

Airi Hortling

Kivinen Maa

*Suomalaisen vuolukiven ja dolomiitin
käyttö keramiikka- ja lasimateriaaleissa*



*Taideteollinen Korkeakoulu
Keramiikka- ja lasitaiteen laitos*

Suomalaisen vuolukiven ja dolomiitin käyttö keramiikan raaka-aineena

KIVINEN MAA

Airi Hortling 2010

Julkaistu Oppimateriaali ISSN 1237 2617, ISBN 951-9384-69-3

Taideteollinen korkeakoulu, keramiikka- ja lasitaiteen laitos

Yliopistopaino, Helsinki 1995, © Airi Hortling 1994



Kuva. Vuolukivilouhos, Nunnanlahti, Pohjois-Karjala

Sisältö

Johdanto

1. Maa-alkalit

2. Kalsiumoksidin käyttö keramiikassa

2.1 Kalsium ja kalsiitti

2.2 Kalsiitin kovuus

2.3 Kalsiumoksidin esiintyminen ja käyttö

2.3.1 Kalkkikivi

- 2.3.2 Liitu
- 2.3.3 Wollastoniitti
- 2.3.4 Anortiitti eli kalkkimaasälpä
- 2.3.5 Kipsi ja fluoriitti
- 2.3.6 Kalsiumfosfaatti
 - 2.3.6.1 Luutuhka
 - 2.3.6.2 Apatiitti
- 2.4 CaO:n merkitys sulattajana
 - 2.4.1 CaO:n merkitys matalanpolton lasitteessa
 - 2.4.2 CaO:n merkitys matalanpolton massoissa
 - 2.4.3 CaO:n merkitys korkeanpolton lasitteissa
 - 2.4.4 CaO:n merkitys korkeanpolton massoissa
- 2.5 Vanhat historialliset lasitteet ja massat

3. Magnesiumoksidin käyttö keramiikassa

- 3.1 Magnesium
- 3.2 Magnesiumoksidin esiintyminen
- 3.3 Magnesiumkarbonaatti eli magnesiitti
- 3.4 MgO:n merkitys keramiikassa
 - 3.4.1 MgO:n merkitys matalissa lämpötiloissa
 - 3.4.2 MgO:n merkitys korkeissa lämpötiloissa
- 3.5 Dolomiitti
 - 3.5.1 Suomalaiset karbonaattikivet
 - 3.5.2 Suomalaisten karbonaattikivien nimistö
 - 3.5.3 Suomalaisen dolomiitin soveltuvuuden tutkiminen
- 3.6 Dolomiitin käyttö lasitteissa
- 3.7 Talkki
 - 3.7.1 Suomalainen talkki
- 3.8 Talkin käyttö massoissa
 - 3.8.1 Steatiitti- ja kordieriitti massat
 - 3.8.2 Vuolukiviposliini
- 3.9 Talkin käyttö lasitteessa

4. Eutektia, lämpölaajeneminen ja viskositeetti

- 4.1 Eutektia

- 4.1.1 Amorfiset ja kiteiset aineet
- 4.1.2 Faasidiagrammi
- 4.1.3 Eutektinen seos
- 4.1.4 Empiirinen kaava ja eutektia
- 4.2 Lämpölaajeneminen
 - 4.2.1 Lämpölaajentumiskertoimet
- 4.3 Viskositeetti

5. Raaka-aineiden hienontaminen

- 5.1 Luonnonmineraalien hienontaminen
- 5.2 Flotaatiomenetelmä
- 5.3 Epäpuhtaat raaka-aineet
- 5.4 Raaka-aineen raekoko
- 5.5 Raaka-aineen käsittely
 - 5.5.1 Posliinikuulamyly
 - 5.5.2 Kuulat ja jauhaminen
 - 5.5.3 Jauhamisaika

6. Kivinen maa

- 6.1 Maa
- 6.2 Kivinen maa
- 6.3 Savinen maa
 - 6.3.1 Saven käyttö sen ympäristössä
- 6.4 Vuolukiven arvo
 - 6.4.1 Vuolukiven louhintaa
 - 6.4.2 Kiviset uunit
 - 6.4.3 Rakennuskivi
 - 6.4.4 Vuolukivijauheen historia
 - 6.4.4.1 Kapselimassa
 - 6.4.4.2 Posliinitehtaan suomalaiset raaka-aineet

7. Vuolukivi

- 7.1 Vuolukiven määritelmä
- 7.2 Vuolukiven esiintyminen
- 7.3 Vuolukiven synty
- 7.4 Kloriittiliuske, talkkiliuske, serpentiini, sädekivi ja vuolukivi
- 7.5 Nunnanlahden vuolukiven koostumus
 - 7.5.1 Vuolukiven tiiviys
- 7.6 Vuolukiven käyttö massoissa
 - 7.6.1 Keramiikkamassan suunnittelu
 - 7.6.2 Vuolukiven soveltaminen kivitavaramassaan
 - 7.6.2.1 Vuolukiven sovellus massassa
 - 7.6.2.2 Koemassan ja näytteiden valmistus
 - 7.6.2.3 Näytteiden polttaminen
 - 7.6.2.4 Massan polttoväri
 - 7.6.2.5 Massanäytteiden tulokset

- 7.6.2.6 Johtopäätökset
- 7.6.3 Vuolukiven testaus punasavimassassa
- 7.7 Vuolukiven käyttö lasitteessa
 - 7.7.1 Vuolukiven käyttö lasitteessa punasaven kanssa
 - 7.7.1.1 Massan merkitys lasitteeseen
 - 7.7.1.2 Lasitekokeen suoritus ja poltto
 - 7.7.1.3 Tulosten ulkonäkö
 - 7.7.2 Vuolukiven käyttö Celadon lasitteessa
- 7.8 Vuolukiven ja dolomiitin käyttö lasitteessa
 - 7.8.1 Lasitteiden sulaminen ja ulkonäkö

Tästä julkaisusta on jätetty pois vuolukiven soveltaminen lasin värjäämisessä

Käytetty kirjallisuus ja muut lähteet

Johdanto

Useimmiten keramiikan valmistukseen valitaan kaikkein puhtaimmat saatavilla olevat raaka-aineet, tässä työssä on tavoitteena tuoda esiin toisenlainen vaihtoehto: luonnon mineraalien käyttö. Yhä useammin keramiikan valmistuksessa pyritään toteuttamaan esteettisesti luonnon mineraaleja esteettisesti muistuttavia pintoja ja värejä. Ollaan tilanteessa, missä monimutkaisten puhdistusprosessien läpikäymiin valkoisiin raaka-aineisiin sekoitetaan värjääviä metallioksiedeja. Harmaasävyjä ja pilkkuja tuottavat lisäykset voivat olla käytännössä samoja epäpuhtauksia, joita juuri on poistettu raaka-aineista myyntiä edeltäneessä käsittelyssä.

Keramiikan muotoilu syntyy yhteisprosessina sekä taiteellisuudesta että raaka-aineiden tietoisesta valinnasta. Riippumatta siitä onko kyseessä esinesuunnittelu vai taideilmaisuus, valmistuksen eri vaiheissa tapahtuvia raaka-aineiden reaktioita sanallistetaan ja kuvaillaan niiden oikeilla termeillä liian vähän, ellei ole kyseessä teollisuuden teknologia. Tämän kirjoitustyön aikana on tullut esiin alan kirjava ammattisanasto, mikä sisältää lainauksia eri tieteenaloilta, kuten mineralogiasta ja kemiasta. Terminologiaa on käytetty posliinitehtaiden laboratorioissa, missä se on sekoittunut keramiikan teknologiaan. Laboratorioinsinöörit ovat kirjoittaneet alan kirjallisuutta koulutuksensa edellyttämällä sanastolla, mikä on levinnyt ja sekoittunut savenvalajaperinteeseen.

Keramiikan materiaaliopetuksen tavoitteena Taideteollisessa korkeakoulussa on ylläpitää ja kehittää edelleen materiaalitutkimusta. Raaka-aineiden tuntemus lisää mahdollisuuksia omaan taideilmaisuun suunnittelijan työssä. Kotimaisten raaka-aineiden, vuolukiven ja dolomiitin, tutkimus on jatkoa jo kauan sitten alkaneelle tutkimustyölle, sille oivallukselle ja rohkeudelle, jota on esiintynyt eri aikoina tietoa vaatineessa kehityksessä. Keramiikka-alan koulutuksessa on yli kolmenkymmenen vuoden ajan tietoisesti valittu kotimaiset raaka-aineet tutkimuspainotteiseen opetukseen.

Keraamikko, keramiikan professori Kyllikki Salmenhaara opetti innostunutta tutkimusasennetta ja taitoa työskennellä vaatimattomissa taloudellisissa olosuhteissa keramiikkaosastolla 1960-luvulla. Hän oli itse saanut kannustusta raaka-aineiden vaikutuksen tutkimiseen Arabian tehtaalla. Salmenhaara aloitti työskentelyn tehtaalla vuonna 1948 heti sotavuosien (1945-47) jälkeen, jolloin valmistusraaka-aineiden puute oli koetellut tehtaan tuotantoa kaikkein ankarimmillaan. Koko posliinitehtaan esinetuotanto oli pysähtyä raaka-ainepulan vuoksi. Siitä selviytyminen vaati kotimaisten raaka-aineiden soveltamisen taitoa. Lisäksi äärimmäisessä hädässä aloitettiin kekseliäästi raaka-aineiden kierrätys.

Toisena vaikuttimena keramiikka-alan tutkimusintoon voidaan pitää kokeilevaa uteliaisuutta. Ekspressiivinen uteliaisuus polttojen reaktioita kohtaan ja luonnonvarojen jalostaminen yksinkertaiseksi muotokieleksi esinesuunnittelussa sisältyivät jo ensimmäiseen opetusohjelmaan. "Taiteellinen ruukunteon kurssi" aloitti koulutuksen vuonna 1902. Viime vuosina on aloitettu keramiikkamateriaalien rinnalla myös värillisen lasimassan tutkimus ja sen soveltaminen pientuotantoon. Spontaani vuolukiven kokeilu lasimassan kanssa mahdollistui lasitutkimuksen tuoman kokemuksen myötä.

Tässä yhteydessä käsitelty tieto on tarkoitettu hyödyntämään vuolukiven ja dolomiitin käyttöominaisuuksien tuntemusta pääasiassa keramiikan valmistuksessa. Työn tavoitteena on kannustaa keramiikka-alalla toimivia suunnittelijoita ja taiteilijoita itsenäiseen tutkimukseen ja rohkeisiin käyttösovelluksiin tuotesuunnittelussa. Haluan palauttaa myös mieliin muutamia osittain unohtuneita vuolukiven käyttökohteita. Tulenkestävät, keramiikan polttouunien, kasetit valmistettiin vuolukiveä sisältävästä massasta ja vuolukiveä kokeiltiin myös eurooppalaisen posliinimassan valmistuksessa 1700-luvun lopulla. Steatiittimassoissa vuolukiveä pidettiin steatiitin synonyyminä ja korvikkeena. Kordieriittimassojen raaka-aineena käytettiin talkkia tai vuolukiveä. Uudempi tekniikka on kehittänyt synteettisen kordieriitin, jota on menestyksekkäästi sovellettu Arabian tehtaalla liekinkestävien kokkipatojen massana. Jäävätkö edellä luetellut tapaukset historiaan vai löytyykö nykytekniikasta niille jatkoa?

Vuolukiviuniteollisuudessa syntyvälle sahausjätteellä, joka ei ole ongelmajäte, on tällä hetkellä vähäistä käyttöä. Elämme aikaa, joka etsii ekologisia ratkaisuja ja sen tähden mineraalien luovat sovellukset ovat yleisen maun kannalta sopivia, jopa toivottavia. Nykyajan uusilla analysointilaitteilla, kuten elektronimikroanalysaattorilla, röntgendifraktometrillä ja stereomikroskoopilla mahdollistuu luonnonraaka-aineiden analysointi tarkasti ja siten niiden käyttäytymistä on mahdollista kontrolloida. Tutkimustuloksia pystytään käsittelemään nopeasti ja siten suomalaisten mineraalien sovellutus vauhdittuu. Vuolukivensahausjätteen tai kotimaisen dolomiitin käytöllä on taloudellista merkitystä vasta sitten, kun pien- tai keskisuuri teollisuus korvaavat tuotannossaan valmistusraaka-aineita, jotka ovat tuontitavaraa.



Kuva.
Vuolukiven
sahaus
kappaleiksi,
joista
rakennetaan
uuneja.

Keramiikkataiteessa "epäpuhtailla" raaka-aineilla, luonnon mineraaleilla, on merkitystä luovan yksilön tunnetasolla ekologisena vaihtoehtona. Suomalaisten mineraalien valinnalla vaikutetaan itsenäisesti ja luovasti toimivan piensarjateollisuuden tulevaisuuteen. Raaka-aineiden käyttöturvallisuudesta ja kelvollisuudesta vastaa tuotteen valmistaja tai jälleenmyyjä, mutta epäpuhtaiden mineraalien soveltaminen ja siinä onnistuminen jää oman ammattitaidon varaan.

Kemiallisesti puhdistettujen ja epäpuhtaiden aineiden välillä täytyy tehdä valinta, koska sillä on merkitystä valmistustekniikkaan. Luonnonvaraisten mineraalien hyödyntäminen herättää sekä esteettisiä että eettisiä kysymyksiä. Läheltä saatavien raaka-aineiden valinta ja käyttö lisäävät riskinottoa ja yllätyksiä, jotka voivat olla markkinoinnissa juuri se, mitä piensarjatuotteelta odotetaan.

Kiitän tämän työn erivaiheissa mukana olleita, Taideteollisesta korkeakoulusta: Markku Reunanen, Kimmo Virtanen, Raino Ranta, Jon Nykänen, Terhi Vähäsalo, Kirsi-Marja Siren, Kirsi Kaarna, Sarita Mäkinen, Helena Leppänen, Inkeri Sava, Kaija Tolvanen, Ilkka Huovio. Helsingin Yliopiston geologian museosta: Martti Lehtinen. Geologian tutkimuskeskuksesta: Sade Harle. Juuan kunnasta: Tulikivi Oy ja Juuan dolomiittikalkki Oy, Jyrki Teeriaho ja Ahti Puumalainen. Kiitän omaa laitostani, keramiikka- ja lasitaiteen laitosta, tuesta ja yhteistyöstä.

Airi Hortling 1994

Suomalaisia kivilajeja soveltava käyttötutkimusidea tähtäsi pääasiassa keramiikkamassojen ja – lasitteiden kehittämiseen. Epäpuhtaiden raaka-aineiden käyttö on yhä edelleen enemmän ideologista kuin taloudellista. Yrittäjät tekevät satunnaisia kokeita. Ekologisuus käsitteen kehitys vie kivilouhosten jättekivien käyttöä lähemmäksi. Ideologian kehitys voidaan nähdä osana sitä keramiikkataiteen esteettisyyttä, jota on arvostettu länsimaissa kiinalaisen ja japanilaisen keramiikan traditiona, ja mikä vuosituhannesta toiseen jatkuvasti elää kiinnostuksena keramiikka-alan taitajien keskuudessa. Lasitteiden syntyhistoriaan liittyy oivalluksia, analysointia ja jatkuvaa kokemuksen hallintaa. Jokaisen keramiikan tekijän tulee itse arvottaa itsellensä käyttösovellutuksen merkitys. Mitä luonnonmineraalien poikkeuksellinen valinta merkitsee sekä valmistajalle että vastaanottajalle? Voiko keramiikan valmistusmateriaaleissa eri raaka-ainevaihtoehtojen käyttäminen synnyttää edelleen uusia esteettisiä kokemuksia?

Tämän uuden Kivinen Maa dokumentin tallentamisessa sähköiseen muotoon internet sivuilleni on toteutunut Janne Lummaan merkittävällä avustuksella, josta hänelle kiitokset.

Airi Hortling 2010



Kuva. Sahattuja uunin valmistukseen tarkoitettuja vuolukivilaattoja varastossa 1993.

1. Maa-alkalit

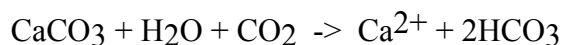
Maa-alkalimetalleja ovat beryllium Be, magnesium Mg, kalsium Ca, strontium Sr, barium Ba ja radium Ra. Suppeammassa mielessä luetaan maa-alkalimetalleihin ainoastaan Ca, Sr, ja Ba, koska ne muistuttavat toisiaan. Keramiikassa käytettäviä maa-alkalimetallien oksideja ovat esiintymisjärjestyksessä kalsium- barium- ja magnesiumoksidi. Magnesiumoksidia käytetään erikoistapauksissa korkeissa lämpötiloissa. Maa-alkalimetallien oksidien sovellus, paitsi strontiumoksidin, on yleisesti tunnettua keramiikan valmistuksessa. Magnesium- ja kalsiumoksidi sisältyvät lähes kaikkiin savianalyyseihin, missä ne esiintymisensä prosenttimäärän mukaisesti vaikuttavat saven lämmönkestävyyteen ja muihin ominaisuuksiin kuten esimerkiksi polttoväriin. Maa-alkaleista kalsium ja magnesium sijoittuvat maan kuoren yleisimmin esiintyvien alkuaineiden joukkoon.

Taulukko 1.1: Maan ulkokuoren keskimääräinen koostumus (paino-%)

Happi	46,5
Pii	27,7
Alumiini	8,1
Rauta	5,0
Kalsium	3,6
Natrium	2,8
Kalium	2,6
Magnesium	2,1
Titaani	0,4
Fosfori	0,1

Maa-alkalien atomit eroavat kooltaan alkalien atomeista. Ne ovat pienempiä ja kevyempiä lukuun ottamatta bariumia ja radiumia. Maa-alkalimetallien reaktiivisuus on vähäisempi kuin alkalimetallien, mitkä reagoivat herkästi lämpötilan vaihdellessa. Maa-alkalit ovat väriltään hopeanvalkoisia ja kevyitä metalleja, niiden sulamispisteet ovat paljon korkeampia kuin alkalimetallien. Magnesium säilyy hyvin ilmassa, koska se peittyy suojelevalla oksidikalvolla ja veden kanssa se reagoi vasta keitetäessä. Kalsium on aktiivisempi ja hajottaa veden huoneen lämpötilassa. Kaikki maa-alkalit esiintyvät aina hapetusluvulla +2. Maa-alkalien yhdisteet, kuten karbonaatit, fosfaatit, ja silikaatit ovat vähäliukoisia. Ne eivät kykene liukenemaan veteen, mutta niiden karbonaatit liukenevat happoihin, jolloin karbonaattien hajotessa muodostuu hiilidioksidia. Karbonaatit voivat liueta hiilidioksidipitoiseen veteen aiheuttaen veden kovuutta.

Esimerkki 1.1: Kalsiumkarbonaatin hajoamisreaktio hiilidioksidipitoisen veden kanssa



Esimerkki 1.2: Magnesiumkarbonaatin hajoamisreaktio kuumennettaessa

$$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \text{ (kaasu)}$$

Karbonaatit hajoavat kuumennettaessa oksidiksi ja hiilidioksidiksi. Oksideina maa-alkaleilla on melko korkeasulamispiste yksinään. Muiden oksidien kanssa eutektisessa suhteessa ne sulavat alemmissa lämpötiloissa. Keramiikassa käytettyjen maa-alkalimetallien karbonaatit hajoavat kohoavan lämpötilan mukaan seuraavassa järjestyksessä:

MgCO ₃	650°C	CaCO ₃	900°C
SrCO ₃	1290°C	BaCO ₃	1360°C

Taulukossa 1.2 on esitetty maa-alkalimetallien ja niiden oksidien sulamislämpötilat. Lisäksi taulukossa on kaikissa keramiikan massoissa ja lasitteissa esiintyvien alumiinioksidin ja piidioksidin sulamislämpötilat. Rautaoksidi (Fe₂O₃) on otettu oksideja vertailevaan luetteloon mukaan sen esiintymisyleisyyden takia. Kaikilla mainituilla oksideilla on korkeampi sulamislämpötila kuin, mitä ovat polttolämpötilat tavallisimmilla lasitteilla ja massoilla keramiikan valmistuksessa. Lasitteen sulaminen alemmassa lämpötilassa kuin metallien oksidien sulamislämpötilat perustuu oksidien kesken tapahtuvaan eutektiseen reagointiin.

Taulukko 1.2: Metallien ja niiden oksidien sulamislämpötilat

Metalli	°C	Oksidi	°C
Mg	651	MgO	2800
Ca	865	CaO	2572
Sr	771	SrO	2430
Ba	725	BaO	1917
Al	660	Al ₂ O ₃	2050
Si	1410	SiO ₂	1715
Fe	1537	Fe ₂ O ₃	1445

2 Kalsiumoksidin käyttö keramiikassa

2.1 Kalsium ja kalsiitti

Kalsium Ca, on metalli, jota esiintyy luonnossa alumiinin ja raudan jälkeen runsaimmin, enemmän kuin magnesiumia. Kalkkisälpä, eli kalsiitti CaCO₃ on päämineraali kiteisessä kalkkikivessä. Puhtaana kalsiitti on väritöntä, heikosti läpikuultavaa. Mutta usein se on läpinäkymätöntä, valkoista tai harmaata. Kalsiittikiteet ovat yleisiä kalkkikivien raoissa ja onteloissa. Kalsiitti liukenee helposti happoihin, esimerkiksi laimeaan suolahappoon, mikä on hyvä tunniste.

Arkeologiassa tutkitaan keramiikkaesineiden valmistuksessa käytettyjen savien sisältämää kalsiittia happotestin avulla. Suurihuokoisten, kampakeramiikan kauteen kuuluvia ruukunkappaleita on rekonstruoitu kalkkikivi- ja happotesteillä. Selvitysteorian avulla on pyritty tutkimaan raaka-aineen koostumusta ja kalsiittipitoisuutta.

2.2 Kalsiitin kovuus

Kalsiitti on pehmeä mineraali. Mohsin kovuusasteikossa se on kolmantena (3), sitä on helppo naarmuttaa puukolla. Keramiikassa tavallisimpien lasitteiden kovuus on kovuusasteikossa välillä 4 ja 5. Erityistä kovuutta vaativissa tapauksissa lasitteiden kovuus voi olla 5 tai suurempi, jopa 7.

Taulukko 2.1: Mohsin kovuusasteikko

Mineraalin kovuus	Naarmuttaja	
Talkki	1	
Kipsi	2	Kynsi (2.5)
Kalkkisaälä, kalsiitti	3	
Fluorisaälä, fluoriitti	4	
Apatiitti	5	Puukko (5)
Maasaälä	6	
Kvartsi	7	
Topaasi	8	
Korundi	9	
Timantti	10	

Mineraalien kovuuden määrittämisessä käytetään Mohsin kovuusasteikkoa. Tähän kuuluu kymmenen mineraalia järjestettynä siten että jälkimmäinen on edellistä kovempi ja naarmuttaa edellä olevaa. Talkki on kovuusasteikon pehmein ja timantti kovin mineraali.

2.3 Kalsiumoksidin esiintyminen ja käyttö

Kalsiumoksidi, CaO ei esiinny sellaisenaan luonnossa, mutta sitä on yhdisteenä useissa eri mineraaleissa, joita käytetään keramiikan valmistuksessa raaka-aineena. Kalsiumyhdisteiden käytössä on otettava huomioon muiden mineraalien alkuaineiden vaikutus mekaanisiin ja termisiin ominaisuuksiin. Ainoastaan kalsiumkarbonaattia käytettäessä voidaan tarkastella reaktioita pelkästään CaO:n aiheuttamana. Sen vaikutus yhdessä muiden raaka-aineiden oksidien kanssa tulee huomioida erikseen eri lämpötiloissa ja poltto-olosuhteissa.

Luonnossa esiintyy kalsiumoksidia sisältäviä mineraaleja ja kivilajeja, joita käytetään lasitteissa ja massoissa yleisesti raaka-aineina, kuten liitu, joka on hyvin hienorakeinen kalsiitti, wollastiitti, dolomiitti ja apatiitti sekä biologinen luutuhka. Raaka-aineet ja niiden molekyylikaavat esitetään taulukossa 2.2. Dolomiitti käsitellään tarkemmin magnesiumoksidin yhteydessä kappaleessa 3.

Kalsiumboraatti (colemanite) on kemiallinen yhdiste ja sitä käytetään yleisesti sulatteena, sitä ei käsitellä tässä yhteydessä. Kalsiumboraatin (colemanite) voi korvata teollisesti valmistelulla sulatteella (P2954 Potterycraft) eri lasitteissa.

Taulukko 2.2: Kalsiumoksidin luonnossa esiintyvät raaka-aineet

Kaava tai molekyylikaava	Mineraali, kivilaji tai kemiallinen yhdiste
CaCO_3 tai $(\text{CaO} \cdot \text{CO}_2)$	Kalkkisälpä, kalsiitti, liitu, aragoniitti marmori (=metamorfinen kalkkikivi)
CaC_2	Kalsiumkarbidi
CaF_2	Fluoriitti, kalsiumfluoridi
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalsiumhydroksidi
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Kalsiumfosfaatti, luutuhka
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	Apatiitti mineraaliryhmä
CaSiO_3	Wollastoniitti
$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kalsiumboraatti-dihydraatti, kemiallinen yhdiste
$2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kalsiumboraatti, colemaniitti, kemiallinen yhdiste
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Anortiitti, eli kalkkimaasälpä ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Diopsidi, mineraalin kaava $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Dolomiitti, mineraalin kaava $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

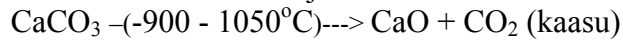
2.3.1 Kalkkikivi

Fossiilinen eli eloperäinen kalkkikivi on syntynyt kalsiumkarbonaattikuorella tai -runggolla varustettujen eläinten kasaantumisesta, esimerkiksi simpukan kuoret tai korallit. Monet vesieläimet muodostavat itselleen rungon tai kuoren aragoniitista (CaCO_3) tai kalsiitista. Kalsiumkarbonaattikuoret kasaantuvat pohjaan ja ajan myötä muodostavat kalkkikivikerroksia. Kerrostumissa aragoniitti muuttuu kalsiitiksi kiteytyen uudelleen. Useilla aineilla on erilaisia kiteisiä muotoja ja kalsiumkarbonaatti tunnetaan kahtena eri kiteisenä muotona, kalsiittina (kalkkisälpä) ja aragoniittina. Eri mineraaleilla voi olla myös samankaltainen kiderakenne ja kidemuoto, nämä ovat keskenään samanmuotoisia eli isomorfisia. Aragoniitin kanssa isomorfisia ovat keramiikan raaka-aineina käytetyt strontianiitti (strontiumkarbonaatti SrCO_3), viteriitti (bariumkarbonaatti BaCO_3) ja serussiitti (lyijykarbonaatti PbCO_3). Keramiikan raaka-aineita sovellettaessa aragoniitti, strontianiitti ja viteriitti eivät käyttäydy sulattajina samalla tavalla.

Kalkkikivilajeja ovat kiteinen marmori (kiteinen kalkkikivi), liitu ja mergeli. Luonnon marmori on rakeista kalsiittia. Se voi sisältää kvartsia ja sen kovuus vaihtelee 3 – 4 välillä, samoin kalkkikiven. Englannin kielen keramiikan kirjallisuudessa käytetty raaka-aine "whiting" (lime) on hienoksi jauhettua kalsiumkarbonaattia. Se on Englannin maaperämineraalien mukaan joko kalsiittia, liitua tai marmorina, kun taas amerikkalainen raaka-aine "whiting" on maan mineraalien mukaan hienoksi jauhettua kalkkikiveä. Saksassa käytetään pulverimaisena jauheena sekä liitua että kalsiittia (Calcium Carbonate, Kreide). Suomessa on saatavilla 2000- luvulla Lappeenrannassa louhitun wollastoniitin sivukivenä tuotettua liitua. Tuotenimellä Liitu FC7 on keramiikan valmistukseen soveltuva raekoko.

Nimen kalsiitti (mineralogian termi) sijaan keramiikassa käytetään raaka-aineen nimeä liitu (kalsiumkarbonaatti CaCO_3). Kalsiumkarbonaatin hajoamisreaktio alkaa noin $550 - 600^\circ\text{C}$ ja karbonaatti hajoaa $900 - 1050^\circ\text{C}$:ssa hiilidioksidiksi (CO_2 43,97 paino-%) ja kalsiumoksidiksi (CaO 56,03 paino-%). Kalsiumoksidin (CaO) sintraantumisreaktio tapahtuu lämpötilojen välillä $1260 - 1310^\circ\text{C}$ riippuen kalsiumkarbonaatin kiderakenteesta ja alkuperästä.

Kalsiumkarbonaatin hajoamisreaktio kuumennettaessa:



Suomen parhaat kalkkikiviesiintymät löytyvät Lappeenranta-Raahe- linjan länsipuolelta. Itä- ja Pohjois-Suomen kalkkikivet ovat magnesiumipitoisempia kuin läntisen alueen ja niitä nimitetään dolomiitiksi tai dolomiittiseksi kalkkikiviksi. Kalkkikiven louhinta on lisääntynyt Suomessa jatkuvasti 1990 luvulle asti. Taulukosta 2.3 ilmenee Suomen louhintapaikat ja määrät vuonna 1992.

Taulukko 2.3: Kalkkikaivokset ja niiden louhintamäärät Suomessa vuonna 1992

Kalkkikaivos (aloitusvuosi)	Hyötykiveä nostettu yhteensä tn	Sivukivi
Parainen (1898)	1 568 428	-
Ihalainen (1910)	1467 360	wollastoniitti
Tytyri (1925)	551 011	-
Ruokojärvi (1937)	339 940	dolomiitti
Mustio	322 866	-
Sipoo (1939)	178 573	dolomiitti
Förby (1917)	160 076	-

(Vuoriteollisuus No.2, 1993. 51. vuosikerta)

2.3.2 Liitu

Liitu on hienoksi jauhetun kalsiumkarbonaatin kauppanimi. Liidun on oltava teollisena raaka-aineena tuotteena laadultaan korkeatasoista, hienojakoista ja kemiallisesti puhdasta. Kaupalliselle liidulle on säädetty 1- ja 2-luokan laaturajat. Suurimmat teolliset liidun kuluttajat, paperi- ja maaliteollisuus sekä keraaminen teollisuus, määräävät liidun kaupallisen laadun. Se ei sisällä muita mineraaleja ja on yleisesti saatavilla oleva halpa raaka-aine. Suomessa louhittu liitu käytetään sen karkeudesta johtuen rakennusaineteollisuuteen. Sen kelpoisuus keramiikan valmistukseen ei riipu koostumuksesta vaan raekoosta. Keramiikka-alan vähäisen kuluttajakunnan tarpeita varten sitä ei huomioida taloudellisista syistä. Wollastoniitin sivukivenä louhittua kalsiumkarbonaattia on ollut saatavilla viime vuosina keramiikan käyttöön.

Taulukko 2.4: Liidun 1- ja 2- laadun kemiallisen analyysin epäpuhtauksien raja-arvot

	I- laatu		II- laatu	
	max%	min%	max%	min%
CaCO ₃	-	97-96	-	97- 89
MgCO ₃	2.0	-	8	-
Fe ₂ O ₃	0.25	-	0.25	-
SiO ₂	2.0	-	0.1	-
S/ SO ₃	0.1	-	0.1	-

Arabian tehtaalla on ollut käytettävissä erittäin korkeatasoinen myllylaitos, jossa murskattiin ja hienonnettiin sekä sekoitettiin massoiksi ja lasitteiksi tehtaan tuotannon raaka-aineet. "Kvarnverket" nimellä kutsuttu myllylaitos toimi 1900-luvun alusta aina 1970-luvulle asti massojen ja lasitteiden valmistusyksikkönä. Tehtaan materiaalien kehityksestä vastasi oma tutkimuslaboratorio alkaen vuodesta 1922. Se takasi tehtaan toiminnan riippumattomuuden muualta kuljetettavista valmistustuotteista. Arabian Posliinitehdas käytti 1940-luvulla, pula-aikana, fajanssi- ja posliinimassojen raaka-aineena hienonnettua marmorijauhetta (kiteinen kalkkikivi). Samaan aikaan käytettiin lasitteissa lietettyä (slammad) suomalaista liitua. Tehdas vaihtoi liidun 1950-luvun alussa ranskalaiseen, erittäin puhtaaseen ja laadullisesti korkeatasoiseen liituun (tuotenimi Violette etikette). Samaa liitua käytettiin keramiikan koulutuksessa vuosina 1963-86. Opetuksessa kokeiltiin 1980-luvulla lyhytaikaisesti maalien täyteaineen ja paperiteollisuuden ECC- laatujen sopivuutta. 1990 alussa siirryttiin käyttämään tanskalaista liitua (Rollovit kalk, Faxekalkbruk). Lopulta 2000-luvun alussa saatiin käyttöön suomalainen pulverimainen, kalsiumkarbonaattia FC7, jota louhitaan wollastoniitin sivukivenä.

Liitu on monipuolisesti käytetty sulate ja stabilisoiva raaka-aine keramiikan valmistuksessa. Hyvin vähäisestä liukoisuudestaan huolimatta pidetään sitä pääsääntöisesti veteen liukenemattomana raaka-aineena keramiikassa käytetyn määrityksen mukaan. Liitua käytetään määrällisesti eniten korkeanpolton lasitteissa, ja niissä liidun vähäisestä liukoisuudesta johtuva kolloidisuus parantaa lasitteen käyttöominaisuuksia siten, että se estää muiden raskaampien aineiden pohjaan painumisen. Sedimentoitumisen estoaineiksi teollisesti valmistetut keramiikan apuaineet sisältävät kalsiumyhdisteitä edellä mainitusta syystä.

2.3.3 Wollastoniitti

Wollastoniitti on kalsiumsilikaatti, CaSiO₃, (CaO 48,3 paino-% ja SiO₂ 51,7 paino-%), tavataan harvemmin suurina esiintyminä. Tämä kalsiumsilikaatti otettiin käyttöön keramiikan raaka-aineena New Yorkin valtiossa vasta vuonna 1952, jolloin löydettiin suuri ja hyvälaatuinen wollastoniittimineraalin esiintymä. Suomessa on Lappeenrannan lähellä Ihalaisessa kalkkikiven yhteydessä suuri wollastoniittiesiintymä (vrt. 2.3.2). Sen wollastoniitti on laadullisesti korkeatasoista sekä vähärautaista, se on myös suomalainen vientimineraali. Kvartsista ja kalsiitista voi syntyä wollastoniittia lämpötilan ollessa 450 – 600°C. Taulukossa 2.5 on verrattu suomalaisen ja amerikkalaisen wollastoniitin analyysijä keskenään.

Taulukko 2.5: Amerikkalaisen ja suomalaisen wollastoniitin analyysit (paino-%)

Amerikkalainen wollastoniitti		Suomalainen wollastoniitti
*		
SiO ₂	50.90	52 ± 1.0
CaO	46.90	43 ± 0.7
Al ₂ O ₃	0.25	1.00
MgO	0.10	1.00
MnO	0.10	-
Na ₂ O	-	max.0.20
K ₂ O	-	max 0.20
FeO ¹⁾	0.55	-
Fe ₂ O ₃ ¹⁾	-	max.0.25
TiO ₂	0.05	-
S	-	0.02
P	-	0.02
L.O.I ²⁾	0.90	max 1.20

* 1) Ihminen 1) FeO ja Fe₂O₃ lasketaan usein analyysissä yhteen. 2) Hehkutushäviö

Wollastoniitti on raaka-aineena hyvin heikosti veteen liukeneva, n. 0.02g /100 cm³. Yleisesti ottaen wollastoniittiin sisältyvän kalsiumin vähäistä liukenemista ei pidetä vahingollisena. Keramiikan valmistuksessa käytettynä se voi kuitenkin pitkän aikaa nesteessä seisotettuna flokkuloida (kiinnittää savisavihiukkaset yhteen) lietteen, esimerkiksi valusaven, punasavilasitteen tai engoben käytön yhteydessä. Wollastoniitilla ei voi korvata sellaisenaan kalsiumkarbonaattia huomioimatta sen silikaattiosuuden vaikutusta. Wollastoniitin sisältämä piidioksidi (SiO₂) lisää lasitteen lasimaisuutta (lasiainekerroksen paksuutta).

Wollastoniitin, CaSiO₃, olomuodon muutokset alkavat n. 675°C lämpötilassa, mutta vasta 1125 °C lämpötilassa wollastoniitti alkaa reagoida ja muuttuu pseudowollastoniitiksi (kiderakenteeltaan erilainen). Sen käytöllä saadaan korkeassa lämpötilassa kovapintaisia, sileitä ja kiiltäviä lasitteita. Matalan lämpötilan alueella kalsiumsilikaatti ei kykene reagoimaan riittävästi ja lisää sulan lasitteen viskositeettia. Keramiikkamassoissa wollastoniitti hydratoituu ja rapautuu, jos sitä käytetään liian alhaisissa lämpötiloissa esimerkiksi alle 1100°C. Kyseisessä tilanteessa kalsiumsilikaatilla, CaSiO₃, ei ole mahdollisuutta reagoida ja sitoutua muiden raaka-aineiden kanssa riittävästi. Haittana on, ettei hydratoitumisreaktio näy heti polton jälkeen, vaan vasta muutaman kuukauden tai vuoden kuluttua (2 - 4 v). Rapautumisilmiö (hydratoitumisreaktion vaikutus) kehittyy ja näkyy massan pinnan avohuokosissa. Niihin ilmestyy valkoista kalkkirapautumaa, pistemäistä valkoista pölyä. Massapinta, joka on ilman kosteuden, rikin ja hiilidioksidin kanssa eniten kosketuksissa, altistuu nopeimmin muutoksille ja muuttuu vähitellen valkotäpläiseksi. Massa voi murentua ja hajota vuosien kuluessa, se voi näkyä päällä olevan lasitteen runsaana säröilyinä. Samantapainen jälkireaktio, joka synnyttää pulverimaista pölyä lasitepinnalle, mutta on hitaampi kuin edellä mainittu, tunnetaan keramiikassa bariumoksidin aiheuttamana mattapintaisissa lasitteissa.

Wollastoniitin ja liidun vaikutuksesta polttoväri muuttuu keltaruskeasta vihertävänruskeaksi sintraantumisessa matalanpolton rautapitoisissa massoissa.

