Overfiring and underfiring of sanitaryware glazes

Domenico Fortuna, Antonio Fortuna - Setec (Civita Castellana, Italy)

Difetti di cottura degli smalti per sanitari

Although glaze overfiring and underfiring defects are manifested in different ways, they both derive from the same cause: a firing curve that is incompatible with the characteristics of the glaze.
The term "firing curve" refers to the maximum temperature and dwell time and the rate of cooling immediately after the firing zone. These are the steps that have the biggest impact on the final state of the glaze, at least in terms of overfiring or underfiring defects.
This category of defects includes partial or total matting of glossy glazes due to an inadequate thermal cycle.
To gain a better understanding of the causes of these defects, we will focus on phase separation mechanisms in a molten glaze and in particular on the formation of crystalline phases within a liquid.

The transformations that occur in a glaze during firing

To gain a better understanding of these defects, we need to analyse the various transformations that occur within the glaze during firing.
Sanitaryware glazes are normally applied in thin layers (0.5 - 1 mm) and consist of a mixture of raw materials, generally in the crystalline state.
These raw materials provide the requisite quantities of glass-forming elements and lattice modifiers.
Once the pre-melting processes have been completed, the typical transformations of a sanitaryware glaze begin. These are substantially of two types:

- formation of a glassy phase and the consequent dissolution reaction of crystalline solids;
- reactions between adjacent crystalline grains, resulting in the formation of a new compound; the preferential location is obviously the surface of the grains.

Increasing heat input increases the rate of formation of the glassy phase.
At the maximum firing temperature, the rate of fusion is much higher than that of crystal growth so the crystals become totally dissolved within the melt.
The glaze therefore appears as a liquid phase containing only a small quantity of crystalline phases (normally undissolved quartz, opacifiers and colouring pigments).

I difetti di sovracottura e da insufficiente cottura degli smalti, pur manifestandosi in modalità differenti, traggono origine da una stessa causa: una curva di cottura non idonea alle caratteristiche dello smalto. Con questo termine si intende sia la temperatura massima e il tempo di permanenza, sia la velocità di raffreddamento subito dopo la zona di cottura; sono queste infatti le fasi critiche che più incidono sullo stato finale dello smalto, almeno per quanto riguarda il difetto di sovracottura o insufficiente cottura. In questa categoria di difetti è compresa anche la parziale o totale mattizzazione degli smalti lucidi sottoposti ad un ciclo termico inadeguato. Nell'analisi dei difetti, e per meglio comprendere le cause che li provocano, si rivolgerà l'attenzione ai meccanismi di separazione di fase da uno smalto fuso e in particolare alla formazione di fasi cristalline.

Trasformazioni in uno smalto durante la cottura

Per meglio comprendere il difetto è necessario analizzare le varie trasformazioni a cui è soggetto lo smalto durante la cottura.
Lo smalto per sanitari è normalmente applicato in spessori sottili (0.5 – 1 mm) ed è costituito da una miscela di materie prime generalmente allo stato cristallino. Queste apportano nelle quantità volute sia gli elementi formatori del vetro sia i modificatori di reticolo. Terminati i processi di prefusione, iniziano le trasformazioni tipiche di uno smalto per sanitari che sono sostanzialmente di due tipi:

- formazione di una fase vetrosa e conseguente reazione di dissoluzione dei solidi cristallini;
- reazioni fra grani cristallini in contatto fra loro con conseguente formazione di un nuovo composto; luogo preferenziale è ovviamente la superficie dei grani.

Aumentando l'apporto di calore, la fase vetrosa aumenta: alla temperatura massima di cottura, la velocità di fusione è molto superiore a quella di crescita dei cristalli e pertanto si ha una totale dissoluzione degli stessi nel fuso. Lo smalto si presenta quindi come una fase liquida nella quale permangono solo alcune fasi cristalline (normalmente quarzo indisciolto, opacizzanti, pigmenti coloranti).
A temperature più basse, invece, questa tendenza si inverte e la velocità di crescita dei cristalli prevale su quella di fusione. Facendo riferimento alla figura 1 si possono quindi verificare due diverse situazioni:

