluzione industriale nel XVIII secolo, lo smalto ha iniziato ad attirare l'interesse come rivestimento a basso costo per diverse applicazioni funzionali; in questo modo si sviluppò rapidamente la smaltatura tecnica. Lo smalto porcellanato è un materiale d'origine antica, ma è ancora apprezzato per le sue applicazioni ad alte prestazioni in cui sono richieste la protezione dalla corrosione e la resistenza agli agenti chimici ed esterni. Inoltre, lo smalto può proteggere efficacemente il substrato mantenendone le proprietà estetiche inalterate nel tempo.

## HISTORY

Porcelain enamel is one of the most popular industrial coatings for the protection of metal artifacts, as it gives the coated substrates high-quality physical, chemical, and aesthetical properties. This coating was developed in ancient times to decorate precious objects as if to imitate the shining of precious stones. Only with the advent of the First Industrial Revolution, in the 18th century, enamel began to arise interest as a low-cost coating for many functional applications; this way, technical enameling was rapidly developed. Porcelain enamel is a material with ancient origins, but it is still appreciated for high-duty applications where good corrosion protection, chemical, and external agents' resistance is required. In addition to that, enamel can efficiently protect the covered substrate, maintaining its aesthetical properties unchanged in time.



VASO DI BRONZO FUSO CON SMALTO CHAMPEVÉ, TECNICA USATA DAI CELTI O BARBARI DEL NORD

CAST BRONZE VASE WITH CHAMPEVÉ ENAMEL, A TECHNIQUE USED BY THE CELTS OR NORTHERN BARBARIANS

**LE ORIGINI DELLO SMALTO (PROTO-SMALTO)**

Il primo popolo a fare un uso estensivo di ciò che può essere considerato il vero precursore dello smalto sono gli Egizi. Molti ritrovamenti archeologici di amuleti e gioielli testimoniano l'incredibile abilità degli Egizi nella creazione di splendidi oggetti in "faenza" o maiolica<sup>[1]</sup>. La maiolica egizia è una ceramica a base di quarzo e senza argilla che mostra vetrificazioni superficiali con colori che variano dal bianco al blu e al verde. Tutti gli oggetti in faenza erano creati per fusione a stampo: il quarzo in polvere veniva mescolato con alcali, calcite e acqua, poi l'oggetto veniva sottoposto a trattamento in cottura che consentiva la formazione di un corpo siliceo interno rivestito da uno strato superficiale vetroso a base di soda<sup>[2][3]</sup>. In questo modo, gli Egizi erano in grado di creare oggetti e gioielli con un'apparenza brillante e bei colori. Dall'Egitto, quest'arte era trasmessa alle genti del Mediterraneo Orientale grazie agli stretti rapporti commerciali in essere all'epoca.

**PROTO-ENAMEL**

The first people to make extensive use of what can be considered the true precursor of enamel are the Egyptians. Many archaeological findings of amulets and jewels testify the incredible ability of Egyptians in creating beautiful "faience" objects<sup>[1]</sup>. The Egyptian faience is a no-clay and quartz-based ceramic displaying surface vitrification with colors varying from white to blue and green. All the faience-made objects were created by cast molding: the powdered quartz was mixed with alkali, calcite lime, and water; then, the object underwent a heating treatment that allowed the formation of an inner siliceous body covered by a vitreous surface layer of soda-lime<sup>[2][3]</sup>. This way, Egyptians were able to create objects and jewels with a shining appearance and beautiful colors. From Egypt, this art was transmitted to the people of the Eastern Mediterranean Sea thanks to the close commercial interactions that existed at that time.



EGITTO, PASTA DI VETRO COLORATO – 5000 A.C.

EGYPT, COLORED GLASS PASTE – 5000 BC

**ORIGINI DELLO SMALTO**

La culla della smaltatura può essere identificata quasi sicuramente nel Mar Mediterraneo intorno al 1500 a.C., sull'isola di Cipro. I primi veri oggetti smaltati sono stati trovati a Micene e sono datate intorno al 1425 a.C., ma i più notevoli esempi di smaltatura, i famosi anelli d'oro

**ORIGINS OF ENAMEL**

The cradle of enameling can almost certainly be identified in the Mediterranean Sea. The first real enamelled objects have been found in a Mycenaean tomb in Cyprus and date back to the 13th century BC: the most remarkable examples of these archaeological

di Kouklia e lo scettro reale d'oro di Kourion, sono stati ritrovati sull'isola di Cipro e sono datati all'Età dell'Oro cipriota (1500-1200 a.C.). Tutti gli oggetti creati in questo periodo storico sono decorati con smalti variopinti disposti in cellette di metallo e possono considerarsi i primi esempi di smaltatura "cloisonné"<sup>[4][5]</sup>.

findings are represented by the famous Kouklia gold rings and the Kourion golden royal scepter, both dating back to the Cyprus Golden Age period [4]. All the objects created in this historical period are decorated with colorful enamels arranged in small metallic cells, and they can be considered as the first examples of "cloisonné" enameling<sup>[4][5]</sup>.



FOTO DAL SITO WEB [WWW.CKI.ALTERVISTA.ORG](http://www.cki.altervista.org)

PHOTO FROM THE WEBSITE [WWW.CKI.ALTERVISTA.ORG](http://www.cki.altervista.org)

#### LE TECNICHE DI SMALTATURA CLOISONNÉ E CHAMPLEVÉ

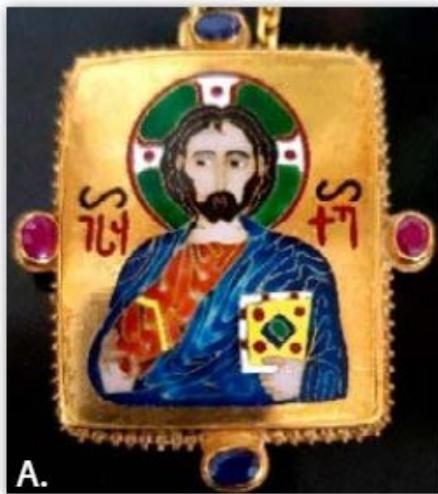
L'arte della smaltatura si diffuse rapidamente in Oriente, dove la "tecnica cloisonné" era l'unico metodo utilizzato. Altri importanti ritrovamenti archeologici cloisonné possono essere attribuiti all'Impero Assiro intorno al 650 a.C., un periodo in cui l'Assiria controllava territori come Cipro in cui era stata sviluppata la smaltatura<sup>[6]</sup>. Da quel momento in poi, la smaltatura cloisonné si diffuse verso Oriente e verso il Mediterraneo Occidentale. Gli Sciti, un popolo guerriero iraniano, introdussero l'arte della smaltatura nell'area caucasica e in Siberia<sup>[7]</sup>. Dall'altro lato, la diffusione della smaltatura verso l'Europa è stata favorita dalla presenza dei Fenici, che stabilirono intensi rapporti commerciali con le colonie in Spagna e Magna Grecia. La smaltatura dei metalli si diffonde in Europa solo verso il 500 a.C., come testimoniato da alcuni ritro-

#### THE CLOISONNÉ AND CHAMPLEVÉ ENAMELING TECHNIQUES

The art of enameling rapidly spread in the Eastern world, where the cloisonné technique was the only enameling method used. Other important cloisonné archaeological findings can be attributed to the Assyrian Empire around 650 BC, a period in which Assyria controlled territories, as Cyprus, where enameling was already developed<sup>[6]</sup>. From that moment onwards, the cloisonné enameling spread towards east, and toward the western Mediterranean Sea. The Scythians, an Iranian warrior people, brought the art of enameling to the Caucasian area and to Siberia as well<sup>[7]</sup>. On the other side, the diffusion of enameling toward Europe was favored by the presence of the Phoenicians, who established close commercial relationships with colonies in Spain and

vamenti di gioielli etruschi<sup>[8]</sup>. La diffusione della tecnica cloisonné in Europa soffre un rapido declino con il successo delle invasioni barbariche, ma rinasce a Bisanzio verso il 600 a.C. per la decorazione delle icone<sup>[4]</sup>. Qui, la tecnica del cloisonné raggiunse il suo massimo splendore, grazie anche alla grande esperienza degli orafi, che erano abituati a lavorare su piccoli artefatti metallici e applicavano con successo questa abilità per la produzione di oggetti in oro. Un notevole esempio di tecnica cloisonné è rappresentato dalla Pala d'Oro nella Basilica di San Marco<sup>[9]</sup>. La tecnica cloisonné è stata il più importante metodo di smaltatura fino alla fine del XIII secolo e la sua diffusione diede origine a diverse scuole di smaltatura in Spagna, Italia, Francia e Germania.