Matalanpolton ja kivitavarakeramiikan lämpötiloissa, ns. fajanssimassoissa (1100-1150°C), käytetään liitua tai wollastoniittia pieniä määriä sulatteena, sintraantumista edistämään. Liidun käyttö alentaa wollastoniittia tehokkaammin massojen sintraantumisen lämpötilaa matalissa lämpötiloissa (1050-1150°C).

Taulukko 2.6: Kertapolttoisen seinälaatan massa 1 ja 2 sekä kaakelilasite (paino-%)

Raaka-aine	Massa 1	Massa 2	Lasite
Wollastoniitti	55	-	14.3
Talkki	-	55	-
Kvartsi	15	15	8.7
Pallosavi	30	30	8.9
Boorisulate	-	-	19.5
Maasälpä	-	-	28.4
Sinkkioksidi	-	-	9.6
Bariumkarbonaatti	-	-	1.0
Tinaoksidi/Zirkoniumsilikaatti	-	-	9.6

(Parmalee, Cullen 1973)

Suomessa kaakeliteollisuus käyttää massassa wollastoniittia ja sen lisäksi kierrätetään kaakelimassan jauhattua sirua kaakelimassassa. Kaakelit valmistetaan kuivapuristamalla ja pinta peitetään ohuella massalietteellä. Massalietteen (engobe) tarkoitus on täyttää ja peittää puristustekniikasta johtuvat massan pinnan epätasaisuudet ja muodostaa hyvä lasitteen kiinnittymispohja nopeaa polttoa varten. Kaakelien lasitteena käytetään erityisiä booripitoisia kaakelilasitteita (Fastfiring glazes). Raakapolttamattomat mutta esikuumennetut, lasitetut kaakelit kertapoltetaan noin 38 minuutissa ja jäähdytetään nopeasti.

2.3.4 Anortiitti eli kalkkimaasälpä

Anortiitti, kalkkimaasälpä, on silikaattimineraali, sen kaava on $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ tai oksidimuodossa $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Anortiitti on toinen päätejäsen kiinteä-liuossarjassa (solid solution series) albiitti-anortiitti $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, jota kutsutaan plagioklaasiksi (plagioklaasimaasälväksi). Se on ollut aikaisemmin yleisempi keramiikan raaka-aineena muiden maasälpälajien rinnalla, mutta nykyään siitä on tullut harvinainen. Rapautuessaan anortiitti liukenee kiviaineksesta muita maasälpäjä herkemmin. Kalkkimaasälvän yhtenä rapautumisen syynä pidetään kalsiumin suurempaa atomikokoa verrattuna natriumiin ja kaliumiin. Muuten anortiitti on samanlainen kuin kali- ja natronmaasälpä. Vaikka plagioklaasi on yleinen luonnossa, n.40 % maan kuoresta, niin puhtaan anortiitin esiintyminen on harvinaista. Se on tärkeä keramiikan reaktioissa.

2.3.5 Kipsi ja fluoriitti

Kipsi on kidevedellistä kalsiumsulfaattia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Fluorisälpä eli fluoriitti on kalsiumfluoridia CaF_2 .

2.3.6 Kalsiumfosfaatti

Kalsiumfosfaatti $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sisältää CaO:ta 54,24 paino-%:a, P_2O_5 :a 45,76 paino-%:a. Kalsiumfosfaattia on luonnossa sekä apatiitissa että eläinten luissa. Keramiikassa fosfaatteja käytetään hyvin ennalta määrättyihin tarkoituksiin. Fosfaatti vähentää lasitteessa valon taitekerrointa ja aiheuttaa siinä läpinäkyvyyttä. Massojen valmistuksessa luutuhkana tunnettu kalsiumfosfaatti on tutumpi raaka-aine kuin apatiitti.

2.3.6.1 Luutuhka

Kalsiumfosfaattia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ on eläinten luissa. Luutuhkan kemiallinen kaava voidaan esittää muodossa $4\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$.

Taulukko 2.7: Luutuhkan koostumus (paino-%)

Kalsiumfosfaatti	85.90
Kalsiumkarbonaatti	5.90
Magnesiumfosfaatti	3.80
Natrium- ja kaliumkloridi	5.15

Taulukossa 2.7 on esitetty luutuhkan koostumus, mutta luutuhkan koostumus vaihtelee riippuen luiden alkuperästä. Luutuhka valmistetaan polttamalla ja siihen käytetään mieluiten nautaeläinten luita. On todettu, että nautaeläinten luut sisältävät vähemmän rautaa kuin muiden eläinten. Jauhettua polttojätettä kutsutaan luutuhkaksi, tai kalsiumfosfaatiksi, vaikka se ei ole puhdasta kalsiumfosfaattia.

Kuva. Poltetuista poronluista valmistetaan hienoksi jauhettua luujauhoa, kalsiumfosfaattia, jota käytetään luuposliinin raaka-aineena. Poltetu poronluuposliini, 1200°C , on erityisen valkoinen läpikuultava posliini (Hortling).



Ennen kuin luut kalsinoidaan 800-1000°C:n lämpötilassa, niin niistä höyrytetään rasva ja gelatiini pois. Poltetut luut murskataan ja jauhetaan veden kanssa. Jauhaminen kestää kunnes 75-80 paino-%:a tuhkasta on hienontunut pulveriksi, minkä raekoko on vähintään 10 µm tai vielä hienompaa. Luutuhkan annetaan seistä vedessä noin kolme-neljä viikkoa jauhamisen jälkeen, sitä iästetään(seisotetaan varastossa). Prosessin tavoitteena on liuottaa natriumia pois ja mahdollistaa kalsiumin (Ca^{2+}) vähäinen liukenevuus, mikä lisää jossain määrin luutuhkan flokkuloivaa ominaisuutta saven kanssa. Luutuhkan veteen liukenevuus on 0,023 - 3 g/100ml 20°C:ssa. Ominaisuus vaikuttaa luuposliinimassan käyttäytymiseen valmistustekniikan aikana. Sillä on merkitystä niille posliinisaville, jotka saavat plastisuutensa yksinomaan kaoliinista. Luutuhkaa käytetään luuposliiniesineiden (Bone China) valmistukseen, mikä on erityisesti englantilaisten kehittämä tekniikka 1700-luvulla. Polttolämpötilassa 1240°C luuposliini on kellertävän (luun valkoinen) valkoinen, ja hyvin läpikuultava, joka perustuu kalsiumfosfaatin kiteytymiseen sintraantuvassa massassa. Luuposliinin vedenimemiskyky on 0,3- 2,0 välillä poltettaessa 1220°C lämpötilaan. Luuposliini luokitellaan matalapolttoiseksi posliiniksi, koska useimmat posliinimassat poltetaan 1300-1450°C, jotta ne saavuttaisivat läpikuultavuuden tai riittävän kovuuden ja tiiviiden.

Massaesimerkit

Esimerkki (2.1)

Luuposliinimassa, raaka-aineet, (paino-%). Yleisin englantilainen seos

Luutuhka	50
Kaoliini	25
Cornish Stone	25

(Singer et al.)

Esimerkki (2.2)

Luuposliinimassa, (paino-%), Sk.8. Englantilainen seos

Luutuhka	50
Kaoliini	30
pallosavi	4
Cornish Stone	7
Kvartsi	3
Sulate	6
Sulatteen koostumus (paino-%)	
Cornish Stone	56-60
Kvartsi	20-30
Natriumkarbonaatti	8
Booraksi	8-10
Sinkkioksidi	8

(Singer et al.)

Esimerkki (2.3)

Luuposliinimassan (2.3) raaka-aineet (paino-%)

Kaoliini	30
Cornish Stone	18
Luutuhka	47
Luuposliinimassasiru	5

Luuposliinimassa (2.3)-analyysi (paino-%) Sk.8. Englantilainen seos

SiO ₂	32.27
Al ₂ O ₃	17.46
CaO	25.63
MgO	0.50
K ₂ O	1.48
Na ₂ O	1.35
P ₂ O ₃	21.21
	99.90

(Singer et al.)

Englantilainen von Spode Jr. kehitti vuonna 1794 luuposliinimassoja, joissa käytetään Cornish Stone (Cornwall Stone, eli Cornwallin kivi) nimistä maasälpävaltaista mineraaliseosta, mikä koostuu maasälvästä, kiilteestä ja kvartsista. Sitä käytetään sulattavana raaka-aineena ja se korvaa maasälpää Englannissa.

Taulukko 2.8: Cornish Stone'n ja maasälvän FFF kemialliset analyysit (paino-%)

	Cornish Stone	Maasälpä FFF
SiO ₂	72.6	68.4
Al ₂ O ₃	16.4	18.2
Fe ₂ O ₃	0.2	0.2
CaO	2.1	0.7
K ₂ O	4.4	7.8
Na ₂ O	3.1	4.7

Taulukossa 2.8 on verrattu englantilaisen Cornish Stone'in ja suomalaisen maasälpä FFF:n analyysijä keskenään. Analyysijä vertaamalla suurimmat poikkeavuudet voi todeta piidioksidin ja kaliumoksidin määrissä. Suomalainen maasälpä on kalimaasälpävaltainen alkalimaasälpä. Kalimaasälpä on Englannissa harvinaista. Maasälpä FFF on alkalimaasälpä. Se on vientimineraali ja tullut tutuksi englantilaisille keramiikan valmistajille. Amerikassa vastaava raaka-aine on Carolina Stone. Pohjois-Karoliinasta tunnetaan useita eri maasälpälajeja ja se on Amerikan suurin maasälvän tuottaja. Cornish Stone on myös amerikkalaisten tuntema raaka-aine.

Englannissa saavutetun suosion jälkeen luuposliiniesineiden valmistus levisi nopeasti muihin maihin. Sen polttolämpötila (1230-1240°C) mahdollisti useampien koristevärien käytön kuin mitä oli käytettävissä korkeamman lämpötilan maasälpäposliinin kanssa.

Esimerkki (2.4)

Luuposliinimassojen raaka-aineet (paino-%)

Luutuhka	38	46	48	42	44	38 ¹⁾
Kaoliini	25	24	31	29	24	12
Maasälpä	15	27	18	24	32	25
Kvartsi	22	3	3	5	-	25

1) Spode luuposliini (McNamara ja Kingery)

Lasiteraaka-aineena luutuhkaa käytetään rajoitetusti ainoastaan 1100°C lämpötila-alueella. Luutuhkaa voidaan käyttää tinaoksidin asemesta, kun tavoitetaan opaalista valkoista lasitetta. Jos sitä käytetään liian paljon tai liian korkeissa lämpötiloissa, se estää lasitteen läpikuultavuuden. Se aiheuttaa neulanreikiä ja kuplaisuutta.

2.3.6.2 Apatiitti

Apatiitti on oikeastaan mineraaliryhmä (fluoriapatiitti, klooriapatiitti, hydroksyyliapatiitti, karbonaatti-fluoriapatiitti ja karbonaatti-hydroksyyliapatiitti), jonka kaava voidaan kirjoittaa muotoon $\text{Ca}_5(\text{PO}_4[\text{CO}_3])_3$ (F, Cl, OH). Jos halogeeni apatiitissa on pelkästään klooria (klooriapatiitti) niin hajoamispiste on 1530°C ja jos halogeeni on fluoria (fluoriapatiitti) niin hajoamispiste on 1650°C. Apatiitin hajotessa vapautuva fosforipentoksidi reagoi lasitteen kalsiumoksidin kanssa ja vaikuttaa lasitteen ja massan rajapinnassa taitekertoimen lisääntymiseen. Lasitteissa apatiittia samoin kuin luutuhkaa voi käyttää vähäisiä määriä. Sillä on samat haittavaikutukset kuin luutuhkalla. Taulukossa 2.9 on verrattu apatiittimineraalia ja luutuhkaa keskenään.

Taulukko 2.9: Apatiitin ja luutuhkan analyysien vertailu (paino-%)

Oksidi	Apatiitti (Fluoriapatiitti)	Luutuhka
SiO ₂	0.06	1.80
Al ₂ O ₃ ja Fe ₂ O ₃	0.72	1.30
CaO	55.70	53.30
MgO	0.20	0.30
Na ₂ O ja K ₂ O	0.80	0.64
H ₂ O	0.28	-
F	3.10	3.20
P ₂ O ₅	39.24	40.14
	100.10	100.62

Apatiitti on laajalle levinnyt mineraali. Se esiintyy pieninä vaalean vihreinä hajarakeina miltei kaikissa kivilajeissa. Niiden rapautuessa kalsiumfosfaattia tulee pieniä määriä irtonaisiin maalajeihin. Vaikka apatiitti on yleinen mineraali, niin laajoja esiintymiä löytyy vähän. Apatiittiesiintymiä on Pohjois-Amerikassa, Pohjois-Afrikassa ja Kanadassa, lisäksi Kuolan niemimaalla (Hiipiän alue) tavataan apatiittia runsaasti. Suomessa apatiittia louhitaan Kuopion lähellä Siilinjärvellä. Louhinta on aloitettu vuonna 1980. Nykyisin louhinta on noin 600 000 tonnia apatiittia vuodessa. Siilinjärvellä apatiitti erotetaan vaahdottamalla (flotaatiomenetelmä).

Kalsiumfosfaatin lisäksi saadaan kalsiittia ja flogopiittia (kiillemineraali). Apatiitti on tärkeä teollisuusmineraali. Sen pääasiallinen käyttö on lannoiteteollisuudessa. Keramiikassa sitä käytetään lasitteiden ja emalien raaka-aineena. Samoin kuin luutuhka se soveltuu läpikuultavan kalsiumfosfaattimassan valmistukseen. Apatiittiposliini on kuitenkin harvinaisempaa kuin luuposliini. Apatiitti sisältää epäpuhtauksia (fluoria, klooria, magnesiumia jne.), jotka haittaavat sen käyttöä keramiikassa.

Taulukko 2.10: Amerikkalaisen apatiitin (fluoriapatiitti) kemiallinen analyysi (paino-%)

Oksidi	paino -%
CaO	54.00
P ₂ O ₅	40.50
MgO	0.14
Al ₂ O ₃	0.27
Fe ₂ O ₃	0.15
TiO ₂	0.04
SiO ₂	0.85
F	2.25
	98.20



Kuva. Apatiittimassa säilyttää apatiitille luonteenomaisen vihertävän väri polttogradientissa jonka maksimi lämpötila (oikean puoleisin levynäyte) on 1300°C.

Esimerkki (2.5)

Apatiittiposliinimassa Sk.8

Apatiitti	46
Kaoliini	24
Pallosavi	3
Cornish Stone	27

(Singer et al.)

Esimerkki (2.6)

Apatiittiposliinimassa Sk.8

Apatiitti	39
Kaoliini	34
Maasälpä	16
Kvartsi	11

(Singer et al.)



Kuva. Apatiittia ja flogopiittikiillettä on käytetty yhdessä raaka-aineena kivitavaramassassa, josta on poltettu gradientti maksimilämpötilaan 1225°C.

2.4 Kalsiumoksidin (CaO) merkitys sulattajana

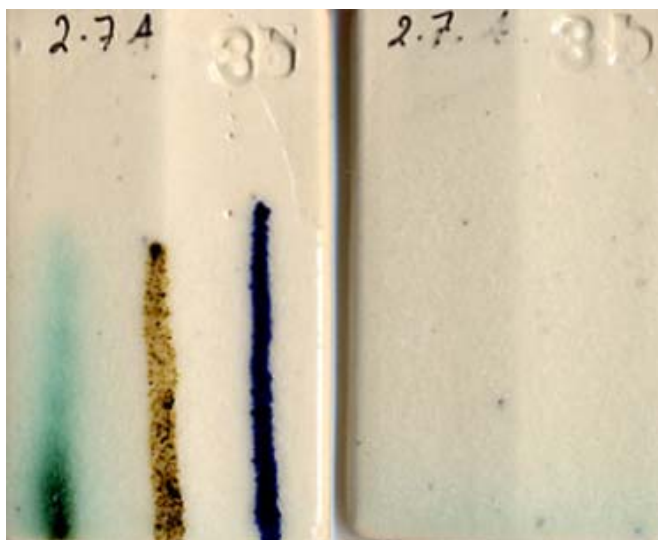
Kalsiumoksidilla on suuri merkitys sulattajana keramiikan valmistuksessa. Sitä esiintyy pääkomponentteina tai epäpuhtautena raaka-aineissa ja on siten mukana melkein kaikissa lasite- ja massa-analyyseissä. Massan ja lasitteen rajapinnassa kalsiumoksidi kiinnittää lasitteen tuotteen pintaan. Se toimii kaikissa lasitteissa, jotka poltetaan yli 1000°C (Sk.05a). Alle keila 05a poltetuissa lasitteissa se ei osallistu sulattamiseen (sulan muodostukseen), vaan sillä on päinvastainen sulamista estävä vaikutus. Matalan lämpötilan lyijylasitteissa kalsiumoksidi estää sulamista ja lisää samalla lyijyliukoisuutta.

Kalsiumyhdisteiden pääasiallinen käyttö ja merkitys on sulattava ominaisuus korkeissa lämpötiloissa. Kalsiumoksidi reagoi monipuolisemmin lämpötilan noustessa yli 1160°C (Sk.4). Kun kalsiumoksidia tuotetaan lasitteeseen enemmän kuin muut oksidit pystyvät eutektisessä suhteessa sitä liuottamaan, sulaminen estyy ja kyseessä on sulamaton, himmeäpintainen lasite. Puhutaan myös kalkkihimmeästä lasitteesta. - Kalsiumoksidin liiallinen käyttö aiheuttaa kalkkihimmeitä lasitepintoja, joita voi esiintyä sekä matalan että korkeanpolton lämpötila-alueilla.

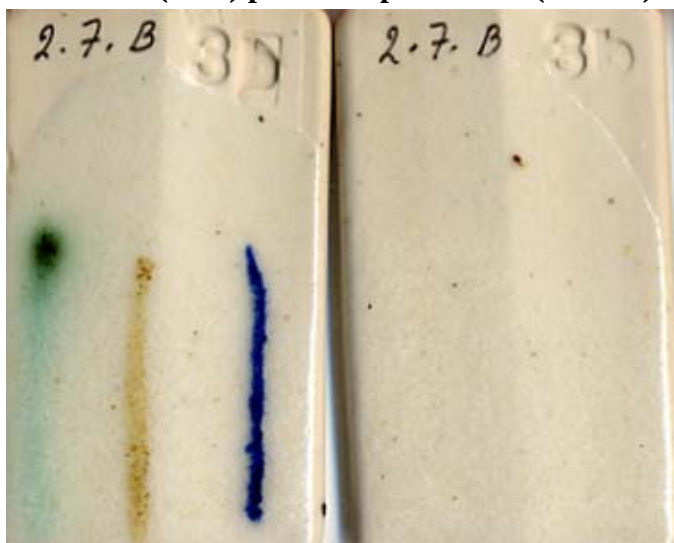
Kalsiumoksidia käytetään matalan polttolämpötilan alueella, koska se muiden oksidien (RO-ryhmä) kanssa sulaessaan muodostaa kovia silikaatteja piidioksidin kanssa. Se lisää pinnan kovuutta, mikä estää naarmuuntumista ja astianpesukoneiden aiheuttaa hankausta. Pinnan kestävyys on otettava huomioon käyttöesineiden lasitteissa. Boorisulatteissa kalsiumoksidia käytetään 0,5 ekvivalenttia natriumoksidin kanssa tai jopa 1,0 ekvivalenttia (kalsiumboraattisulatte).

Massoissa kalsiumoksidia käytetään edistämään sintraantumista. Siitä on seurauksena, että kalkkipitoiset massat kutistuvat paljon poltossa. Kalsiumoksidin käyttö näkyy massoissa kutistuman lisäksi selkeinä värimuutoksina. Valkoiset savilaadut voivat säilyttää valkoisuutensa tai muuttua kermankeltaiseksi riippuen massa-analyysissä esiintyvien rautaoksidin ja alkalien määristä. Kalsiumoksidi syventää harmaiden kivitavaramassojen sävyä, koska se vaikuttaa rautaoksidiin liuottavasti ja edistää massan sintraantumista. Matalapolttoisissa saviseoksissa, sekä valkoisissa että punertavissa fajanssimassoissa, kalsiumoksidi vaikuttaa huomattavasti polttoväriin. Runsaasti rauta- ja kalsiumoksidia sisältävät savilaadut (punasavet) muuttuvat oranssin keltaisiksi poltettaessa noin 1000 – 1080°C:n lämpötilaan. Polttokorkeuden ylärajalla, yli 1100°C, keltaisuus muuttuu sintraantumisen alkaessa vihertäväksi sävyksi. Sinkkioksidia sisältävät matalanpolton lasitteet korostavat tätä vihertävän keltaista massan väriä.

Lasite-esimerkit

Esimerkki (2.7A) polttolämpötila Sk.6 (1200°C)

Polttotulos. **Lasite 2.7A** on poltettu 1200°C sähköuunissa hapettavassa poltossa. Pinta säröilee, se on kiiltävä sekä neulanreikäinen. Lasitteella on korkea viskositeetti 1200°C lämpötilassa. Näytteen vihreä alareuna (oik.) on saanut polton aikana lähellä olevasta esineestä kuparioksidista höyryjä, jotka värjäävät pinnan.

Esimerkki (2.7B) polttolämpötila Sk.7 (1230°C)

Polttotulos. **Lasite 2.7B** on poltettu 1230°C sähköuunissa hapettavassa poltossa. Pinta on kiiltävä ja tasoittuu hyvin.

Lasitteen (2.7A ja B)* raaka-**aineet (paino-%) (1200-1230°C)**

Maasälpä FFF	28
Liitu	11
Dolomiitti	6
Bariumkarbonaatti	5
Sinkkioksidi	8
Kaoliini Standard Porcelain	15
Kvartsi	27

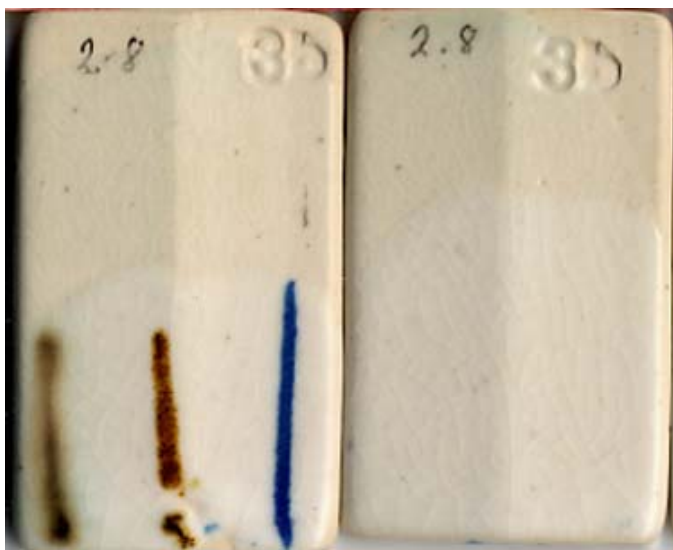
*Lasite X4A (Salmenhaara), sovellettu uudet raaka-aineet 1994.

Polttotulos. Lasitteet 2.7A ja B on poltettu 1200-1230°C sähköuunissa hapettavassa poltossa. Pinta säröilee ja on kiiltävä sekä neulanreikäinen. Lasitteella on korkea viskositeetti. Päällekkäiset lasitekerrokset erottuvat selkeästi. Korkeampi polttolämpötila on parempi. Ohut lasite sulaa paremmin kuin paksu. Lasite sisältää sekä barium- että sinkkioksidia, ja lasite ei sovellu elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa oleville pinnoille.

Lasitteen 2.7A ja B empiirinen kaava

K ₂ O	0.074		
BaO	0.072		
MgO	0.093		
Na ₂ O	0.061	Al ₂ O ₃ 0.297	SiO ₂ 2.537
CaO	0.416		
ZnO	0.280		
Fe ₂ O ₃	0.003		

Esimerkki (2.8)



Polttotulos. Lasite 2.8 on poltettu 1200°C ja 15 min. haudutus sähköuunissa hapettavassa poltossa. Pinta on silkkihimmeä ja pienisäröinen. Lasite sulaa sekä ohuena että paksuna kerroksena. Paksu kerros lisää valkoisuutta. Lasitteella on korkea viskositeetti. Päällekkäiset lasitekerrokset näkyvät selkeästi. Rautaoksidi värjää lasitteen keltaisen ruskeaksi, mihin vaikuttaa empiirisen kaavan RO – ryhmässä CaO määrä, 0.682 ekv.

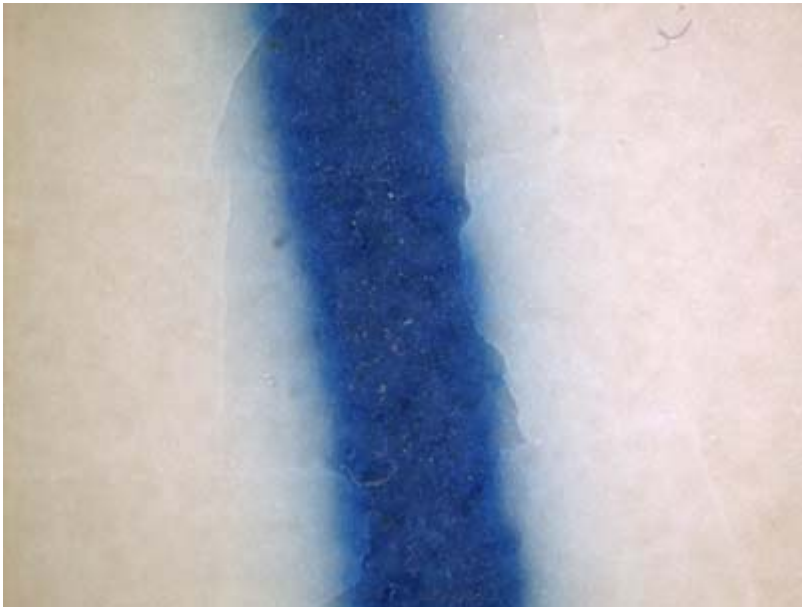
Lasitteen (2.8) raaka-aineet (paino-%) Polttolämpötila Sk. 6a-8 (1200- 1250°C)

Maasälpä FFF	75
Liitu	25

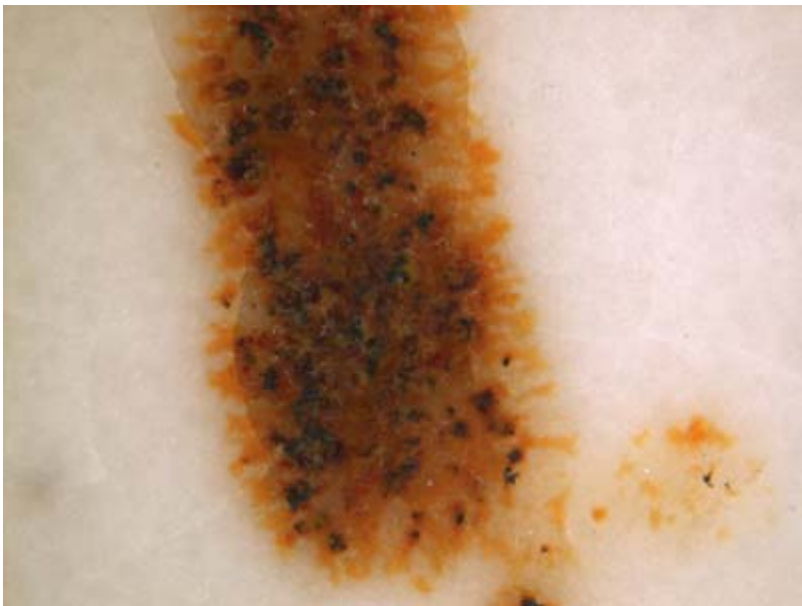
Lasitteen 2.8 empiirinen kaava

K ₂ O	0.151		
Na ₂ O	0.165	Al ₂ O ₃ 0.350	SiO ₂ 2.253
CaO	0.682		
Fe ₂ O ₃	0.002		

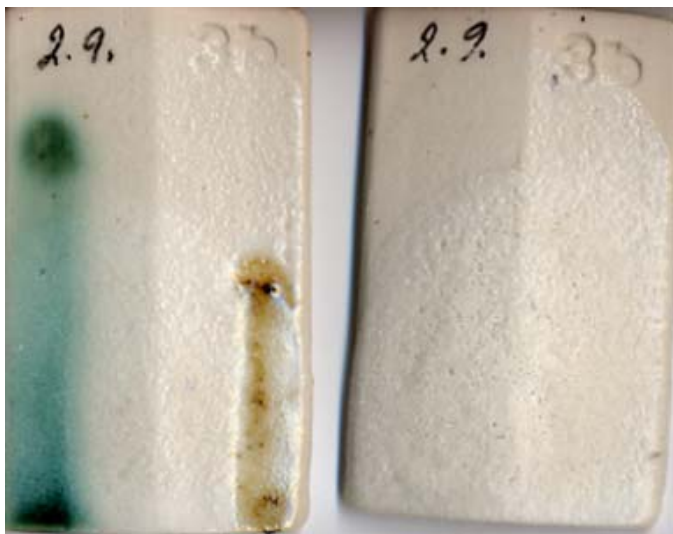
Raaka-aineyhdiste, kalimaasälpä 75 ja liitu 25, on eutektinen seos, jonka sulamislämpötila on 1200°C . Raaka-ainesuhteet, kalimaasälpä 80% ja liitu 20% tai kalimaasälpä 70% ja liitu 30%, sulavat heikommin kuin esimerkki. Esimerkkinä käytetty lasitteen koostumus on yleinen mattalasite keramiikan kirjoissa. Siitä voi olettaa että lasitetta käyttävät useat keramiikkataiteilijat.



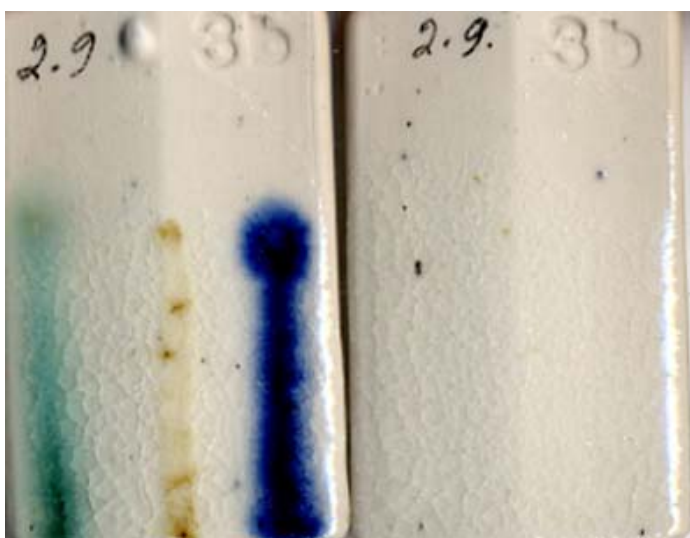
Lasite 2.8, suurennus 11.2. Lasite on himmeä. Pinta koostuu tiheästä kuplasta. Kobolttioksidi on maalattu lasitteen päälle.



Lasite 2.8, suurennus 11.2. Lasite on kalkkihimmeä lasite, joka värjäytyy rautaoksidilla keltaiseksi ja keltaruskeaksi. Rautaoksidi on maalattu lasitteen päälle.

Esimerkki (2.9) Liitulasite AH11, polttolämpötila (1300°C)

Tulos: Lasitenäyte AH11 ei sula 1250°C:ssa. Pinta ei tasoitu, vaan jää kuplaiseksi ja rosoiseksi.



Koboltiviiru leviää ja liikkuu kuplissa muodostaen viirun ympärille hunnun. Näyte on poltettu 1300°C. Se on kiiltävä ja pienisäröinen.

Esimerkin (2.9) raaka-aineet (paino-%). Liitulasite AH11 (1300°C)

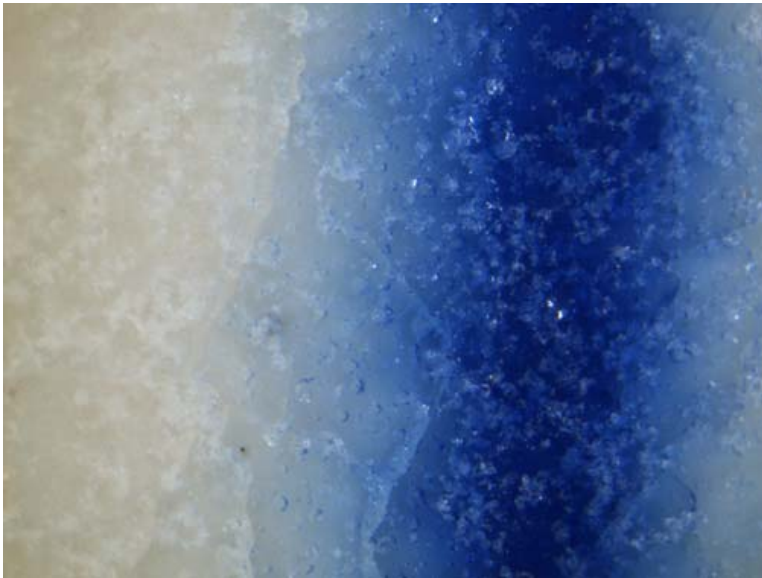
Liitu	34
Kvartsi	39
Kaoliini Standard Porcelain	27

(Hortling)

Lasitteen (2.9) empiirinen kaava

CaO	0.983		
K ₂ O	0.014	Al ₂ O ₃ 0.284	SiO ₂ 2.506
Fe ₂ O ₃	0.003		

Kalsiumoksidin määrä (0,983 ekv.) RO-ryhmässä vaikuttaa lasitteen korkeaan sulamislämpötilaan ja viskositeettiin.



Lasite 2.9, suurennus 11.2. Lasitteessa AH11, (1300°C) kobolttioksidi leviää maalattuna lasitteen päälle.



Kalsiumpitoinen (High Lime Glaze) lasite on värjätty kromioksidilla, Victorian green.

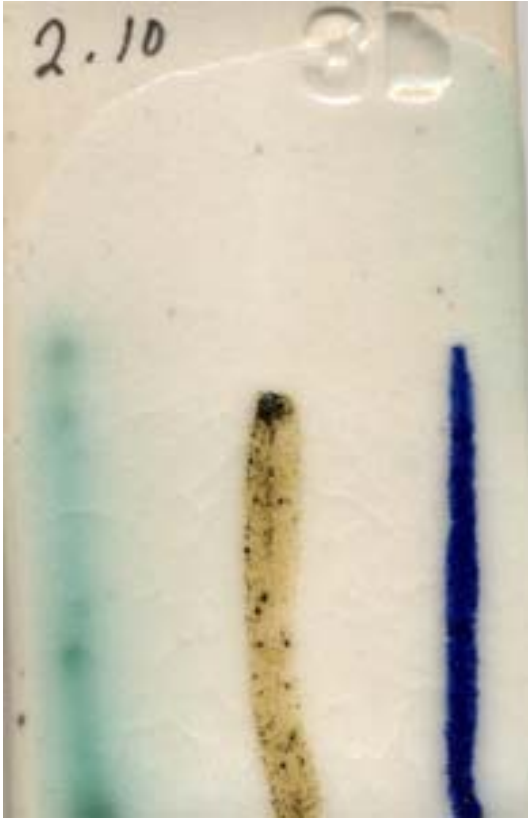
Lasitetta, AH11 (1300°C), voi värjätä värimetallioksideilla (esim. kromioksidi 0.5-1% + tinaoksidi 4-10%).

Kromioksidilla värjättyä kalsiumpitoista vihreää lasitetta kutsutaan **Viktorian vihreä (Victorian Green)**. Tämä kromivihreän sävy on yksi vanhimpia värillisiä lasitteita, mikä on muodostunut värisävy nimenä käsitteeksi myös pigmenteissä.



Esimerkki (2.9) Liitulasite AH11, Sk.10 (1300°C) sähköuuni ja puu-uuni (oik). Massapelkistyksessä lasite saa sinertävän sävyn. Näytteen päällä keltapilkullista tuhkaa puu-uunin liekeistä.

Posliinimassan päällä lasitteen kalsiumoksidilla on merkittävä osuus. Korkean piidioksidipitoisuutensa takia kovalle posliineille tarkoitettujen lasitteiden pääasiallisena sulatteenä on CaO. Lasitteen kalsiumoksidi reagoi massan raja-alueella piidioksidin kanssa kiinnittäen lasitteen massan pintaan. Posliiniesineet poltetaan suullaan polttotukien varassa. Polton jälkeen pinta hiotaan kiiltäväksi. Posliiniesineiden suuaukon hionnan takia massan ja lasitteen raja-alueen on oltava lasimaiseksi sintraantunut ja huomaamaton. Posliinin laatua arvostetaan sen mukaan miten näkymättömäksi massan ja lasitteen rajapinta pystytään häivyttämään hiomalla.

Esimerkki (2.10). Polttolämpötila (1200-1260°C)

Himmeä ja kiiltävä kivitavaralasite KX18 (Salmenhaara) Polttolämpötila Sk.6a-8 (1200-1260°C). Lasitteella on laaja käyttöalue, se sulaa jo 1200°C ja on himmeä ja 1260°C on hyvä taloustavaralasite. Lasite soveltuu useille erilaisille kivitavaramassoille. Puhdistuksen takia taloustavaralasitteet ovat yleensä pinnaltaan kiiltäviä, ja mahdollisimman sileitä. Lasite toimii hyvin ohuena kerroksena.