2

Partially matt glaze surface
Superficie dello smalto parzialmente opaca

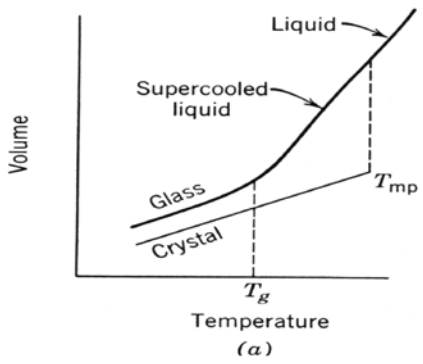
3

Undulating surface
Superficie ondulata

At lower temperatures, this tendency is reversed and the rate of crystal growth is greater than that of fusion.
Figure 1 shows two different situations:

1. If the molten liquid is cooled slowly, an abrupt volumetric contraction is observed at the crystallization temperature; the structural units have time to reorganise in a more orderly and compact manner. This is reflected in the well-known devitrification defect responsible for gloss loss in ceramic glazes.
2. But if cooling takes place rapidly, the structural units do not have sufficient time to reorganise, resulting in the formation of an amorphous glass.

1 - Volume-temperature diagram
Diagramma volume-temperatura



This behaviour can partly be understood by analysing the following relationship, which shows how viscosity varies as a function of temperature:

$$\log\eta = -A + B(T - T_0)^{-1}$$

The formula clearly shows that viscosity decreases with increasing temperature. So if cooling occurs slowly, the glaze remains fluid for an excessive length of time and allows the structural units to move and reorganise (crystalline state). Conversely, if cooling is performed quickly, the viscosity increases rapidly and the particles remain locked in their disordered positions (amorphous state).
It is important to note that the viscosity of the molten glaze also depends on its formulation and in particular on its alumina content. A high alumina content increases the viscosity of the melt and thus helps to limit devitrification phenomena.

Underfiring defect

As we have seen, underfiring results in incomplete development of the liquid phase and consequently in an excessive

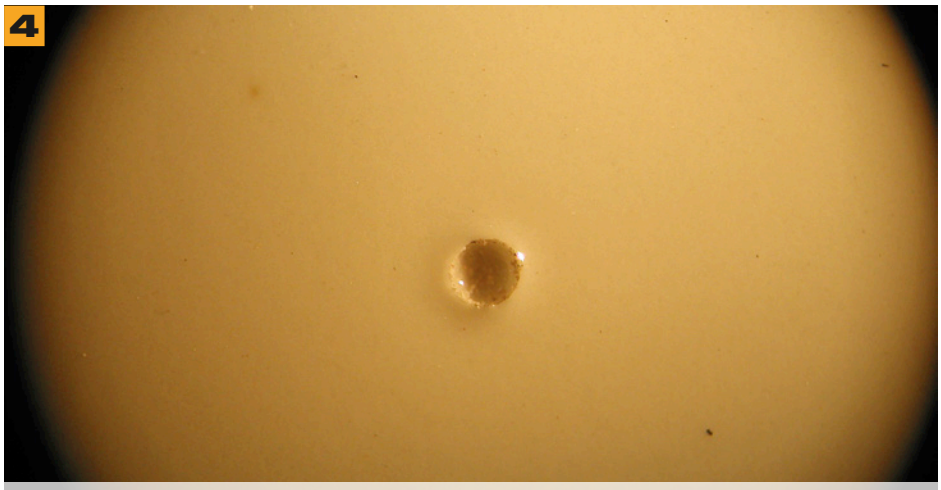
1. Se il liquido fuso viene raffreddato lentamente, si osserva una brusca contrazione volumetrica in corrispondenza della temperatura di cristallizzazione; le unità strutturali hanno infatti il tempo per riorganizzarsi in modo più ordinato e compatto. Tale fatto si traduce nel ben noto difetto di devetrificazione responsabile della perdita di brillantezza degli smalti ceramici.
2. Se invece il raffreddamento è rapido, le unità strutturali non hanno un tempo sufficiente per riorganizzarsi e si ottiene la formazione di un vetro amorfo.