Magna Grecia. The enameling of metals spread in Europe only around 500 BC, as some Etruscan jewel findings can testify<sup>[8]</sup>. The diffusion of the cloisonné technique in Europe suffered a rapid decline with the success of the barbarian invasions, but it was reborn in Byzantium around the 600 AC for the decoration of icons<sup>[4]</sup>. Here, the cloisonné technique reached its maximum splendor, thanks also to the great experience of goldsmiths, who used to work with small metal artifacts and successfully applied this skill to the production of enameled artifacts. A remarkable example of the cloisonné technique is represented by the golden enameled altarpiece in the Basilica of San Marco<sup>[9]</sup>. The cloisonné technique was the most important enameling method until the end of 13th century, and its diffusion gave rise to several enameling schools in Spain, Italy, France, and Germany.



A.



B.

FIGURA (A) SMALTO CLOISONNÉ TIPO BIZANTINO PROVENIENTE DA GEORGIA – (B) CHAMPELÉ SU BRONZO FUSO SIMILE ALLE OPERE DEI BARBARI DEL NORD O CELTI DAL 600 A.C.  
OPERE ESPOSTE NEL MUSEO DELLO SMALTO ARTCHIVIO A PONTE S. PIETRO

A differenza del metodo cloisonné, lo champlevé consiste nell'incisione del substrato metallico, applicando la polvere di smalto negli incavi così ottenuti, seguita da cottura dell'intero oggetto per ottenere una superficie liscia e brillante. La tecnica era già nota ai Celti sin dal I secolo a.C., i quali erano soliti decorare in smaltatura piccoli oggetti in bronzo<sup>[10] [11]</sup>. I Romani ebbero certamente un ruolo importante nella diffusione di questa tecnica, ma lo champlevé fiorì solo alla fine del XI secolo

FIGURE (A) BYZANTINE-TYPE CLOISONNÉ ENAMEL FROM GEORGIA – (B) CHAMPELÉ ON CAST BRONZE SIMILAR TO THE WORKS OF NORTHERN BARBARIANS OR CELTS FROM 600 BC. WORKS EXHIBITED IN THE ARTCHIVIO ENAMEL MUSEUM IN PONTE S. PIETRO

Differently to the cloisonné method, the champlevé technique consists in carving the metallic substrate, applying the enamel powder in the obtained carves, and then firing the whole object to obtain a smooth and glossy surface. This technique has been known since the 3rd century BC by the Celts, who used it to decorate small bronze objects by enameling<sup>[10] [11]</sup>. The Romans played an important role in the diffusion of this technique, but the champlevé method flourished

a Conques (Francia), dove era utilizzato per la smaltatura del rame. Negli anni seguenti, nuove scuole artistiche erano sorte in tutta Europa, a Colonia (Germania), Silos (Spagna), e Liegi (Belgio), ma la scuola artistica di Limoges, che fiorì intorno al 1130, fu la sola a sopravvivere nei secoli affiancando e sostituendosi al cloisonné<sup>[12]</sup>.

#### DAL RINASCIMENTO IN POI

A partire dal XIII secolo, Limoges divenne il più importante centro per la smaltatura artistica di tutta l'Europa. Gli oggetti smaltati incominciarono ad essere prodotti come oggetti di decorazione di lusso, e persero definitivamente il carattere religioso che aveva contraddistinto la produzione di smalti lungo i secoli<sup>[13]</sup>. Qui a Limoges, le nuove tecniche fiorirono intorno al XIV (XV) secolo: le tecniche dello "smalto dipinto" e della "grisaglia"<sup>[14]</sup>. Nel primo caso, lo smaltatore usava solo smalti neri e bianchi, preparando dapprima un fondo nero e applicando in seguito diversi strati di smalto bianco per creare un'ampia scala di sfumature di grigio e un effetto a rilievo. Durante il XV e XVI secolo, la produzione a Limoges raggiunse alti standard qualitativi, e divenne apprezzata in tutta Europa. Nei secoli successivi, la produzione di oggetti smaltati era rilegata ad orologi, soprammobili, e piccoli oggetti decorativi, decretando così la definitiva decadenza della smaltatura artistica. Nonostante ciò, la smaltatura sarebbe rinata ben presto in una nuova forma, per divenire di uso comune nella vita quotidiana delle famiglie occidentali. Molti oggetti decorativi smaltati da secoli e Paesi diversi sono conservati presso il Museo ArTchivio di Ponte San Pietro (BG), Italia, dove l'associazione C.K.I. (Creativ-Kreis-International) preserva e promuove la cultura della smaltatura artistica.

Seguono foto di sette opere esposte nel Museo ArTchivio di Ponte San Pietro.

shed only at the end of the 11th century in Conques (France), where it was used for enameling of copper. In the following years, new artistic schools were born all over Europe, in Cologne (Germany), Silos (Spain), and Liege (Belgium), but the artistic school of Limoges, which flourished around 1130, was the only one that survived over centuries<sup>[12]</sup>.

#### FROM THE RENAISSANCE ONWARDS

From the 13th century onwards, Limoges became the most important center for artistic enameling of all Europe. Enamelled objects started to be produced as luxurious decorations objects, and they definitely lost the religious character that had been characterizing the enameled production over the centuries<sup>[13]</sup>. There, in Limoges, new techniques flourished around the 14th century: the "enamel-paint" and the "grisaille" techniques<sup>[14]</sup>. In the first case, matte enamels were used as if were colors on a canvas, whereas in the latter case, the enameler only used black and white enamels, firstly preparing a black background and then applying several layers of white enamel to create a wide range of gray shades and a relief effect. During the 15th and 16th century, the production in Limoges reached high-quality standards, and it was renowned all over Europe. In the next centuries, the production of enamelled objects started to be relegated to clocks, ornaments, and small decoration objects only, thus decreeing the definitive decay of artistic enameling. Despite this, enameling would soon be reborn under a new form, to become commonly used in the everyday life of Western families. Many enameled decorative objects from different centuries and countries are conserved at the ARtCHIVIO Museum in Ponte San Pietro (BG), Italy, where the C.K.I Association (Creativ—Kreis—International) preserves and spreads the culture of artistic enameling.

The following are photos of seven works exhibited in the ArTchivio Museum in Ponte San Pietro.



C.



E.



G.

A) FIBULA ROMANA DEL I SECOLO DOPO CRISTO

B) EMAIL PEINT 1500

C) EMAIL PEINT 1800

D) TH. SOYER, GRISAILLE 1800

E) EMAIL PEINT 1990 U.S.A D. SIGAL

F) EMAIL PEINT 2005 MONTSERRAT MAINAR

G) SMALTO GRISAILLE SIMILE AI LAVORI DEL 1500, PSICHE AL BAGNO DI JOULES SARLANDIE

A) ROMAN FIBULA FROM THE 1ST CENTURY AD

B) EMAIL PEINT 1500

C) EMAIL PEINT 1800

D) TH. SOYER, GRISAILLE 1800

E) EMAIL PEINT 1990 U.S.A D. SIGAL

F) EMAIL PEINT 2005 MONTSERRAT MAINAR

G) GRISAILLE ENAMEL SIMILAR TO THE WORKS OF 1500, PSYCHE IN THE BATHROOM BY JOULES SARLANDIE

**L'ERA DELLA SMALTATURA TECNICA**

Con l'avvento della Prima Rivoluzione Industriale, gli smalti iniziarono ad essere applicati a substrati come ferro e ghisa. Nel 1751 J. G. Justi inizia la smaltatura interna di pentole in ghisa. Lo sviluppo della smaltatura industriale era così profondamente legato ai progressi nella metallurgia e nella chimica del XVIII secolo, che l'industria della smaltatura stava attraendo i migliori chimici del tempo. Anche se è noto che nella prima metà del Settecento alcune industrie stavano brevettando i primi processi di smaltatura su lamiera d'acciaio dolce, fu solo nel 1851 che fu pubblicato il primo manuale di smaltatura tecnica da Vogelsang. La lamiera di ferro era ricavata martellando la ghisa per ottenere le prime targhe smaltate. Dal 1855 al 1863 con l'utilizzo dei convertitori Bessemers e Martin-Siemens si producono lamiere smaltabili.

Nella seconda metà del XIX secolo, la smaltatura affrontò diversi problemi tecnici, come la mancanza di materiali grezzi e lo sviluppo di nuovi metodi di produzione per l'acciaio, tuttavia, dall'altro lato, si fecero molti progressi, tra cui la scoperta di nuovi metodi di produzione per i pigmenti. Probabilmente, una delle scoperte più importanti in questo settore è l'uso dell'argilla per mantenere lo smalto in polvere in sospensione nell'acqua. L'industria dello smalto esplose alcuni anni dopo la Prima Guerra Mondiale, negli USA. Negli anni seguenti, la manifattura di refrigeratori, stufe, sanitari e oggetti d'uso domestico crebbe rapidamente, ma si arrestò bruscamente allo scoppio della Seconda Guerra Mondiale, quando gli impianti di smaltatura furono convertiti in impianti per il trattamento di materiali bellici.