Lasitteen (2.10) raaka-aineet (paino-%). Lasite KX18. (1200-1260°C)

Maasälpä FFF	48	49
Liitu	16	18
Sinkkioksidi*	4	-
Kaoliini Standard porcelain	10	10
Kvartsi	22	23

(Salmenhaara 1968, Hortling 1996 sinkitön)

Lasitteen (2.10) empiirinen kaava

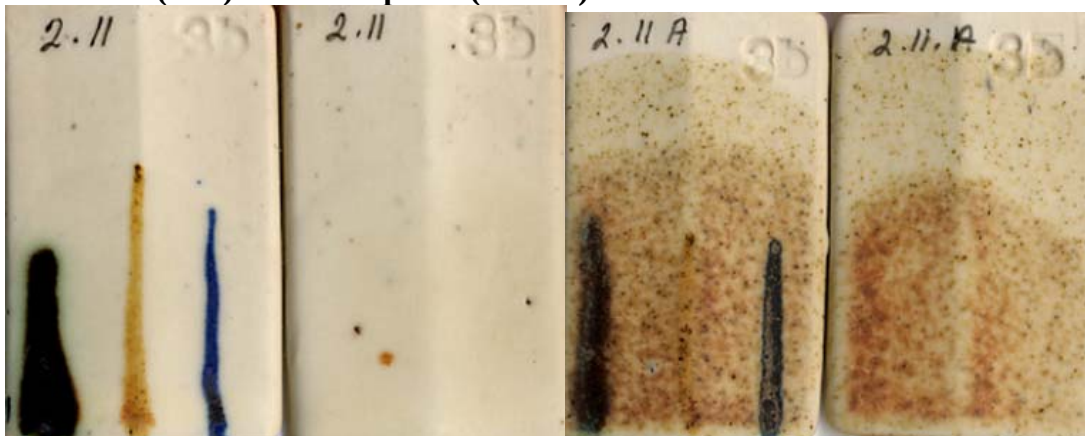
CaO	0.563		
K ₂ O	0.142		
Na ₂ O	0.125	Al ₂ O ₃ 0.412	SiO ₂ 3.378
ZnO	0.167		
Fe ₂ O ₃	0.003		

Kalsiumoksidi vähentää lasitteen läpikuultavuutta. Jos kalsiumoksidia on enemmän kuin mitä tarvitaan muiden oksidien sulattamiseen, se lisää sulamattomuutta. Tämä ilmenee tiheänä kidepeitteenä lasitteen pinnassa. Kiteiden koko ja muoto vaihtelevat riippuen muusta lasisulan koostumuksesta.

Kiteet voivat olla kooltaan hyvinkin pieniä tai suuria ja moniulotteisia. Kalsiumoksidin kiteiden muoto on monisärmäisempi kuin sinkkioksidin aiheuttamat kiteet. Sinkkikiteet syntyvät pintakerrokseen ja kasvavat tasossa. Kun keramiikassa puhutaan **kidelasitteista**, tarkoitetaan sinkkikidelasitteita, missä kiteiden muodostusta kasvatetaan hauduttamalla lasitetta maksimilämpötilassa ja toisessa vaiheessa 100 astetta jäähtyneessä lämpötilassa useita tunteja. Mitä kauemmin lasite hautuu, sitä suuremmiksi kiteet kasvavat.

Kalsiumkiteet ovat kolmiulotteisempia ja syntyvät myös lasitepinnan sisässä. Kalsiumoksidi kiteytyy pieniksi kiteiksi, joita voi tutkia mikroskoopilla. Kidekerros peittää lasitteen pinnan. Tällaisesta pinnasta keramiikassa käytetään termiä kalkkihimmeä tai kalkkimatta lasite. Kiteet on tunnistettu wollastoniitti- (CaSiO_3) ja anortiittikiteiksi ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kalkkimaasälpä). Tällainen lasite antaa eri paksuisina kerroksina monia eri värisävyjä rautaoksidin kanssa. Yleensä ohuet lasitekerrokset ovat väriltään huomattavasti tummempia kuin paksut kerrokset, jotka muodostavat vaalean värin tiheänä kidepeitteenä

Esimerkki (2.11). Polttolämpötila (1300°C)



Lasite-esimerkki 2.11 on poltettu sähköuunissa 1300°C. 2.11A lasitteeseen on lisätty rautaoksidia ja titaanidioksidia, syntyy pilkullisuus.

Lasitteen (2.11) raaka-aineet (paino%). Kalkkihimmeä lasite KXX14 (1300°C)

Maasälpä FFF	50
Liitu	22
Kaoliini Standard porcelain	8
Kalsinoitu kaoliini Standard porcelain	20

(Salmenhaara 1968, Hortling 1993)

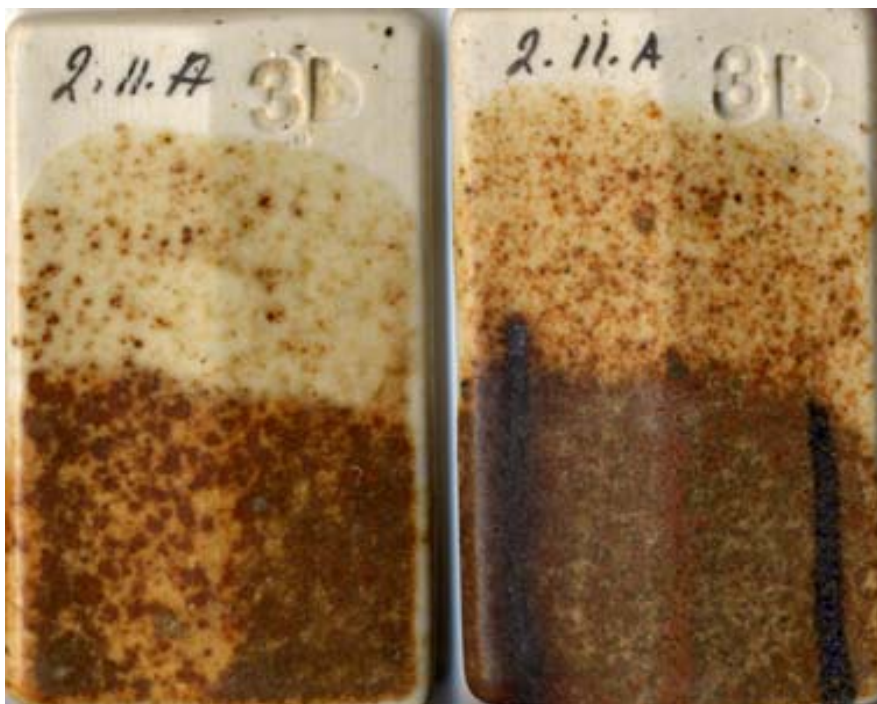
Lasitteessa on 20% Standard porcelain kaoliinia, joka on käytetty poltettuna. Raaka kaoliinia 8%. Jos raaka-aineena käytetään erikoisen paljon saviainesta kuten tässä esimerkissä, on mahdollista että lasite kuroutuu. Siitä syystä osa tarvittavaa kaoliinia on lisättävä poltettuna eli kalsinoituna (kidevedettömänä).

Kalsinoiminen. Kaoliini poltetaan pulverina noin 500-600°C, jolloin mineraaliin sitoutunut vesi poistuu. Huomautus: Kauppanimeltään Molokiitti on poltettua kaoliinia, mutta sen analyysi ei vastaa kaoliinia, jota käytetään raaka-aineena eli Standard porcelain, ECC.

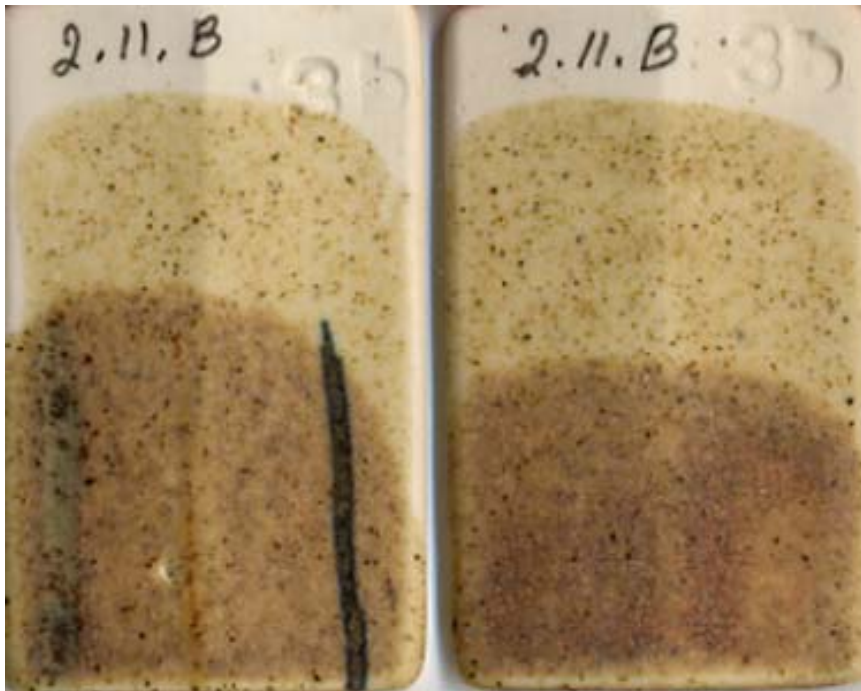
Lasitteen (2.11) empiirinen kaava

K ₂ O	0.150		
Na ₂ O	0.122	Al ₂ O ₃ 0.609	SiO ₂ 2.542
CaO	0.723		
Fe ₂ O ₃	0.005		

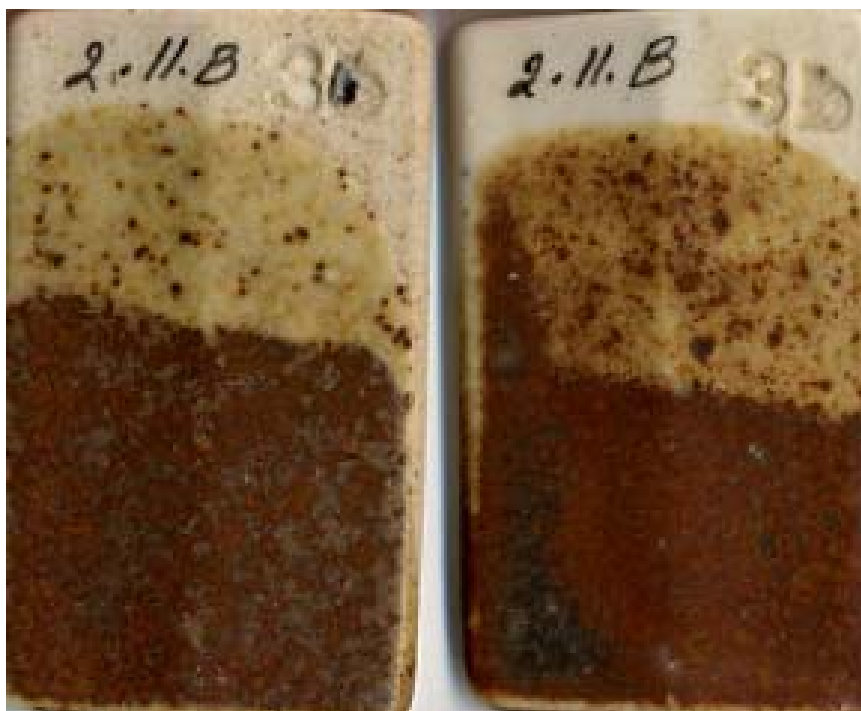
Tulos: Lasite on mattapintainen, kivimäinen ja kova 1300°C. Se soveltuu ohuena ja paksuna kerroksena tasoittuen hyvin. Jos lasitetta värjätään rautaoksidilla (näyte 2.11A), se muuttuu keltaruskeaksi ja määrästä sekä karkeudesta johtuen pilkulliseksi. Sävyä voi pehmentää titaanidioksidilla (2-3 paino-%) lasite 2.11B ja C. Soveltuu puu-uunipolttoihin lämpötila-alueella 1250-1300°C.



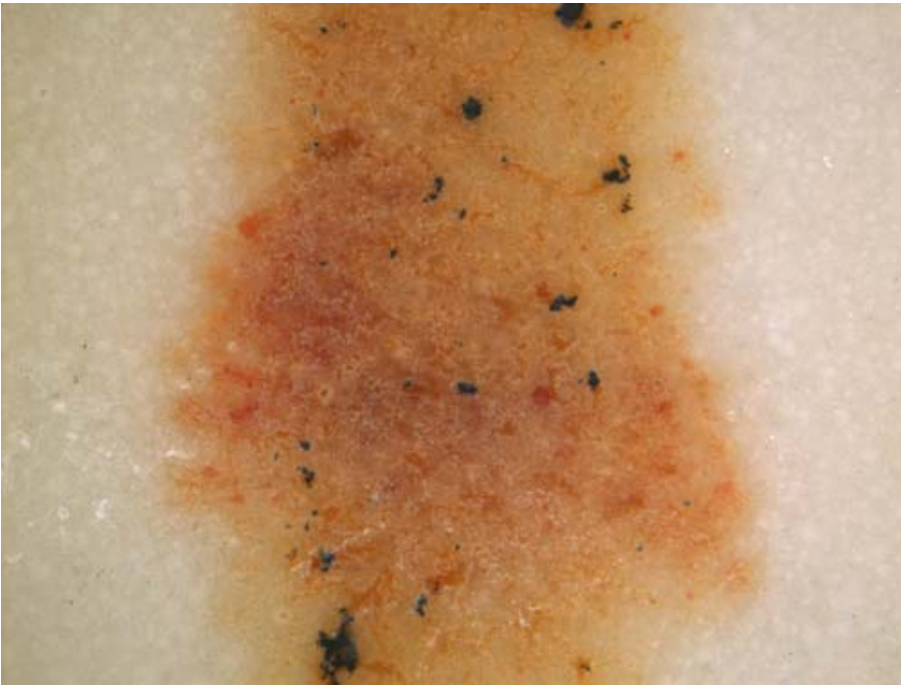
Lasite 2.11A on poltettu puu-uunissa 1300°C. Lasite on värjätty rautaoksidilla. Puupolton tuhka näkyy massan päällä pieninä pilkkuina.



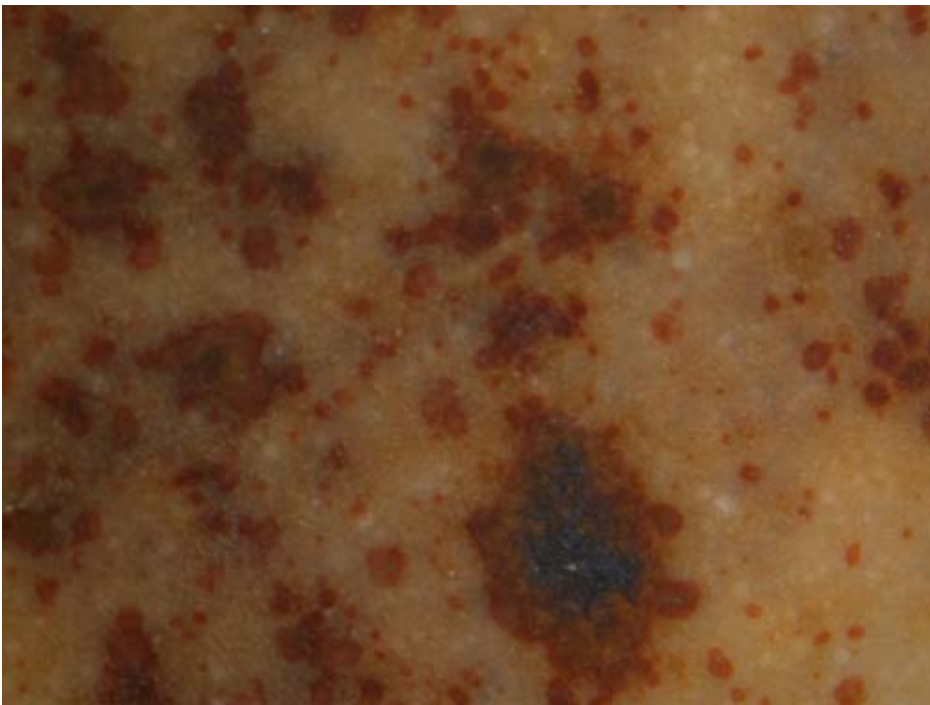
Lasite 2.11B on poltettu sähköuunissa 1300°C. Lasite on värjätty rautaoksidilla ja titaanidioksidilla, joka värjää lasitepinnan vähän punertavaksi.



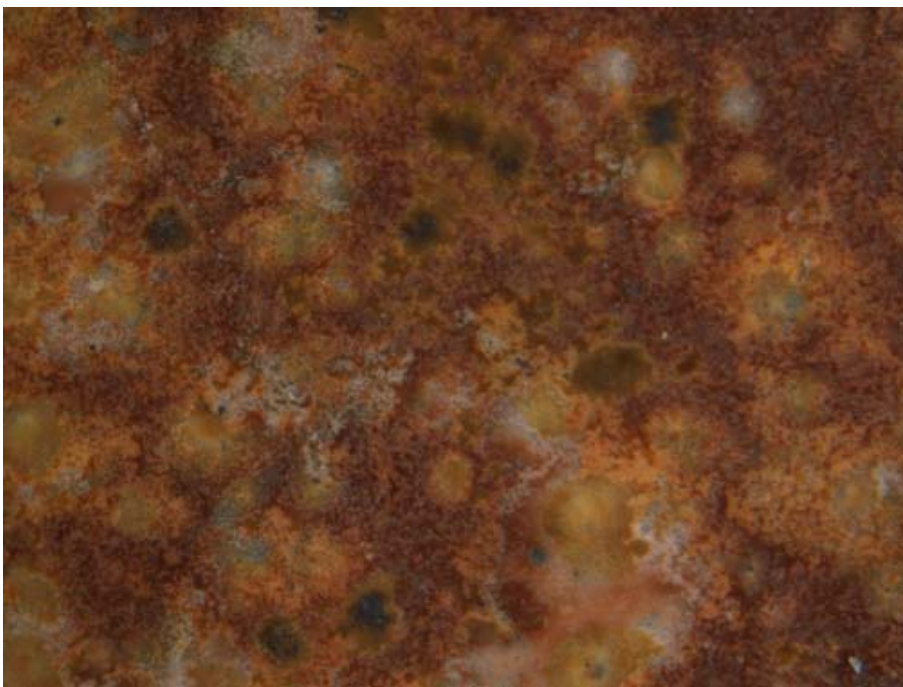
Lasite 2.11B on poltettu puu-uunissa 1280°C. Uunin tuhka lisää rautaoksidin määrää lasitteessa ja pilkullisuutta. Yläosa on lasitettu ohuella lasitteella ja alaosa paksulla. Lasitevahvuudet mahdollistavat käyttää samaa lasitetta monella tavalla.



Lasite 2.11A, suurennus 11.2, Lasite on maalattu rautaoksidilla, joka on heleä keltainen kalsiumpitoisessa lasitteessa. Lasite on poltettu sähköuunissa 1300°C.



Lasite 2.11B, suurennus 11.2, Lasite on värjätty rautaoksidilla ja titaanidioksidilla. Lasite on ohut kerros. Lasite on poltettu puu-uunissa 1280°C.



Lasite 2.11B, suurennus 11.2, Lasite on värjätty rautaoksidilla ja titaanidioksidilla. Lasite on paksu kerros. Lasitteen värit muuttuvat lasitekerroksen vahvuudesta johtuen ja alla olevan massan värin vaikutuksesta, mitä valkoisempi massa sitä heleämmät keltaruskeat sävyt. Lasite on poltettu puu-uunissa 1280°C.

Kuparioksidilla voi värjätä lasitetta (alla), ja saa myös erilaisia kuvioita eri paksuisilla lasitekerroksilla, mutta oksidi haihtuu voimakkaasti kokeissa polttolämpötiloissa ja vaikuttaa viereisiin esineisiin.



Esimerkki (2.12)**Lasitteen (2.12) raaka-aineet (paino-%). Maasälpälyijy-lasite (1200-1230°C)**

Kalimaasälpä FFF	32
Liitu	5
Lyijysulate P2950	25
Sinkkioksidi	3
Standard porcelain kaoliini	5
Kvartsi	30

(Hortling 1970)

Esimerkki (2.12) empiirinen kaava

CaO	0.249		
PbO	0.337		
K ₂ O	0.128		
Na ₂ O	0.113	Al ₂ O ₃ 0.375	SiO ₂ 4.814
ZnO	0.171		
Fe ₂ O ₃	0.002		

Lyijysulatteita on käytetty suurteollisuuden lasitteissa yleisesti 1900-luvun alusta lähtien nopeuttamaan lasitteen sulamisreaktiota alhaisissa lämpötiloissa. Lyijyoksidi alkaa haihtua lasitteesta 1000°C jälkeen ja poistuu lähes kokonaan 1200°C, jolloin lasitepintaan ei jää lyijyä haitallisena tekijänä. Päästökaasuina lyijy laskeutuu jonnekin ja jää vaikuttamaan maaperään.



Tulos: Lasitenäyte on 1200°C:ssa vähäkiiltainen ja sulava. Sillä on korkea viskositeetti. Lasitteen voi polttaa korkeammalle kuin lämpötilaan 1200°C. Lasitteen sisälle kehittyy tiheä kuplarakenne, joka heikentää läpinäkyvyyttä eli lisää opaalisuutta. Lasitteessa on paljon piidioksidia, joka tuo lasimaisuutta. Sekä sinkki- että lyijyoksidi vaikuttavat kobolttioksidin syvän siniseen värisävyyteen.

2.4.1 CaO:n merkitys matalanpolton lasitteessa

Kalsiumoksidia voidaan käyttää ainoastaan pienissä määrissä matalanpolton lasitteissa (1000°C), koska se lisää lasitteen viskositeettia, sulamattomuudesta johtuvaa jähmeyttä. Se on tärkeä matalien lämpötilojen lasitteissa **kovien silikaattien muodostajana**. Kalsiumoksidi, vähänkin käytettynä, parantaa lasitepinnan kovuutta sekä lisää hankaus- ja naarmuuntumiskulutusta. Ellei karbonaatin sisältämä hiilidioksidi pääse polton aikana vapautumaan lasisulasta ennen kuin se alkaa jäähtyä, voi karbonaatista irtautuva kaasu aiheuttaa lasitteessa kuplaisuutta.

Taulukko 2.11: Lasitteet Ah 1-4
Polttolämpötila Sk. 02a-2a (1040-1100°C)

Lasite-sarja Ah, (paino-%)	1	2	3
*Lyijysulate	58	50	58
Maasälpä FFF	10	12	10
Liitu	7	7	3
Kaoliini, Standard porcelain	4	8	7
Kvartsi	18	18	22
Sinkkioksidi	3	5	-

(Hortling) * Lyijybisilikaatti 2950, Pottery Craft

Taulukossa 2.11 on esimerkkejä ns. fajanssilämpötilan lyijylasitteista. Lämpötilan kohotessa yli 1000°C, niin PbO alkaa osittain haihtua. Lyijylasitteissa, jotka muuten ovat pehmeitä lasitepintoja, käytetään kalsiumoksidia (0,2-0,4 ekvivalenttia). Sitä ei käytetä suuria määriä, ei enemmän kuin 0,4 ekvivalenttia 1000°C:een lasitteessa, koska se estää PbO:n ja SiO₂:n sitoutumista lasisulassa. **Kalsiumoksidi vaikeuttaa**

lyijysilikaatin muodostumista, ja siten se lisää lyijyliukoisuutta.

2.4.2 CaO:n merkitys matalanpolton massoissa

Niiden matalanpolton massojen, joissa on käytetty liitua, raakapolton lämpötilan nousunopeuteen kannattaa kiinnittää huomiota. Polton tulee nousta hitaasti kalsiumkarbonaatin hajoamisreaktion takia. Paksuseinäisissä tuotteissa täytyy huokoisen pinnan pysyä avoimena, jotta jopa seinämän keskeltä kaasut ehtivät purkautua ja vapautua pinnan kautta 900°C lämpötilassa. Mikäli massa alkaa sintraantua, niin pinta tiivistyy ja sulkeutuu. Kaasut jäävät massan sisään kuplina, jotka paisuttavat massaa ja näkyvät lopulta esineen pinnan epätasaisuutena.

Kalsiumoksidin käyttö vaikuttaa massan sintraantumisen lämpötilaan.

Kalsiumoksidi säätelee rautaoksidin värisävyä kaikissa massoissa. Myös valkoiset ja vaaleankellertävät fajanssityyppiset massat sisältävät hyvin vähän rautaoksidia, mitä kalsiumoksidi värjää kellertäväksi. Rautapitoisen suomalaisen saven kanssa käytettynä kalsiumoksidin värjäävä vaikutus näkyy selkeämmin kuin valkoisilla massoilla. Se muuttaa punaruskean massan värin kellertävän ruskeaksi ja on huokoisempi kuin vastaavassa lämpötilassa poltettu pelkkä punasavi. Kun rauta- ja kalsiumpitoista matalanpolton massaa poltetaan sintraantumisen lämpötilaan asti, sen väri muuttuu kellertävästä vihreäksi tai tummanruskeaksi joka on vihreäsävyiseksi.

Värisävyt riippuvat CaO:n määrästä ja lämpötilasta. Etelä-Euroopassa kalsiumrikas kallioperä rapautuessaan vaikuttaa matalanpolton punasavilaatuihin. Ne ovat poltettuna kalkkipitoisuudesta johtuen kellertäviä ja huokoisia. Sintraantuneina kivitavaralämpötilassa ne ovat väriltään vihertävän ruskeita. Sintraantumisen lämpötilan polttoalue on kapea johtuen kalsiumoksidin eutektisestä käyttäytymisestä. Savia käytetään pääasiassa huokoisten taloustavaroiden valmistuksessa ns. fajanssin polttolämpötila-alueella 1075 – 1200°C. Etelä-Euroopasta keramiikassa tunnetaan käsite majolika- esineet. Ne ovat matalanpolton lämpötilassa poltettuja, huokoisia, vaalean keltaruskeasta massasta valmistettuja esineitä (kalsiumpitoisesta massasta valmistettuja), jotka on lasitettu tinalyijy-lasitteella, mikä peittää massan värisävyyn täydellisesti. Majolika- esineet on usein koristettu maalaamalla koboltti-, kupari-, mangaani- ja rautaoksidilla. Kalsiumoksidi vaikuttaa voimakkaasti sintraantumiseen alkaen 1050°C:sta. Massan sintraantumisen- ja sulamislämpötilojen ero voi olla kaksi keilan väliä. Kovin suuria riskinottoja kalkkipitoinen matalanpolton massa ei kestä. Kalsiumoksidin reagointiin ja sintraantumiseen vaikuttavat massan kemiallisen analyysin osoittamat alumiinioksidin ja piidioksidin määrät. Fajanssityyppisissä valkoisissa massoissa kalsiumkarbonaattia voidaan käyttää aina 30 paino-%:iin asti, mutta silloin massa muuttuu huokoiseksi ja herkäksi nopeille lämmönvaihteluille. Suuri kalkkipitoisuus massassa vaikeuttaa lasitteen pinnan muodostusta. Kun massan CaO kohtaa sulan lasitteen piidioksidin niiden yhteisessä rajapinnassa, kalsiumoksidi liuottaa lasitetta ja kehittää kalsiumsilikaattia. Kalsiumoksidin ja piidioksidin keskinäisen reagoinnin tuloksena rajapinta kasvaa ja lasitepinta siirtyy osaksi massaa. Jäljelle jäävästä lasitteesta tulee niukka, reikäinen tai karhea, eikä se muodosta ehyttä lasikerrosta.

Taulukko 2.12: Esimerkkejä valkoisista engobeista 1050-1100°C

Raaka-aine	EN1	EN2	EN3	EN4
Pallosavi, Hyplas 64 ¹⁾	35	40	30	30
Kaoliini, Grolleg ¹⁾	30	40	35	35
Maasälpä FFF	15	-	15	15
Boorisulate P2953 ²⁾	15	10	5	15
Liitu	5	10	15	5
Värjäävät oksidit				
Zirkoniusilikaatti		-	5	2
Koboltikarbonaatti	4	3	-	4
Vihreä pigmenttiväri *)	10	2	-	-
Rautaoksidi	-	2	6	8
Kromioksidi	-		4	

(Hortling). 1) ECC savi, 2) Pottery craft Ltd,

*) Käytä vihreää pigmenttiväriä. **Kuparioksidi ja kuparikarbonaatti engobessa lyijylasitteen alla lisäävät lasitteen lyijyliukoisuutta yli kymmenkertaisesti.**

Engobet eli savilietteet, jotka käytetään savipinnan peitteenä, tulisi sekoittaa kuulamyllyssä homogeeniseksi seokseksi. Ennen kuin jauhetaan posliinikuulamyllyssä, savia tulee liettää vedessä vähintään yksi vuorokausi.

Raaka-aineiden hienontamisesta on enemmän kappaleessa 5. Liitua voi käyttää engobeissa hienompia raekokoja kuin 200 mesh, mikäli haluaa pinnan tiivistyvän. Liitu voidaan korvata talkilla tai hienojakoisella vuolukivijauheella, mikäli engoben pintaa ei lasiteta vaan kiillotetaan.

2.4.3 CaO:n merkitys korkeanpolton lasitteessa

Kalsiumoksidin pääasiallinen käyttötarve on ns. korkeanpolton kivitavaralasitteissa. Sen runsas käyttö johtuu siitä, että se on hyvä stabilisaattori ja sillä voi säätää lasitteen viskositeettia. Se muodostaa sulaessaan kovia kalsiumsilikaatteja, jotka vaikuttavat lasitteen kovuuteen alkaen jo 1100°C:n lämpötilassa. Kalsiumpitoinen lasite säröilee, jos CaO:n määrä ylittyy käyttötilanteessa. CaO:n aiheuttama kiteytyminen näkyy himmeänä pinnan muodostuksena osittaisesti tai kokonaan riippuen lasitekerroksen vahvuudesta.

Kalsiumoksidi madaltaa lämpölaajenemista jos sitä verrataan muihin alkaleihin. Kalsiumoksidin määrä RO-ryhmässä säätelee sulattajana lasitteen vetolujuutta. Sulamattomuutta edistäessään CaO lisää puristelujuutta. Tilanteessa, jolloin lasite laajenee enemmän kuin massa, se puristaa massaa, ja se aiheuttaa säröilyä.

Kalsiumoksidi muokkaa rautaoksidin värisävyjä keltaisiksi ja keltaruskeiksi sekä kromioksidista ruohon vihreän sävyn. Esimerkiksi kromioksidista valmistettujen vihreiden pigmenttivärien kanssa suositellaan usein kalkkipitoisia (high lime glazes) lasitteita. Useiden värien kanssa kalsiumoksidi on neutraali.

Lasite-esimerkkejä

Esimerkki (2.19)

Lasitteen (2.19A ja B) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasite KL1 (1230-1250°C)

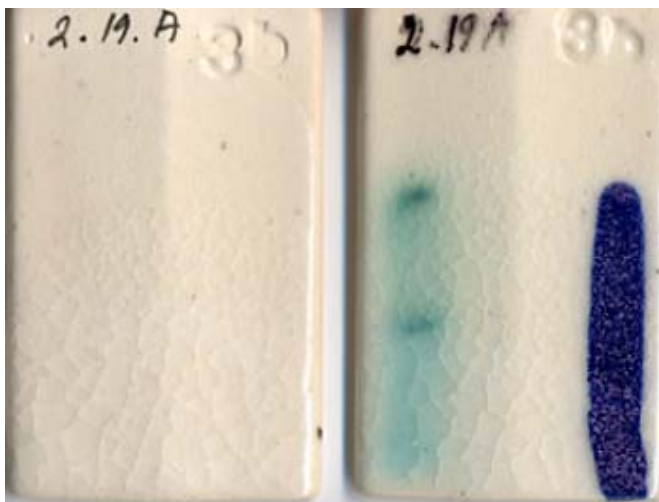
Maasälpä FFF	47
Liitu	14
Dolomiitti*	6
Sinkkioksidi	4
Standard porcelain kaoliini	4
Kvartsi	25

(Hortling) * 2.19B näytteissä käytetty Paltamon dolomiittia, joka on luonnon tuote.

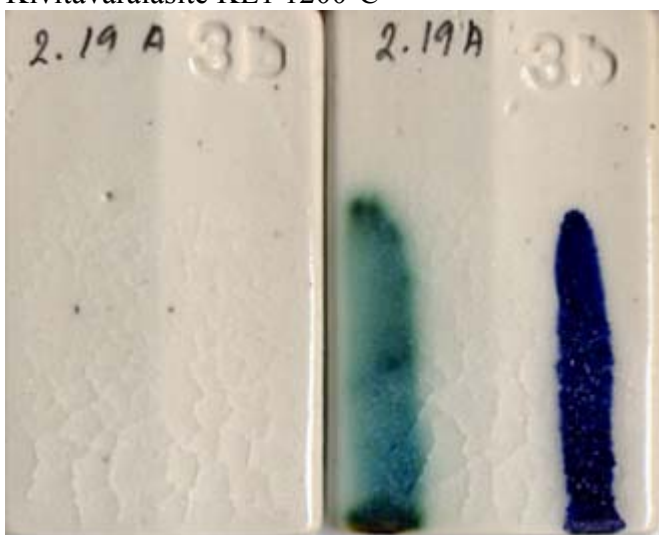
Esimerkki (2.19A) empiirinen kaava

CaO	0.530		
K ₂ O	0.119		
MgO	0.097		
Na ₂ O	0.107	Al ₂ O ₃ 0.291	SiO ₂ 2.926
ZnO	0.146		
Fe ₂ O ₃	0.002		

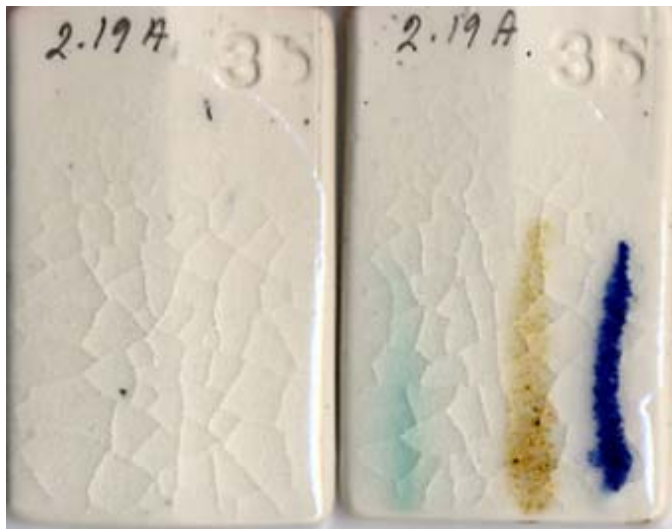
Lämpölaajeneminen $1.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$



Kivitavaralasilite KL1 1200°C

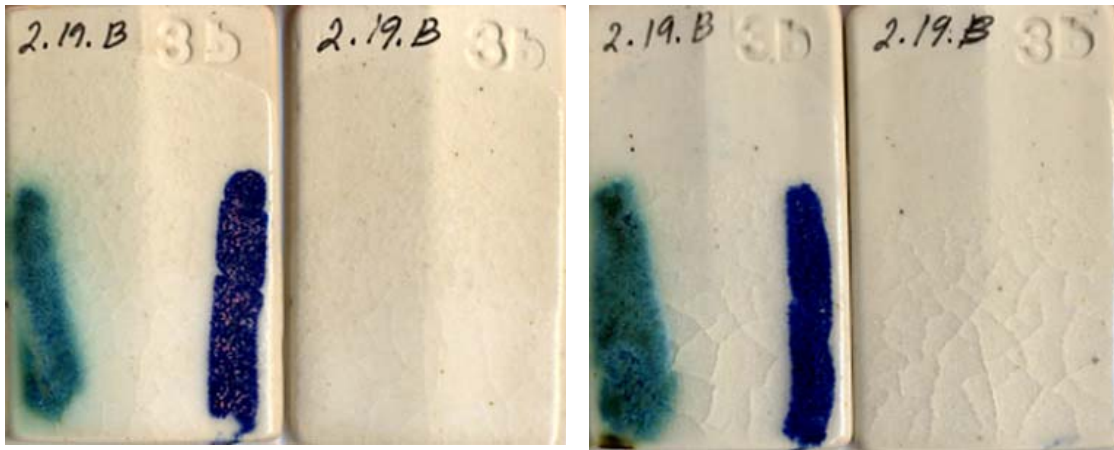


Kivitavaralasilite KL1 1250°C

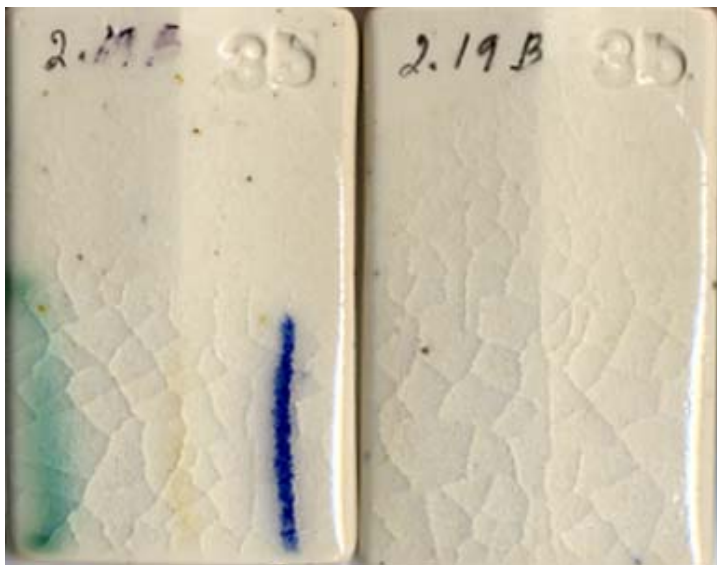


Kivitavaralasilite KL1 1300°C

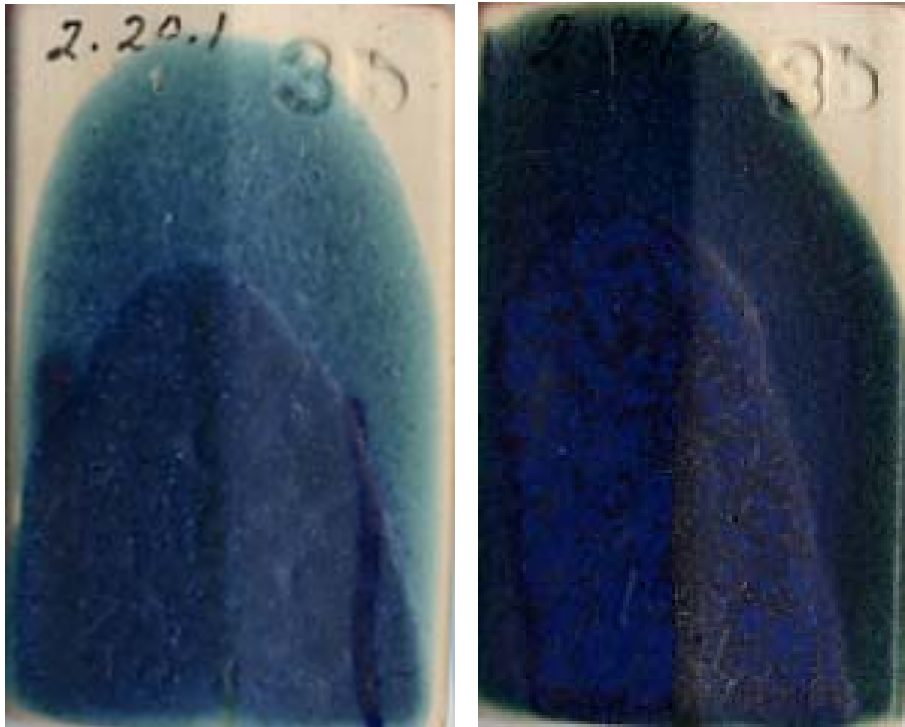
Tulos: Lasite on himmeäpintainen 1200°C. Se sulaa läpikuultavaksi 1250°C, ja on hyvin tasoittuva. Lasite soveltuu käyttöesineen lasitteeksi ohuena kerroksena. Paksuna kerroksena lasitteen pintaan syntyy suuria säröjä. Lasite poltettuna 1300°C:ssa sulaa liikaa ja säröilee. Vähäinen sinkkioksidin määrä lasitteessa, alle 0.2 ek., ei vaikuta vihreisiin pigmenttiväreihin siten että ne sävyttyvät ruskehtaviksi. Kobolttioksidi antaa dolomiitin ja sinkkioksidin vaikutuksesta heleän sinisen värin. Kuparioksidiviiru on monivivahteinen vihreä, mikä ennustaa että kuparioksidilla voi saada kauniita sävyjä. **Paltamon dolomiittia** on testattu **B- näytteissä**. Se soveltuu hyvin raaka-aineeksi, lasitenäytteissä on pieniä rautapilkkuja.