Tale comportamento può essere in parte compreso dall'analisi della seguente relazione, che mostra l'andamento della viscosità in funzione della temperatura:
Dalla formula appare evidente che la viscosità diminuisce con il crescere della temperatura. Pertanto, se il raffreddamento è lento, lo smalto rimane fluido per troppo tempo e permette il movimento e il riordinamento delle unità strutturali (stato cristallino). Al contrario, se il raffreddamento è rapido, la viscosità aumenta velocemente e le particelle rimangono bloccate nelle loro posizioni disordinate (stato amorfo). Inoltre, è importante notare che la viscosità dello smalto fuso dipende ovviamente anche dalla sua formulazione e in particolare dal contenuto di allumina. Un elevato tenore di quest'ultima aumenta la viscosità del fuso e contribuisce quindi a limitare i fenomeni di devetrificazione.

$$\log\eta = -A + B(T - T_0)^{-1}$$

Difetto di insufficiente cottura

Come si è visto, un'insufficiente cottura si traduce in uno sviluppo non completo della fase liquida e quindi nell'eccessiva presenza di fasi cristalline disperse in essa. Gli smalti con tale difet-



Blister formed from an air bubble due to insufficient glaze fluidity
Cratere formatosi da una bolla d'aria e da una insufficiente fluidità dello smalto

Running of the glaze with formation of beads at the base of the vertical surfaces
Scolatura dello smalto con formazione di cordoni alla base delle superfici verticali

presence of dispersed crystalline phases. Glazes with this defect display:

- a partially opaque or imperfectly glossy surface caused by the presence of crystalline phases dispersed within the glassy matrix (fig. 2);
- inadequate smoothness of the surface, which retains the undulations that were formed during glazing (fig. 3);
- craters and depressions of various sizes between 100 and 500 microns; these are due to insufficient fluidity of the liquid phase, which has therefore not been able to close the surface imperfections caused when gas bubbles burst or escape (fig. 4).

These defects may occur separately or simultaneously depending on the glaze characteristics (composition, viscosity and surface tension).
The solution to these defects is to ensure that the glaze has fully matured, either by changing its formulation or altering the firing conditions. This latter involves increasing the dwell time, the maximum firing temperature or both simultaneously.

Overfiring defect

If firing is performed at an excessively high maximum temperature or with overly long dwell times, defects may occur in the glaze (as well as in the body). The following are the most frequent.

- Running of the glaze leading to the formation of beads at the base of the vertical surfaces: overfiring reduces the viscosity of the molten glaze excessively, enabling it to flow under the action of gravity (fig. 5).
- Pinhole defect: overfired glazes tend to accentuate this defect and may even lead to the formation of large blisters. An excessively high temperature reduces the solubility of gases in the melt and significantly increases the rate

$$V_n = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_\sigma - \Delta G_c}{RT}\right)$$

to presentano:

- una superficie non perfettamente lucida o parzialmente opaca, legata appunto alla presenza di fasi cristalline disperse nella matrice vetrosa (fig. 2);
- una non buona levigatezza della superficie che mantiene le ondulazioni esistenti all'atto della smaltatura (fig. 3);
- crateri, avvallamenti di dimensioni variabili fra 100 e 500 micron; questi sono conseguenti ad una insufficiente fluidità della fase liquida che pertanto non è riuscita a richiudere le imperfezioni superficiali causate dallo scoppio o dalla fuoriuscita delle bolle di gas (fig. 4).

Questi difetti possono essere rilevabili singolarmente o possono essere concomitanti in funzione delle caratteristiche dello smalto (composizione, viscosità e tensione superficiale). La soluzione per tali difetti consiste nel raggiungere la completa maturazione dello smalto o modificando la sua formulazione o cambiando le condizioni di cottura. In quest'ultimo caso si può agire aumentando il tempo di permanenza, la temperatura massima di cottura oppure tutti e due contemporaneamente.

Difetto di sovracottura

Nel caso in cui la cottura venga condotta con una temperatura massima troppo elevata, o con tempi di permanenza troppo lunghi, si possono riscontrare dei difetti nello smalto (ma anche sull'impasto), tra cui citiamo di seguito i più ricorrenti.