Nel 1942, lo sviluppo degli smalti bianchi al titanio diede un grande impulso alla rinascita dell'industria dello smalto e di nuovi prodotti, quando s'iniziarono a smaltare tubi da fumisteria, lavastoviglie, piani cottura e caldaie<sup>[18]</sup>. Nei decenni seguenti, l'industria dello smalto continuò ad evolversi, anche grazie allo sviluppo delle nuove tecniche applicative, il che rese possibile ottenere prodotti di migliore qualità in modi sempre più efficienti. Oggigiorno lo smalto è comunemente applicato ad oggetti d'uso quotidiano per il rivestimento di pannelli per applicazione architettonica.

**THE ERA OF TECHNICAL ENAMELING**

With the advent of the First Industrial Revolution, enamels started to be applied to substrates as iron and cast iron. The development of industrial enameling was so closely linked to the advances in metallurgy and chemistry of the late 18th century that the enameling industry was attracting the best chemists of the time. Although it is known that in the second half of the 1700s some industries were patenting the first enameling processes on steel sheets, it was only in 1851 that the first manual on technical enameling was published. At that time, iron sheets were obtained by the hammering of cast iron to produce the first enameled plates. From 1855 to 1863, with the use of Bessemers and Martin-Siemens converters, enamelled sheets were produced.

In the second half of the 19th century, enameling faced different technical problems, such as the lack of pure raw materials and the development of new production methods for steel, but on the other side, many advancements were achieved, such as the discovery of new production methods for pigments. Probably, one of the most important discoveries in this field was represented, using clay to keep the powdered enamel in suspension in water. The enamel industry boomed some years after World War I, in the USA, and the manufacturing of refrigerators, stoves, sanitary ware, and household objects grew very rapidly, but it suddenly stopped with the advent of World War II, when enameling plants were converted to the treatment of war materials.

In 1942, the development of titanium-based white enamels gave a great boost to the rebirth of the enameling industry, and new products, such as chimney pipes, dishwashers, cooking hobs, and water heaters started to be enameled<sup>[18]</sup>. In the following decades, the enamel industry continued to evolve, also thanks to the development of new deposition techniques, which made it possible to obtain better quality products in an increasingly efficient way. Nowadays, enamel is commonly applied to many everyday use objects, but it is also used for the covering of panels for architectural applications.

## SUBSTRATI PER LA SMALTATURA E PRETRATTAMENTO DELLE SUPERFICI

La qualità e la composizione chimica del substrato metallico hanno un importante influsso sui parametri del processo di smaltatura. Inoltre, le proprietà del metallo determinano la scelta di una tecnica di applicazione piuttosto che un'altra. Per questo motivo, gli smaltatori dovrebbero conoscere molto bene le caratteristiche e proprietà principali dei substrati metalli utilizzati.

### SUBSTRATI COMUNI PER LA SMALTATURA

Da un punto di vista industriale, i substrati più importanti per la smaltatura sono ghisa, acciaio a basso contenuto di carbonio e leghe d'alluminio. L'acciaio inossidabile si presta alla smaltatura mentre il rame, l'argento e l'oro si smaltano a scopi artistici. Ciononostante, è importante sottolineare che i rivestimenti in smalto possono essere applicati anche su substrati vitrei e su leghe ad alta temperatura<sup>[19] [20]</sup>. Ghisa, acciaio e lamiera differiscono principalmente per il contenuto di carbonio. Gli acciai da smaltatura contengono solitamente meno di 0,2 % di carbonio, perché una percentuale più alta può dar luogo a ribolliture<sup>[21]</sup>. Le ghise contengono di solito tra 3,25 e 3,60 % di carbonio.

### GHISA PER SMALTATURA

La ghisa è una lega ferrosa con un contenuto di carbonio superiore a 2,06%. Le sue proprietà fisiche e meccaniche dipendono sia dalla composizione chimica che dalla microstruttura. Gli elementi chimici tipici presenti nella ghisa adatta alla smaltatura sono il carbonio, il silicio, il fosforo, il manganese e lo zolfo. La struttura metallografica di una ghisa è comunemente costituita da grafite, ferrite, cementite, perlite, solfuro di manganese e steatite (fosfato di ferro). Il contenuto di cementite influisce significativamente sul successo dei processi di smaltatura in quanto causa difetti di adesione. Per questo motivo, la migliore ghisa da smaltatura è la ghisa grigia, con una matrice perlitica. La perlite può essere trasformata facilmente in ferrite e grafite dopo un trattamento, di modo che la struttura risultante dopo la smaltatura sarà prevalentemente ferritica<sup>[22][23]</sup>.

### ACCIAIO PER SMALTATURA

Il termine "acciaio" si riferisce ad una vasta gamma di ma-

## SUBSTRATES FOR ENAMELING AND SURFACE PRETREATMENTS

The quality and the chemical composition of the metal substrate have an important influence on the parameters of the glazing process. In addition to that, the properties of the metal determine the use of one or another deposition technique. For this reason, enamellers should know very well the main characteristics and properties of the used metal substrates.

### COMMON SUBSTRATES FOR ENAMELING

From an industrial point of view, the most important substrates for enameling are cast iron, low-carbon steel, and aluminium alloys. Stainless steel is also suitable for enameling, while copper, silver, and gold are only enameled for artistic purposes. Despite this, it is important to remark that enamel coatings can be applied also on glass substrates and on high-temperature alloys<sup>[19] [20]</sup>. Cast iron, steel, and sheet iron mainly differ for their content in carbon. Enameling steels commonly contain less than 0.20 wt % of carbon, as a higher percentage could lead to blistering phenomena<sup>[21]</sup>. Cast irons usually contain from 3.25 to 3.60 wt % of carbon.

### CAST IRON FOR ENAMELING

Cast iron is a ferrous alloy with a carbon content higher than 2.06%. Its physical and mechanical properties depend on both its chemical composition and microstructure. The typical chemical elements present in a cast iron suitable for enameling are carbon, silicon, phosphorus, manganese, and sulfur. The metallographic structure of a cast iron is commonly constituted by graphite, ferrite, cementite, perlite, manganese sulfide and steatite (iron phosphide). The combined and uncombined carbon percentages play an important role in determining the suitability of cast iron substrates for enameling. In addition to that, the most used cast iron for enameling is gray cast iron, with a perlitic matrix and a graphitic structure<sup>[22][23]</sup>.

### STEEL FOR ENAMELING

The "steel" term refers to a vast range of materials

teriali con caratteristiche meccaniche e chimiche molto diverse. La smaltatura convenzionale su acciaio formato a freddo è stata sviluppata negli anni Sessanta grazie all'invenzione dell'acciaio decarburato a nastro aperto da parte della Bethlehem Steel Corporation nel 1956. La smaltatura su substrati formati a caldo è stata sviluppata in parallelo ma è stata utilizzata principalmente per la smaltatura delle caldaie. L'uso dell'acciaio lavorato tende a causare colpi d'unghia (es. la formazione di bolle sulla superficie smaltata causata dalla sovrassaturazione dell'idrogeno sull'interfaccia metallo-smalto)<sup>[24] [25]</sup>. Per questo motivo, gli acciai formati a caldo sono usati per applicazioni speciali in cui si devono soddisfare efficacemente alcuni requisiti di resistenza, ma il processo di smaltatura porcellanata è solitamente limitata ad un solo lato della lamina per promuovere la rimozione dell'idrogeno dal lato non smaltato.

Per quanto riguarda gli acciai formati a freddo, lo standard EN 10209:2013<sup>[26]</sup> costituisce una guida importante per la scelta della giusta qualità dell'acciaio per smaltatura. La principale distinzione tra le diverse gradazioni di acciaio riguarda il processo di laminazione. L'acciaio DC01EK è idoneo per la laminazione leggera, il DC04EK è adatto anche per una laminazione intermedia, mentre i formati DC06EK, DC06ED e DC04ED sono idonei per una laminazione profonda. I tipi DC01EK, DC04EK e DC04ED sono acciai calmati all'alluminio, mentre DC06EK e DC06ED sono Interstitial Free, decarburati in processo.

#### LEGHE D'ALLUMINIO PER LA SMALTATURA

L'alluminio è un materiale scoperto relativamente di recente e dimostra alcune caratteristiche peculiari che lo distinguono dall'acciaio, le quali lo rendono estremamente interessante dal punto di vista tecnologico. L'alluminio, infatti, non arrugginisce, ma richiede l'uso di smalti bassofondenti<sup>[27]</sup>. Le leghe d'alluminio possono essere divise principalmente in due gruppi: le leghe trattabili a caldo e quelle non-trattabili, ma un'altra importante classificazione può essere fatta sulla base degli elementi alliganti. Le leghe più idonee alla smaltatura sono quelle delle serie 3003 e 4006, ma è possibile smaltare altre leghe previo test di fattibilità<sup>[28]</sup>.

with very different mechanical and chemical characteristics. Conventional enameling on cold-rolled steel was developed in the 1960s thanks to the invention of open coil decarburized steel by the Bethlehem Steel Corporation in 1956. Enameling on hot-rolled substrates was developed in parallel, but it was mainly used for enameling of water heaters. The use of hot-rolled steel tends to cause fish scaling of enamel (e.g., formation of blisters on the enameled surface caused by oversaturation of hydrogen at the metal-enamel interface)<sup>[24] [25]</sup>. For this reason, hot-rolled steels are only used for special applications where given strength requirements need to be addressed effectively, but the porcelain enameling process is usually limited to one side of the sheet to promote the removal of hydrogen from the unenameled side.