Lasite esimerkit 2.19B 1200°C ja 1250°C (oik.). Paltamon dolomiitti jättää pieniä pilkkuja.



Lasite esimerkki 2.19B 1300°C. Paksu lasitekerros säröilee. Paltamon dolomiitti jättää pieniä pilkkuja.

Esimerkki (2.20)

Esimerkki 2.20, KL2 lasite 1200- 1250°C on värjätty kuparioksidilla (2.20.1) kobolttioksidilla (2.20.2). Näytteet on lasitettu paksuna kerroksena. Lasitetta voi käyttää hyvin myös ohuina kerroksina, jolloin lasite antaa monia uusia sävyjä kuvioituen pilkulliseksi. Korkea bariumkarbonaatin käyttö estää lasitteen soveltamisen käyttöesineissä. Bariumkarbonaatista (29 paino-%) saadaan 0.447 ekv. RO-ryhmän (RO=1) sulattajiin, joka on lähes puolet sulattajien määrästä.

Lasitteen (2.20) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasite KL2 (1200-1250°C)

Maasälpä FFF	46
Liitu	10
Bariumkarbonaatti	29
Kaoliini Standard porcelain	9
Kvartsi	6

(Hortling)

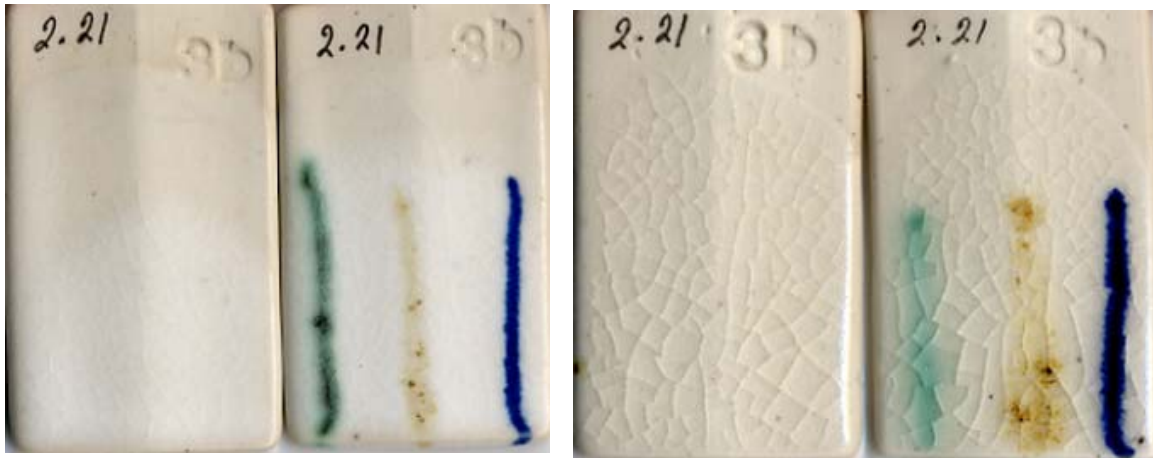
Esimerkki (2.20) empiirinen kaava

BaO	0.447		
CaO	0.321		
Na ₂ O	0.107	Al ₂ O ₃ 0.348	SiO ₂ 2.121
K ₂ O	0.122		
Fe ₂ O ₃	0.003		

Lämpölaajeneminen $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasitteen bariumkarbonaatti, BaO, vaikuttaa himmeän pinnan muodostukseen CaO:n kanssa ja värimetallioksidien (CuO ja CoO) värisävyihin. Lasite antaa poikkeavia sävyjä värjätynä kupari- tai kobolttioksidilla riippuen lasitekerroksen paksuudesta.

Esimerkki (2.21)



Esimerkki (2.21) Kivitavaralasilite KS1 poltettu 1250°C (2 vas.) ja 1300°C (2 oik.)

Lasitteen (2.21) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasilite KS1 1250°C

Maasälpä FFF	50
Liitu	25
Kaoliini Standard porcelain	15
Kvartsi	10.

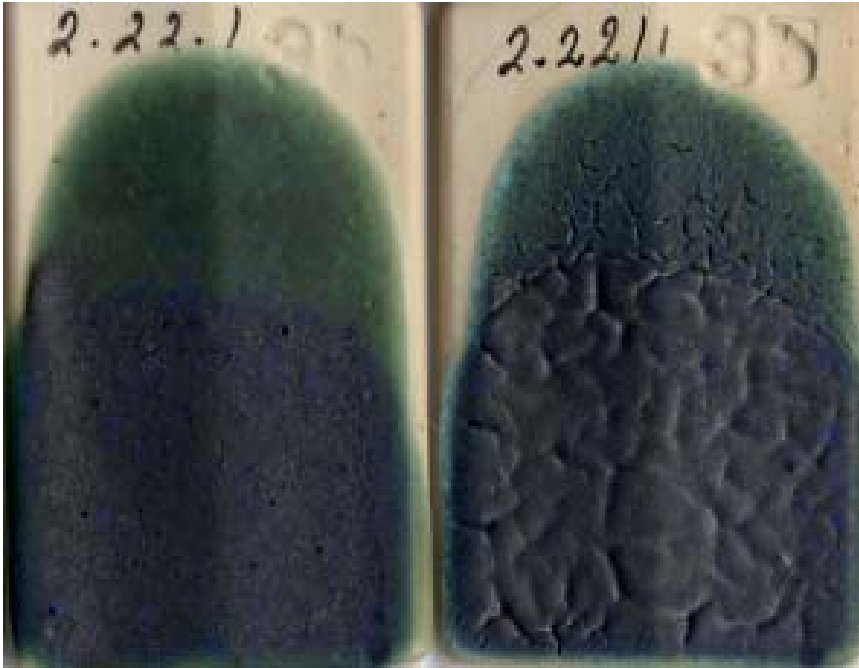
(Salmenhaara)

Esimerkki (2.21) empiirinen kaava

CaO	0.753		
K ₂ O	0.131		
Na ₂ O	0.112	Al ₂ O ₃ 0.421	SiO ₂ 2.523
Fe ₂ O ₃	0.003		

Lämpölaajeneminen $2.14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasite on valkosävyinen, kalkkihimmeä 1250°C:ssa. Kuparioksidia 2% värjää lasitteen turkoosiin vihreäksi. Pintaan muodostuu pieniä vihreitä pilkkuja (kiteitä). Lasite muuttuu eri vahvuuksina käytettynä. Värimetallioksidoilla Fe₂O₃ 2%:lla ja CoO 2%:lla voi värjätä peruslasitetta. Lasite on 1300°C läpikuultava, appelsiinipintainen ja säröilevä sintraantuvan massan päällä.

Esimerkki (2.22)

Esimerkki (2.22.1) on poltettu 1250°C, jolloin lasite sulaa enemmän kuin 1200°C(oik.).

Lasitteen (2.22) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasite KS2 (1280-1300°C)

Maasälpä FFF	45
Liitu	15
Bariumkarbonaatti	25
Kaoliini Standard porcelain	15

(Salmenhaara)

Esimerkki (2.22) empiirinen kaava

BaO	0.354		
CaO	0.434		
Na ₂ O	0.096	Al ₂ O ₃ 0.375	SiO ₂ 1.770
K ₂ O	0.112		
Fe ₂ O ₃	0.003		

Lämpölaajeneminen $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasite on hyvin ohuena kerroksena himmeä. Paksuna kerroksena se on kiiltävä ja säröilevä. Lasitteessa on niukasti SiO₂:ta (1.770 ekv.) suhteessa Al₂O₃:een.

Värimetallioksidiyhdistelmät värjäävät lasitteen pilkulliseksi, esimerkiksi (TiO₂ 5% + MnO₂ 5%) tai (TiO₂ 5% + Fe₂O₃ 5%) sekä CuO ja CoO erikseen tai yhdessä pieninä määrinä. Paksuna kerroksena lasite kyllästyy värimetallioksidoista ja pinta tukehtuu (kuvat yllä ja alla). Ohuet kerrokset ovat värillisempiä (2.22.2 1300°C).



Esimerkki (2.22.2) on poltettu 1300°C (vas.), 1250°C (kesk.), 1200°C, musta metalloitunut kuparioksidi (oik.)

Esimerkki (2.23)

Lasitteen (2.23) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasite KS3 (1200-1230°C)

Maasälpä FFF	60
Liitu	25
Kaoliini Standard porcelain	5
Punasavi Somero	10

(Salmenhaara)

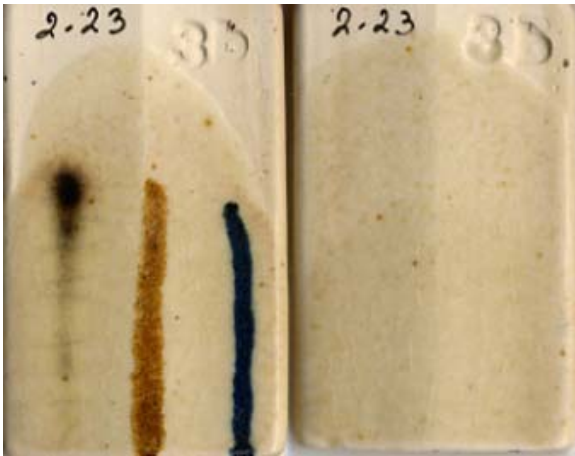
Esimerkki (2.23) empiirinen kaava

CaO	0.683		
MgO	0.023		
Na ₂ O	0.129	Al ₂ O ₃ 0.374	SiO ₂ 2.136
K ₂ O	0.147		
Fe ₂ O ₃	0.018		

Lämpölaajeneminen $2.42 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasite on himmeä polttolämpötilassa 1200°C. Punasavesta saadulla rautaoksidilla se värjäytyy vaalean kellertäväksi. Sen voi lasittaa ohuelti. Värikkäämpää tulosta haluttaessa rautaoksidia voi myös käyttää ja valita lasitteeseen saveksi kaoliinin. Lasite sopii hyvin elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvien esineiden pinnaksi. Se on myös taloudellinen ja monikäyttöinen.

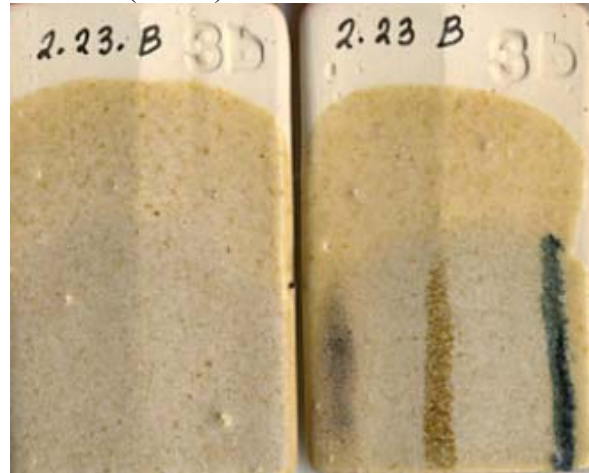
Esimerkki (2.23) 1200°C 10 min haudutus. Rautaoksidiviiru on voimakas oranssin ruskea



Esimerkki (2.23A) 1200°C.

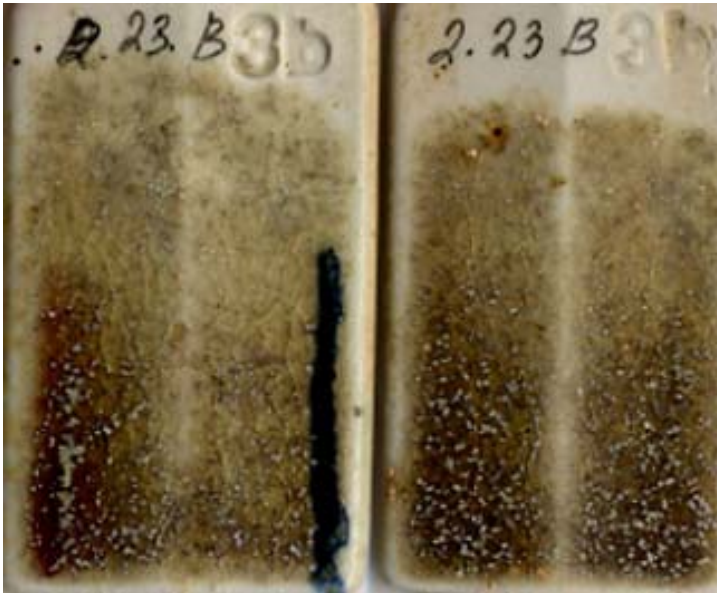


Esimerkki (2.23B) 1200°C 10 min haudutus



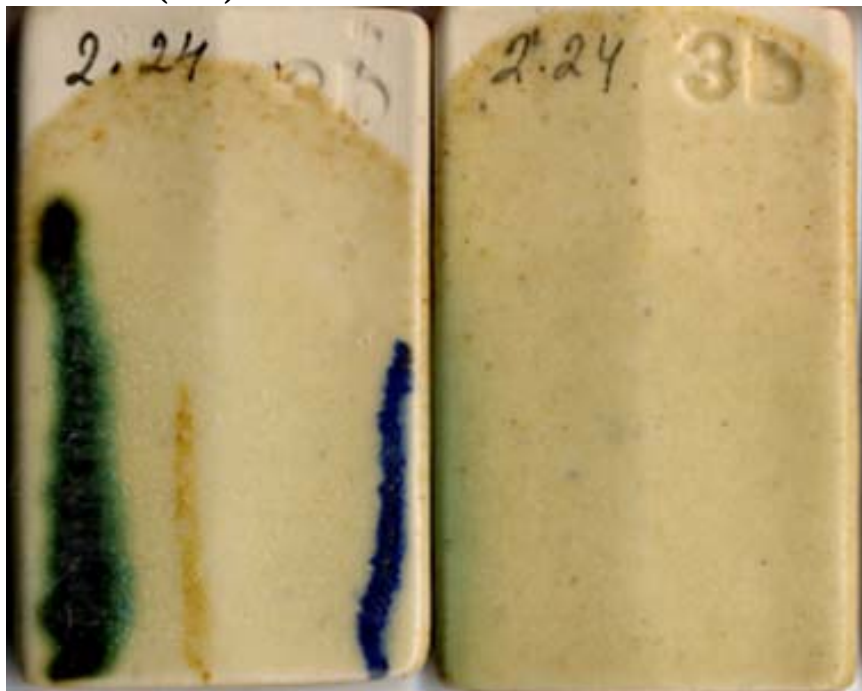
Esimerkki (2.23A)
1280°C puu-
uunipoltossa lasite
sulaa eri lämpötiloissa
eri tavalla

Esimerkki (2.23) 1250°C on poltettu puu-uunissa



Tulos: Poltettuna 1250°C:ssa puu-uunissa väri pelkistyy keltavihreäksi ja on läpikuultava. Pintaan muodostuu pieniä kiteitä kalsiumoksidin (CaO 0.683 ekv.) ja liekeistä lasitteen päälle laskeutuvan tuhkan yhteisvaikutuksesta.

Kalsiumoksidi kehittää rautaoksidin kanssa keltaisia värejä, ja korostaa keltaruskeita sävyjä. Yhdessä bariumoksidin kanssa se korostaa rautaoksidista saatavaa keltaoranssia sävyä. Tätä sävyä voidaan muuttaa edelleen käyttämällä titaanioksidia Esim. (Fe_2O_3 2% + TiO_2 3%) tai (Fe_2O_3 5% + TiO_2 2%).

Esimerkki (2.24)**Esimerkki (2.24)**

1200-1280°C,
Tulos: Lasite on
esimerkin 2.23
kaltainen,
keltaisuussävyltää
n voimakkaampi.

Lasitepinnan
päätyessä sen
reunaan jää
tummempi raja-
alue.

Lasitteen RO-ryhmän oksidit muodostavat eri lasifaaseja. Lasitteen pinnan rakenne on riippuvainen käytetystä vahvuudesta. Lisättynä Fe_2O_3 2% lasitteeseen se värjää lasitteen keltaiseksi. Punasavesta saadaan vähän rautaoksidia lasitteeseen. Punasaven voi korvata kaoliinilla ja värjätä rautaoksidilla, ja polttaa lasitetta vähän korkeammalle.

Lasitteen (2.24) raaka-aineet (paino-%). Kivitavaralasite KS4 (1200-1280°C).

Maasälpä FFF	45
Liitu	15
Bariumkarbonaatti	20
Punasavi Somero	20

(Salmenhaara)

Esimerkki (2.24), empiirinen kaava

BaO	0.267		
CaO	0.423		
MgO	0.045		
Na ₂ O	0.108	Al ₂ O ₃ 0.302	SiO ₂ 1.813
K ₂ O	0.124		
Fe ₂ O ₃	0.033		

Lämpölaajeneminen $3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

2.4.4 CaO:n merkitys korkeanpolton massoissa

Liitua voidaan käyttää 3 - 5 paino-% harmaa- ja vaaleanruskean sävyisissä korkeanpolton massoissa. Harmaasävyt pilkkuineen muistuttavat luonnon kivitavarasavia. Näissä massoissa vähäinenkin kalsiumoksidin käyttö alentaa lämmönkestokykyä. Massojen haittana on suuri polttokutistuma, käytetyistä pallosavista riippuen massat kutistuvat jopa 18% 1200°C:ssa (Sk 6a) poltettuna.

Saniteettituotteiden ja raskaiden ravintolaposliiniesineiden valmistusmassoissa liitua käytetään edistämään sintraantumista korkeissa polttolämpötiloissa 1300-1450°C. Kalsiumpitoisia posliinimassoja on useita laatuja. CaO:n määrä massan analyysissä voi vaihdella välillä 1.6 - 6.5 (paino-%). Luuposliini on kalsiumfosfaatin ansiosta matalamman lämpötilan (1200-1250°C) läpikuultava posliini. Seger kehitti 1800-luvun puolivälissä "Parian marmori" nimisen posliinimassan, joka sai kreikkalaisen Paros saaren mukaan nimensä. Parian marmoria muistuttava posliinimassa poltettiin 1250-1280°C:ssa ja se sisälsi 45 paino-% maasälpää, 54 paino-% kaoliinia ja 1 paino-% liitua.

Ravintola- ja saniteettiposliinit ovat korkeanpolton läpikuultamatonta hyvin sintraantunutta kalsiumpitoista posliinia. Nämä edellä mainitut valkoiset posliinisavet edustavat ääritapauksia. Tavanomaisimmassa posliiniksi kutsutussa massassa ei ole kalsiumoksidia, vaan siinä sulattava oksidi on kaliumoksidi. Klassisen posliinin kaava on 2 osaa kaoliinisavea, 1 kalimaasälpää ja 1 kvartsia. Massa poltetaan sintraantumisen lämpötilaan asti ja se muuttuu läpikuultavaksi.

Korkeanpolton engobet voidaan rinnastaa massojen käyttäytymiseen. Engobeissa käytetään liitua 1-5 paino-% aktivoimaan saviaineen sintraantumista, ja lisäksi käytetään sulatteenä myös maasälpää tai nefeliinisyeeniittiä. Liidun käyttöä voi lisätä aina 10 paino-%:iin asti. Valkoinen engobe korkeissa lämpötiloissa on tarpeellinen harmaasävyisten massojen peitteenä niissä pinnoissa, mitkä halutaan peittää värillisellä lasitteella. Värilliset lasitteet sävytyvät harmaan tai valkoisen pohjamassan sävyn mukaan. Lasitteen alla käytetty engobe peittää massan karkeuden ja toimii hyvänä tasoittimena lasitteen alla. Hienoksi jauhettu engobe sintraantuu massan päällä ja edistää lasitteen kiinnittymistä sekä helpottaa lasitteen sulamista. Lasite tasoittuu sulaessaan helpommin ja muodostaa sileän pinnan.

Vanhoissa kiinalaisissa Tang-kaudelta ja japanilaisissa Seto-kaudelta olevissa celadon-ruukuissa on näkyvissä massan päällä valkoisen engoben raja, mitä ei ole peitetty lasitteella. Valkoista engobeä käytettiin harmaiden luonnonsavien peitteenä tasaisen ja valkoisen lasitepinnan aikaansaamiseksi. Lasite sulii paremmin. Myös mustien Temmoku- lasitteiden alla on käytetty joko valkoisesta savesta tai tummasta, rautapitoisesta punasavesta valmistettua engobeä. Engoben käytön tarkoituksena on ollut peittää valmistusmassa ja olla lasitteen alla sileänä pintana, johon lasite kiinnittyy ja sulaa tasaisemmin. Engobesaven sisältämä piidioksidi tarjoaa päällä olevalle lasitteelle sidoksen, joka edistää lasitteen sulamista ja lasiaineen lisääntymisen.

Taulukossa 2.13A on engobeja joissa on saviaineen lisäksi epäplastisia aineita, liitua, kalimaasälpää ja sulatetta. VE3 ja VE5 soveltuvat raakapoltetun esineen päälle. E10 sisältää ainoastaan savia ja kutistuu liikaa raakapoltetun päällä.

Taulukko 2.13 A: Valkoiset engobet

Raaka-aine	VE3	VE5	E10*
Kaoliini, Standard porcelain	30	30	50
Pallosavi Hyplas 64	30	30	50
Booraksisulate P2964	-	5	-
Liitu	10	5	-
Maasälpä FFF	30	30	-

(Engobet VE 3 ja VE5, Hortling 1992) Slip, engobe, valkoinen saviseos on yleisesti tunnettu USA:ssa, Englannissa ja Suomessa

Taulukko 2.13 B: Engobien VE3, VE5 ja E10 kemialliset analyysit (paino-%)

Engobe,	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
E10	61,81	34,17	0,93	0,83	-	2,27	-	-
VE3	60,18	26,68	0,62	0,50	6,46	3,99	1,58	-
VE5	61,11	26,05	0,60	0,49	3,26	3,90	2,33	2,26

Kalsiumoksidilla voidaan säätää engobeissa savilietteen kutistumista silloin, kun sitä käytetään nahkankuivan saven päällä. Muita epäplastisia vaihtoehtoja ovat kvartsi ja maasälpä. Sintraantumisen lämpötila määrää tapauskohtaisesti epäplastisten raaka-aineiden valinnat.

2.5 Vanhat lasitteet ja massat

Kiinassa on laajoja kalkkikiviesiintymiä ja se tulee esille kiinalaisen keramiikan historiassa Celadon lasitteiden pintoina. Se näkyy myös japanilaisten kivitavaramassojen väreissä ja sintraantumisessa. Kuinka suuri osuus kiinalaisen ja japanilaisen keramiikan alkuperäisestä esteettisyydestä on luonnonmineraalina käytetyn kalkkikiven varassa? Kalsiumoksidilla on suuri merkitys lasitteiden raaka-aineena koskien muitakin pintoja kuin vain celadon lasitteita. On vaikea erottaa kiinalaisen ja japanilaisen lasitteen erityispiirteiden paikallisia vivahteita, sitä mikä on kulloinkin ollut ominaista toisen maan lasitteiden kehitykselle. Maat ovat olleet läheisessä vuorovaikutuksessa keskenään koko lasitteiden kehityshistorian ajan. Historiallisten esineiden lasitepintoja tutkittaessa on selvinnyt, että sulattajana on käytetty kalkkikiven rinnalla myös tuhkaa tai korvikkeena apatiittia. Kalsiumfosfaatit (apatiitti ja luutuhka) vaikuttavat lasitteiden värisävyihin ja pinnan opalisuuteen.

Taulukko 2.14: Kiinalaisen kalkkikiven kemiallinen analyysi (paino-%)

Kiinalainen kalkkikivi, Lo-ping	
SiO ₂	1.29
CaO	53.74
Al ₂ O ₃	0.64
MgO	0.75
CO ₂	42.06
H ₂ O	0.16
Polttohäviö	0.58
	99.22%

Sellaiset lasitenimikkeet kuten "Oil Spot" ("öljyläikkä" -lasite) ja "Hares Fur" ("jäniksen turkki" -lasite) mainitaan japanilaisista lasitteista puhuttaessa. Ne ovat pääasiassa esillä rautaoksidin runsaan käytön takia. Mutta ne ovat myös kalkkipitoisia lasitteita, joissa on käytetty eri määriä rautaoksidia lisäämään pinnan kuviointia. Oil Spot- lasite on paikalleen jähmettynyt, kovaksi sintraantunut ja himmeäpintainen lasite, joka on värjätty rautaoksidilla tummanruskeaksi. Lasitteen pintaan kehittyy polton aikana läiskiä rautaoksidin vaikutuksesta "Oils Spotteja".

Tumma Temmoku- lasite (Tien Mu = taivaansilmä) on hyväksytty nimenä sellaisenaan yleiseen käyttöön kansainvälisesti, kaikki tuntevat Temmokun tumman ruskeana tai mustana lasitteena. Mikroskoopilla katsottuna jokaisesta Temmokusta löytää "taivaan" tähtineen. Temmoku -lasite on paksumpi, sulavampi ja lasimaisempi kuin Oil spot -lasite, mutta käytännössä se voi olla yhtä rautapitoinen. Temmoku -lasitteessa on käytetty maasälpää sulattajana enemmän kuin niukemmassa, himmeän ruskeassa Oil spot- lasitteessa. Jos lasitteita verrataan keskenään, on Hares Fur -lasite sulavampi kuin Oil Spot- lasite mutta sulamattomampi kuin Temmoku. Hares Fur -lasitteelle annettu suomenkielinen nimi "jäniksen karva" -lasite kuvaa pinnassa valuvaa rautaoksidia, mikä saa aikaan karvamaisen vaikutelman. Kalsiumoksidin ja karkean rautaoksidin vaikutuksesta lasisulan viskositeetin raja-alue muuttuu nopeasti ja Hares Fur- lasitteessa on hyödynnetty tätä aluetta. Polton aikana saman esineen eri kohdissa voi polttolämpötila vaihdella ja lasitteen viskositeetti muuttua. Esineen seinämän paksuuserot varaamalla lämpöä vaikuttavat lasitteen sulamiseen ja kalsium- rautaoksin sulamisreaktioiden kuvioihin.

Taulukko 2.15: Kiinalaisen posliinin vaihtelun rajat, kemialliset analyysit (paino-%)

Oksidi	massa 1	massa 2/1850-luku	massa 3/1890-luku
SiO ₂	69.51	69.0	69.50
Al ₂ O ₃	22.72	23.6	23.10
Fe ₂ O ₃	1.84	1.2	2.00
CaO	0.27	0.3	0.16
MgO	0.36	0.2	0.22
Na ₂ O	0.87	2.9	1.28
K ₂ O	4.79	3.3	3.72

Kiinalaisen keramiikkataiteen tavoitteena oli säilyttää perinteinen taito, materiaalit ja muodot useita satoja vuosia. Taide-esineiden ulkonäkö muuttui paikkakuntien mineraalien vaihteluiden mukaan. Kolmesta samanlaisesta kiinalaiseen vientiposliiniesineistöön kuuluneesta muodosta on tehty massa-analyysi eri vuosilta. Taulukossa 2.15 esiintyvistä massa-analyyseistä ensimmäinen on vanhin, massa 2 on 1850-luvulta ja massa 3 on 1890-luvulta. Massa-analyysit kertovat, että kyseessä on saman tuotteen eri-ikäiset muunnelmat. Kiinalaiset posliinimassat poltettiin lämpötilassa 1270°C. Posliinituotteet poltettiin puilla täydellisessä pelkistävässä atmosfäärissä. Ne olivat läpikuultavia ja vihertävän harmaanvalkoisia. Länsimaisesti tuotetut kiinalaiset posliini-imitaatiot on poltettu pelkistävästi kivihiilellä tai öljyllä, nykyisin myös kaasulla. Kaikki eri pelkistysatmosfäärit antavat oman sävynsä posliinituotteisiin.

3 Magnesiumoksidin käyttö keramiikassa

3.1 Magnesium

Magnesium, Mg on maa-alkali ja kahdeksanneksi yleisin (paino-%) maan ulkokuoren alkuaineista. Sen lisäksi, että magnesiumia esiintyy mineraaleissa, sitä esiintyy myös runsaasti merivedessä, mistä se kiteytyy sekä klorideina että sulfaatteina.

3.2 Magnesiumoksidin esiintyminen

Magnesiumoksidia on luonnossa sekä silikaattimineraaleissa että magnesiumkalsiumyhdisteinä. Keramiikassa käytettävät magnesiumipitoiset raaka-aineet esitetään taulukossa 3.1.

Taulukko 3.1: Magnesiumoksidin luonnossa esiintyvät raaka-aineet

Kaava tai molekyylikaava	Mineraali tai kemiallinen yhdiste
MgCO_3	Magnesiumkarbonaatti, magnesiitti*
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Dolomiitti
MgF_2	Magnesiumfluoridi
MgHPO_4	Magnesiumvetyfosfaatti, kemiallinen valmiste
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Epsomiitti
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kieseriitti
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Talkki $1 \text{ MgO} \cdot 1,33 \text{ SiO}_2 \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ tai $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
$\text{CaO MgO } 2\text{SiO}_2$	Diopsidi ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

*Puhdas magnesiumkarbonaatti on mineraalina nimeltään magnesiitti (MgCO_3). Sitä ei pidä sekoittaa toiseen keramiikassa yleisesti käytettyyn mineraaliin magnetiittiin (Fe_3O_4).

3.3 Magnesiumkarbonaatti eli magnesiitti

Magnesiumkarbonaatin kemiallinen kaava on MgCO_3 eli molekyylikaavana MgO CO_2 .

Mineraalina magnesiitti on kalsiittia harvinaisempi. Se on metamorfisten kivilajien mineraali ja sitä tavataan pääasiassa hienokiteisenä (massamaisena).

Magnesiitti on isomorfinen (sama kiderakenne) kalsiitin CaCO_3 kanssa mutta ei sen kanssa sekaantuva, mikä ilmenee mm. siitä, että magnesiumkarbonaatti MgCO_3 ja kalsiumkarbonaatti CaCO_3 muodostavat määräsuhteisen kaksoissuolan, dolomiitin $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (CaCO_3 56% ja MgCO_3 44%).

Magnesiitti on yleinen kloriittiliuskeissa, ja serpentiinikivissä se esiintyy tiiviinä valkeana raontäytteenä. Serpentiiniiteissä magnesium on sitoutunut silikaattimineraaleihin, talkkiin ja asbestiin. Vuolukivessä magnesiitti on usein talkin kanssa pääaineena. Kaakkois-Euroopan magnesiittiesiintymät ovat arvokkaita tulenkestävien valmisteiden raaka-ainelähteenä.

Asbestia, joka on eräiden kuituisten mineraalien (amfiboli- ja serpentiiniasbesti) ryhmänimi, on käytetty tulenkestävien pahvien, seinä- ja kattolevyjen, eristysmassojen ja asbestisementtiseoksien valmistamiseen. Nykyisin asbestin käyttö rakennusmateriaalina on kiellettyä.

Taulukko 3.2: Tyypillinen luonnon magnesiitin kemiallinen analyysi (paino-%)

Magnesiitti	p%
SiO ₂	1.50
Al ₂ O ₃	0.07
Fe ₂ O ₃	0.54
CaO	2.90
B ₂ O ₃	0.01
Cr ₂ O ₃	0.01
MgO	94.97
	100.00

(C.H.Hardy, Refractories Journal)

Kuumennettaessa magnesiitista poistuu hiilidioksidi ja jäljelle jäävä osa, magnesiumoksidi, kestää pehmenemättä korkeata lämpötilaa. Se sulaa yksinään 2800°C:n lämpötilassa. Magnesiumoksidia valmistetaan magnesiumkarbonaatista kuumentamalla. Magnesiitin hajoamisreaktio oksidiksi ja hiidioksidiksi tapahtuu lämpötilan noustessa 350-540°C:en: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ (kaasu).

Magnesiumkarbonaatin hajoamisreaktio on samanlainen kuin muiden karbonaattien hajoamisreaktiot. Keramiikan valmistuksessa on magnesiumkarbonaatti tärkein magnesiumyhdiste. Se kuuluu ns. emäksisten karbonaattien ryhmään yhdessä kupari-, sinkki- ja lyijykarbonaattien kanssa. Karbonaatti-ioni hydrolysoituu vesiliuoksessa ja se on riittävän liukoinen toimiakseen flokkulanttina savipitoisissa lasitteissa ja engobeissa ja estää näin savilietteen sedimentoitumisen. Magnesiumkarbonaattia pidetään niukkaliukoisena tai lähes veteen liukenemattomana keramiikan raaka-aineista puhuttaessa, kuitenkin se liukenee niin paljon, että se voidaan todeta. Magnesiumoksidi liukenee veteen, jolloin muodostuu magnesiumhydroksidia: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$

3.4 MgO:n merkitys keramiikassa

Magnesiumoksidia käytetään eri yhdisteinä korkeanpolton lasitteissa, mutta sen käyttö kalsiumoksidiin verrattuna on määrältään vähäisempää. Magnesiumoksidi aiheuttaa läpikuultamattomuutta ja sulamattomuutta. Tämän ominaisuuden ei tarvitse olla haitta, vaan sitä voidaan hyödyntää peittävää pintaa haluttaessa. Valkoinen peruslasite tarvitsee vähemmän peiteaineita, tina- tai zirkoniumoksidia. Magnesiumoksidin vähentäminen lasitteessa lisää kiiltoa ja läpikuultavuutta. Se reagoi lasitteessa kalsiumoksidin kanssa erityisesti massan pinnassa ja tartuttaa lasitteen hyvin kiinni massan piidioksidiin. Magnesiumoksidi vähentää lasitteen lämpölaajenemista, ja estää lasitteen säröilyä. Magnesiumoksidin käyttö massoissa parantaa lämpöshokin kestoja.

3.4.1 MgO:n merkitys matalissa lämpötiloissa

Matalissa lämpötiloissa magnesiumoksidia voidaan käyttää sulamattomuutta edistävänä ja läpinäkyvättömän himmeän lasitepinnan muodostajana.

Esimerkissä (3.1) on lyijylasitteessa käytetty liitua ja dolomiittia stabiloinnin aikaansaamiseksi. Se näkyy empiirisessä kaavassa CaO:n ja MgO:n arvojen erilaisuutena. Esimerkissä 3.2 on CaO:ta ja MgO:ta yhtä suuret määrät. Empiirisestä kaavasta voi päätellä, että lähtöaineena on käytetty dolomiittia.

Lasite-esimerkkejä

Esimerkki (3.1)

Esimerkki (3.1) Lyijylasite 1 Sk. 04a-02a (1060-1080°C) empiirinen kaava

PbO	0.55		
K ₂ O	0.30		
MgO	0.05	Al ₂ O ₃ 0.30	SiO ₂ 1.80
CaO	0.10		

Esimerkin (3.1) lyijylasitteessa on raaka-aineena käytetty liitua ja dolomiittia. Tässä yhteydessä CaO vaikuttaa kiiltoon ja MgO kohottaa polttolämpötilaa ja lisää viskositeettia.

Esimerkki (3.2)

Esimerkki (3.2) Lyijylasite 2 Sk. 03a-01a (1070-1090°C) empiirinen kaava

PbO	0.55		
K ₂ O	0.30		
MgO	0.075	Al ₂ O ₃ 0.60	SiO ₂ 2.40
CaO	0.075		

Esimerkin (3.2) lyijylasitteessa on raaka-aineena käytetty dolomiittia MgO:n ja CaO:n lähteenä. Dolomiitti sulaa muiden raaka-aineiden kanssa paremmin kuin jos lasitteessa käytetään magnesiumkarbonaattia ja liitua erikseen. Verrattuna esimerkkiin (3.1) on tässä empiirisessä kaavassa lisätty alumiinioksidin ja piidioksidin määriä, niillä on suuremmat ekvivalenttiluvut. Tämä lasite vaatii sen tähden korkeamman polttolämpötilan.

Lasite-esimerkkejä 1100°C

Seuraavissa esimerkeissä, (3.3) ja (3.4), on käytetty raaka-aineina sekä kalimaasälpää että lyijysulatetta, jotta lasite sulaisi niinkin alhaisessa lämpötilassa kuin keila 01a.

Osa lyijystä haihtuu pois tässä lämpötilassa. Lyijy alkaa poistua vähitellen lasitteesta 1000°C:een jälkeen. Magnesiumoksidia on lasitteisiin saatu sekä dolomiitista, talkista että puhtaasta magnesiumkarbonaattista.