- Scolatura dello smalto con formazione di cordoni alla base delle superfici verticali: l'eccesso di cottura riduce eccessivamente la viscosità dello smalto fuso consentendone lo scorrimento sotto l'azione della forza di gravità (fig. 5).
- Difetto di spillatura: gli smalti troppo cotti tendono ad accentuare tale difetto che si può manifestare addirittura con grandi crateri (blister). Infatti, l'eccessiva temperatura, diminuisce la solubilità dei gas nel fuso e aumenta in modo rilevante la velocità di formazione delle bolle di gas (fig. 6):

$$V_n = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_\sigma - \Delta G_c}{RT}\right)$$

of formation of gas bubbles (fig. 6):
Furthermore, the low viscosity increases the speed of movement of the bubble towards the surface of the glaze:

$$V_t = \frac{(C_e - C)\cdot g \cdot D_b^2}{18\eta}$$

- Overfiring leads to volatilisation of alkali oxides and consequent blistering of the glaze; the loss of alkali oxides may also result in a lower gloss level of the glaze.

As in the case of underfiring, to solve these defects it is necessary to change the glaze formulation and the firing conditions (maximum temperature and/or dwell time).
Obviously, the firing conditions may be altered provided the changes (lower maximum temperature) are compatible with effective firing of the ceramic body.
If this is not possible, the alternative is to make the glaze less fusible.
In general, this can be done by increasing the Al_2O_3 and/or SiO_2 content in the glaze's Seger formula.

Conclusions

As we have seen, to avoid devitrification phenomena it is necessary to focus essentially on the cooling rate.
So to block crystal growth, it is extremely important for the cooling rate to be very high so as to cause a considerable increase of the viscosity of the melt.
It is equally important to reach the maximum fusion temperature to ensure that undissolved crystallisation nuclei or residual particles of crystals making up the glaze (such as quartz) no longer exist in the molten glaze.
We can therefore conclude that overfiring and underfiring defects are strictly dependent on the firing curve and the chemical composition of the glaze, so these two factors must be analysed as a function of each other.

Inoltre, a causa della bassa viscosità, aumenta la velocità di movimento della bolla verso la superficie dello smalto:

$$V_t = \frac{(C_e - C)\cdot g \cdot D_b^2}{18\eta}$$

- La sovracottura porta ad una sensibile volatilizzazione degli ossidi alcalini, causando una più o meno diffusa ribollitura nello smalto; la perdita accentuata di ossidi alcalini può comportare una minore brillantezza dello smalto.

Per porre rimedio a questi difetti, come già nel caso di insufficiente cottura, è necessario modificare la formulazione dello smalto e le condizioni di cottura (temperatura massima e/o tempo di permanenza). Ovviamente le condizioni di cottura possono essere modificate purché le variazioni da apportare (riduzione della temperatura massima) siano accettabili per una buona cottura dell'impasto. Altrimenti si deve agire sullo smalto rendendolo meno fusibile; in generale, questo si può ottenere aumentando il contenuto di Al_2O_3 e/o di SiO_2 nella formula Seger dello smalto stesso.

Conclusioni

Abbiamo visto che, per evitare fenomeni di devetrificazione, si deve operare essenzialmente sul fattore cinetico, cioè sulla velocità di raffreddamento. Quindi, per bloccare la crescita dei cristalli, è estremamente importante che la velocità di raffreddamento sia molto elevata in modo da provocare un notevole incremento della viscosità del fuso. È altrettanto importante che la temperatura massima di fusione sia raggiunta per evitare che sussistano nello smalto fuso dei nuclei di cristallizzazione indisciolti o particelle residue di cristalli componenti lo smalto (quarzo, per esempio). Possiamo quindi concludere affermando che i difetti di sovracottura o insufficiente cottura sono strettamente dipendenti dall'andamento della curva di cottura e dalla composizione chimica dello smalto; infatti l'uno deve essere studiato in funzione dell'altra e viceversa.

6

Formation of gas bubbles caused by excessively high firing temperature
Formazione di bolle di gas causate dall'eccessiva temperatura di cottura