As regards cold rolled steels, the EN 10209:2013 standard<sup>[26]</sup> constitutes an important guide for the choice of the right steel quality for enameling. The main differentiation among the different steel grades regards the drawing process. The DC01EK steel is only suitable for light drawing, the DC04EK grade is also suitable for medium drawing, whereas the DC06EK, DC06ED, and DC04ED are suitable for deep drawing as well. The DC01EK, DC04EK, and DC04ED types are Al-killed steels, whereas the DC06EK and DC06ED qualities are IF-type (interstitial free) steels, decarburized in steel plants.

#### ALUMINUM ALLOYS FOR ENAMELING

Aluminum is a rather recently discovered material, and compared to steel, it shows some peculiar characteristics, which make it extremely interesting from a technological point of view. In fact, aluminum does not form rust, but it requires the use of low-melting enamels<sup>[27]</sup>. Aluminum alloys can be mainly divided in two groups: the heat-treatable alloys and the non-heat-treatable alloys, but another important classification is made on the alligant elements. The most suitable aluminum alloys for enameling are the 3003 and 4006 series alloys, but in general, a low content of Mg is required to avoid adherence problems between the substrate and the enamel layer<sup>[28]</sup>.

**PRETRATTAMENTI SUPERFICIALI**

La preparazione dei supporti metallici per il processo di smaltatura è un passaggio fondamentale. Garantisce la pulizia perfetta della superficie dagli oli di laminazione e altri agenti contaminanti superficiali e conferisce alla superficie un'adeguata ruvidità, promuovendo così l'adesione tra metallo e rivestimento a smalto. Il pretrattamento della superficie potrebbe implicare il solo metodo chimico, o quello meccanico, o entrambi. Tra i metodi meccanici, la sabbiatura è il più comune. La sabbiatura è usata nel pretrattamento dei pezzi fatti d'acciaio o ghisa, come caldaie o contenitori chimici. D'altro canto, la sabbiatura non è comune per il pretrattamento della lamiera o delle leghe a base d'alluminio, perché potrebbe deformare il materiale stesso.

**PRETRATTAMENTI DEL SUBSTRATO GHISA**

La preparazione della superficie della ghisa è prevalentemente compiuta tramite sabbiatura. Questa aiuta a pulire completamente la superficie degli oggetti fusi in stampo dai contaminanti di produzione. Il suo effetto principale è di garantire la formazione di una superficie omogenea in termini di ruvidezza e difetti superficiali al fine di facilitare l'adesione dello strato di smalto al substrato<sup>[23]</sup>. In aggiunta, il trattamento di sabbiatura apre le porosità residue della sub-superficie che potrebbe causare difetti importanti allo strato di smalto<sup>[29] [30]</sup>. Il processo di sabbiatura è talvolta seguito da un trattamento di ricottura ad 800-850°C. Il trattamento termico è comunemente usato per ottenere buoni risultati anche su tipi di ghisa ad alto contenuto di cementite.

**PRETRATTAMENTI DEL SUBSTRATO ACCIAIO**

Il pretrattamento dell'acciaio è molto più complicato, perché consiste di molti passaggi diversi. Il primo step da prendere in considerazione è la pulizia chimica della superficie, nota anche come "sgrassaggio". Durante questa fase, l'oggetto da smaltare è lavato intensamente con soluzioni acquee di detergenti alcalini al fine di rimuovere oli e grassi. Questa fase di pulizia può essere compiuta a immersione o a spruzzo. In entrambi i casi, la temperatura di lavorazione è compresa tra i 40 e i 70°C per 5-10 minuti<sup>[29]</sup>. Una buona soluzione sgrassante dovrebbe poter funzionare come agente bagnante

**SURFACE PRETREATMENTS**

The preparation of the metal support for the enameled process is a fundamental step. It guarantees the perfect cleaning of the surface from rolling oils and other surface contaminants and it gives the surface an adequate roughness, thus promoting adherence between the metal and the enamel coating. The surface pretreatment could involve only or both chemical and mechanical methods. Among the mechanical methods, grit blasting and sand blasting are the most common. Grit blasting is used in the pretreatment of heavy gauge pieces both made of steel or cast iron, such as hot water tanks and chemical vessels. On the other side, blasting is not common for the pretreatment of sheet iron or aluminum alloys-based pieces, as it could deform the material itself.

**PRETREATMENT OF CAST IRON SUBSTRATE**

The preparation of cast iron surfaces is mainly carried out by blasting. Blasting helps to completely clean the surface of the casted objects from production contaminants. Its principal effect is to guarantee the formation of a homogeneous surface in terms of roughness and surface defects in order to ease the adhesion of the enamel layer to the substrate<sup>[23]</sup>. In addition to that, the blasting treatment opens the residual subsurface porosities, which could cause important defects to the enamel layer<sup>[29] [30]</sup>. The blasting process is sometimes followed by an annealing treatment at 800–850 °C. This thermal treatment is commonly used to obtain good results also on cast iron types with a high content of cementite.

**PRETREATMENT OF STEEL SUBSTRATE**

The pretreatment of steel is much more complicated, as it consists of many different steps. The first step to be considered is the chemical cleaning of the surface, which is also named as the "degreasing" step. During this step, the object to be enameled is properly cleaned with aqueous solutions of alkaline detergents in order to remove oils and greases. This cleaning step can be done by immersion or the spraying method. In both cases, the operating temperature ranges from 40 to 70 °C, for 5–10 min<sup>[29]</sup>. A good degreasing solution should be able to act as a wetting agent with

con una buona azione saponificante ed emulsificante. Composizioni tipiche di soluzioni di lavaggio industriali ( $\text{pH}=10\text{-}13$ ) sono costituite prevalentemente di silicati di sodio (sono ottimi saponificatori), sodio carbonato (ha una buona azione di tamponatura) e idrossidi (come fonte di alcalinità), anche se altri componenti possono essere aggiunti in concentrazioni limitate<sup>[31]</sup>. Oggigiorno, la pulizia chimica è talvolta rimpiazzata dalla pulizia elettrolitica<sup>[31][32]</sup>. Questa procedura sfrutta il flusso di corrente nel bagno, mentre l'oggetto da lavare funge da catodo. Il contenuto alcalino del bagno è di circa 40g/l e il pH del bagno è mantenuta intorno a 13. Questa procedura di lavaggio è molto rapida rispetto al metodo di pulizia in stazionamento, specie se si usa equipaggiamento automatico. Il lavaggio è sempre seguito da una fase di risciacquo in acqua corrente.

La fase successiva è detta "decapaggio" e consiste nell'eliminazione degli ossidi metallici dalla superficie del substrato, utilizzando una soluzione acida<sup>[31]</sup>. La soluzione decapante più comune è fatta di acido solforico con concentrazione 5-10 wt.% comunemente usati a 65-75°C. Il decapaggio può essere fatto sia a spruzzo sia ad immersione; per l'immersione di solito il tempo è di 8 minuti, che aumentano fino a 30 minuti nel caso dello spruzzo<sup>[29]</sup>. Ci sono anche soluzioni di decapaggio alcaline basate sull'acido fosforico. Queste soluzioni hanno importanti vantaggi se usati per il trattamento dei prodotti che devono essere sottoposti a smaltatura diretta, in quanto l'acido fosforico attacca il prodotto metallico in modo controllato, lasciando la superficie molto omogenea alla fine del trattamento. La fase di decapaggio deve essere seguita da un intenso risciacquo in acqua e dall'immersione in un bagno neutralizzante. Il bagno neutralizzante, che è una soluzione calda di  $\text{Na}_2\text{O}$  (ossido di sodio) in acqua, è utilizzato per rimuovere completamente ogni traccia d'acido. Il passaggio successivo del processo di pretrattamento è l'asciugatura del substrato.