Esimerkki (3.3)

Esimerkin (3.3) Maasälpä-lyijylasite, Bh 5 magnesiumkarbonaatti on korvattu Paltamon dolomiitilla ja vuolukivellä. Sk. 01a-1a (1080-1100 °C)

Raaka-aine paino-%	3.3	3.3A	3.3B	3.3C
Maasälpä FFF	20	20	20	20
Lyijysulate P2950	40	40	40	40
Sinkkioksidi	6	6	6	6
Kaoliini Grolleg	8	8	8	8
Magnesiumkarbonaatti	4	-	4	-
Dolomiitti	7	7	-	-
Kvartsi	15	15	15	15
Vuolukivi	-	4	-	4
Paltamon dolomiitti	-	-	7	7

(Hortling)

Esimerkki (3.3) Maasälpä-lyijylasite, Bh 5, (1080-1100°C) empiirinen kaava

PbO	0,332		
K ₂ O	0,052		
Na ₂ O	0,044		
MgO	0,244	Al ₂ O ₃ 0,213	SiO ₂ 2,166
CaO	0,116		
ZnO	0,211		
Fe ₂ O ₃	0,001		

Lämpölaajeneminen $3.149 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasitetta (3.3) ja sen muunnoksia on testattu tumman punasavimassan päällä lämpötilassa 1100°C. Lasite (3.3) on vähän peittävä ja opaalinen (ei täysin läpinäkyvä). Lasite ei säröile. Sen voi värjätä rauta- ja kobolttioksidilla.

Jos esimerkissä (3.3) raaka-aineena käytetty magnesiumkarbonaatti korvataan vuolukivellä, esimerkki (3.3A), lasite sulaa enemmän ja muuttuu läpikuultavammaksi. Esimerkki (3.3B) on valkoinen ja opaali. Se on kiiltävämpi kuin seuraava esimerkki (3.4B). Lasite-esimerkissä (3.3) on testattu sekä Paltamon dolomiittia että vuolukiveä käyttäen raaka-aineina. Lasite (3.3) on sulavin ja läpikuultavin verrattuna A- ja B-testeihin. Lasitteen (3.3) eri paksuus kerrokset tasoittuvat sileäksi.

Esimerkki (3.4)

Esimerkin (3.4) Maasälpä-lyijylasite Bh 8 on raaka-aineena Paltamon dolomiittia ja vuolukiveä. Sk. 01a-1a (1080-1100°C)

Raaka-aine	3.4	3.4A	3.4B	3.4C
Maasälpä FFF	15	15	15	15
Lyijysulate P2950	40	40	40	40
Sinkkioksidi	4	4	4	4
Kaoliini Grolleg	8	8	8	8
Magnesiumkarbonaatti	4	4	4	4
Dolomiitti	-	-	6	-
Kvartsi	18	18	18	18
Vuolukivi	-	-	-	6
Paltamon dolomiitti	-	6	7	7
Liitu	5	5	5	5
Talkki	6	-	-	-

(Hortling)

Esimerkki (3.4) Maasälpä-lyijylasite, Bh 8 (1080-1100°C) empiirinen kaava

PbO	0.344		
K ₂ O	0.042		
Na ₂ O	0.034		
MgO	0.281	Al ₂ O ₃ 0.194	SiO ₂ 2.409
CaO	0.153		
ZnO	0.145		
Fe ₂ O ₃	0.001		

Lämpölaajeneminen $2.920 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Tulos: Lasitetta 3.4 ja sen muunnoksia on testattu tumman punasavimassan päällä lämpötilassa 1100°C. Esimerkkilasite (3.4) sulaa peittäväksi ja opaaliseksi. Lasite ei säröile, ja sitä voi värjätä rauta- ja kobolttioksidilla.

Lasite (3.4A) on paksuna kellertävä ja peittävä. Pinta on himmeä ja miellyttävän tuntuinen käsitellä.

Esimerkki (3.4B) on valkoinen, maitomainen ja himmeä

Esimerkki (3.4C) sulaa parhaiten verrattuna edellisiin esimerkkilasitteisiin. Se sulaa läpikuultavaksi kiiltäväksi lasitteeksi. Rauta- ja kobolttioksidilla voi värjätä lasitetta.

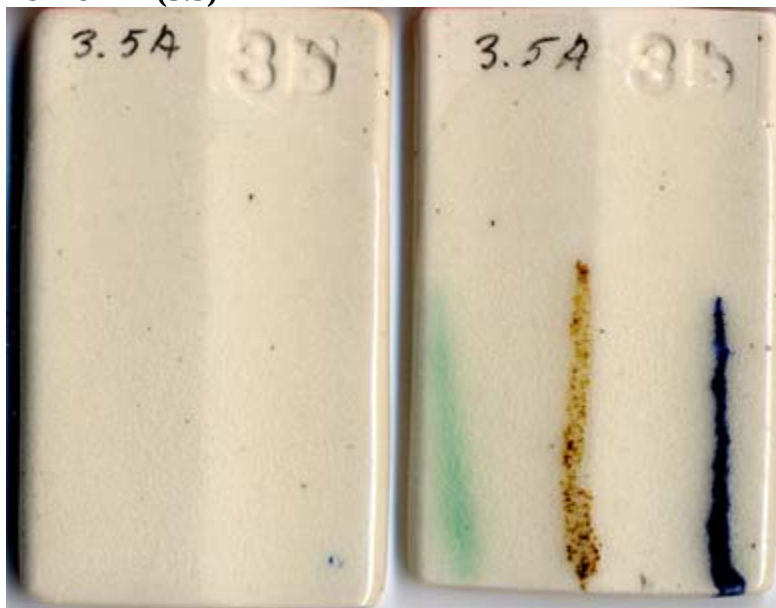
Matalanpolton boori-lyijylasiteissa (1060-1100°C) voidaan käyttää MgO:ta 0.1 - 0.15 ekvivalenttia. MgO vaikeuttaa sulamista 1000°C lämpötilassa. Sen korkean sulamislämmön takia sillä voidaan aikaansaada matalanpolton himmeitä lasitteita. Sen sulamista edistävä käyttö vaatii polttolämpötilan nostamista ainakin 1200°C asti.

3.4.2 MgO:n merkitys korkeissa lämpötiloissa

Korkeissa lämpötiloissa magnesiumoksidi on aktiivinen sulattaja ja lisää pienellä lämpötilan muutoksella lasitteen sulamista, ja sen käyttö alentaa lasitteen lämpölaajentumaa.

Magnesiumoksidi lisää myös lasitteiden pinnan kovuutta, mekaanista kestävyyttä jos sitä verrataan muiden alkalien käyttöön. Kivitavara- ja posliinilasitteissa (Sk. 6a-9) käytetään MgO:ta 0.2 - 0.3 ekvivalenttia. Erikoistapauksissa posliinilasitteet voivat sisältää enemmän kuin 0.3 ekvivalenttia MgO:a aina 1.0 ekvivalenttiin asti. Siinä tapauksessa RO-ryhmään (=1) ei sisälly muita oksideja.

Esimerkki (3.5)



Lasitenäyte (3.5A) on poltettu lämpötilassa 1200°C.

Lasitteen (3.5) raaka-aineet (paino-%). Lyijymaasälpä-lasite (1140-1200°C)

Maasälpä FFF	24
Lyijysulate P2950	35
Liitu	10
Magnesiumkarbonaatti	3
Sinkkioksidi	2
Standard porcelain kaoliini	8
Kvartsi	18

(Hortling)

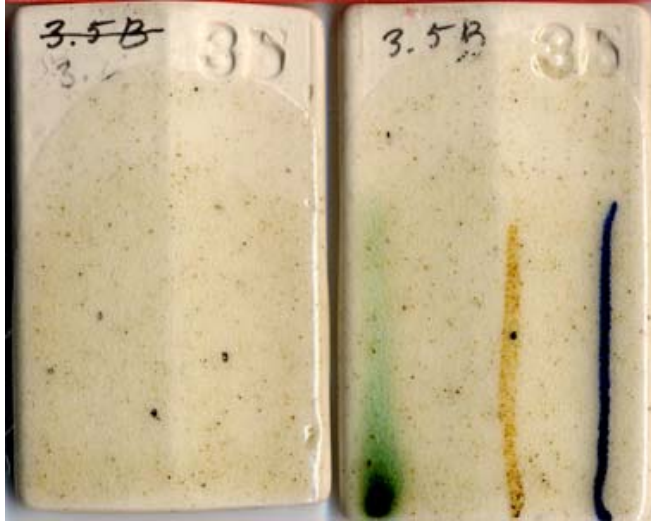
Esimerkki (3.5) empiirinen kaava (1140-1200°C)

CaO	0.337		
PbO	0.334		
MgO	0.117		
K ₂ O	0.070	Al ₂ O ₃ 0.263	SiO ₂ 2.710
Na ₂ O	0.060		
ZnO	0.081		
Fe ₂ O ₃	0.002		

Lämpölaajeneminen $2.819 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Esimerkki (3.5) on fajanssilasite, mikä sulatetaan lyijyoksidilla, PbO:lla, jota on RO-ryhmässä 0.334 ekvivalenttia, joka vaikuttaa yhdessä CaO:n kanssa sulattajana. MgO tasapainottaa lasitteen sulamista, ja vaikuttaa lasitteen viskositeettiin. Lasitenäyte (3.5) on poltettu lämpötilassa 1200°C. Lasite sulaa ja tasoittuu sekä on kova että kiiltävä.

Esimerkki (3.6)



3.6 esimerkki, jossa on vuolukiveä 3 paino-%. Näyte, 3.5B merkintävirhe

Lasitteen (3.6) raaka-aineet (paino-%). Lyijymaasälpä-lasite (1200-1250°C)

Maasälpä FFF	24
Lyijysulate P2950	35
Liitu	10
Vuolukivi	3
Sinkkioksidi	2
Standard porcelain kaoliini	8
Kvartsi	18

(Hortling)

Esimerkki (3.6) empiirinen kaava

CaO	0.366		
PbO	0.360		
MgO	0.049		
K ₂ O	0.073	Al ₂ O ₃ 0.287	SiO ₂ 3.013
Na ₂ O	0.065		
ZnO	0.087		
Fe ₂ O ₃	0.001		

Lämpölaajeneminen $2.33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasitenäyte (3.6) on poltettu lämpötilassa 1200°C. Esimerkissä (3.6) on käytetty vuolukiveä lasitteen (3.5) magnesiumkarbonaatin sijasta. Vuolukivi näkyy lasitteessa pieninä pilkkuina. Esimerkkilasite tasoittuu, on kova ja kiiltävä.

Esimerkki (3.7)

Esimerkin (3.7) muunnokset Paltamon dolomiitin ja vuolukiven kanssa

Raaka-aine (paino-%)	3.7	3.7A	3.7B
Maasälpä FFF	45	45	45
Magnesiumkarbonaatti	9	-	-
Kvartsi	23	23	23
Vuolukivi	-	-	9
Paltamon dolomiitti	-	9	-
Liitu	17	17	17
Kaoliini Standard porcelain	6	6	6

(Hortling)

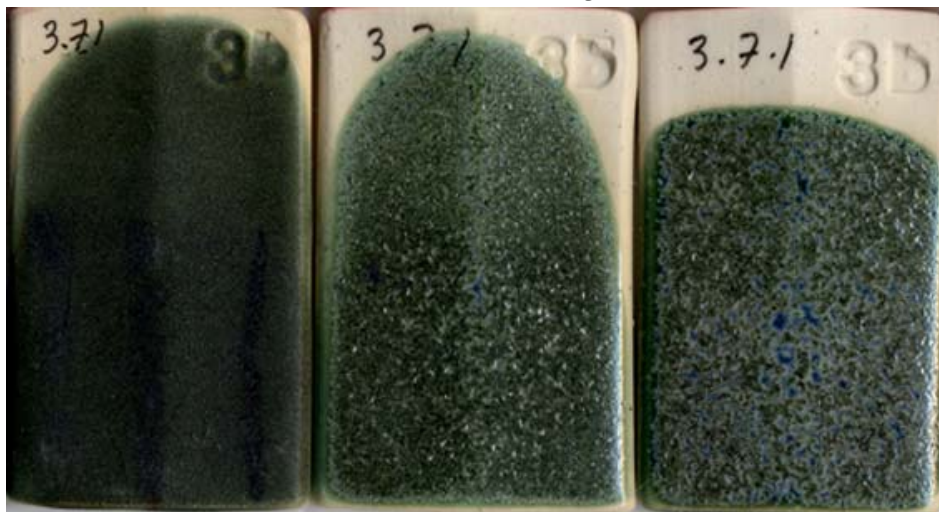
Esimerkki (3.7) empiirinen kaava

CaO	0.493		
MgO	0.300		
K ₂ O	0.109	Al ₂ O ₃ 0.285	SiO ₂ 2.655
Na ₂ O	0.097		
Fe ₂ O ₃	0.002		

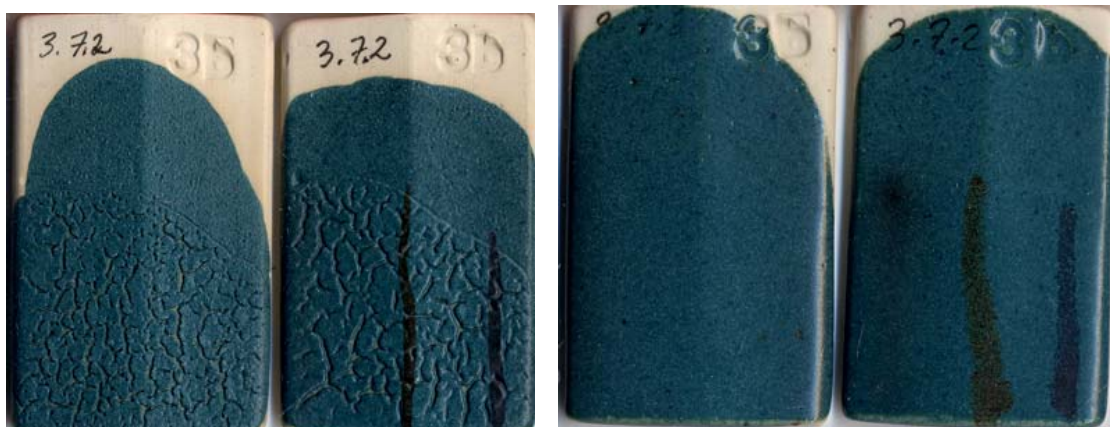
Lämpölaajeneminen $1.747 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Esimerkit (3.7.1, 3.7.2, 3.7A1 ja 3.7.A3) on värjätty eri värimetallioksidoilla

Esimerkin (3.7) lasitteita voi värjätä värimetallioksidoilla. Lasitteeseen (100gr) lisätään joko 1) (CuO 5%) (näyte 3.7.1); tai 2) (Cr₂O₃ 2 % + CoO 1%) (näyte 3.7.2)

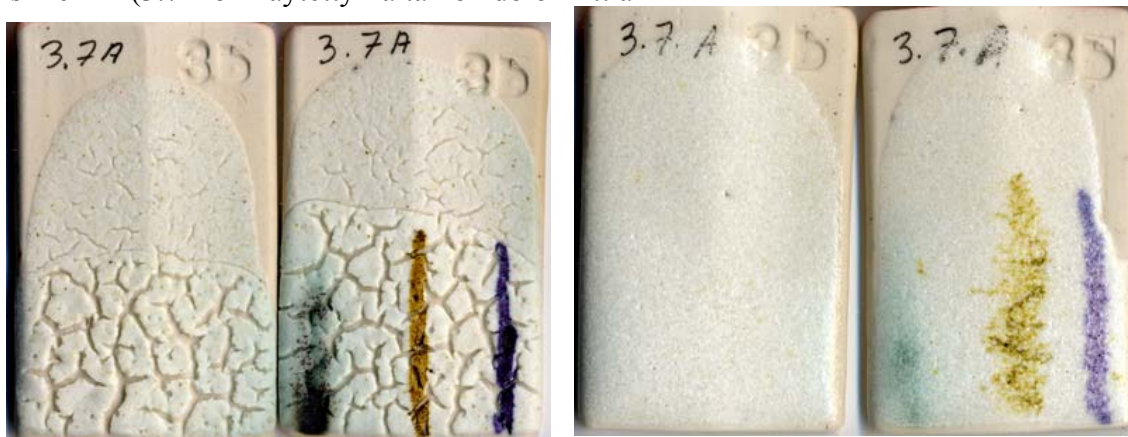


Esimerkki 3.7.1 1200°C (vas.), 1250°C (kesk.) 1300°C (oik.) ja haudutus 10 min.



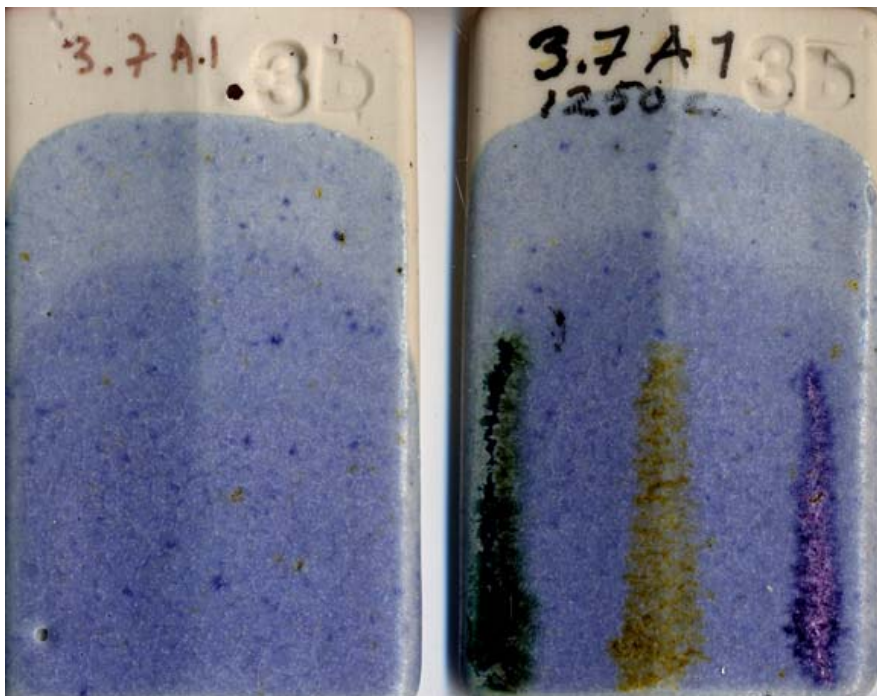
Esimerkki 3.7.2 1200°C (vas.), 1250°C (kesk.) 1300°C (2 oik.) ja haudutus 10 min.

Esimerkki (3.7A on käytetty Paltamon dolomiittia



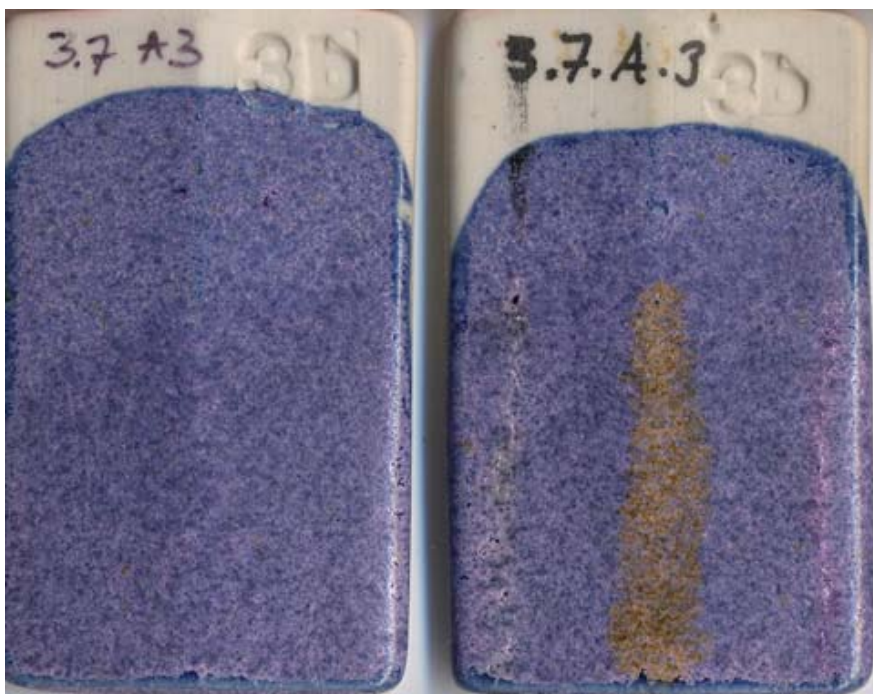
Esimerkki (3.7A) on poltettu 1200°C (vas.) ja 1300°C (oik.).

Polttolämpötilassa 1200°C lasite (3.7A) muodostaa karkeakuvioisen ja sintraantuneen pinnan, mutta se ei sula. Karkea kuviopinta sulaa ja tasoittuu mattavalkoiseksi polttolämpötilassa 1300°C. Lasite (3.7A) on lumivalkoinen ja kiteinen. Oksidiviirut kuvioituvat lasitteen päällä.

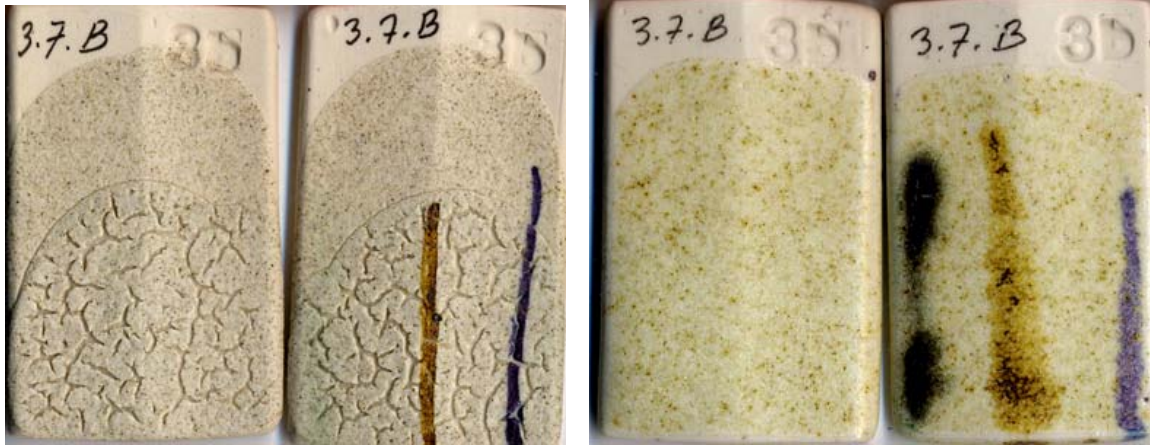


3.7A.1 Kobolttioksidi (0,5-1%) 1250 10 min haudutus

Tulos Kobolttiviiru muuttuu näytteessä 3.7A1 violetin siniseksi (pieniä sinipunaisia kiteitä). Kobolttioksidilla (0,5-1,5 %) värjätty lasite muuttuu magnesiumoksidin vaikutuksesta MgO (0.300 ekv.) poikkeuksellisen punaviolettin sävyiseksi (sireenilila sävy).



3.7A3 Kobolttioksidi (3%) 1250 20 min haudutus.



Esimerkki (3.7B) sisältää vuolukivijauhetta ja on poltettu 1200°C (vas.) ja 1300°C (oik.).

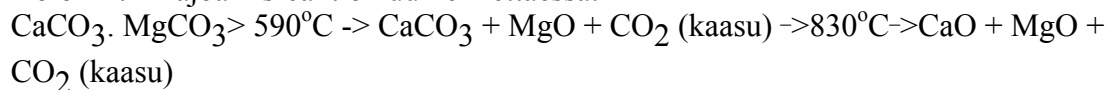
Lasite (3.7B) sulaa vuolukiven (3%) käytöstä johtuen enemmän kuin lasite (3.7A). Lasite (3.7B) säröilee yhtä voimakkaasti kuin edellinen esimerkki (3.7A) mutta säröjen reunat pyöristyvät hieman 1200°C. Vuolukivijauhe on karkeaa ja se näkyy lasitteessa harmaanruskeina pilkkuina. Lasite (3.7B) on keltaruskea, ja se muodostaa tasaisen ja himmeän pinnan 1300°C. Se on kovapintaisen tuntuinen käyttöesinelasite.

3.5. Dolomiitti

Dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ on mineraali. Se on siis kalsium-magnesiumkarbonaatti, jonka kemiallinen kaava voidaan kirjoittaa myös muotoon $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ tai molekyylikaavana $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$. Se on kaksoiskarbonaatti, joka muodostuu kahdesta toisiinsa sekoittumattomasta karbonaatista. Dolomiitissa Mg^{2+} voi osittain korvautua Fe^{2+} :lla tai Mn^{2+} :lla. Puhtaan dolomiitin, kalsium- ja magnesiumkarbonaatin määrasuhteet ovat CaCO_3 54,3 paino-% ja MgCO_3 45,7 paino-%.

Dolomiitti kalsinoidaan samoin kuin magnesiitti ennen käyttöä. Kaikki hiilidioksidi (CO_2) vapautuu kuumennettaessa 900°C lämpötilaan. Noin 590°C hajoaa magnesiumkarbonaatti ja noin 830°C eroaa kalsiumoksidi ja hiilidioksidi.

Dolomiitin hajoamisreaktio kuumennettaessa:



Nimellä dolomiitti myytävät raaka-aineet voivat vaihdella mineraalikoostumukseltaan paljon.

Niissä on dolomiitin lisäksi mineraaleina kvartsia, savimineraaleja, hematiittia, rikkikiisua, limoniittia, ja joskus myös sarvivälkettä. Ne dolomiittilaadut, jotka katsotaan korkealuokkaisiksi, sisältävät epäpuhtauksia enintään 0,5-1,5 paino-% piidioksidia, alumiinioksidia ja rautaoksidia, mutta ei mangaanioksidia.

Taulukko 3.3: Eräiden dolomiittinäytteiden kemiallisia analyysejä (paino-%)

Oksidi	USA/Kalifornia	USA/Ohio	Englanti
CaO	30.60	30.48	31.15
MgO	21.52	21.77	20.57
Al ₂ O ₃	0.28	0.02	0.15
Fe ₂ O ₃	-	0.04	0.16
Hehkutushäviö ja CO ₂	47.70	47.54	47.08

(Ceramic Industry Magazine, January 1968)

Dolomiitti on dolomiittikiven päämineraali. Kiven onteloihin voi muodostua dolomiittikiteitä. Suurin osa maapallon dolomiitista on muodostunut kalsiitista, CaCO₃, dolomiittiumisen (myöhempi magnesiumin lisäys) kautta. Alppien eteläosan vuoristoa, mikä rajautuu Italiaan, kutsutaan Dolomiiteiksi. Vuoret koostuvat dolomiittisesta kalkkikivestä. Englannissa dolomiittiesiintymiä on Derbyshiressä. Englantilaisessa dolomiitissa on CaO:MgO- suhde lähellä ideaalista dolomiitin kaavaa, mutta epäpuhtautena on piidioksidia ja rautaoksidia. Suomessa dolomiittiesiintymät keskittyvät pääasiassa maan itä- ja pohjoisosiin. Muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta Länsi- ja Etelä-Suomen kalkkikiviesiintymät ovat kalsiittia. Dolomiitti muistuttaa ominaisuuksiltaan kalsiittia, mutta sen kovuus ja tiheys ovat suurempia. Sen kovuus on 3,5 - 4 välillä. Se on väritön, valkoinen tai harmaa, mutta usein myös ruskehtava, mikä johtuu rautapitoisuudesta. Dolomiitissa rauta korvaa magnesiumia. Dolomiitti eroaa kalsiitista myös siinä, ettei se liukene helposti kylmään laimeaan suolahappoon. Dolomiitti on ensiksi murskattava pulveriksi ja suolahappoa on lämmitettävä, jotta liukeneminen tapahtuu.

3.5.1 Suomalaiset karbonaattikivet

Yrjö Pekkala mainitsee artikkelissaan "Suomen karbonaattikivet" Suomen teollisuusmineraalit kirjassa (Haapala 1988), että suomalaisten karbonaattien tutkiminen ei ole ollut ennen 1950-lukua kovinkaan suosittua. Tätä hän perusteli sillä, että karbonaatit ovat mineralogian kannalta yksitoikkoisia. Karbonaateista ovat olleet kiinnostuneita lähinnä paleontologit ja fossiilien tutkijat.

Entistä tarkempaa tietoa saadaan uusilla analysointilaitteilla kuten elektronimikroanalysaattorilla, röntgendifraktometrillä sekä stereomikroskoopilla, ja tuloksia pystytään käsittelemään nopeasti. Näin suomalaisten mineraalien tutkimus on vauhdittunut.

Suomessa esiintyviä yleisiä karbonaatteja ovat kalsiitti, dolomiitti ja magnesiitti. Karbonaattikiviä tunnetaan meillä useita eri lajeja. Monet karbonaattimineraaleista ovat harvinaisia.

Muutamia tavallisimpia, kalsiittiin ja dolomiittiin verrattavia trigoniseen kidejärjestelmään kuuluvia karbonaatteja ovat:

Kalsiitti CaCO_3

Dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Magnesiitti MgCO_3

Sideriitti FeCO_3

Ankeriitti $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$

Rodokrosiitti MnCO_3

Suomalaiset karbonaatit, kalsiitti ja dolomiitti ovat alun perin syntyneet sedimenttissä ympäristössä. Suomi jakautuu kahteen vyöhykkeeseen kalsiitin ja dolomiitin esiintymisyleisyyden perusteella. Laatokka-Raahe -linjan itäpuolella olevalla vyöhykkeellä, Pohjois-Karjalassa ja Pohjois-Suomessa, sijaitsevat suurimmat dolomiitti- ja talkkiesiintymät. Tämän alueen kallioperä on suurelta osin gneissigraniittia. Paltamon ja Juuan dolomiittilouhokset ovat kalsiitti-magnesiitti- tai kalsium-magnesium-rajavyöhykkeellä. Muutamia dolomiittiesiintymiä on myös Länsi-Suomessa. Paikkakunnat, missä dolomiittia louhitaan Suomessa ja teollisuusmineraalin tuotantomäärät vuodessa on esitetty taulukossa 3.4.

Taulukko 3.4: Dolomiittikaivokset ja niiden louhintamäärät Suomessa vuonna 1992.

Dolomiittikaivos	Dolomiitti	Sivukivi
(aloitusvuosi) ¹⁾	yhteensä nostettu	
	hyötykivi tn	
Ruokojärvi 1937	339 940	kalkkikivi
Ryytimaa	191 778	-
Sipoo 1939	178 573	kalkkikivi
Vampula 1984	161 546	-
Siikainen 1980	157 862	-
Siivakkala	76 769	-
Kalkkimaa 1917	76 007	kvartsi
Vesterbacka	28 424	-
Ahola	20 937	-
Paltamo 1985	10 000	-
Juuka	8 000	-

1) aloitusvuosi nimen jäljessä. (Vuoriteollisuus No.2, 1993. 51. vuosikerta).

3.5.2 Suomalaisen karbonaattikivien nimistö

Suomessa käytetty karbonaattikivien nimistö on sekavaa ja usein jopa harhaanjohtavaa, väittää Yrjö Pekkala artikkelissaan Suomen karbonaattikivet (Pekkala 1988). Hän määrittelee eräitä karbonaattikiviin liittyviä termejä seuraavasti. Karbonaattikiveksi kutsutaan kivilajia, joka sisältää yli 50% karbonaattimineraaleja.

Nimi määräytyy karbonaattiosuuden mukaan:

Kalkkikivi on kalsiitista koostuva karbonaattikivi, vähän (<5%) dolomiittia, CaO/MgO > 50.1

Dolomiittinen kalkkikivi sisältää kalsiittia 50-75% ja 25-50% dolomiittia, CaO/MgO 4.0-9.1

Kalsiittinen dolomiitti sisältää 50-75% dolomiittia ja 25-50% kalsiittia, CaO/MgO 2.2-4.0

Dolomiitti koostuu dolomiitista ja siinä voi olla vähän (< 5 %) kalsiittia, CaO/MgO 1.4-1.5

3.5.3 Suomalaisen dolomiitin soveltuvuuden tutkiminen

Polttokokeilla testattiin 1200°C:n (Sk.6a) lämpötilassa kolmen eri dolomiitin sulamista yksinään. Testeihin valittiin kaksi referenssinäytettä. Norjalaista dolomiittia (Elkem Oy) on käytetty opetuksessa Taideteollisessa korkeakoulussa usean vuoden ajan lasitteiden raaka-aineena. Taulukossa 3.5 on esitetty norjalaisen dolomiitin kemiallinen analyysi. Toiseksi valittiin englantilainen dolomiitti, jota välittää Pottery Craft Ltd. Sitä on myös ajoittain käytetty opetuksessa. Kolmanneksi kokeellisen tutkimuksen kohteeksi otettiin epäpuhdas Paltamon dolomiitti. Englantilaisesta ja suomalaisesta dolomiitista ei ole käytettävissä analyysiä.

Taulukko 3.5: Norjalaisen dolomiitin(MgCO₃·CaCO₃) analyysi (paino-%)

CaO	30,27
MgO	21,6
Al ₂ O ₃	0,10
Fe ₂ O ₃	0,06
L.O.I. CO ₂	47,37

(Elkem Oy)

Poltettujen näytteiden tuloksista nähtiin, että 1200°C:ssa englantilainen dolomiitti sulii heikoimmin yksinään. Norjalainen dolomiitti sintraantui ja jähmettyi paikoilleen kiinnittyen näytemassaan samalla tavalla kuin suomalainen. Kuitenkin voitiin erottaa näytteiden sintraantumisessa tiiviimpi kiinteys suomalaisen dolomiitin eduksi. Taulukossa 3.6 on esitetty muutamista Kuusamossa esiintyvistä dolomiiteista kemiallinen analyysi, ja oksidien vaihtelun raja-arvot.

Taulukko: 3.6: Kuusamon alueena dolomiitin kemiallinen analyysi (paino-%)

Oksidi	Vaihtelun rajat	
	max	min.
CaO	31,4	28,7
MgO	23,4	21,7
FeO	0,21	1,30
MnO	0,09	0,32

(Pekkala 1985, Kuusamon alueen näyteryhmä II ja III)

Paltamon ja Juuan dolomiitti louhitaan eri seuduilta, mutta louhokset kuuluvat samaan yritykseen. Juuan lounaisosassa on useita karbonaattikivikerroksia, mitkä pääosin ovat dolomiittia, mutta joskus tavataan välikerroksina dolomiittista kalkkikiveä. Paltamossa karbonaattikiviesiintymä on laajempi kuin Juuassa. Siellä kerrosten yhteisvahvuus on 100-150m. Se on hienorakeista dolomiittia, mutta yläosassa voi kalsiitin määrä ylittää dolomiitin määrän.

Kokeellisessa tutkimuksessa, missä verrattiin Juuan ja Paltamon dolomiittien käyttäytymistä keskenään 1250°C:ssa, sovellettiin molempia erikseen samaan lasiteseokseen (ks. esimerkki 3.3B ja 3.3C). Lasite sulii Juuan dolomiitilla hieman heikommin kuin Paltamon dolomiitilla valmistettu referenssinäyte. Kokeista voitiin todeta, että Paltamon dolomiitti sulattaa paremmin muita lasitteen raaka-aineita kuin Juuan. Paltamon dolomiitilla valmistetut näytteet osoittivat, että sillä oli parempi sulatuskyky kuin norjalaisella dolomiitilla (esimerkit 3.10 ja 3.13). Juuan dolomiittinäyte on pulverina väriltään harmaampaa ja jauhatukseltaan karkeampaa kuin Paltamon. Koska kemiallista analyysiä ei ole käytettävissä, on vain arvailtava, että Juuan dolomiitti on magnesiumpitoisempaa kuin paltamolainen. Dolomiittinäytteen raekoko vaikuttaa myös sulatuskykyyn.

3.6 Dolomiitin käyttö lasitteissa

Dolomiittia käytetään lasitteessa, kun tarvitaan sekä magnesium- että kalsiumoksidia. Magnesiumin ansiosta dolomiitti lisää lämmönkestävyyttä ja alentaa lämpölaajenemista. Eutektisista syistä johtuen lasitteissa pyritään käyttämään ensisijaisesti dolomiittia. Sitä voidaan käyttää myös alhaisissa lämpötiloissa 1040 - 1080°C, mutta sen pääsääntöinen käyttö sijoittuu kivitavaralasisitteiden polttoalueelle, 1180 - 1280°C. Kun korkeanpolton lasitteessa sulattajana tarvitaan sekä kalsium- että magnesiumoksidia käytetään dolomiittia. Koska dolomiitti on luonnon mineraali, on sen käyttö magnesiumoksidin lähteenä suosittua. Useimmissa lasitteissa tarvitaan kalsiumoksidia enemmän kuin mitä dolomiitista saadaan ja silloin käytetään lisäksi liitua. Magnesiumkarbonaatin lisäyksellä tavoitellaan lasitepinnan erikoisominaisuuksia. Magnesiumoksidin käyttö kalsiumoksidin kanssa aikaansaa kosketeltaessa miellyttävän tuntuisen himmeähkön pinnan, mikä johtuu magnesiumoksidin muodostamista kiteistä. Se on usein läpinäkymätön ja matta. Runsas magnesiumoksidin käyttö lasitteessa näkyy värimetallioksidien kanssa pieninä pilkkuina tai värillisinä kiteinä. Usein eri värivivahteet tulevat parhaiten esiin ohuissa lasitekerroksissa, mitkä sintraantuvat massan päällä.