#### PRETRATTAMENTO DEL SUBSTRATO ALLUMINIO

La buona riuscita dell'applicazione dello smalto su alluminio è influenzata sia dalla lega d'alluminio scelta, sia dall'efficacia del pretrattamento. Come prima cosa, il substrato d'alluminio dovrebbe essere pulito perfettamente da grassi e oli; dopodiché dovrebbe essere sgrassato in una soluzione alcalina (20-40 g/l a 50°C), percolata in un bagno alcalino (1%  $\text{NaOH}$  idrossido di

a good saponifying and emulsifying action. Typical components of industrial cleaner solutions ( $\text{pH} = 10\text{-}13$ ) are mainly constituted by sodium silicates (they are good saponifiers), sodium carbonate (it has good buffering action), and hydroxides (as a source of alkalinity), although other components can be added in limited concentrations<sup>[31]</sup>. Nowadays, the chemical cleaning is sometimes replaced by the electrolytic cleaning<sup>[31][32]</sup>. This procedure takes advantage of the flow of current through the bath, while the ware to be cleaned is made the cathode. The alkali content of the bath is about 40 g/L, and the pH of the bath is kept around 13. This cleaning procedure is very fast with respect to the still cleaning method, especially if automatic equipment is used. The cleaning procedure is always followed by a rinsing step made in running water.

The next step is called "pickling", and it consists in the elimination of metal oxides from the substrate surface by using an acid solution<sup>[31]</sup>. The most common pickling solution is made of sulfuric acid in 5-10 wt % concentration commonly used at 65-75°C. Pickling can be done both by spraying or by immersion; in the case of immersion, typical times are 8 min, whereas in the latter case, they are increased up to 30 min<sup>[29]</sup>. There are also acid pickling solutions based on phosphoric acid. These solutions have important advantages if used for the treatment of products that must undergo direct enameling, as the phosphoric acid attacks the metal product in a controlled manner, leaving a very homogeneous surface at the end of the treatment. The pickling step must be followed by a deep rinsing in water and by immersion in a neutralizing bath. The neutralizing bath, a hot solution of  $\text{Na}_2\text{O}$  in water, is used to completely remove all the traces of acid. The last step of the pretreatment process is the drying step of the substrate.

#### PRETREATMENT OF ALUMINUM SUBSTRATE

The successful application of enamel on aluminum is influenced both by the chosen aluminium alloy and by the effectiveness of the pretreatment. As a first thing, the alu-minium substrate should be properly cleaned from greases and oils; after that, it should be degreased in an alkaline degreaser solution (20-40 g/L at 50 °C), leached in an alkaline bath (10 wt %

sodio a 70°C fino a 5 minuti) per rimuovere la pellicola di ossido naturale, smacchiato in acqua acida (25 wt.% soluzione di acido nitrico) per rimuovere gli idrossidi aderenti, sciacquato diverse volte, e in alcuni casi pre-cotto a 400°C per riformare uno strato ossido uniforme<sup>[27][29][33]</sup>.

## PRODUZIONE DEGLI SMALTI

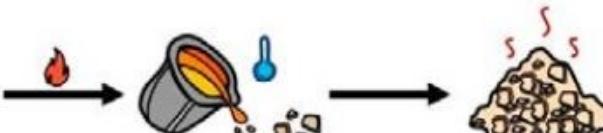
La produzione di oggetti smaltati è un'antica tradizione e può essere in qualche modo considerata una forma di scienza e arte insieme. La figura 2 riassume i principali step coinvolti nella produzione di rivestimenti a smalto, a partire dalla produzione della fritta.

### — PROCESSO PRODUTTIVO DELLO SMALTO —



FUSIONE DELLA FRITTA

MATERIE PRIME MESCOLATE E FUSE. IL LIQUIDO È RAFFREDDATO VELOCEMENTE PER OTTENERE GRANULI DI FRITTA, INFINE ASCIUGATA PRIMA DELL'USO.



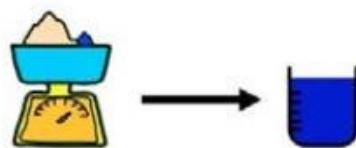
FRIT MAKING

RAW MATERIALS ARE MIXED AND MELTED TOGETHER. THE MELT IS RAPIDLY QUENCHED TO OBTAIN GLASSY GRANULES. THE DIRT IS DRIED BEFORE USE.



FORMULAZIONE

LA FRITTA È MACINATA IN MULINO A SFERE CON AGGIUNTA DI PIGMENTI E ADDITIVI, SIA A SECCO (POLVERE ELETTROSTATICA) CHE AD UMIDO (TORBIDA).



FORMULATION

THE FRIT IS BALL MILLED AND WEIGHTED WITH PIGMENTS AND ADDITIVES. THE FORMULATION CAN BE "DRY" (POWDER) OR "WET" (SLIP IN WATER).



APPLICAZIONE

APPLICATO SU SUPERFICIE PRETRATTATA, LO SMALTO È QUINDI ASCIUGATO E COTTO. L'APPICAZIONE ELETTROSTATICA EVITA L'ASCIUGATURA.



APPLICATION

THE ENAMEL IS APPLIED TO A PRETREATED METAL SUBSTRATE. THE COATING IS THEN DRIED AND FIRED. THIS PROCEDURE CAN BE REPEATED.

NaOH at 70 °C for up to 5 min) to remove the natural oxide film, de-smudged in acid water (25 wt.% nitric acid solution) to remove adherent hydroxides, rinsed several times, and in some case pre-fired at about 400 °C to reform a uniform oxide layer<sup>[27][29][33]</sup>.

## PRODUCTION OF ENAMELS

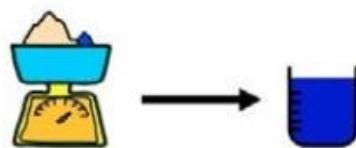
The production of enameled objects is an ancient tradition, and it can be somehow considered as form of science and art together. Figure 2 summarizes the main steps involved in the production of enamel coatings, starting from the production of the frit.

### — ENAMEL COATINGS PRODUCTION PROCESS —



FRIT MAKING

RAW MATERIALS ARE MIXED AND MELTED TOGETHER. THE MELT IS RAPIDLY QUENCHED TO OBTAIN GLASSY GRANULES. THE DIRT IS DRIED BEFORE USE.



FORMULATION

THE FRIT IS BALL MILLED AND WEIGHTED WITH PIGMENTS AND ADDITIVES. THE FORMULATION CAN BE "DRY" (POWDER) OR "WET" (SLIP IN WATER).



APPLICATION

THE ENAMEL IS APPLIED TO A PRETREATED METAL SUBSTRATE. THE COATING IS THEN DRIED AND FIRED. THIS PROCEDURE CAN BE REPEATED.

**LA CREAZIONE DELLA FRITTA**

Il materiale di partenza di tutti gli smalti è la "fritta". La fritta è il risultato del processo in cui la mistura di semplici ossidi e sali, che vengono fusi insieme a temperature comprese tra 1000 e 1500°C, e raffreddato per ottenere dei granuli o delle scaglie vetrosi, la cui composizione è specificamente modificata secondo il substrato e l'applicazione finale. I materiali grezzi usati nella produzione delle fritte possono essere suddivisi in quattro gruppi principali: refrattari, fondenti, opacizzanti e pigmenti<sup>[29]</sup>. I refrattari sono ossidi acidi che danno corpo alla matrice vetrosa dello smalto, i fondenti sono ossidi alcalini, che usati principalmente usati per reagire con i refrattari per formare il vetro e per abbassare la temperatura di fusione del vetro stesso. Gli opacizzanti, come l'ossido di stagno e i composti d'antimonio, sono utilizzati per conferire allo smalto il loro aspetto opaco. Altri importanti componenti delle fritte sono gli ossidi di adesione. La Tabella 1 mostra alcuni esempi di ossidi per fritte d'uso comune.

**PROPRIETÀ DEI RIVESTIMENTI A SMALTO E APPLICAZIONI COMUNI**

La natura vetrosa della matrice a smalto e il forte legame chimico/meccanico esistente tra lo strato dello smalto e il substrato sono le ragioni principali delle eccellenti proprietà termiche, chimiche e meccaniche dei materiali smaltati. Considerando la sezione a croce di un metallo smaltato, osserveremmo un rivestimento con una complessa struttura interna. La presenza di una fitta porosità è una caratteristica tipica dei rivestimenti a smalto<sup>[29]</sup>, essendo dovuta all'evoluzione dei gas durante il trattamento in cottura. La distribuzione e la dimensione delle bolle può essere tarato, cambiando le proprietà reologiche della torbida, modificando la composizione chimica della fritta, o addirittura adeguare i parametri di cottura. Questa caratteristica non ha effetto sulla resistenza alla corrosione del rivestimento a smalto, in quanto il substrato di metallo e l'ambiente corrosivo non sono in contatto diretto. I rivestimenti a smalto dimostrano eccellenti proprietà ingegneristiche, perché sono influenzati sono limitatamente dall'esposizione ai raggi ultravioletti e agli agenti chimici, e mostrano una buona protezione del substrato rivestito dalla corrosione<sup>[40][42]</sup>. Sicuramente, gli smalto offrono enormi vantaggi in termini di re-

**THE FRITMAKING**

The starting material of all enamels is the "frit". The frit is the product of the process where simple oxides and salts are melted together at temperatures between 1000 and 1500 °C to form a mixture that is then cooled to obtain glassy granules or flakes, whose composition is specifically modified according to the chosen substrate and final application. The raw materials used in the frit making can be divided into four main groups: refractories, fluxes, opacifiers, and colors<sup>[29]</sup>. Refractories are acidic oxides that give body to the glassy enamel matrix, fluxes are alkaline oxides, which are mainly used to react with refractories to form the glass and to lower the melting temperature of the glass itself. Opacifiers, such as tin oxide and antimony compounds, are used to give the enamel their typical opaque appearance. Other important components of frits are adherence oxides. Table 1 shows some examples of common oxides forming the frits.

**PROPERTIES OF ENAMEL COATINGS AND COMMON APPLICATIONS**

The glassy nature of the enamel matrix and the strong chemical/mechanical bond existing between the enamel layer and the substrate are the main reasons for the excellent thermal, chemical, and mechanical properties of enameled materials. Considering the cross-section of an enameled metal, we would observe a coating with a complex internal structure. The presence of a close porosity is a typical feature of all enamel coatings<sup>[29]</sup>, as it is due to gas evolution during the firing treatment. The distribution and size of the bubbles can be tailored changing the rheological properties of the slip, modifying the chemical composition of the frit, or even adjusting the firing parameters. This feature has no effects on the corrosion resistance of the enamel coating, as the metal substrate and the corrosive environment are not in direct contact. Enamel coatings show excellent engineering properties, as they are limitedly affected by exposure to UV radiation and chemical agents, and they show good protection of the covered substrate against corrosion<sup>[40][42]</sup>. Certainly, enamels offer enormous advantages in terms of resistance over time

sistenza nel tempo rispetto ai rivestimenti organici, ma al tempo stesso comportano alcuni aspetti negativi che limitano la loro applicazione in alcuni ambiti applicativi. I rivestimenti a smalto sono relativamente duri ma, in alcuni casi, mostrano una limitata resistenza all'abrasione e allo shock meccanico, in quanto la natura fragile della matrice porta alla formazione e propagazione di crepe e alla conseguente perdita di proprietà protettive.

#### **PROPRIETÀ TERMICHE**

I rivestimenti a smalto possono facilmente resistere a temperature elevate, al contatto con fiamme dirette e a condizioni di shock termico, principalmente grazie alla natura vetrosa della matrice. Tutti gli smalti sono perlopiù resistenti a temperature fino a 400°C e questa è la principale motivazione per cui sono stati utilizzati da molto tempo per la produzione di stoviglie e strumenti da cucina. La resistenza ad alte temperature e lo shock termico sono proprietà interessanti che rendono i rivestimenti a smalto idonei alla produzione di stufe. Un altro aspetto importante da considerare è la proprietà ignifuga degli smalti<sup>[43]</sup>. In caso di incendio, gli smalti non rilasciano gas tossici nell'ambiente e limitano la propagazione delle fiamme; per questo, i pannelli murali smaltati offrono un vantaggio significativo in termini di sicurezza antincendio quando utilizzati come rivestimento per tunnel e gallerie, o nei pannelli murali delle navi da crociera e delle stazioni della metro.

#### **PROPRIETÀ TERMICHE**

I rivestimenti a smalto rappresentano una soluzione importante per proteggere i substrati metallici, ma una delle ragioni per cui hanno sempre attirato grande interesse è la loro abilità di essere rivestimenti sia protettivi sia gradevoli esteticamente, quasi preziosi nella loro apparenza. La superficie degli smalti è molto liscia e luccicante, anche se è possibile ottenere rivestimenti opachi con l'aggiunta di agenti opacizzanti. Possono essere colorati in una grande varietà di nuances grazie all'aggiunta di pigmenti, che sono protetti dalla matrice vetrosa nel corso degli anni. Quindi il tempo, l'aggressione degli agenti atmosferici e i raggi ultravioletti hanno un impatto trascurabile sulla variazione delle proprietà estetiche dello smalto<sup>[44][45]</sup>.

La superficie a smalto è anche libera di porosità aper-

compared to organic coatings, but at the same time, they entail some negative aspects that limit their application in some application fields. Enamel coatings are relatively hard but, in some cases, they show limited resistance to abrasion and mechanical shock, as the brittle nature of the matrix leads to the formation and propagation of cracks and to a consequent loss of protection properties.

#### **THERMAL PROPERTIES**

Enamel coatings can easily withstand high temperatures, contact with direct flames, and thermal shock conditions, mainly thanks to the vitreous nature of their matrix. All enamels are almost resistant to temperatures up to 400 °C, and this is the main reason why they have been used for a long time to produce pans and kitchenware. The resistance to high temperatures and thermal shock are interesting properties that make enamel coatings also suitable to produce stoves. Another important aspect to consider is the fireproof property of enamels<sup>[43]</sup>. In case of fire, enamels do not release toxic gases in the environment and limit the propagation of fire; thus, enameled wall panels offer significant advantages in terms of fire safety when used for tunnel and galleries cladding in wall panels of cruise ships and metro stations.

#### **PHYSICAL PROPERTIES**

Enamel coatings represent an important solution to protect metal substrates, but one of the reasons why they have always aroused great interest is their ability to be both protective and aesthetically pleasing coatings, which are almost precious in appearance. The surface of enamels is very smooth and glossy, although it is also possible to produce matte coatings with the addition of opacifying agents. They can be colored in a great variety of shades thanks to the addition of inorganic pigments, which are protected by the glassy matrix over the years. Thus, time, aggressive atmospheres, and UV radiation have a negligible impact on the variation of enamel's aesthetical properties<sup>[44][45]</sup>.

The enamel surface is also free of open porosities;

te: pertanto, la crescita di batteri e funghi è in qualche modo ostacolata, e l'accumulo di sporco è limitato. In aggiunta, i materiali smaltati può sopportare l'uso frequente di disinfettanti, rappresentando dunque un'eccellente soluzione per il rivestimento dei reparti di chirurgia e per altre applicazioni simili.

La microstruttura dei rivestimenti a smalto è pure importante per determinare le proprietà protettive verso i substrati rivestiti<sup>[46][47]</sup>. La forte adesione tra strato ceramico-vitreo e metallo, combinato con la natura inerte della matrice medesima, giocano un ruolo fondamentale nella protezione dei metalli rivestiti contro la corrosione. Contrariamente a ciò che succede con le pitture organiche, il processo di danneggiamento causato dai processi di corrosione non avanza nel tempo ed è limitato al metallo esposto.

#### **PROPRIETÀ CHIMICHE**

Gli smalti comunemente dimostrano un'alta resistenza agli agenti chimici, ma il loro grado di resistenza dipende in buona parte dalla finalità applicativa per cui è stato formulato. In generale, è possibile affermare che gli smalti resistono alla maggior parte dei solventi, degli acidi e delle soluzioni naturali, mentre sono facilmente esposte all'attacco delle soluzioni contenenti fluorati e le soluzioni fortemente alcaline ( $\text{pH} > 12$ )<sup>[34]</sup>. La loro resistenza ai solventi li rende idonei all'uso in ambienti in cui si conduce frequentemente la pulizia tramite detergenti aggressivi, come i segnali stradali e i pannelli architettonici nelle stazioni e nelle metropolitane.

#### **PROPRIETÀ MECCANICHE**

I rivestimenti a smalto dimostrano un'alta durezza (fino a 450 HV) per via della natura vetrosa della matrice e per tale motivo possono sopportare una deteriorazione causata dalle azioni meccaniche. La loro durezza può essere migliorata notevolmente con l'aggiunta di additivi o particelle dure<sup>[35][49]</sup>. La natura vitrea degli smalti gioca ruoli sia positivi che negativi, in quanto è la causa principale della bassa resistenza allo shock meccanico. La formazione di crepe dopo le azioni meccaniche potrebbe essere molto dannosa per la conservazione delle proprietà protettive del rivestimento, in quanto potrebbe portare al contatto diretto fra substrato metallico e ambiente aggressivo.

Nonostante le loro deboli proprietà meccaniche, i rive-

thus, the growth of bacteria and fungus is somehow hindered, and the accumulation of dirt is limited. In addition to that, enameled materials can withstand the frequent use of disinfectants, thus being an excellent solution for the cladding of surgery wards and similar applications.

The microstructure of enamel coatings is also important in determining the protective properties toward the covered substrates<sup>[46][47]</sup>. The strong adherence between the ceramic-glass layer and the metal, together with the inert nature of the matrix itself, play a fundamental role in protecting the covered metals against corrosion. Contrary to what occurs with organic paints, the damage process caused by corrosion processes does not advance in time and it is limited to the exposed metal.