Esimerkki (3.8) raaka-aineet (paino-%). Lasite-KM2 (1250-1300°C)

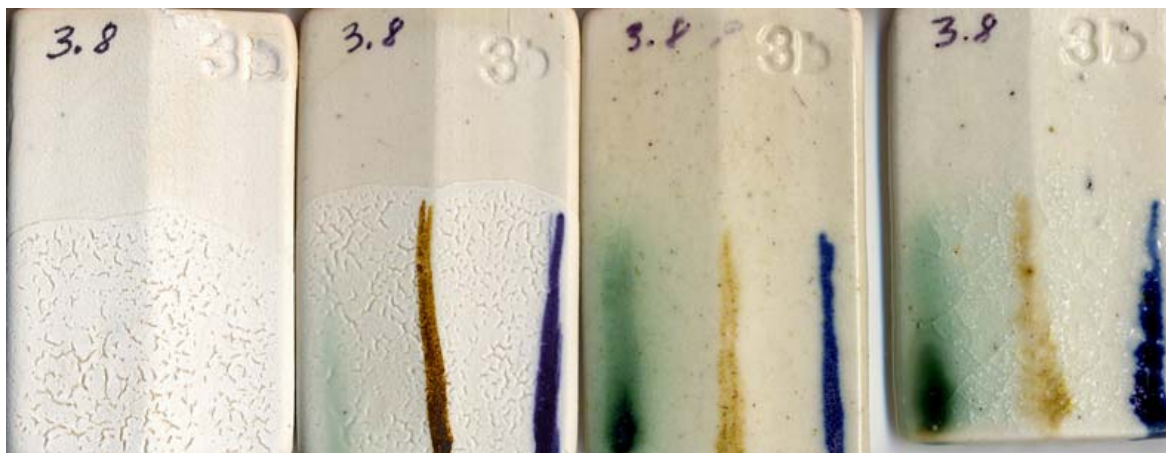
Maasälpä FFF	45
Liitu	17
Magnesiumkarbonaatti*	12
Standard porcelain kaoliini	6
Kvartsi	20
*korvaa Paltamon dolomiitti	

(Hortling)

Esimerkki (3.8) empiirinen kaava

CaO	0.448		
MgO	0.364		
K ₂ O	0.099	Al ₂ O ₃ 0.259	SiO ₂ 2.286
Na ₂ O	0.088		
Fe ₂ O ₃	0.002		

Lämpölaajeneminen $1.875 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$



Tulos: Polttolämpötilassa 1200°C (vasen) lasite (3.8) ei sula vaan jäähmettyy valkoiseksi repeileväksi pinnaksi. Lämpötilassa 1250°C (kesk.) lasite antaa himmeän silkkimäisen kiiltävän pinnan. Jos magnesiumkarbonaatti korvataan Paltamon dolomiitilla se näkyy pilkkuina (oik.). Viimeinen näyte (3.8) oikealla on poltettu 1300°C. Näyte sulaa läpikuultavaksi pintaan kehittyä pieniä kiteitä. Poltettaessa 1300°C lämpötilaan, lasitteen (3.8) sulattajat MgO (0,364 ekv.) ja CaO (0,448ekv.) reagoivat massan pintakerroksen kanssa. Sulamisreaktiosta johtuen lasitteen pinnasta tulee reikäinen. Kun lasitteessa magnesiumkarbonaatti korvataan Paltamon dolomiitilla, CaO:n määrä kasvaa ja poltettu näyte on tasainen lasitepinta, mutta säröilee paksuna, ja ohuena ei.

Esimerkki (3.9)**Esimerkki (3.9 ja 3.9P) raaka-aineet (paino-%). Dolomiitti-liitu-lasite DL1(1250-1300°C)**

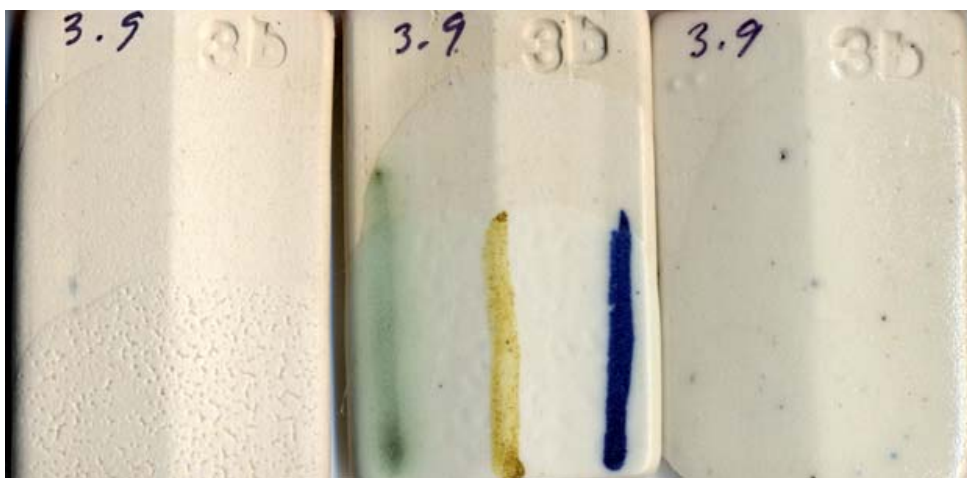
Lasitenäyte	3.9	3.9P
Maasälpä FFF	40	40
Liitu	7	7
Dolomiitti	14	-
Paltamon dolomiitti	-	14
Standard porcelain kaoliini	20	20
Kvartsi	19	19

(Hortling)

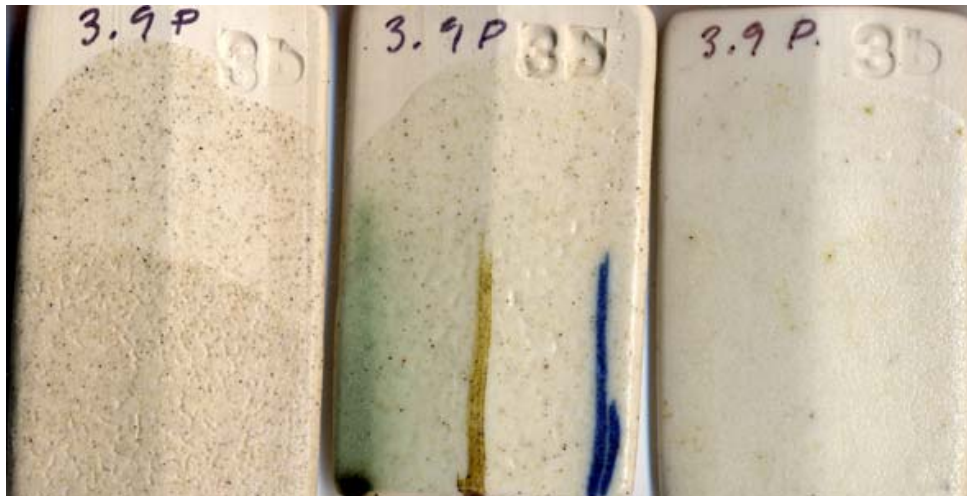
Esimerkki (3.9) empiirinen kaava

CaO	0.510		
MgO	0.257		
K ₂ O	0.125	Al ₂ O ₃ 0.485	SiO ₂ 3.154
Na ₂ O	0.103		
Fe ₂ O ₃	0.004		

Lämpölaajeneminen $1.532 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$



Esimerkki (3.9) näytteet on poltettu 1200°C (vas.) 1250°C (kesk.) 1300°C (oik.)



Esimerkki (3.9P) näytteissä on Paltamon dolomiittia, ne on poltettu 1200°C (vas.) 1250°C (kesk.) 1300°C (oik.)

Tulos: Lasite (3.9) sulaa 1250°C:ssa, jää mattapintaiseksi, vaatii haudutusta polton jälkeen 15-20 minuuttia tasoittuakseen. Paltamon dolomiitti vaikuttaa pinnan pilkullisuuteen. Sulaa 1300°C poltettuna hyvin ja värimetallioksidiseos (Fe₂O₃ 9% + TiO₂ 2%) on 1300°C:ssa tumma ja koristeellinen. Kobolttioksidi värjää violetin siniseksi.



Esimerkkilasite (3.9) sulaa 1300°C ja siihen on lisätty (Fe_2O_3 9% + TiO_2 2%).

Esimerkki (3.10)

Lasitteen (3.10) raaka-aineet (paino-%) Dolomiitti-liitu-lasite DL2 (1250-1300°C)

Lasitenäyte	3.10	3.10P
Maasälpä FFF	45	45
Liitu	10	10
Dolomiitti	10	-
Paltamon dolomiitti	-	10
Standard porcelain kaoliini	5	5
Kvartsi	30	30

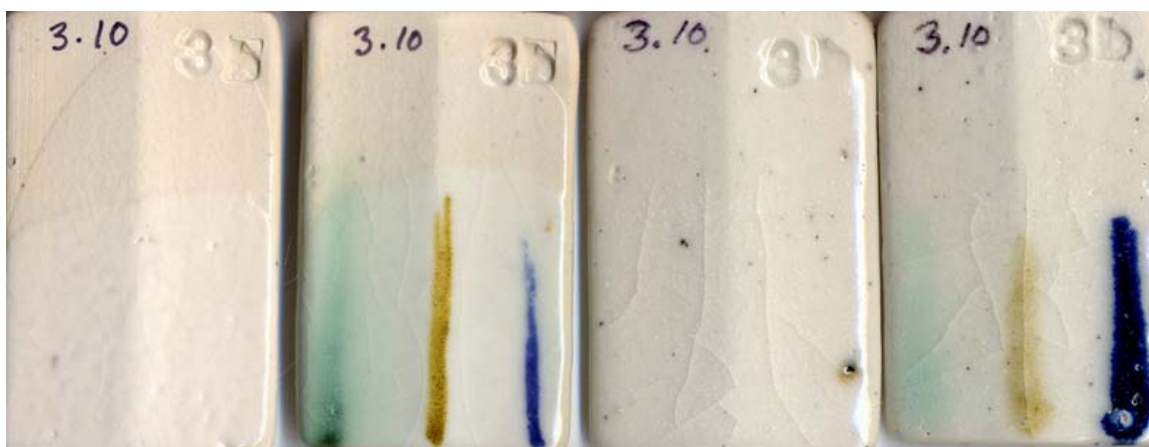
(Hortling)

Esimerkki (3.10) empiirinen kaava

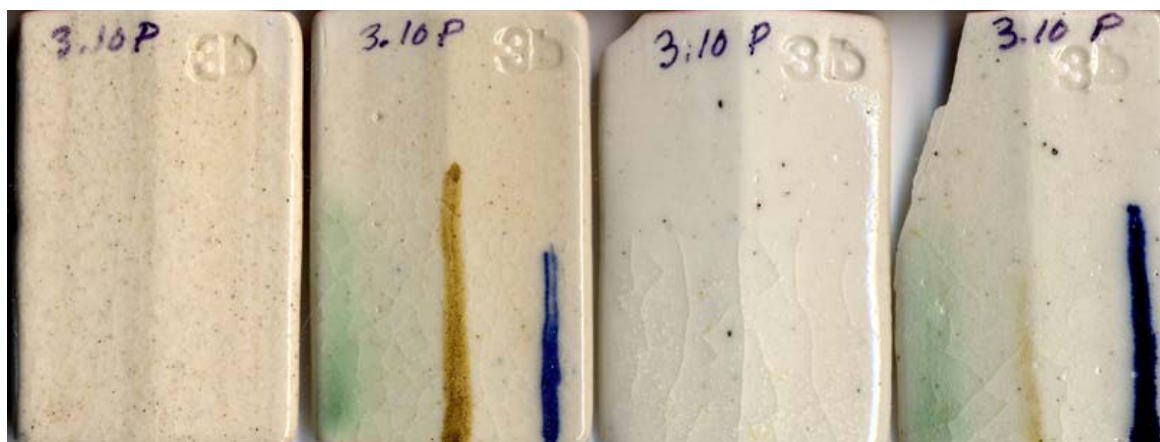
CaO	0.555		
MgO	0.189		
K ₂ O	0.134	Al ₂ O ₃ 0.340	SiO ₂ 3.662
Na ₂ O	0.120		
Fe ₂ O ₃	0.002		

Lämpölaajeneminen $1.454 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

Tulos: Poltettuna 1250°C, lasite on valkoinen, ja himmeäpintainen. Kalsium-magnesiumoksidin yhteisvaikutuksesta pinta on miellyttävä kosketella. Paltamon dolomiitti sulattaa enemmän lasitetta kuin norjalainen, ja se muuttaa värin kellertäväksi. Lasitteen pintaan syntyy suuria säröjä paksussa lasitekerroksessa. Poltettuna 1300°C:ssa lasite sulaa kiiltäväksi ja läpikuultavaksi.



Esimerkki (3.10) näytteet on poltettu 1200°C (vas.) 1250°C (kesk.) 1300°C (oik.). Lasite sulaa himmeäksi 1250°C ja läpikuultavaksi 1300°C.



Esimerkki (3.10P) näytteissä on Paltamon dolomiittia, ne on poltettu 1200°C (vas.) 1250°C (toinen vasemmalta viirullinen). Kaksi näytettä oikealla on poltettu 1300°C.

Esimerkki (3.11)**Lasitteen (3.11) raaka-aineet (paino-%) Dolomiitti-liitu-lasite AH2 (1200 -1250°C)**

Lasitenäyte	3.11	3.11P
Maasälpä FFF	47	47
Liitu	14	14
Dolomiitti	6	-
Paltamon dolomiitti	-	6
Sinkkioksidi	4	4
Standard porcelain kaoliini	4	4
Kvartsi	25	25

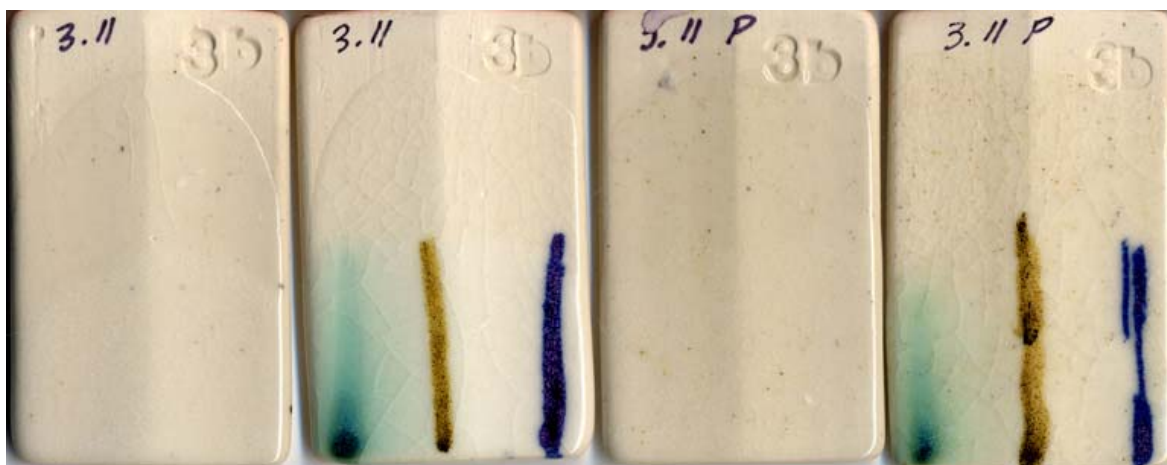
(Hortling)

Esimerkki (3.11) empiirinen kaava

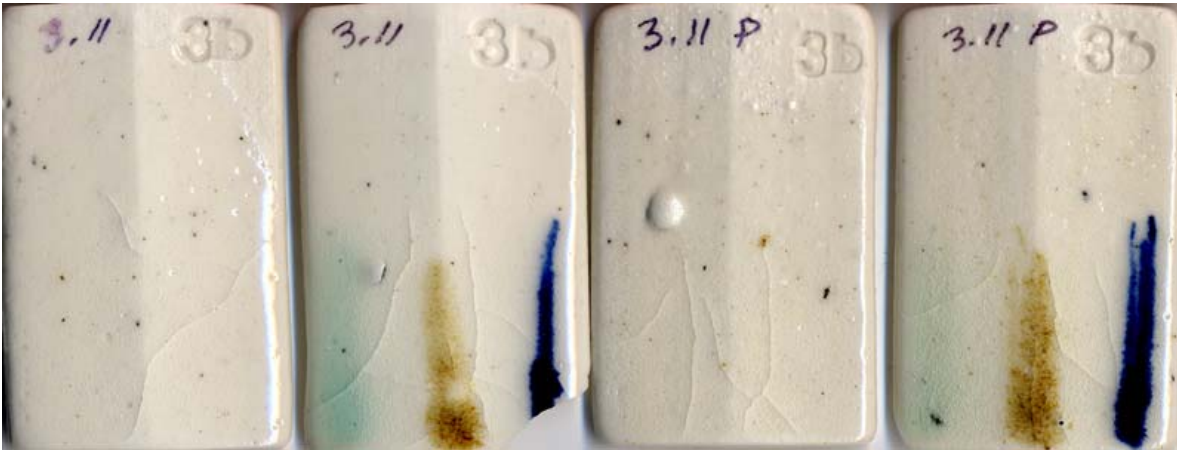
CaO	0.530		
MgO	0.097		
K ₂ O	0.119	Al ₂ O ₃ 0.291	SiO ₂ 2.926
Na ₂ O	0.107		
ZnO	0.146		
Fe ₂ O ₃	0.002		

Lämpölaajeneminen $1.91 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Polttolämpötilassa 1200-1250°C lasite on erittäin hyvä taloustavaralasite. Lasite ei säröile. Se kestää lämpötilan vaihteluita ja on vähäkiiltainen. Lämpötilan noustessa kiilto lisääntyy vähän. Kuparioksidi viiru sulattaa lasitetta ja sulattaa kiiltäväksi, sekä värjää turkoosin vihreäksi. Lasitetta (100 paino-%) voi värjätä lisäämällä siihen A) TiO₂ 4%; B) (MnO₂ 4%+TiO₂ 4 %).



(3.11P) näytteissä on Paltamon dolomiittia. Näytteet on poltettu 1250°C.



(3.11P) näytteissä on Paltamon dolomiittia. Näytteet on poltettu 1300°C. Lasite sulaa läpikuultavaksi, näytteiden massa sintraantuu ja kutistuu liikaa ja lasite säröilee suuria säröjä paksuna kerroksena näytteen päällä.

Esimerkki (3.12)

Lasitteen (3.12) raaka-aineet (paino-%) Dolomiitti-liitu-lasite KL3 (1300°C)

Lasitenäyte	3.12	3.12P
Maasälpä FFF	42	42
Liitu	3	3
Dolomiitti	22	-
Paltamon dolomiitti	-	22
Standard porcelain kaoliini	26	26
Kvartsi	7	7

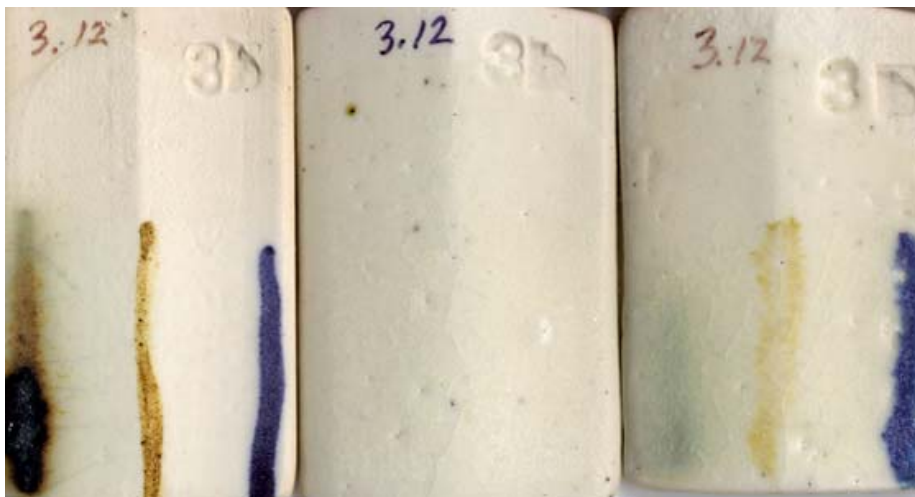
(Hortling)

Esimerkki (3.12) empiirinen kaava

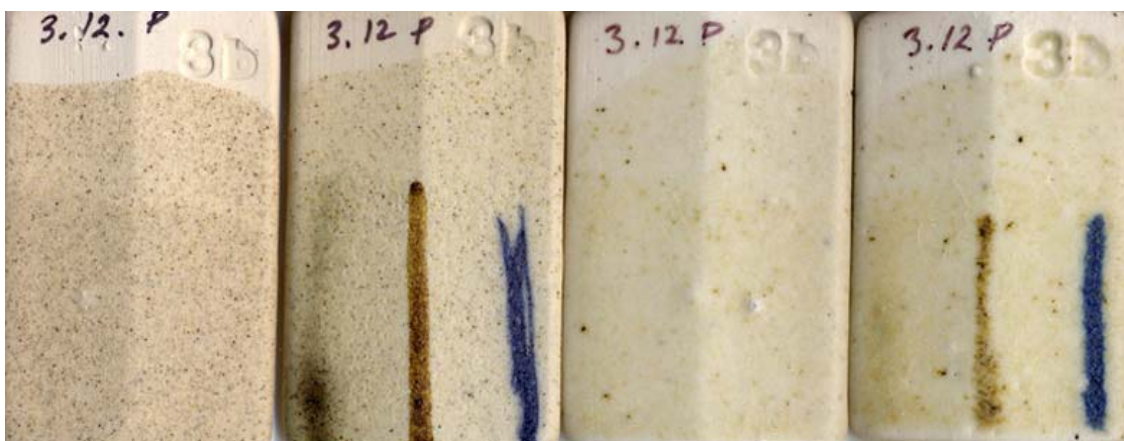
CaO	0.445		
MgO	0.344		
K ₂ O	0.114	Al ₂ O ₃ 0.486	SiO ₂ 2.313
Na ₂ O	0.092		
ZnO	0.146		
Fe ₂ O ₃	0.004		

Lämpölaajeneminen $1.82 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Sulaminen vaatii 1300°C:n lämpötilan. Lasite on liukkaan tuntuinen ja himmeäpintainen. Lasite sulaa vähän paremmin Paltamon kanssa. Kobolttioksidiviiru hajaantuu reunoiltaan (kiteinen reunavyöhyke). Lasite on pienikiteinen ja kovapintainen.



Näyte (3.12) on poltettu 1200°C (vas.) ja 1300°C (2 oik.)



Näyte (3.12P) sisältää Paltamon dolomiittia. Näyte on poltettu 1200°C (2vas.), lasite ei sula. Näyte sulaa kellertäväksi 1300°C (2oik)

Esimerkki (3.13)

Lasitteen (3.13) raaka-aineet (paino-%) Dolomiitti-liitu-lasite AH3 (1200 - 1250°C)

Lasitenäyte	3.13	3.13P
Maasälpä FFF	28	28
Liitu	11	11
Dolomiitti	6	-
Paltamon dolomiitti	-	6
Sinkkioksidi	8	8
Bariumkarbonaatti	5	5
Standard porcelain kaoliini	15	15
Kvartsi	27	27

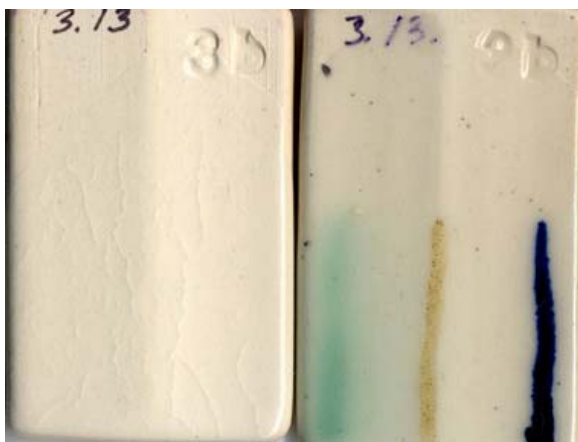
(Hortling)

Esimerkin (3.13) empiirinen kaava

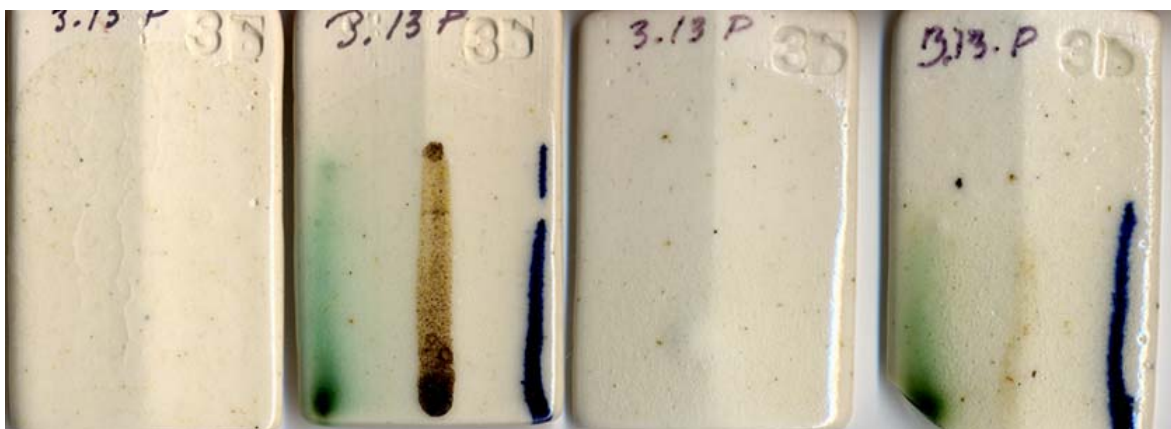
CaO	0.416		
MgO	0.093		
BaO	0.072		
K ₂ O	0.074	Al ₂ O ₃ 0.297	SiO ₂ 2.537
Na ₂ O	0.061		
ZnO	0.280		
Fe ₂ O ₃	0.003		

Lämpölaajeneminen $2.28 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasite sulaa ja tasaantuu jo 1200°C:ssa. Lasite on läpikuultava ja kiiltävä poltettaessa 1250°C. Se ei säröile ja sitä voi käyttää sekä ohuena että paksuna kerroksena. Pinta on vähäkiiltainen ja liukkaan tuntuinen.



Näyte (3.13) on poltettu 1200°C (vas.) ja 1250°C (oik.).



Näyte (3.13P) sisältää Paltamon dolomiittia. Näyte sulaa 1250°C (2vas.), Näyte sulaa kellertäväksi ja tasoittuu hyvin sintraantuvan massan päällä 1300°C (2oik.)

3.7 Talkki

Talkki $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ on magnesiumsilikaatti. Talkin kiderakenteessa on verkkosilikaateille ominaisten (Si_2O_5)-kerrosten välissä brusiitti- eli $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ -tyyppinen välikerros. Rakenteellisesti talkkia muistuttava savimineraali on montmorilloniitti (paisuvahilainen savi).

Talkki on siis kiderakenteeltaan ja asultaan kiillemäinen. Se esiintyy suomuina, jotka joskus ovat kuusitahkoisia. Se on väritön, valkoinen tai vaalean vihreä sekä happoihin liukenematon mineraali. Talkki tuntuu sormin kosketeltaessa rasvaiselta. (Samankaltainen pintaominaisuus ilmenee magnesiumpitoisessa lasitteessa). Se on niin pehmeää, että sitä voi kynnellä helposti naarmuttaa. Sen kovuus on Mohsin asteikon mukaan 1.

Talkki ilmoitetaan keramiikka-alan kirjallisuudessa kaavalla $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kuumennettaessa talkista poistuu hydroksyyli (OH)-ryhmiin sitoutunut vesi, ja aine kovettuu, syntyy enstatiittia, joka kestää korkeita lämpötiloja sulamatta. Talkista lähtee noin 900°C :n lämpötilassa siihen liittynyt vesi, ja loppuosa hajoaa 1050°C :ssa enstatiitiksi MgSiO_3 eli $(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ ja kristobaliitiksi (SiO_2).

$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow 900^\circ\text{C} \rightarrow 1050^\circ\text{C} \rightarrow 3\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (kaasu)
eli

$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3 (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + (\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

Puhtaan talkin sintraantumisen lämpötila on 1270 - 1350°C :n välillä ja sen sulaminen tapahtuu vasta 1490°C :n lämpötilassa. Eri talkkilaadut voivat sisältää magnesiumoksidia, piidioksidia ja vettä eri suhteissa:

3MgO (31,8 paino-%). 4SiO_2 (63,5 paino-%). H_2O (4,7 paino-%)

4MgO (33,5 paino-%). 5SiO_2 (62,7 paino-%). H_2O (3,8 paino-%)

Talkki on arvokas teollisuusmineraali, sitä käytetään esimerkiksi paperissa, muovissa, kumissa, maaleissa ja keramiikan erikoisvalmisteissa. Talkkijauhetta käytetään paperimassassa täyteaineena ja tuomaan kiiltoa. Keramiikan valmistuksessa sitä käytetään korkeita lämpötiloja vaativien materiaalien raaka-aineena. Talkki puhdistetaan muista mineraaleista flotaatiomenetelmällä eli vaahdottamalla.

3.7.1 Suomalainen talkki

Suomalaista talkkia louhitaan vuolukivivyöhykkeeltä. Suurimmat louhinta-alueet ovat Lahnaslammilla, Horsmanaholla ja Lipasvaarassa (taulukko 3.9). Näistä Lipasvaaran talkki on vaaleinta. Tuotteena suomalainen talkki sisältää 96 % talkkia ja loppuosa on magnesiittia ja kloriittia.

Taulukko: 3.7: Suomalainen talkki, kemiallinen koostumus (paino-%)

Oksidi	%
MgO	31
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	0,5
CaO	0,1
FeO	2,2
Fe liukeneva	0,2
CO ₂	0,8
H ₂ O	4,8
Hehkutushäviö 1000°C	5,6

(Finn minerals 1991)

Taulukossa 3.8 on esitetty kaivospaikkakunnat, niistä louhitun hyötykiven koko louhintamäärät, mikä jakautuu päätuotteeseen ja sivumineraaliin. Talkin sivutuotteena Suomessa saadaan useimmissa kaivoksissa nikkeliä.

Taulukko 3.8: Mineraalikaivokset ja niiden louhintamäärät Suomessa vuonna 1992.

Mineraalikaivos	Talkki ja sivukivi yhteensä nostettu tn	Mineraali
Lahnaslampi	809 978	nikkeli
Horsmanaho	458 431	nikkeli
Lipasvaara	320 327	nikkeli
Tulikivi, vuolukivi	177 053	-
Uutela	59 894	nikkeli
Nunnanlahti, vuolukivi	54 770	-

(Vuoriteollisuus No.2, 1993. 51. vuosikerta)

Taulukko 3.9: Taloustavaramassojen ominaisuuksia

Nimi	Huokoisuus % Absoptio %	Mekaaninen kesto	Läpikuultavuus
Fajanssi	20-15	Heikko, alhainen	Ei
Kivitavara	4-10	Hyvä	Ei
Luuposliini	0.3-2	Hyvä	Erittäin hyvä
Hotelliposliini	0-0.3	Erittäin hyvä	Vähäinen
Posliini	0-0.1	Erittäin hyvä	Erittäin hyvä

3.8 Talkin käyttö massoissa

Talkkia on harmaita ja valkoisia laatuja markkinoilla. Talkin värin sävy vaikuttaa massan väriin ja se on otettava huomioon tapauskohtaisesti talkkia käytettäessä. Toiset talkkilajit sisältävät rautaoksidia epäpuhtautena (vrt. vuolukivi), mikä massan valmistuksessa tulee esiin ruskehtavana värisävyinä. Samalla se alentaa sintraantumisen lämpötilaa. Jos talkkia käytetään pieni määrä, 5-10 paino-%, massan koostumuksesta, se vaikuttaa voimakkaana sulattajana. Sintraantuessaan massa kutistuu voimakkaasti.

Taulukossa 3.9 on esitetty yleisimpien massojen ominaisuuksia, joihin talkkimassoja voi verrata. Joten haluttaessa lämmönkestävyyttä ja lämpöshokin sietoa on talkkia käytettävä paljon n. 40-60 paino-%. Suuri määrä talkkia tekee massan hauraaksi ja epäplastiseksi. Työstöominaisuuksiensa puolesta talkkimassan valmistustekniikaksi sopii parhaiten valaminen, muovaus ja prässäminen.

Talkkia on vaikea käsitellä ja saada sekoittumaan kuivana kosteaan massaan. Sen tulisi seisoa vedessä ja imeytyä riittävän kauan ennen sekoittamista, jotta talkkihiukkasten pinta vettyisi kunnolla. Talkkihiukkasilla on korkea pintajännite joten talkki sitoo vettä hitaasti. Talkkimassan MgO vaikuttaa sen päällä olevaan lasitteeseen massan rajapinnassa. Sinisen lasitteen sävy muuttuu MgO:n vaikutuksesta punavioletiksi.

Taulukko 3.10: Talkkimassoja (paino-%) Sk.7-8

Raaka-aine	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ²⁾
Talkki	58	63	72	30
Pallosavi	24	7	-	30
Kaoliini	-	-	8	25
Maasälpä	18	30	-	-
Bariumkarbonaatti	-	-	20	-
Cornish Stone	-	-	-	15

1) Italialainen talkkimassa. 2) Englantilainen talkkimassa. (Singer et al.)

Talkkia käytetään useissa fajanssituotteissa ja ns. puoliposliinissa, mikä ei ole läpikuultavaa. Talkkipitoisten massojen erityisominaisuutena on hyvä lämmönvaihtelun kestävyys (shokkilämpö). Talkkimassoista valmistetaan keitto- ja uuniastioita sekä tulenkestäviä tiiliä. Uunikalustoissa keramiikan valmistuksessa käytetään talkkipitoisia massoja. Aikaisemmin on sähköalan tarvikkeita valmistettu talkkiposliinista, nykyisin ne on korvattu suurelta osalta muovivalmisteilla.

3.8.1 Steatiitti- ja kordieriittimassat

Talkki on päämineraalina steatiitti-nimisessä kivilajissa, jossa on 40 - 90 paino-% talkkia. Baijerissa esiintyvää tiivistä talkkilajia kutsutaan erityisesti steatiitiksi, mutta nimeä käytetään keraamisessa teollisuudessa yleisesti talkin synonyyminä. Samassa merkityksessä synonyyminä käytetään usein myös vuolukiveä (soapstone). Korkeita talkkipitoisuuksia sisältäviä keramiikkamassoja kutsutaan steatiitti- (magnesiumsilikaatti) ja kordieriittimassoiksi ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ magnesiumalumiinisilikaatti). $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -seokset sulavat 1355°C , 1460°C ja 1480°C lämpötila-alueilla. Keinotekoisesti ns. kordieriittia valmistetaan sekoittamalla vuolukiveä ja savea sekä alumiinioksidia keskenään seokseksi, mikä poltetaan 1400°C :een. Tämä synteettinen kordieriitti ei ole sama kuin luonnon mineraali, kordieriitti, koska seos sisältää alkaleja. Kordieriittimineraalin kaava on $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Massoista valmistetaan keittoastioita.

Taulukko 3.11: Kordieriittimassan $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: n eutektiset suhteet (paino-%)

Oksidi	1355°C	1460°C
MgO	20,3 %	13,7 %
Al_2O_3	18,3 %	34,9 %
SiO_2	61,4 %	51,4 %

Erikoismassoilla on käyttöarvoa erittäin alhaisen lämpölaajenemisen takia. Kordieriittimassan, savi-talkki- tai savi-talkki-alumiini-seoksen lämpölaajenemiskerroin on lämpötilojen 20 - 600°C:n välillä $1\text{--}2 \times 10^{-6}/\text{K}$ tiiviillä materiaalilla ja huokoisella $1.5\text{--}2.5 \times 10^{-6}/\text{K}$. Sen tähden ne kestävät korkeita shokkilämpötiloja. Keramiikkamassat voivat olla tyypiltään sekä kivitavara- että posliinisavia ja niitä käytetään tulenkestävien astioiden valmistukseen.

3.8.2 Vuolukiviposliini

Posliinisavi on ollut keramiikkamassa-käsitteenä laajempi 1700-luvun lopussa ja 1800-luvun alussa kuin mitä sillä nykyään ymmärretään. Talkkipitoista vuolukiveä on käytetty magnesiuimpitoisen posliinimassan valmistukseen 1800-luvun alussa Bristolissa, Englannissa. Bristolilaisen posliinin valmistukseen käytettiin jopa 40 paino-% vuolukiveä. Varhaisin ja tunnetuin on Worcester'in vuolukiviposliinin valmistus, mikä kehitettiin jo 1750-luvulla. Posliinimassan kehittämisen yhteydessä magnesiumposliinia yritettiin valmistaa useissa Euroopan maissa. Talkkia käytettiin myöhemmin Saksassa Zürichissä vuonna 1764 posliinimassan valmistukseen, sitä pidetään ensimmäisenä steatiittimassana. Euroopan posliinitutkimuksen edetessä myös muut maat, esimerkiksi Ranska ja Espanja, liittyivät vuolukiviposliinin valmistajien joukkoon. (Sepioliitti $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, on espanjalainen talkkimineraali.)

Varhaisimmat talkkimassoista valmistetut käyttöesineet on löydetty Intiasta (2500-1500 eKr.). Vuolukivi- ja talkkimassat sopivat alhaisen lämpölaajenemisensa ja shokinkestokykynsä takia erinomaisesti keittoastioiden valmistukseen.

Esimerkki (3.14) massojen MA20 ja K84 raaka-aineet (paino-%

Raaka-aine	MA20 ¹⁾	K84 ²⁾
Punasavi, Somero	40	-
Pallosavi Hyplas 64	30	-
Kaoliini, Standard porcelain	5	-
Kaoliini Grolleg	-	40
Talkki	5	10
Kvartsi	20	15
Maasälpä FFF	-	35

1) Talkkipitoinen matalanpolton punasavimassa MA20, (1000-1080°C), (Hortling)

2) Talkkipitoinen kivitavaramassa K84, Sk. 6a (1200°C), (Salmenhaara)

Esimerkki (3.14), massojen MA20:n ja K84:n empiiriset kaavat

(Massoissa alumiinioksidi tasataan 1:ksi.)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
MA20	6,792	1,00	0,161	0,035	0,070	0,171	0,083	0,458
K84	5,181	1,00	0,009	-	0,021	0,179	0,129	0,382

Esimerkissä (3.14) on talkkia käytetty 5 - 10 paino-%:a massoissa. Esimerkin massat poltetaan eri lämpötila-alueella. Molemmissa tapauksissa talkkia käytetään niin vähän, ettei se vaikuta shokinkestoon, eikä liekinkestävyyteen. Vähän käytettynä näissä massoissa talkki voi edistää sintraantumista ja värjätä massan vihertäväksi silloin, kun se sintraantuu. Se vaikuttaa lämmönkestokykyyn ja kaventaa polttoväliä.