#### **CHEMICAL PROPERTIES**

Enamels commonly show a high resistance to chemical agents, but their degree of resistance largely depends on the application purpose for which they are formulated. In general, it is possible to state that enamels are resistant to most solvents, acid, and neutral solutions, while they are easily attacked by solutions containing fluorides and strong alkaline boiling solutions ( $\text{pH} > 12$ )<sup>[34]</sup>. Their resistance to solvents makes them suitable to be used in environments where cleaning with aggressive detergents is carried out frequently, such as in road signs and architectural panels in stations and subways.

#### **MECHANICAL PROPERTIES**

Enamel coatings show a high hardness (up to 450 HV) due to the glassy nature of the matrix, and for this reason, they can withstand the deterioration caused by mechanical actions. Their hardness can be greatly improved by the addition of additives<sup>[48]</sup> or hard particles<sup>[35][49]</sup>. The glassy nature of enamels plays both a positive and a negative role, as it is the main cause of the low resistance to mechanical shock. The formation of cracks after mechanical actions could be very detrimental for the conservation of the coating protection properties, as it could lead to the direct contact between the metal substrate and the aggressive environment.

Despite their low mechanical properties, enamel

stimenti a smalto sono in grado di sostenere una certa forza di piegamento senza formare crepe o distacchi di scaglie di smalto in quanto i forti legami chimici alla superficie tra rivestimento e metallo garantiscono l'infrangibilità del sistema.

#### **COMUNI APPLICAZIONI DEI RIVESTIMENTI A SMALTO**

Il lettore dovrebbe ora essere in grado di comprendere la potenziale applicazione dei rivestimenti a smalto. La Figura 3 mostra alcuni esempi di oggetti smaltati moderni.

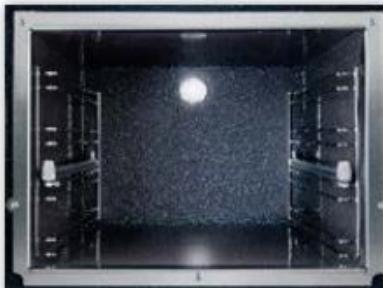
Una delle applicazioni più comuni dello smalto è l'oggettistica da cucina, ma è importante sottolineare che questi rivestimenti sono adatti anche per le applicazioni industriali ad alte prestazioni. Gli standard internazionali sono alquanto restrittivi per quanto riguarda i requisiti che gli oggetti smaltati devono soddisfare, ma le condizioni di controllo sono molto diversi a seconda dell'applicazione. I fornelli in smalto porcellanato quali spartifiamma, piani cottura e supporti per padelle dovrebbero resistere a temperature fino a 400°C e a shock termici fino a 380°C; i lavandini delle cucine sono testate per resistere agli acidi e ai detergenti bollenti; piccoli elettrodomestici casalinghi quali barbecue, fornelletti, tostapane e articoli cavi in acciaio smaltato come pentole per frittura, bollitori e casseruole dovrebbero resistere a temperature elevate e non essere attaccate da acidi e vapore acqueo. La resistenza alle soluzioni detergenti e all'acqua bollente è un requisito importante che lavatrici e sanitari devono soddisfare. I pezzi smaltati per il riscaldamento di ambienti (caldaie e scambiatori termici) sono comunemente testati per resistere allo shock termico, ai vapori acquei e alle sostanze chimiche, ma la loro qualità è anche verificata ricercando difetti con tecniche ad alto voltaggio. I rivestimenti a smalto possono essere usati anche per la produzione di pannelli architettonici, pannelli pubblicitari e dispositivi di sicurezza: in questi casi è richiesta una buona resistenza al graffio, alle abrasioni e agli agenti atmosferici ed è auspicabile una buona stabilità dei colori. Da un punto di vista industriale, i pezzi smaltati trovano molte applicazioni nella produzione di scambiatori di calore, cisterne industriali e contenitori chimici, dove è necessaria una buona resistenza alle soluzioni alcaline calde.

coatings are able to withstand a certain amount of bending without the formation of cracks or detachment of enamel flakes, as the strong chemical bonds at the interface between the coating and the metal guarantee the system to be unbreakable.

#### **COMMON APPLICATION OF ENAMEL COATINGS**

The reader should now be able to understand the potential application of enamel coatings. Figure 3 shows some examples of modern enameled samples.

One of the most common application of enamels is kitchenware, but it is important to remark that these coatings are also suitable for industrial high-duty applications. The international standards are quite strict about the requirements that enameled objects must satisfy, but the testing conditions differ a lot from one application to another. Vitreous enameled cookers such as burner caps, hobs, and pan supports should resist to temperatures up to 400 °C and to thermal shocks up to 380 °C; kitchen sinks are tested to be resistant to boiling acids and detergents; small household appliances such as barbecues, hot plates, toasters, and enameled steel hollow ware, such as frying pan and pots, kettles, and saucepans should resist to high temperatures and not be attacked by acids and water vapours. The resistance to detergent solutions and boiling water is an important requirement that washing machines and sanitary ware must fulfil. Enameled pieces for space heating (water heaters and heat exchangers) are commonly tested for resistance to thermal shock, water vapours, and chemicals, but their quality is also checked by searching defects by high-voltage techniques. Enamel coatings can be also used for the production of architectural panels, advertising boards, and safety appliances: in these cases, good resistance to scratch, abrasion, and weathering is required, and a good stability of colors is desirable. From an industrial point of view, enameled pieces find many applications in the production of heat exchangers, industrial tanks, and chemical vessels, where good resistance to hot alkali solutions is needed.



ESEMPI MODERNI DI OGGETTI CON APPLICAZIONE DI SMALTO: (A) FORNO PIROLITICO SMALTATO DI UNA STUFA A LEGNA MODERNA, IMMAGINE SU GENTILE CONCESSIONE DI ARTECALEORE, PERGINE VALSUGANA (TN), ITALIA; (B) BATTERIA DI PENTOLE SMALTATE, IMMAGINE SU GENTILE CONCESSIONE DI TVS, FERMIGNANO (PU), ITALIA; (C) LAVELLO SMALTATO PER SALA DA BAGNO, IMMAGINE SU GENTILE CONCESSIONE DI KALDEWEI ITALIA, CONEGLIANO (TV), ITALIA.



FIGURE 3. MODERN EXAMPLES OF ENAMEL APPLICATION OBJECTS: (A) ENAMELED PYROLYTIC OVEN OF A MODERN WOOD STOVE, IMAGE COURTESY OF ARTECALEORE, PERGINE VALSUGANA (TN), ITALY; (B) ENAMELED COOKWARE SET, IMAGE COURTESY TVS, FERMIGNANO (PU), ITALY; (C) ENAMELED BATHROOM WASHBASIN, IMAGE COURTESY OF KALDEWEI ITALIA, CONEGLIANO (TV), ITALY.

## CONCLUSIONE

I materiali smaltati, date le loro eccezionali caratteristiche di durevolezza e resistenza alla corrosione e agli agenti esterni, sono i perfetti candidati per applicazioni in cui delle eccellenti caratteristiche tecnologiche devono essere combinate con un lungo periodo di servizio. Alcuni esempi di successo dei rivestimenti a smalto sono i pannelli architettonici da esterno, applicazioni in cui sono richieste l'igiene estrema, la resistenza al fuoco e la resistenza ai prodotti chimici. Date le infinite possibilità di colore e finitura, gli smalti sono rivestimenti perfetti anche per applicazioni di design. Nonostante queste caratteristiche positive, l'applicazione degli smalti è in qualche modo limitata dalla loro fragilità, dalla resistenza a basso impatto e dal costo di produzione più elevato rispetto ai rivestimenti organici. Sicuramente gli smalti hanno il potenziale di essere applicati su larga scala di fornire eccellenti proprietà ai substrati ricoperti, a patto che il settore accademico e quello industriale siano disposti a scommettere sulla loro crescita e il loro successo.

## CONCLUSIONS

Enamelled materials, given their excellent characteristics of durability and resistance to corrosion and external agents, are the perfect candidates for applications where excellent technological characteristics must be coupled with long service life. Some successful examples of enamel coatings are outdoor architectural panels, applications where extreme hygiene, resistance to fire, or resistance to chemical products is required. Given the infinite possibilities of color and finishing, enamels are perfect coatings for design applications as well. Despite these positive characteristics, the application of enamels is somehow limited by their brittleness, low impact resistance, and a higher production cost with respect to organic coatings. Surely enamels have the potential to be applied on a large scale and guarantee excellent properties to the covered substrates, as long as academia and industry will bet on their growth and success.