3.9 Talkin käyttö lasitteessa

Sekä rauta- että kalsiumoksidia vähän sisältäviä talkkilaatuja suositellaan lasitteisiin. Lasitteen kutistuminen ja lämpölaajentuminen tapahtuvat samassa suhteessa kuin massan, mikäli lasitteessa että massassa on käytetty talkkia. Magnesiumoksidi vähentää lasitteen säröilyä ja lisää lasitteen viskositeettia. Se vaikuttaa lasitteen pintaan, tehden sen himmeäpintaiseksi ja silkkimäisen pehmeäksi sekä kädellä kosketeltaessa liukkaan ja rasvaisen tuntuiseksi. MgO (plagioklaasi) kiteytyy pinnassa ja kiteiden väliin jää kirkas lasi ja siitä johtuvat edellä esitetyt pinnanmuodostukset. MgO vaikuttaa värimetallioksidien värisävyihin, erityisesti kobolttioksidista saatu sininen muuttuu punavioletiksi.

Lasite-esimerkkejä

Esimerkki (3.15)**Lasitteen (3.15) raaka-aineet (paino-%). Talkki-punasavi-lasite P14 (1250-1300°C)**

Punasavi, Somero	60
Maasälpä FFF	25
Liitu	5
Talkki/Vuolukivi	10

(Salmenhaara, Hortling)

Lasitteen (3.15) empiirinen kaava

CaO	0,215		
MgO	0,402		
K ₂ O	0,152	Al ₂ O ₃ 0,460	SiO ₂ 2,822
Na ₂ O	0,120		
Fe ₂ O ₃	0,111		

Lämpölaajeneminen $1.43 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lämpötilassa 1250°C poltettuna lasite on himmeä ja keltaruskea MgO:n (0.402 ekv.) vaikuttaa punasaven rautaoksidin väriin. Ohut kerros on sileämpi kuin paksu, mikä kiteytyy ja kuvioi pinnan.

Lämpötilassa 1300°C poltettuna lasite sulaa läpikuultavaksi ruskeaksi lasitteeksi, missä rautaoksidi kiteytyy pinnassa. Jos vuolukiveä käytetään talkin korvikkeena lasitteessa, se sulaa vähän läpikuultavaksi temmoku- lasitteeksi, ja kuvioituu täplikkääksi. Lasitteen väri on tummanruskea.



Näyte (3.15) sisältää punasavea, mistä tulee ruskea väri. Näyte sulaa 1250°C (2vas.), Näyte sulaa sintraantuvan massan päällä 1300°C (oik.).



Näyte (3.15) sisältää punasavea ja vuolukivijauhetta, mistä tulee tumma ruskea väri. Paksun lasitekerroksen päälle syntyy tummia rautakiteitä, jotka näkyvät näytteen alaosassa keskellä. Näyte sulaa 1300°C.

Esimerkki (3.16)**Lasitteen (3.16) raaka-aineet (paino-%) (1200-1300°C)**

Lasitenäyte	3.16*	3.16V**
Punasavi, Somero	30	30
Maasälpä FFF	25	25
Liitu	15	15
Talkki	5	-
Vuolukivi	-	5
Kvartsi	25	25

(*Salmenhaara, ** Hortling)

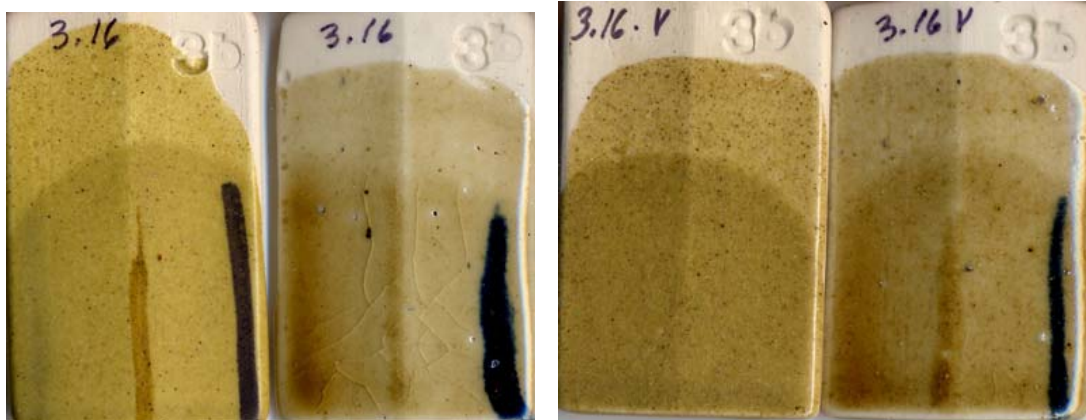
Lasitteen (3.16) empiirinen kaava

CaO 0.522

MgO 0.212

K₂O 0.114 Al₂O₃ 0.314 SiO₂ 3.293Na₂O 0.094Fe₂O₃ 0.059Lämpölaajeneminen $1.43 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Lasite sulaa himmeäpintaiseksi keltaiseksi sekä ohuena että paksuna valkoisen massan päällä polttolämpötilassa 1200°C. Lasitenäyte (3.16) sulaa liikaa ja säröilee poltettuna 1300°C:ssa. Kun vuolukivi korvaa talkin (3.16V), paranee soveltuvuus tähän lämpötilaan. Pinta on läpikuultava ja säröilemätön. Vuolukivi lisää lasitteen vaaleanruskeaa väriä.



Näyte (3.16) sisältää punasavea (30 paino-%), mistä tulee keltainen väri (2 vas.). Näyte (3.16V) sisältää vuolukiveä punasaven lisäksi. Rautaoksidin määrä lisääntyy ja ruska sävy. Lasitteet sulavat 1250°C (vas. puoli), 1300°C (oik. puoli).

Esimerkki (3.17)**Esimerkki (3.17) raaka-aineet (paino-%). Punasavi-magnesiumkarbonaatti-lasite P27 (1250 - 1300°C)**

Lasitenäyte	3.17*	3.17V**
Punasavi Somero	25	25
Maasälpä FFF	25	25
Liitu	10	10
Magnesiumkarbonaatti	5	-
Vuolukivi	-	5
Kvartsi	35	35

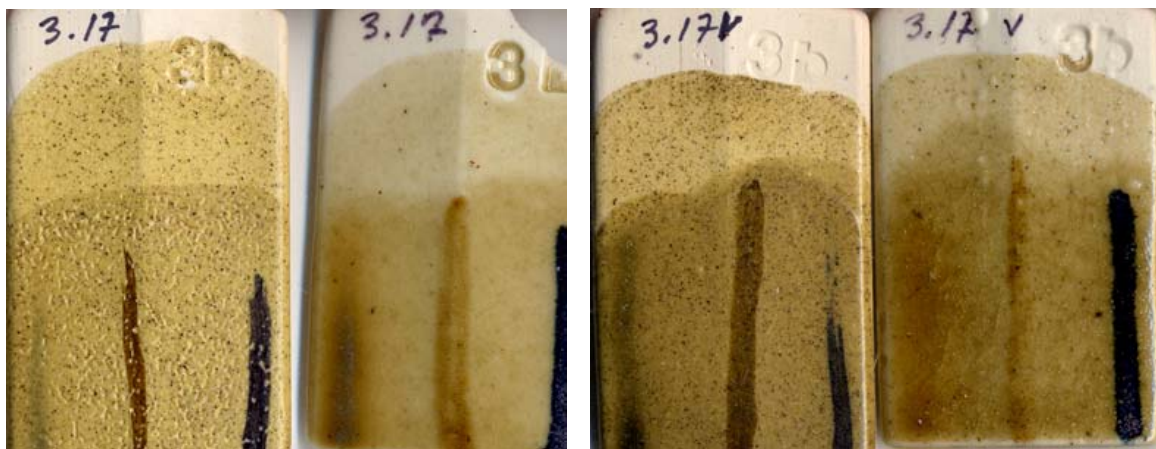
(*Salmenhaara, **Hortling)

Esimerkki (3.17) empiirinen kaava

CaO	0,413		
MgO	0,304		
K ₂ O	0,123	Al ₂ O ₃ 0,332	SiO ₂ 4,087
Na ₂ O	0,103		
Fe ₂ O ₃	0,057		

Lämpölaajeneminen $1,12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Tulos: Kun polttolämpötila on 1250°C, on lasite himmeä ja kellertävä väriltään. Poltettuna 1300°C:ssa, lasite sulaa läpikuultavaksi. Kobolttioksidiviirussa näkyy vaaleanpunaisia pieniä kiteitä. Vuolukivi kohottaa sulamislämpötilaa ja pinnasta tulee epätasainen.



Näyte (3.17) sisältää punasavea (25 paino-%), mistä tulee pilkullisuus ja keltainen väri. Näyte (3.17) sulaa heikosti 1200°C ja vaatii sulaakseen 1300°C (oik.). Näyte (3.16V) sisältää vuolukiveä punasaven lisäksi ja ruskea sävy lisääntyy. Lasite (3.17V) sulaa paremmin kuin (3.17) 1200°C (vas. puoli) ja erittäin hyvin 1300°C (oik. puoli).

4 Eutektia, lämpölaajeneminen ja viskositeetti

4.1 Eutektia

Eutektia säätelee kemiassa, geologiassa sekä lasin- että keramiikan valmistuksessa materiaalien eli eri raaka-aineseoksien sulamislämpötilaa ja keskinäistä sekoittumista. Eutektia-ilmiö tekee keramiikan ja lasin tutkimuksesta empiiristä, koska sulamislämpötilat on aina kokein tarkistettava.

4.1.1 Amorfiset ja kiteiset aineet

Kiinteät aineet jaetaan kahteen ryhmään, amorfisiin ja kiteisiin. Kiteisiä aineita on huomattavasti enemmän kuin amorfisia. Lasi on esimerkki amorfisesta aineesta. Kun lämpötilaa kohotetaan jatkuvasti, niin kiinteä lasiaines muuttuu aluksi taipuisaksi ja pehmeäksi. Lopuksi se sulaa nesteeksi, juoksevaksi lasimassaksi. Monilla kiteisillä aineilla on tietty sulamispiste ilman välivaiheita. Kun saavutetaan määrätty lämpötilapiste, molekyylien energiasisältö on tullut niin suureksi että tuotaessa lisää lämpöä, aine muuttuu ilman välitiloja nestemäiseen muotoon. Sulamislämpö on se energiamäärä mikä tarvitaan, jotta kiteinen aine muuttuu sulaksi sulamispisteen lämpötilassa.

4.1.2 Faasidiagrammi

Faasidiagrammi osoittaa aineen olomuodon lämpötilan ja paineen funktiona. Se muodostuu kiinteä-neste, neste-kaasu- ja kiinteä-kaasu-tasapainokäyristä. Seoksilla kiinteän ja nestefaasin välinen tasapaino voi olla hyvin monimutkainen. Faasidiagrammi on yksinkertainen vain silloin, kun aineet liukenevat täysin toisiinsa. Mikäli aineet eivät täysin liukene toisiinsa tai ne muodostavat keskenään yhdisteitä, faasidiagrammi muodostuu monimutkaisemmaksi. Usein tapahtuu samalla kemiallinen reaktio.

Useimmat metallit liukenevat sulina toisiinsa homogeenisiksi liuoksiksi, jotka jäähtyessään jäävät homogeenisiksi. Metalliseoksen sulamispiste on alempi kuin liuotteena toimivan puhtaan metallin. Liuotteeksi kutsutaan sitä komponenttia mitä on liuoksessa eniten. Jos puhtaaseen metalliin liuotetaan toista metallia, niin sulamispiste laskee. Näiden kahden yhteistä alinta sulamispistettä kutsutaan eutektiseksi sulamispisteeksi.

4.1.3 Eutektinen seos

Seosta, jonka sulamispiste on alempi kuin mukana olevien puhtaiden aineiden, kutsutaan eutektiseksi seokseksi. Eutektisessa seoksessa voi olla kaksi tai useampia aineita. Lasitteet ovat eutektisia seoksia, jotka sisältävät alumiinisilikaatteja sekä alkali- että maa-alkalioksiedeja. Välttämättömiä oksiedeja lasitteessa ovat Al_2O_3 ja SiO_2 . Näillä molemmilla on korkea sulamispiste. Piidioksidi SiO_2 sulaa 1715°C :ssa ja alumiinioksidi Al_2O_3 sulaa 2050°C :ssa, mutta niiden seos, jossa on Al_2O_3 :a 5,5 paino-%:a ja SiO_2 :ta 94,5 paino-%:a, sulaa jo 1550°C :ssa.

Keramiikan valmistuksessa lasitteiden ja massojen sisältämät raaka-aineyhdisteet käyttäytyvät eutektisessa suhteessa toisiinsa. Keramiikan materiaalteollisuudessa hyödynnetään sulatteiden eli frittien valmistuksessa oksidien ideaalisia eutektisia seossuhteita suunniteltaessa kaupallista tuotetta.

4.1.4 Empiirinen kaava ja eutektia

Keramiikassa lasitteiden ja massojen eutektiseen käyttäytymiseen vaikuttaa sen mineraalin koostumus, minä oksidi tuodaan lasitteen tai massan raaka-aineeksi. Keramiikan teknologiassa lasitteita ja massoja tulkitaan keramiikan empiirisen kaavan avulla.

Empiirinen kaavan määrittämisen mukaan se ilmoittaa yhdisteessä olevien atomien molisuhteet. Empiirinen kaava ei kerro välttämättä molekyyliä tai ioneissa olevien atomien todellisia lukumääriä, ainoastaan niiden kokonaissuhteet. Empiirinen kaava määritetään alkuaineanalyysien perusteella. Molekyylikaava ilmoittaa molekyyliä olevien atomien todellisen lukumäärän, jotta molekyylikaava voidaan määrittää, on yhdisteen alkuaineanalyysin lisäksi tiedettävä myös sen molekyyli massa.

Hermann Seger muokkasi molekyylikaavan keramiikan teknologiaan sovelletuksi empiiriseksi kaavaksi. Hän ryhmitteli empiirisen kaavan mukaan raaka-aineista saadut oksidit. Keramiikan empiirinen kaava ilmoittaa eri oksidiryhmien (RO-, R_2O_3 - ja RO_2 -ryhmä) keskinäistä toimintasuhdetta. Lisäksi RO- ryhmän suuruudeksi on päätetty arvo 1, jolloin koko ryhmää verrataan muihin ryhmiin, jotka ovat pienempiä tai suurempia kuin yksi. RO- ryhmän sisältämiä osia voidaan myös verrata muihin ryhmiin. Ryhmien sisältämien oksidien välinen eutektia voidaan arvioida pelkästään teoreettisesti. Silti ne tuottavat hyödyllisiä mielikuvia. Empiirisestä kaavasta tulkittava eutektia voi olla ainoastaan suuntaa antavaa, kun arvioidaan sintraantumis- ja sulamislämpötiloja, koska keramiikan sulamisprosesseihin kuuluu monimutkaisia, useiden raaka-aineiden välisiä ja samanaikaisesti tapahtuvia reaktioita.

Kuva. Segerin kaavan mukaan valmistettuja keiloja, toiset pitää istuttaa saveen ja toiset ovat itsestään seisovia, amerikkalainen keilan muunnos, Orton keila.



Mitä empiirinen kaava kertoo? Se ilmoittaa eri raaka-aineista (luonnon mineraaleista) muodostuneiden oksidien ekvivalenttilukujen suhteet toisiinsa verrattuna. Kaava auttaa arvioimaan tavoitteita ja polttolämpötiloja. Sen avulla voidaan konkretisoida ja vertailla oksidien reaktioita. Empiirisestä kaavasta käytetään myös nimitystä Segerin kaava, sen keksijän saksalaisen Hermann Segerin mukaan. Saksalainen kemisti kehitti laskutavan 1800-luvun puolivälissä, mikä edisti keramiikassa käytettyjen sulate- ja lasiteyhdisteiden tutkimista sekä keramiikan polttojen lämpötilojen mittaamista tarkemmin kuin aikaisemmin Segerin keiloilla. Empiirinen eli Segerin kaava on yksi tärkeimpiä tutkimuksen kommunikointiin liittyvistä välineistä, millä pystytään yksinkertaisesti analysoimaan ja vertaamaan tietoa. Keramiikan empiirisen kaavan ymmärtävät kaikki keramiikan teknologian parissa työskentelevät, ja se toimii yli kansallisten rajojen.

4.2 Lämpölaajeneminen

Polttotapahtuman aikana raaka-aineiden muodostama lasiteseos laajenee lämpötilan muuttuessa 20°C:sta 500°C:een. Lämpölaajentuminen määritetään laajentumiskertoimen avulla, mikä ilmoitetaan kappaleen pituuden lisäyksenä pituusyksikköä kohti, kun lämpötila nousee 1°C:n. Lämpölaajeneminen lasitteessa vaikuttaa yhdessä puristus- ja vetolujuuden kanssa lasitteen säröilyyn. Lasitteen lämpölaajentuman tulisi olla jonkin verran vähemmän kuin massan normaalissa tilassa, missä lasitekerros muodostaa sille ominaisen lasin vahvuuden ja polttolämpötila vastaa lasitteen sulamislämpötilaa. Massoissa ja lasitteissa käytettyjen oksidien määrälliset suhteet ovat erilaisia ja näissä suhteissa syntyneet, lämpölaajentumisesta johtuvat muutokset vaikeuttavat säröilemättömän lasitepinnan muodostumista. Laajentumispituus muuttuu myös sen mukaan, missä lämpötilassa sitä mitataan. Mittausta suoritetaan dilatometrillä. Esimerkiksi Takahashin tutkimuksen mukaan lämpötilan noustessa 0°C:sta 100°C:een niin SiO₂:n lämpölaajentumiskertoimeksi saadaan 0.50 ja mitattuna lämpötila-alueella 0 - 400°C kasvaa lämpölaajentumiskerroin 0.60:ksi. Useimpien lasitekoostumusten kriittisimpänä ja muutoksille herkimpänä lämpötila-alueena pidetään lämpötilan noustessa 500°C:sta 550°C :een.

Eri oksidien lämpölaajentumaa on testattu toisistaan poikkeavin menetelmin ja useat tutkimukset esittävät eri lukuarvoja, jotka ovat lisäksi eri lämpötila-alueilta. Sen tähden eri tutkijoiden ilmoittamia lämpölaajentumiskertoimia on vaikea rinnastaa keskenään. Kuitenkin suurista linjoista voidaan vetää yhtenevät johtopäätökset. On todettu, että lämpölaajentuminen on sitä suurempi mitä heikompia ovat kemialliset sidokset lasitteissa. Alkaleilla, K₂O:lla, ja Na₂O:lla on suurin lämpölaajentuminen.

Kun taas lasinmuodostajilla, piidioksidilla ja boorioksidilla, on pienin lämpölaajentuma. Jos B₂O₃:a käytetään pienempiä määriä kuin 15 paino-%:a, se vähentää lämpölaajentumaa. Jos sitä käytetään pääoksidina lasitteessa, sen vaikutus lämpölaajentumaan muuttuu monimutkaisemmaksi. Lasitteen muut oksidit, Li₂O, BaO, CaO, ZnO, PbO ja MgO, sijoittuvat vaikutukseltaan lasinmuodostajien ja alkalien väliin. Maa-alkalit vaikuttavat lämpölaajentumaan vähemmän kuin alkalit. Muihin maa-alkaleihin verrattaessa MgO:lla on alhaisin lämpölaajentuma, mikä lisää sen käyttöarvoa keramiikan valmistuksessa.

4.2.1 Lämpölaajentumiskertoimet

Eri oksidien lämpölaajentumisen mittauksesta saatujen kertoimien avulla voidaan laskea koko lasitteen lämpölaajentuminen käyttäen hyväksi empiirisen kaavan oksidien moolilukuja. Taulukossa 4.1 on Singerin mukaan esitetty eri tutkijoiden lämpölaajentumiskertoimen mittaustuloksia. Winkelmann'in ja Schott'in lämpölaajentumiskertoimen arvot ovat vanhimmat mittaustulokset. Heidän mittauksensa lämpötila-aluetta ei ilmoiteta. Myöhemmin tehdyt Turnerin tulokset ilmaisevat lämpölaajentumiskertoimet polttolämpötila-alueella 25-90°C. Turner paransi mittaustuloksia Watertonin kanssa lämpötila-alueelle 0-150°C. Takahashi esittää lämpölaajentumisen mittausarvot lämpötila-alueella 0-400°C. Insight-laskentaohjelma 1990-luvun alkupuolella esittää lämpölaajentumisen luvut, joiden laskentatavan alkuperää ei ilmoiteta. Insight- ohjelman expan- luvun ilmoittamia arvoja käytetään kansainvälisesti leviävien amerikkalaisten keramiikka-alan lehtien artikkeleissa. Joten expan- luvulla on lasitteiden lämpölaajentumisia tulkittaessa vertailukelpoisuutta.

Taulukko 4.1: Lämpölaajenemiskertoimet eri tutkijoiden tuloksina

Oksidi	Winkel-/Schott mann	Turner	Waterton /Turner	Takahashi
oC		25-90	0-150	0-100 / 0-400
SiO ₂	1.6	0.15	-	0.5/ 0.6
Al ₂ O ₃	17.0	1.43	-	2.7/ 3.1
PbO	22.3	23.7	-	16.0/ 18.0
K ₂ O	26.7	36.7	32.0	26.9/ 33.3
Na ₂ O	20.7	26.8	25.9	26.9/ 29.5
LiO ₂	-	-	14.6	26.9/ 24.5
MgO	0.13	1.8	-	3.3/ 6.0
CaO	9.3	9.1	9.0	13.0/ 14.5
BaO	15.3	21.5	-	23.0/ 25.0
ZnO	4.9	5.7	-	5.0/ 8.0

Lasitteen lämpölaajentuma on summa, joka saadaan laskemalla yhteen osalämpölaajentumat. Lasitteen osalämpölaajentumat saadaan, kun jokaisen oksidin lämpölaajentumiskertoimella kerrotaan oksidin ekvivalenttiluku (mooliluku).

Lämpölaajentuman laskukaava: $x = p_1x_1 + p_2x_2 + p_3x_3$ jne.

Koko lasitteen lämpölaajentuma = x

Oksidin lämpölaajentumiskerroin = p_1 ja p_2 jne.

Oksidin ekvivalentti l. mooliluku = x_2 ja x_3 jne.

Lämpölaajentuminen ilmoitetaan $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (= 0,00001°C)

(Insight- laskentaohjelma ilmoittaa expan arvon jokaisen lasitteen tai massan empiirisen kaavan yhteydessä).

Taulukossa 4.2 on Lehnhäuserin esittämät lämpölaajentumiskertoimet, jotka on mitattu jäähtymislämpötilan aikana, kun lämpötila laskee 500°C:ta 20°C:een. Magnesiumoksidin lämpölaajentumiskertoimeksi ei yksikään tutkija esitä kovin suuri muutoksia verrattuna muihin tuloksiin. Koska lasitteen koko lämpölaajentuma on aina sen sulamiseen osallistuvien yksittäisten oksidien lämpölaajentumien summa, MgO:n vaikutus jää muihin verrattuna vähäisimmäksi. Sen hyvä ominaisuus käytön kannalta on vähentää lasitteen kokonaislämpölaajentumaa.

Taulukko 4.2: Lasitteen jäähtymisvälin 500-20°C lämpölaajenemiskertoimet $10^{-7} \text{ K}^{-1} \%$

Oksidi	Kerroin	Oksidi	Kerroin	Oksidi	Kerroin
Al ₂ O ₃	5.0	CuO	2.2	PbO	3.0
Al ₂ F ₃	4.4	Fe ₂ O ₃	4.0	SiO ₂	0.8
B ₂ O ₃	0.1	K ₂ O	8.5	Sb ₂ O ₃	3.6
BaO	3.0	MgO	1.0	SnO ₂	2.0
CaO	5.0	MnO	2.2	SrO	6.2
CaF ₂	2.5	Na ₂ O	10.0	TiO ₂	4.1
CoO	0.13	NaF	7.4	ZnO	1.8
Cr ₂ O ₃	5.1	NiO	7.4	ZrO ₂	0.7
				LiO ₂	16.5

(Lehnhäuser 1988)

Kaikissa massoissa esiintyy MgO:ta vähäisiä määriä (esimerkiksi ECC:n savianalyysit). Massojen lämpölaajentumaan vaikuttaa savien koostumus ja erityisesti piidioksidin suuri määrä. Sintraantuvilla korkeanpolton massoilla, jotka sisältävät piidioksidia paljon, on tavallisesti alhaisempi lämpölaajentuminen kuin muilla vastaavan lämpötilan massoilla. Posliinisavilla (korkea SiO₂:n määrä) on lämpölaajentuminen $2-4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ lämpötila-alueella 0-450°C ja vastaavasti kivitavarasavilla $6-7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (alkaleja enemmän).

Lämpölaajentumisen lisäksi on otettava huomioon muut tekijät, mitkä säätelevät tietyn lasitteen sopivuutta valitulle massalle. Aina kun otetaan käyttöön joko uusi lasite tai massa, se johtaa uuteen tutkimukseen, missä tulee selvittää lasitteen sulaminen sekä massan ja lasitteen yhteen sopivuus eli säröily. Lasitteen kiinnittymispinta, tartunta-alue lasitteen ja massan rajapinnassa, on polttolämpötilojen ja poltto-ohjelmien kannalta merkityksellinen, kun kaksi koostumukseltaan erilaista, samojen oksidien muodostamaa, seosta kohtaavat. Lasitteen ja massan erillisistä oksidikoostumuksista johtuen, niiden yhteisellä raja-alueella, syntyvä jäähtymisnopeus vaikuttaa lasitteen puristus- ja vetolujuuteen. Lasitteen ja massan väliseen jännitteeseen vaikuttaa elastisuusmoduuli eli kimmomoduuli. Se on voima, millä lasitteen aikaansaama veto ja jännite kohdistuvat massaansa. Virhe esiintyy säröilynä ja muodon vääntymänä.

4.3 Viskositeetti

Puhuttaessa keramiikassa lasitteen korkeasta viskositeetista tarkoitetaan hidasliikkeistä lasitesulaa. Korkea viskositeetti näkyy jäähtyneen lasitteen pinnan himmeytinä, lasitteen sisäisenä kuplaisuutena tai tiheänä säröilyinä. Mikroskoopin läpi tarkasteltuna lasite näkyy tiheänä pikkukuplaisena peitteenä.

Keramiikassa lasitteen alhaisella viskositeetilla tarkoitetaan helposti sulavaa ja nopeasti lämmönvaihteluihin reagoivaa lasitetta, joka voi muuttua hetkessä valuvaksi. Lasite on ulkonäöltään kiiltäväpintainen, usein hyvin läpinäkyvä, ja peittää heikosti teräviä kulmia liikkeessään. Se valuu esineen pohjaan ja ohentuen pystyasennossa olevissa seinämissä polton aikana. Mikroskoopin kautta nähtynä tällainen lasite on vähäkuplainen. Kuplien koko vaihtelee. Lähelle pintaa nousevat hyvin suuret kuplat. Lasitekerroksen alapinnassa lähellä massan kohtausrajaa (kastelupinta) ovat kuplat pienempiä ja sekoittuneet suurempien joukkoon. Sopivasti sulavassa lasitteessa viskositeetti vaihtelee jonkin verran lasitteen yläpinnan ja massan kiinnittymispinnan välillä. Massan koostumus ja sen sintraantuminen vaikuttavat lasitteen rajapinnan alueella viskositeettiin. Toisin sanoen sintraantumaton massa lisää lasitteen viskositeettia ja vaikeuttaa lasitteen sulamista

Määritelmä: Viskositeetti eli viskoosius on nesteiden sisäinen kitka, joka aiheuttaa aineiden hidasliikkeisyyden.

Kalsiumoksidin vähäinen lisäys lasitteessa pitää viskositeetin minimissä 1000°C:n lämpötilassa, mutta 10-15 paino-%:n lisäys nostaa viskositeettia samassa lämpötilassa. Mikä tahansa magnesiumoksidin määrä lasitteessa lisää sen viskositeettia. Magnesiumoksidin aiheuttamat viskositeetin muutokset tapahtuvat hitaammin kuin kalsiumoksidin, mikä reagoi lämpötilojen vaihteluihin nopeammin. Magnesiumoksidi vaikuttaa paljon viskositeettiin, koska sen sulamispiste on korkea ja sen toiminta sulattavasti on vähäistä. Usein magnesiumoksidia käytetään lisäämään viskositeettia ja tasapainotetaan lasitteen sulamista tai sillä jopa estetään sulaminen, jotta saadaan ns. matta lasite. Viskositeetilla tarkoitetaan nesteen valumisen vastuksen mittaa, eli leikkausvoiman ja leikkausnopeuden välistä suhdetta.

$$\text{Viskositeetti} = \frac{\text{leikkausvoima}}{\text{leikkausnopeus}}$$

Viskositeetin yksikkönä käytetään poisea, ranskalaisen fyysikon Poisseul'en mukaan, joka tutki tätä ilmiötä. Maxwell määritteli poisen-yksikön tangentiaaliseksi voimaksi neliösenttimetriä (cm²) kohti kahden 1 cm:n päässä toisistaan olevan horisontaalisen tason välillä. Toinen tasoista on kiinteä ja toinen liikkuu yksikkö nopeudella. Tila levyjen välillä on täytetty aineella, jolla on yksikkö viskositeetti. Vesi, jonka lämpötila on 20°C, on viskositeetti 0.010 poisea tai 0.1 Pa.s (Pascal-sekunti). Nykyään on käytössä Pascal-sekunti, joka on kymmenen kertaa suurempi kuin poise. Se lyhennetään Pa.s. (Pascal on paineen yksikkö).

5. Raaka-aineiden hienontaminen

5.1 Luonnonmineraalien hienontaminen

Kivilajien murskaaminen suurista kappaleista pieniksi vaatii karkeatekoista leukamurskainta. Kivien kalsinoiminen hitaasti, 45°C/h lämmönnousunopeudella, poistaa kiven kideveden ja rapauttaa sitä. Kivi muuttuu hauraaksi ja on niin rapeaa käsitellä että pienten erien murskaimena voi käyttää vasaraa tai lekaa ennen hienontamista myllyssä.

Teollinen keramiikan valmistus käyttää vain hyvin puhtaita raaka-aineita, mutta piensarjatuotanto ja taidekeramiikan valmistus voi hyvin soveltaa paikallisia mineraaleja omaan tuotantoonsa. Kaupallisten raaka-aineiden kanssa sopivia lasite- ja massaraaka-aineiden vaihtoehtoja saadaan epäpuhtaista mineraaleista. Ne korostavat omaa yksilöllistä tai paikallista työn laatua. Mitä tahansa kivimineraalia voi kokeilla keramiikan valmistukseen ilman vaaraa, mutta on viisasta tehdä polttokoe ensin.

5.2 Flotaatiomenetelmä

Teollisesti raaka-aineita erotetaan epäpuhtauksista flotaatio eli vaahdotusmenetelmällä. Menetelmässä louhitut kivet murskataan ja jauhetaan hienoksi pulveriksi. Jauhettuun lietteeseen sekoitetaan kemikaaleja, mitkä vaahdottavat seoksen ja samalla puhalletaan ilmaa. Syntyneessä vaahdossa keräytyy haluttu aines kupliin ja erottuu raskaammasta aineksesta mikä prosessissa painuu alas. Vaahdotus-erotteluvaiheita voi olla useita jauhatuskarkeuksia peräkkäin. Saavutettu puhdas raaka-aine kerätään vaahdosta ja kuivataan. Suomessa vaahdottamalla erotetaan maasälpä kvartsista sekä apatiitti kalsiitista ja flogobiittikiilteestä. Kemiöstä tuleva suomalainen maasälpä FFF on kaupalliselta nimeltään Finnish Flotation Feldspar ja kvartsi on Quartz FFQ.

5.3 Epäpuhtaat raaka-aineet

Keramiikan valmistukseen käytettävät raaka-aineet vaativat yleensä jonkin verran esityöstöä, puhdistamista ja hienontamista ennen käyttöä. Kun raaka-aineita puhdistetaan niin epäpuhtaudet voivat olla sen tyyppisiä aineita, joita myöhemmin tullaan myös lisäämään muiden raaka-aineiden muodossa. Rautaoksidi liittyy melkein kaikkiin mineraaleihin epäpuhtautena, mikä suurina määrinä vaikuttaa väriin lopullisessa lämpötilassa poltetussa tuotteessa. Rautaoksidin poistamiseksi raaka-aineet lietetään ja seulotaan magneettiseulan läpi, kuivataan ja jauhetaan. Hiukkaset erotetaan toisistaan seulomalla uudelleen. Sellaisissa tapauksissa, missä rautaoksidia lisätään myöhemmin materiaaleihin puhtaana oksidina, kannattaa harkita voiko epäpuhtas luonnon mineraali korvata puhtaan raaka-aineen. Eri raaka-aineiden analyysijä tutkimalla voi varmistua mineraalien epäpuhtauksien määristä. Tässä yhteydessä voidaan käyttää esimerkkinä vuolukiveä ja suomalaista savea. Ne sisältävät niin paljon rautaoksidia, että niiden käytössä tulee ottaa huomioon rautaoksidin värjäävä vaikutus. Suomalainen dolomiitti sisältää vähän rautaoksidia, sillä määrällä ei ole merkitystä silloin, kun dolomiittia sisältävä lasite sulaa täysin, kiiltäväksi ja läpinäkyväksi.

Kun vähäinen rautaoksidin määrä sulaa silikaatiksi, sen värjäävyys neutraloituu. Paljain silmin on vaikea nähdä värimuutosta ilman vertailukappaletta. Mikroskooppitutkimuksessa rautaoksidin voi havaita pieninä kellertävinä pilkkuina.



Kuva. Keramiikan tutkimusta ja opetusta palvelee hyvin organisoitu raaka-ainearasto Taideteollisessa korkeakoulussa. Opetuksen kehityksen voimavarana ja olennaisena osana on materiaalien empiirinen tutkimus ja omavaraisuus. Kaikki massat ja lasitteet sekä engobet valmistetaan raaka-aineista koulutuksen yhteydessä.

5.4 Raaka-aineen raekoko

Kaupallisesti saatavilla olevat keramiikkatuotannon valmistukseen tarkoitetut raaka-aineet siivilöidään 200 mesh-seulan läpi. Raaka-aineiden raekoko ilmaistaan seulontafraktioina (fraktio= erotettu osa jonkun ominaisuuden mukaan). Seulojen silmäkoko määritellään mesh-lukuna. Keramiikkalasisitteiden raaka-aineiksi voidaan valita muiden teollisuuden alojen tuotteisiin tarkoitettuja raaka-aineita (esim. paperi-, maali- ja lasiteollisuus), silloin on oltava tietoinen jauhatuksen raekoon sopivuudesta omaan tarpeeseen.

Mesh-yksikön määritelmä:

Mittayksikkö-mesh tarkoittaa seulan silmien tai lankojen lukumäärää tuumaa kohti.

Keramiikan valmistuksessa sulamisreaktioiden onnistumisen kannalta on hiukkasten yleisin käytetty raekoko 200 mesh. Tämä tarkoittaa, että aine on siivilöity seulalla, joka koostuu hienosta fosfori-pronssi- tai ruostumattomasta teräslangasta valmistetusta kankaasta, jossa on 200 lankaa tuumaa kohti.

Taulukko 5.1: Keramiikassa käytetyn seulan silmäkoko

Mesh	Seulan silmäkoko
No.	mm / ASTM
8	2.36
10	2.00
14	1.40
20	0.850
35	0.500
60	0.250
80	0.180
100	0.150
170	0.090
200	0.075
270	0.053
400	0.038

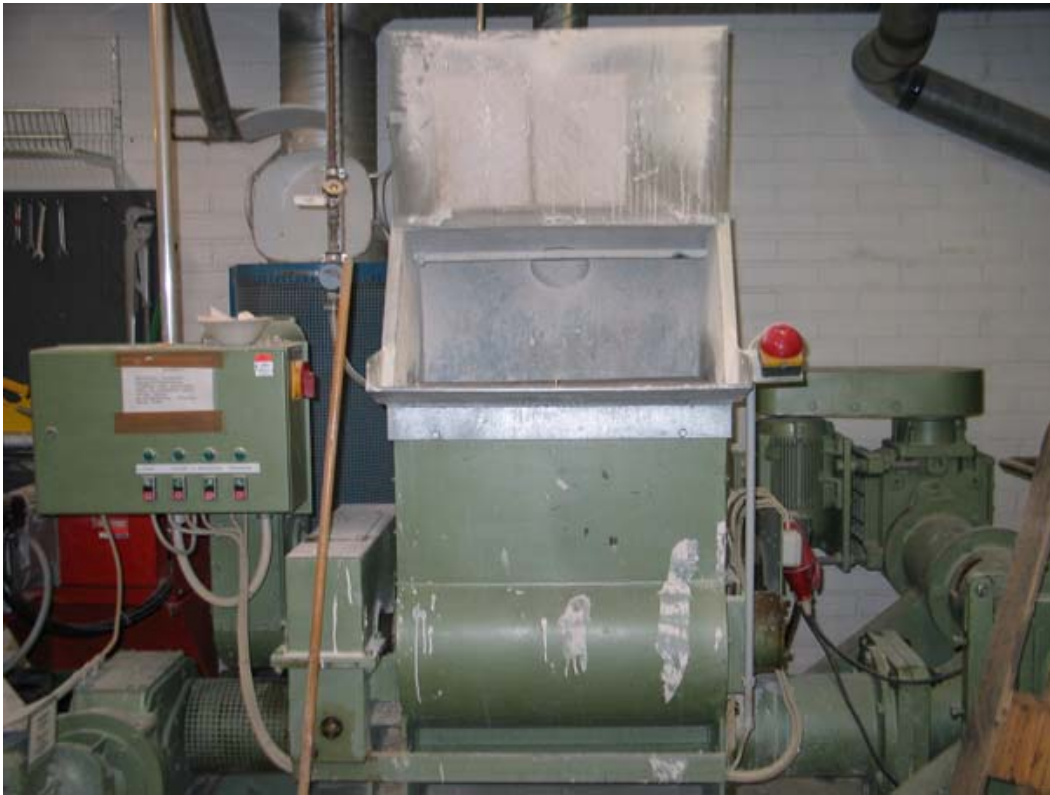
(Haapala 1988)

Seulafraktio -200 mesh +270 mesh tarkoittaa fraktiota, joka on mennyt 200 mesh-seulan läpi ja jäänyt 270 mesh- seualle. Siivilöidyn aineen raekoko on 0.075-0.053 mm.