## BIBLIOGRAFIA

## REFERENCES

1. Kiefer, K.C.; Allibert, A. Pharonic blue ceramics: The process of self-glazing. *Archaeology* 1971, 24, 107–117.
2. Carolyn, R.; Jennifer, M.; Jonathan, T. Egyptian faience inlay techniques: A process for obtaining detail and clarity by refiring. *MRS Online Proc. Libr.* 2001, 712, 107.
3. Tite, M.S.; Bimson, M. Faience: An investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing. *Archaeometry* 1986, 28, 69–78. [CrossRef]
4. Tait, H. Enamelwork—History. *Encyclopedia Britannica*, 07/03/2016. Available online: <https://www.britannica.com/art/enamelwork> (accessed on 12 March 2021).
5. The history of enamelling technique. *Design* 1957, 58, 158–162.
6. Rogers, W.H. On the history of enamelling. *J. Br. Archaeol. Assoc.* 1848, 3, 280–296. [CrossRef]
7. Curtis, J.E.; Kruszynski, M. Ancient caucasian and related material in the British Museum. In *British Museum Occasional Paper* 121; The British Museum: London, UK, 2002.
8. Von Bothmer, D.; Picón, C.A.; Mertens, J.R.; Milleker, E.J.; Herrmann, A. Recent acquisitions: A selection 1994–1995. *Bull. Metrop. Mus. Art* 1995, 53, 11.
9. Buckton, D.; Osborne, J. The enamel of Doge Ordelaffo Falier on the Pala d’Oro in Venice. *Gesta* 2000, 39, 43–49. [CrossRef]
10. Hughes, M. A technical study of opaque red glass of the Iron Age in Britain. *Proc. Prehist. Soc.* 1972, 38, 98–107. [CrossRef]
11. McIntosh, F. A study into Romano-Bristish enamelling—with a particular focus on brooches. *Sch. Hist. Stud. Postgrad. Forum E-J. Ed.* 2009, 7, 1–18.
12. Rossi, S.; Scrinzi, E.; Compagnoni, A.M.; Gallucci, A.; Gjata, Y. Enamel and design. In *The Potential of Enamelled Materials*; Fausto Lupetti Editore: Bologna, Italy, 2011.
13. De Chancel, B.; Drake Boehm, B.; Barrière, B.; Taburet, E.; Biron, I.; Becquet, J.; Gauthier, M.M.; Wypyski, M.T.; Pastoreau, M.; Dandridge, P. *Enamels of Limoges 1100–1350*; The Metropolitan Museum of Art: New York, NY, USA, 1996.
14. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. Limoges Painted Enamel. *Encyclopedia Britannica*, 17/03/2016. Available online: <https://www.britannica.com/art/Limoges-painted-enamel> (accessed on 12 March 2021).
15. Dawes, E. Some early experiences in enamelling cast iron. *J. Am. Ceram. Soc.* 1923, 6, 234–237. [CrossRef]
16. Vollrath, C.A.W. Early history of enamelling in the Vollrath company. *J. Am. Ceram. Soc.* 1923, 6, 237–240. [CrossRef]
17. Staley, H.F. Developments in enamelling technology during the past twenty-five years. *J. Am. Ceram. Soc.* 1923, 6, 240–244. [CrossRef]
18. Glenn, A.H. Porcelain enamels: Past, present and future. *Analyst* 1955, 11, 85–87.
19. Wu, M.; Chen, M.; Zhu, S.; Wang, F. Protection mechanism of enamel–alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2016, 285, 57–67. [CrossRef]
20. Chen, M.; Shen, M.; Wang, X.; Zhu, S.; Wang, F. Interfacial reaction between SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–CaO based glass coatings and K38G superalloy substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2013, 216, 145–151. [CrossRef]
21. Poste, E.P. The blistering of cast iron enamel. *J. Am. Ceram. Soc.* 1933, 16, 277–292. [CrossRef]
22. Zaitsev, A.A.; Mogil’chenko, V.S. Improving the enamelling properties and quality of cast iron equipment. *Glass Ceram.* 1968, 2, 20–23. [CrossRef]
23. Song, D.; Tang, R.; Yang, F.; Qiao, Y.; Sun, J.; Jiang, J.; Ma, A. Development of high-performance enamel coating on grey iron by low-temperature sintering. *Materials* 2018, 11, 2183. [CrossRef]
24. Huang, X.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhao, Y.; Li, X. Variations of microstructure and resistance to fish-scaling of a hot rolled enamel steel before and after enamel firing. *J. Mater. Res. Technol.* 2021, 11, 466–473. [CrossRef]
25. Gavrilovski, D.; Gavrilovski, M. Properties of hot rolled steels for enamelling. In Proceedings of the 3rd BMC, Ohrid, Macedonia, 24–27 September 2003.
26. UNI EN 10209 Standard. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione; UNI: Milano, Italy, 2013.
27. Ashis Janah, A. Vitreous enamelling of aluminium—A review. *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 1968, 27, 1–15. [CrossRef]
28. Compagnoni, A.; Ferraro, A. Smaltatura dell'alluminio ad alto tenore di magnesio. In Proceedings of the 20th IEI Congress, Istanbul, Turkey, 15–19 May 2005.

29. Pagliuca, S.; Faust, W.D. *Porcelain Vitreous Enamels and Industrial Enamelling Processes*, 3rd ed.; IEI: Milan, Italy, 2011.
30. Detail Explanation of Cast Iron Pretreatment. Available online: <https://www.nolifrit.com/news/detail-explanation-on-cast-iron-pre-treatment-104> (accessed on 14 March 2021).
31. Danielson, R.R. The cleaning of sheet steel and iron for enamelling. *J. Am. Ceram. Soc.* 1919, 2, 883–894. [CrossRef]
32. Nicholson, J.E. Practical Aspects of Electrolytic Pretreatment. In Proceedings of the 43rd Porcelain Enamel Institute Technical Forum 1982, The Ohio State University, Columbus, OH, USA, 7–8 October 1981.
33. Rossi, S.; Fedel, M.; Deflorian, F.; Parziani, N. Abrasion and chemical resistance of composite enamel coatings with hard particles. *Surf. Interface Anal.* 2015, 48, 827–837. [CrossRef]
34. Rossi, S.; Russo, F.; Calovi, M. Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: A review. *J. Coat. Technol. Res.* 2021, 18, 39–52. [CrossRef]
35. Rossi, S.; Calovi, M.; Velez, D.; Rodriguez, I.; Del Rincón, M.; Munoz, J.M.; Grande, H.J. Microstructural analysis and surface modification of a vitreous enamel modified with corundum particles. *Adv. Eng. Mater.* 2019, 21, 1900231. [CrossRef]
36. Thiele, H.J. 2C/1F Enamelling Process—A Growing Demand. In 69th Porcelain Enamel Institute Technical Forum: Ceramic Engineering and Science Proceedings 2007; Evele, H., Vodak, P., Faust, W.D., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008; p. 10.
37. Willis, J.B. Electrostatic spraying of porcelain enamels. *J. Am. Ceram. Soc.* 1945, 28, 121–133. [CrossRef]
38. Evele, H.F. Proper Care of Porcelain Enamel Powder for Electrostatic Application. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2000, 21, 125–126.
39. Fleischmann, R.; Schaper, W.; Schünemann, R. Some aspects of the electrophoretic enamel deposition. *Electrochim. Acta* 1984, 29, 77–80. [CrossRef]
40. Perez Garcia, M.R.; Munoz, J.; Diez, J.A. Corrosion resistance of enamel vitreous coating obtained by electrophoretic deposition. *Key Eng. Mater.* 2015, 654, 127–131. [CrossRef]
41. Fan, L.; Tang, F.; Chen, G.; Reis, S.T.; Koenigstein, M.L. Corrosion resistances of steel pipe coated with two types of enamel by two coating processes. *J. Mater. Eng.* 2018, 27, 5341–5349. [CrossRef]
42. Tang, F.; Chen, G.; Volz, J.S.; Brow, R.K.; Koenigstein, M. Microstructure and corrosion resistance of enamel coatings applied to smooth reinforcing steel. *Constr. Build. Mater.* 2012, 35, 376–384. [CrossRef]
43. Rossi, S.; Bergamo, L.; Fontanari, V. Fire resistance and mechanical properties of enamelled aluminium foam. *Mater. Des.* 2017, 132, 129–137. [CrossRef]
44. Scrinzi, E.; Rossi, S. The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel. *Mater. Des.* 2010, 31, 4138–4146. [CrossRef]
45. Goodwin, J.W.; Whitelock, K.E. The importance of colour and its stability in vitreous enamels. *Mater. Des.* 1985, 6, 172–176. [CrossRef]
46. Samiee, L.; Sarpoolaky, H.; Mirhabibi, A. Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel. *Mater. Sci. Eng. A* 2007, 458, 88–95. [CrossRef]
47. Shieu, F.S.; Lin, K.C.; Wong, J.C. Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel. *Ceram. Int.* 1999, 25, 27–34. [CrossRef]
48. Rossi, S.; Zanella, C.; Sommerhuber, R. Influence of mill additives on vitreous enamel properties. *Mater. Des.* 2014, 55, 880–887. [CrossRef]
49. Rossi, S.; Russo, F.; Calovi, M.; Del Rincón, M.; Velez, D. The influence of the size of corundum particles on the properties of chemically resistant porcelain enamels. *Ceram. Int.* 2021, 47, 11618–11627. [CrossRef]