Keramiikan valmistuksessa voidaan käyttää niinkin karkeita raekokoja kuin 28 mesh erityistarkoitukseen. Erikoistapauksissa, 200 mesh karkeammilla valinnoilla, haetaan massojen suunnittelussa sellaisia työstöominaisuuksia, mitkä lujittavat rakennetta ja lisäävät muodon kantavuutta. Erikoiskarkealla ja laajennetulla raekokojärjestelmällä parannetaan massan muovailtavuusominaisuutta.

Eri keramiikan valmistusmenetelmät vaativat erilaisen valmistusmassan sisäisen raekokojärjestelmän. Riippuen siitä, minkälaisella menetelmällä: käsinmuotoilemalla, dreijaamalla, konemuovaamalla, puristamalla tai valamalla, tuote valmistetaan, massan raekoolla on vaikutus lopulliseen tuotteeseen. Raekoko säätelee tuotteen muodon pysyvyyttä ja koon suuruutta. Valusavissa massan hiukkasten raekoon vaihteluilla on suuri merkitys valuseinämän rakentumisen suhteen. Valusavien plastisten aineiden valinnassa on huomioitava aina raekoko yhtä tärkeänä valintakriteerinä kuin muutkin valuominaisuuksiin vaikuttavat tekijät.

Lasitteiden raaka-aineiden raesuuruutena pidetään yleisesti 200 mesh. Suomessa on saatavilla kvartsia ja maasälpää niinkin hienona jauhatuksena kuin 300 mesh. Korkealla polttoalueella 1200-1250°C näin hienolla jauheella ei ole merkitystä. Kyseisessä lämpötilassa joidenkin raaka-aineiden kohdalla jopa karkeammat jauhatukset kuin 200 mesh pystyvät sulamaan hyvin. Alemmissa polttolämpötiloissa voi olla edullisempaa valita hienojakoisempi jauhatuslaatu, mikä voi madaltaa lasitteiden pehmenemislämpötilaa

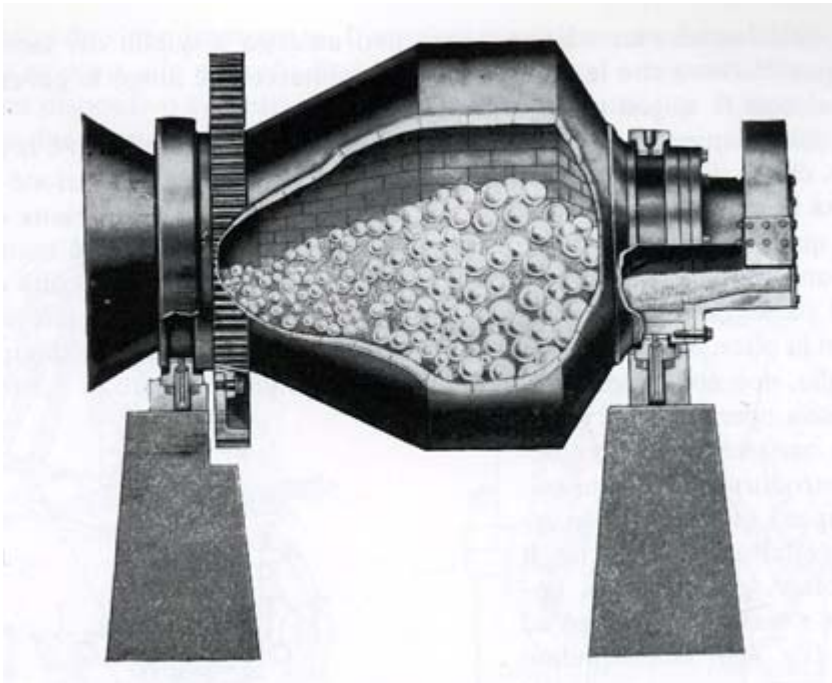


Kuva. Massaa voidaan valmistaa useita satoja kiloja päivässä massan sekoitus ja vakuumipuristimen yhdistelmällä Taideteollisessa korkeakoulussa.

5.5 Raaka-aineen käsittely

Raaka-aineiden käsittely vaatii karkeampaa kivenmurskaajalla suoritettua esimurskaamista ja valssaamista mankelissa. Kaikissa tapauksissa se vaatii

hienontamista jauhamalla tarpeeksi pieneen raekokoon keramiikan valmistusta varten. Pieni hiukkaskoko sekoittuu paremmin ja reagoi toisten hiukkasten kanssa herkemmin polttovaiheessa. Raaka-aineiden tuottajat käyttävät jauhamiseen tai myllyssä sekoittamiseen suuria metallisylintereitä, jotka on vuorattu silikaattikivellä. Jauhatuksen aikana hankausvoiman vaikutuksesta irtoaa hiukkasia metallikuoresta. Hankaushaitan estämiseksi metallisylinterin sisäpinnan vuoraus on vaativaa, koska se joutuu suureen hankausrasitteeseen jauhettavan aineen kanssa. Lisäksi myös vuorausaineesta irtoaa epäpuhtauksia jauhettavaan aineeseen. Sisäpintojen vaikutus jauhettavaan tuotteeseen koskee kaikkia kuulamyllyjä. Uusimmat teollisuusmyllyt eivät ole enää pyöriviä kuulamyllyjä, vaan kevyempiä vibraatioon perustuvia. Myllyissä käytetään kvartsi- tai posliinikuulia hienontamiseen. Raaka-aineiden jauhaminen tapahtuu veden kanssa ja myös varastoidaan vedessä. Seisontavaiheen aikana aineet painuvat säilytysastioiden pohjaan ja paakkuuntuvat (sedimentoituvat). Tämän estämiseksi lisätään kalsiumhydroksidia, jotta seos pysyy lietteisenä. Lisäys lasketaan mukaan tuotteen analyysiin.



Kuva. Kuulamyly, joka on vuorattu silikaattilaatoilla. (Emiliani T. Et al.1989)

5.5.1 Posliinikuulamyly

Keramiikkastudiot, pientuotannon valmistajat ja keramiikkataiteilijat käyttävät posliinikuulamylyjä pienempien raaka-ainemäärien jauhamiseen. Usein kuulamylyllä ainoastaan sekoitetaan liete homogeeniseksi eikä hienonneta aineen raekokoa.

Kuulamylyyn pyöritysaika ratkaisee, kummasta on kyse. Pientuotannossa tarvittavat mylyt ovat vaakasuorassa tasossa pyöriviä sylinterinmuotoisia kannellisia astioita, jotka pyörivät akselien varassa pyöritysalustalla, tai vibraation avulla pyöritystasolla. Mylyjä voidaan käyttää useita yhtä aikaa asettamalla peräkkäin jauhamisasentoon. Pyöritystaso on yksinkertaisesti konstruoitu kahdesta kumilla päällystetystä pyöreästä akselistä, joista toista pyörittää moottori. Lieriömäinen astia suljetaan toisesta päästä tiiviisti kannella ja asetetaan vaakasuoraan asentoon akselien varaan pyörimään.

Myllyt valmistetaan posliinimassasta ja poltetaan (sintrataan) kovaksi noin 1350-1400°C lämpötilassa. Ne ovat lieriön sisäpuolelta lasittamattomia. Seinämän tulisi olla mahdollisimman kova, sileä ja tiivis. Posliiniseinäämä on vahva ja sen pinta kuluu ajan myötä luovuttaen itsestään hankauksessa hienoa posliinijauhetta. Kuluneen pinnan mikrohuokokset voivat värjäytyä tummista raaka-ainejauheista. Seinämät on puhdistettava huolella harjaamalla, jotta niiden välityksellä jauhettavat aineet eivät siirry epäpuhtauksina jauhatuksesta toiseen. Kuulamylyissä käytetään jauhinkiviä eli kuulia, joiden muoto vaihtelee pyöreistä sylinterimäisiin. Kulloinkin käytettävien kuulien koko ja laatu riippuvat mylyn koosta ja jauhettavan raaka-aineen kovuudesta. Sylinterimäiset kuulat pyöristyvät aikaa myöten ja luovuttavat posliinijauhetta jauhatuslietteeseen. Kuulia voi myös valmistaa itse valkoisesta posliinisavesta ja polttaa vähintään 1300°C:n lämpötilaan kulumishaitan estämiseksi, mieluummin vielä korkeammalle tavoitellun kovuuden takia.

Kuulien pinta tulee olla mahdollisimman sileä, koska kaikkiin pieniin huokosiin tunkeutuu lietettä jauhamisen aikana. Kertyneet epäpuhtaudet saattavat pilata seuraavan jauhamisen. Esimerkiksi puhdistuksen oltava äärimmäisen huolellista, jos on jauhettu kobolttioksidipitoisia seoksia, etteivät kobolttipilkut näkyisi virheinä seuraavina kertoina.



Kuva. Taideteollisen korkeakoulun laboratorioon on teetetty (Keracomp Oy, Porvoo) pieneen tilaan sopiva kaksikerroksinen kuulamyllyn pyöritysalusta, jolla voi pyörittää useita myllyjä samanaikaisesti.

Kuulamyllyt pyörimisalustoineen ovat erikoisvalmisteita, mutta ne lisäävät tuotteiden laatua, jos aineet on hyvin sekoitettu tai on mahdollisuus hienontaa erityisiin tarkoituksiin soveltuvia omia raaka-aineita. Taitava henkilö voi harkita posliinimyllyn valmistamista myös itse. Myllyjen käytön takia seinämän vahvuus on oltava huomattavan paksu. Sylinterimäisen muodon kuivattaminen ja polttaminen halkeamatta vie aikaa ja on vaativaa.

5.5.2 Kuulat ja jauhaminen

Eri materiaaleista valmistettuja kuulia käytetään riippuen jauhettavan lietteen viskositeetista ja hiukkasten kovuudesta. Jauhettavan lietteen viskositeetti pyritään pitämään vakiona. Tyypillinen lietteen tiheys on 1.6-2.5 g/ml. Mitä suurempi on lietteen tiheys, sitä suurempi kovuus vaaditaan kuulilta.

Taulukko 5.2: Tyypillisiä kuulamateriaaleja ovat

Piikivet
Posliinikuulat
Steatiittikuulat
Alumiinipitoiset kuulat

Jauhaminen hyödyntää suhteellisen vähän siihen käytettyä energiaa, vaikka kuinka olosuhteet pyritään optimoimaan. Sen tähden on hienontamisprosessin eri vaiheissa pyrittävä mahdollisimman oikeaan toimintaan.

Tauluko 5.3: Jauhamiseen vaikuttavat tekijät

-
1. Astian tilavuus (100)
 2. Kuulamyllyn sisäpinnan laatu
 3. Kuulien koko 1/2-3cm halkaisija
 4. Jauhettavan aineen ja veden painon suhde kuulien määrään
 - a) Vesimäärä on yleensä 50-55% kuiva-aineesta.
 - b) Kuulien määrä 55 % koko myllyn sisällöstä.
 5. Jauhatusnopeus 50-75 kierrosta sekunnissa
 6. Jauhettavan aineen raekoko
 7. Jauhettavan aineen koostumus ja kovuus
 8. Myllyastian koon suhde jauhettavan aineen määrään
-

Posliinikuulamyllissä kannen sulkemiseen yleensä riittää kädenvääntö. Työvälineitä käytetään metallisten osien kiristämiseen harkiten, ettei v posliinia. Korkealle poltettu ja tiiviiksi sintraantunut posliini on haurasta ja rikkoutuu helposti.

Kuva. Englantilaisen valmistajanposliinikuulamyllä, joka suljetaan posliinikannella ja tiivistetään, joka varmistaa että neste pysyy pyöriessä astian sisällä.



Jauhettavan aineen plastisuus säätelee veden tarvetta. Mitä plastisempi aine on, sitä enemmän se imee ja sitoo itseensä vettä. Mikäli vettä ei ole riittävästi, niin myllyssä sekä kuulat että seos paakkuuntuvat seinämiin ja hienontamista ei tapahdu, koska aine ei ole liikkeessä.

Paakkuuntumista syntyy myös seuraavassa esimerkissä: Jos kuiva-aine ja kuulat pannaan ensin yhtä aikaa myllyyn ja vasta sen jälkeen päälle lisätään vesi ja tämän jälkeen heti myllyä pyöritetään. On mahdollista että vesi ei läpäise kaikkia raaka-aineen hienoja hiukkasia ja seos ei vety. Vesi liettää ainetta ainoastaan liikkeessä kuulien ympärillä. Toinen osa täytettyä sisältöä muodostaa kiinteän pinnalta kostuneen paakun, eikä liiku.

Suosittelaa että ennen myllyn täyttöä kannattaa raaka-aineiden aina antaa seistä ja vettyä läpikotaisin. Vasta kuulia ja raaka-ainelietettä myllyyn asetettaessa säädetään vedellä jauhettavan lietteen tiheys. Kaikkia keramiikassa käytettyjä raaka-aineita ei ole syytä sekoittaa kuulamyllyssä, kuten esimerkiksi sinkkioksidia, barium- ja magnesiumkarbonaattia. Ne lisätään siivilöimällä valmiiksi jauhettuun seokseen. Jauhamisen alkaessa tarkistetaan huolellisesti kannen kiinnitys. Kun kuulamyllyn kansi suljetaan, on kannen ja myllyn suuaukon väli oltava tiivis, muuten neste valuu jauhatuksessa ulos. Pahimassa tapauksessa koko seos valuu pois.

Myllyjen optimipyörimisnopeus on kahden pyörimisnopeuden välillä. Ylemmän nopeusrajan valinnasta johtuen kuulat sinkoavat myllyn seinämään. Vain vähäistä hienontumista tapahtuu tässä tapauksessa. Jos sovelletaan alempaa pyörimisnopeutta, kuulat jäävät pyörimään paikoilleen myllyn pohjalle. Seos jää jauhamatta. Optimi pyörimisnopeus 25-75 kierrosta minuutissa. Teollisuusmyllyissä, jotka on vähintään yksi metri halkaisijaltaan, käytetään hitaampaa kierroslukua ja pienemmissä posliinikuulamyllyissä nopeinta vaihtoehtoa. Keraamikkojen käyttämille kuulamyllyille soveltuu pyörimiskierrosluvuksi yksi kierros sekunnissa.

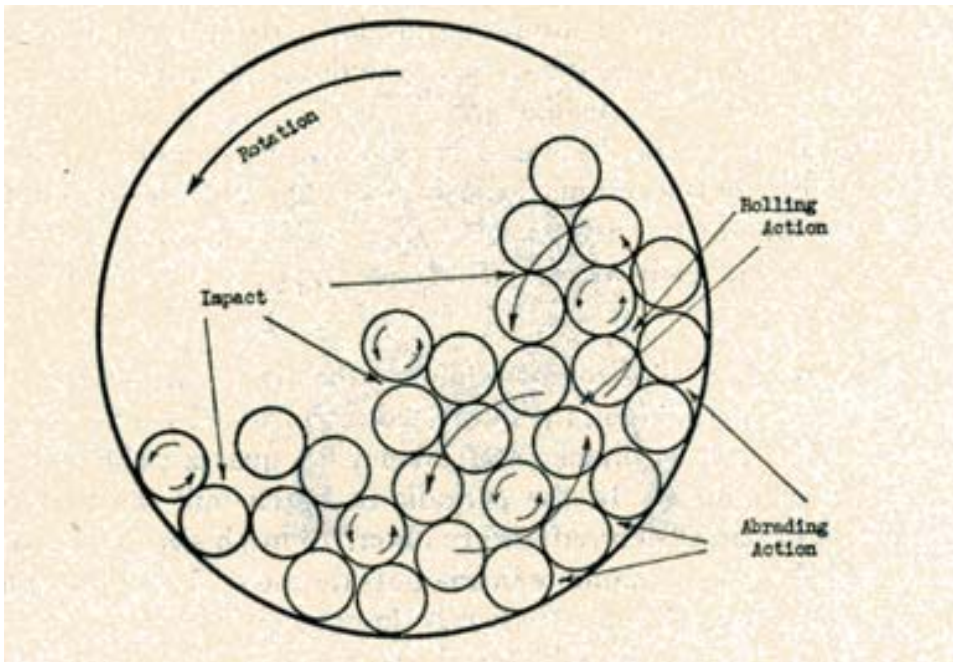
$$N = \frac{77}{\sqrt{D-d}}$$

N= Kuulamyllyn kierroksia minuutissa

D= Myllyn halkaisija

d= Pallojen halkaisija

Kuulien tulee elää ja liikkua jatkuvasti myllyn seinämää kohti tasaisessa vauhdissa. Liikkeen tulee pyöryttää sekä kuulat että jauhettava seos myllyn keskelle ja sitten pudota alas alkaakseen uudelleen liikkeen. Myllyn nopeus ei saa olla niin suuri, että kivet sinkoavat myllyn sisäseinämää kohti keskipakovoimasta, siinä tapauksessa kuulat jäävät paikoilleen ja pysyvät seinämässä kiinni, eivätkä ole jauhavassa kiertoliikkeessä: seinämää ylös ja alas. Kuulat eivät liiku jauhavasti myöskään liian hidaskierroksissa myllyssä tai käytettäessä liian painavia kuulia, jolloin kuulat jäävät sylinterin pohjalle pyörimään.



Kuva. Kuulat pyörivät vapaassa liikkeessä sekoittaen ja jauhaen ainetta. (McNamara E. 1948, Fig 37)

5.5.3 Jauhamisaika

Jauhamisaika riippuu raaka-aineen lähtökärkeudesta ja hienontamisen tarpeesta. On erotettava toisistaan käsitteet sekoittaminen ja jauhaminen.

1. Valmiiksi jauhettujen keramiikan valmistukseen tarkoitettujen raaka-aineiden homogeeninen sekoittaminen vaatii jauhatusaikaa 1-2 tuntia.
2. Seos on tarkoitettu jauhaa standardia hienommaksi, jauhetaan 6-8 tuntia.
3. Lähtöaine on normaalia karkeampaa, esim. 28-100 mesh, jauhetaan 10-18 tuntia riippuen raaka-aineen kovuudesta.
4. Luonnonsavista valmistetaan engobeja (esim. terra sigillata) seosta jauhetaan 4-8 tuntia harkinnan mukaan.

Pigmenttien eli valmisvärien jauhaminen tiettyyn raekokoon on täysin tuotteen valmistajan ennalta määräämä värin sävyn ja käytön kannalta. Värisävy on riippuvainen optimijauhatusajasta ja raekoosta aineen kiderakenteen suhteen. Värin kiderakennetta ei saa rikkoa. Värisävyyn voimakkuus riippuu sen valmiista hiukkaskoosta, jota ei saa tuhota liiallisella hienontamisella. Kaupallisia sulatteita ja väriaineita jauhetaan niiden valmistusvaiheessa teollisuudessa noin 100-150 tai 200 tuntia. Sama hienontamisaika kuluu, jos itse valmistaa oman pigmenttivärin.

Jauhamisaika riippuu lähtöaineen kiderakenteesta ja halutusta värin kärkeudesta. Väriin sekoitettujen sulatteiden sulatuskyky ja liukeneminen ovat riippuvaisia niiden koostumuksesta ja hiukkaskoosta.

Pigmenttinäytteen siivilöinnillä tietyllä mesh- seulalla voi tarkistaa raekoon. Pyrittäessä tasarakeiseen tuotteeseen niin jauhatuksesta n. 90% läpäisee seulan.

Valmislasitteet, jotka on tarkoitettu taloustavaralle, jauhetaan 120 - 200 mesh raekokoon. Sellaisia lasitteita, joiden jauhatus on vielä hienompaa, käytetään hyvin vaativien ja sintraantuvien massojen päällä ohuina kerroksina. Tällaisena erikoistapauksena voidaan pitää matalapolttoista ja sintraantuvaa luuposliinia. Kun raekokoa pienennetään jauhamalla niin alennetaan polton aikana tapahtuvaa lasitteiden pehmenemislämpötilaa. Mitä kauemmin jauhetaan, sitä hienompi on hiukkaskoko ja alempi lasitteen sulamisen alkamislämpötila.

Lasitteen viskositeettia, mikä näkyy sen sisään syntyneenä tiheänä kuplaisuutena, voidaan vähentää jauhamalla. Lasitustekniikasta aiheutuneet kerroserojen näkyvät haitat voidaan parantaa jauhamalla. Sulavampi lasite tasoittuu paremmin. Liiallinen hienontaminen voi aiheuttaa että, himmeä lasite muuttuu sulavammaksi ja kiiltäväksi tai päinvastoin lasitteen sulamattomuutta voi parantaa jauhamalla sitä hienommaksi.

6 Kivinen maa

6.1 Maa

Kivistä rapautunutta mineraalien pölyä kutsutaan raekokomääritelmän mukaan saveksi. Savi on muovautuvana valmistusmateriaalina tärkeää ja hyödyllistä. Kuitenkin vastasaven sisäisen olemuksen oivaltaminen avaa käsityksen siitä arvosta, mikä sisältyy kivipölystä syntyneeseen maahan, maahan mitä alistaen tallataan. Savi on itseisarvoltaan halpaa, ilman sitä muovaavaa taitoa tai kovettavaa lämpöä, se ei ole ylistettyä. Vasta maata koskettamalla syntyvä elämys auttaa oivaltamaan: vähästä syntyy paljon.



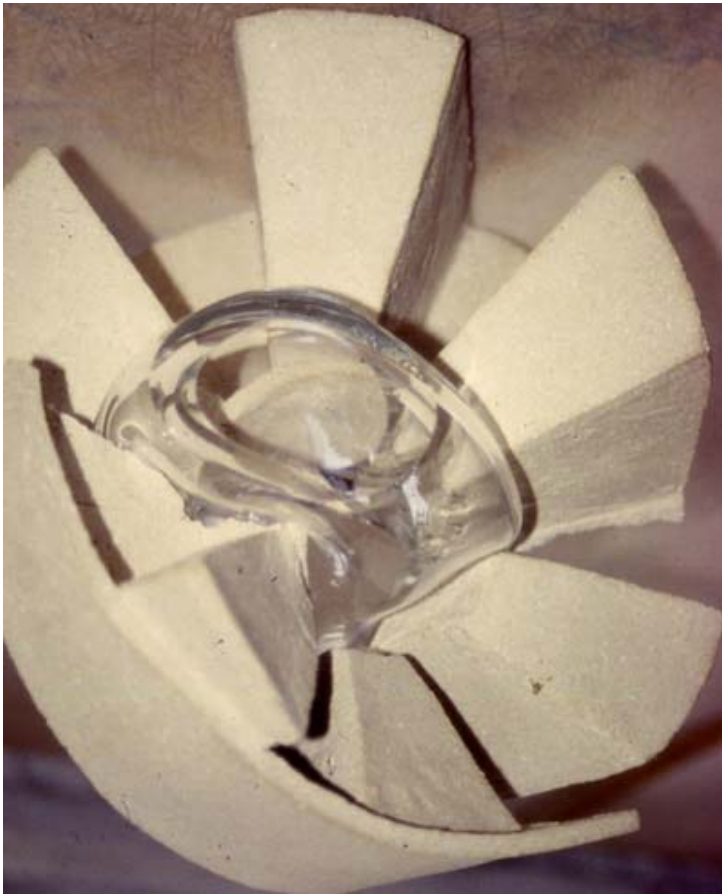
Kuva. Vuolukivimassasta dreijattu vati. Se on lasitettu flogopiittikiillettä sisältävällä lasitteella, joka on ohuena kiiltävä ja paksuna valkoinen opaali. Vahakoristelun alta paljastuu massan väri polttolämpötilalla 1100°C (Hortling 1997)

6.2 Kivinen maa

Ekologinen suhtautuminen keramiikan materiaalien käyttöön on fantasia, todellisuudessa siihen liittyy laajempi paikallisten luonnonvaraisten mineraalien soveltamisen kokemus. Tässä yhteydessä se tarkoittaa suomalaisten kivimineraalien käyttökokeilua keramiikan valmistuksessa. Onnistumisen ehtona tai valmistusmenetelmien sanelemana on pidetty yhtenä kriteerinä sitä, että raaka-aineet ovat aina mahdollisimman korkeatasoisia ja kemiallisesti puhtaita tuotteita. Tämä tarkoittaa sitä että raaka-aineiden koostumus analysoidaan tarkkaan ja jatkuvasti kontrolloidaan niitä epäpuhtauksia, jotka esiintyvät mineraaleissa. Epäpuhtaiden tai pikemminkin luonnon kivilajien ja mineraalien vapaampi käyttösovellutus vaatii teknologista kokemustietoa ja esteettisen tavoitteen lähtökohdaksi. Tuotteen materiaalivalinta vaatii henkilökohtaista esteettistä ja eettistä kannanottoa: miksi tämä raaka-aine? Mitkä taiteelliset vaatimukset ja mitkä tekniset ominaisuudet työltä vaaditaan? Tavanmukaisuuteen tukeutuvia, joko tiedostamattomia tai itsestään selviä valintoja, ei kenelläkään keramiikan valmistuksesta vastuullisella tulisi olla.

Ihminen vaikuttaa omaan aikaansa ja materiaalien valinnoillaan hän vaikuttaa aikakautenaan myös alan kulttuuriin. Mikä tahansa uuden valinta muokkaa tulevaa ja siirtää edellisen historiaan. Kuinka harmoninen esteettinen kokonaisuus raaka-aineiden valinnalla saavutetaan suhteessa käytettyyn valmistustekniikkaan, sen mukaan määräytyy tuotteen ajallinen kestävyys. Tuotteeseen syntyvä arvolutaus ylläpitää sen ajallista kestävyyttä. Esineiden suunnittelun ja valmistamisen ajallinen kesto voi olla tavoite tai syntyä itsestään. Siihen vaikuttaa myös raaka-aineiden ja materiaalien valinta. On mielenkiintoista tekijän kyky vaikuttaa itse tuotteen elinkaareen. Sen lisäksi että kysytään, mikä on idean ikä, voidaan myös kysyä, mikä on tuotteen ikä? On otettava kantaa siihen minkälaisia ja miten pysyviä jälkiä jättää. Tuleeko saven käsittelijän kysyä ja ratkaista jokaisen tuotteensa kohdalla se onko tämä eettisesti oikein ja teknisesti raaka-aineita kunnioittavaa?

Oikeellisuus tulee nähdä myös suhteessa ihmisen persoonaan, mikä toiselle on mahdollista, ei välttämättä ole kaikille. Yksilön vastuu myös itselleen on tuotteen luomistapahtuman yhteydessä merkittävää. Oman fantasian ja muiden ratkaisujen välillä tehty sopimus näkyy väistämättä eri valintoihin vaikuttaneiden tekijöiden summana. Parhaillaan elettyä aikakautta, 1990-luvun alkupuoli, huomioi esteettisesti valitut teot, ei niinkään eettisiä arvoja. Eettisistä arvoista puhutaan, mutta niitä ei vielä sovelleta radikaalisti. Ne ovat kehittymässä parhaillaan mielenliikkeissä ja ottavat tilaa puheissa. Primitiivisyyden kokeminen ja hyväksyminen itsessään raaka-aineen kautta itsessään on lähtökohta luovalle työlle ja se on myös eettinen valinta.



Kuva. Vuolukivimassasta valmistettu veistos, joka kestää shokkilämpöä. Veistoksen sisään on puhallettu lasia. Englantilainen vaihto-opiskelija Taideteollisessa korkeakoulussa Ann Wallace 1994.

Luonnon mineraalit palvelevat tarkoitushakuista ekologiaetiikkaa, mutta niiden käytön arvosta ja valinnasta löytyy muutakin sisältöä: aitous. Maan hienojakoisten mineraalien muovautuvuus ja niiden polttoprosessi on muotoilijalle primitiivinen elämys.



Kuva. Vuolukivimassan sovellus.

6.3 Savinen maa

Kaikki historian esittelemät keramiikan valmistuksessa käytetyt massat, lasitteet ja koristeaineet ovat suhteessa läheiseen ympäristöön ja sen mineraaleihin. Pitkälle erikoistuneen teknologian osaamisen myötä ihmisen kulttuuri on jakautunut muotoiltujen tuotteiden valmistajiin ja materiaalien välittäjiin. Valmistusprosessien ja niiden tuotteen ulkonäköä säätelevän estetiikan kulttuuriset lähtökohdat ovat joutuneet hyvin kauaksi toisistaan. Maa ja siitä saatava primitiivinen voima ei ole realistisesti toteutettavissa länsimaisia ihanteita toteuttavan ihmisen elämässä. Kuitenkin meidän esteettiseen käsitemaailmaamme liittyy kauneuden arvostus, mitä primitiiviset kansat ovat toteuttaneet yksinkertaisilla teknisillä menetelmillään. Ihailemme intiaanien nuotiolla mustaksi poltettuja ja kiillotettuja pintoja, joita koristaa harmaan musta kasvin kuiduilla maalattu perinteinen kuvioaihe. Esineet ovat jokapäiväisen elämän käyttöesineitä, missä koristelun tavoitteena on tuottaa menestystä ja suojelua.

6.3.1 Saven käyttö ympäristössään



Käsinrakennettu ruukku, joka on kiillotettu ja poltettu 800°C nuotiopolttomenetelmällä. Hortling oppilastyö Ateneum 1965.

Suomessa neoliittisen kauden ihminen valmisti käsin löytämästään saviaineksesta käyttöesineitä. Ympäristö ja käyttö sanelivat valmistustarpeen. Myöhemmin pidemmälle esineiden valmistustaitonsa kehittänyt savenvalaja hankki kvartsi- ja pegmatiittikiviä lasitemateriaaliksi, joita hienonnettiin jauhinkivillä.

Nykyinen arkeologia väittää ruukuntekotoiden levinneen Euroopassa naisenryöstön välityksellä, koska alkeisvaiheisesta teknologiasta osoittavia esineitä ei ole löydetty. Naisen tekemisen välityksellä säilyy taito, mikä jatkuu niin kauan, kun sitä pidetään tärkeänä. Ruukuntekoon ja sen valmistusmateriaaliin liittyvät kulttuuriset ihanteet säilyvät sen ympäristön ehdoilla niin kauan kuin niiden esteettinen arvostus säilyy muuttumattomana. Länsimainen teknologia vaihtaa kansantaidon valuuttaan ja kauppaa vaihtoehtona uusia ihanteita.

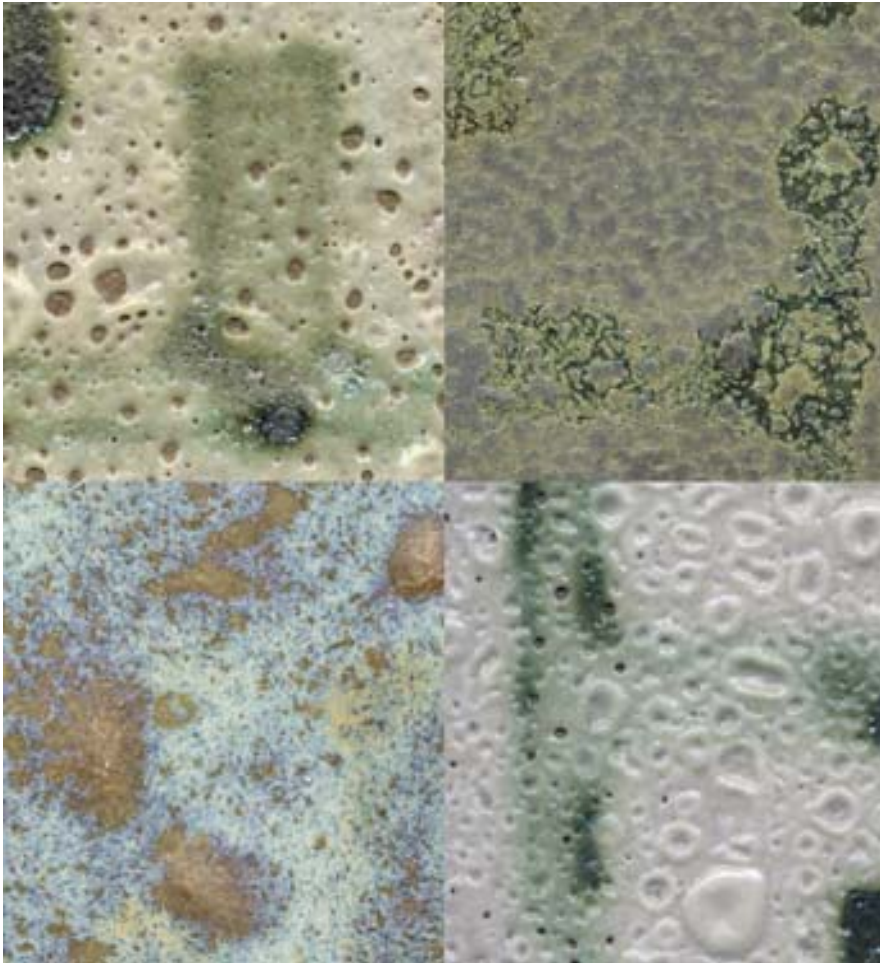
Tavoitellessaan alkuperäisyyttä ja ylläpitääkseen perinteitä jotkut Amerikan intiaanit hakevat yhä edelleen hiekkapitoisen savijauheen lähiseudun ylängöiltä ja sekoittavat siihen plastisuutta lisäävää bentoniittisavea, jota löytyy alueen läheisyydestä. Intiaaninainen sekoittaa eri raaka-aineet yhteen ja lisää veden. Hän muokkaa ja valmistaa jokaista esinettä varten erikseen savea. Hän ei tee varastoon savea, eikä iästä sitä kosteana. Intiaaninaisen tekeminen kuuluu arkiaskareena osana hänen elämäänsä. Nainen oppii perintönä taidon ja valmistaa esineitä tarpeen mukaan itselleen. Hän jatkaa ihmisenä ja naisena hänelle kuuluvaa työtä. Hän säilyttää kotitarve-esineiden valmistustavan rituaalisesti muuttumattomana itsellensä niin kauan, kunnes hän taas vuorostaan jakaa sitä eteenpäin. Taitoon kuuluu savimineraalien tunnistaminen ja niiden etsiminen luonnosta.

Afrikkalainen nainen, jonka tavoitteena on olla käsityöläisyrittäjä, hakee sadekauden jälkeen joen rantaan kasautunutta pehmeää savea. Hän valmistaa joen törmään kasautuneesta hiekkaisesta savesta käyttöastioita omaan tarpeeseensa ja markkinoille myyntiin. Savi on maata, mille ihminen luo muodon ja polttaa sen kovaksi käyttöä varten. Ennen polttoa savea pinta kiillotetaan ja kiiltävä pinta on tiivis ja vastaa lasitetta. Se saa mustanharmaan sävynsä nuotion kuumuudessa. Kaikkien eri osa-alueiden hallinta on tae ruukunteon onnistumisesta ja perimätiedon ja tradition vahvuudesta.

Kiinalaiset ovat vaikuttaneet keramiikan teknologiaan ja valmistukseen taidoillaan monen vuosisadan ajan. Kemialliset taidonnäytteet puhuttelevat yhä edelleen ja jakavat hiljaisia visuaalisia viestejä luonnonmineraalien hallinnasta ja lämpötekniikan kehittämisestä. Viestin tavoittaessaan vastaanottaja, ei voi olla kokematta aikaa, monena eri osatekijänä ja vaikuttajana. Jokainen keramiikan tekijä pohtii jossain vaiheessa sekä kiinalaisen oivalluksen että satoja vuosia jatkuvan taidon ja tiedon yhteenkuuluvuutta. Mikä on se oivallus, mitä ihailemme?

Me tajuaamme ympäristömme kauneuden keramiikkatuotteiden välityksellä, silloin kun ne vaikuttavat esteettisesti meihin. Käsityöläisten noudattama uskollisuus ja kuuliaisuus on säilyttänyt taitoa, mutta myös jatkuvasti kehittänyt sitä. Sitoutumisen ja sitoutumattomuuden välinen ristiriita on jatkuvuuden tae. Kiinalaisen keramiikan moni-ilmeisyyden syntyyn on vaikuttanut paikalliset vaihtelut sekä luonnonmineraalien epäpuhtauksissa että polttolämpötilaeroissa. Samojen muotojen toistuvuus ja jatkuvuus satojen vuosien ajalta tuo esille parhaiten raaka-aineista johtuvat poikkeavuudet. Nykyinen kierrätysajattelu on ollut itsestäänselvyys luonnonehdoilla toimivilla käsityöläisillä. Keramiikan polttouunin tuhkan käyttö ja sen monipuolinen soveltaminen sulatteeksi on esteettinen oivallus. Samalla valmistusprosessiin liittyvä raaka-aineiden kierrätys ilmaisee viisautta, ja ymmärryksen syvyyttä. Kiina, geologisesti ottaen, on kalkkivuorten peittämä maa.

Keramiikkataiteen esteettisessä arvomittarissa, ympäri maapallon, asetetaan juuri kiinalaiset kalkkipitoiset lasitepinnat korkeimmalle asteikolle ja tavoitelluimpien ihanteiden joukkoon. Kiinalainen käsityöläisympäristö, sen värien korrelaatio suhteessa elämän tapakulttuuriin on kestävyytensä takia koskettava ihmisen ilmaisukeinona. Mistä tämä estetiikka sai jatkuvasti voimavaransa?



Kuva. Lasitteilla on voimakkaat kuviot, joita voidaan soveltaa laattateollisuudessa. Näytteet ovat tutkimuksesta, jossa on kehitetty lasitteita vuolukivimassalle (Hortling et al. 2001).

Nykyaikainen keramiikkataiteilija voi käyttää eri luonnonkiviä pieninä strategisina pilkkuina massassa. Kivet on murskattava 1 - 0,5 mm rakeiksi, jotta ne eivät riko esineen seinämää. On mahdollista valmistaa myös värillinen pilkkusavi itse. Massa värjätään värimetallioksidoilla, poltetaan ja murskataan. Sirut lisätään massaan erikokoisina. Liian suuret sirut voivat valua ja sulaa rei'iksi, mikäli pilkkumassassa on käytetty matalanpolton punasavea runsaasti värjäävänä aineena. Pilkkumassan sintraantumislämpötilan on oltava lähellä tai korkeampi kuin valmistusmassan mihin sitä lisätään.

6.4 Vuolukiven arvo

Vuolukiven ja suomalaisen dolomiitin käyttösovellutus keramiikan valmistuksessa on ideologisesti läheisesti keramiikan valmistushistoriaan liittyvä. Se on perintö, mikä sai alkunsa tämän vuosisadan vaihteessa teollisen valmistuksen rinnakkaisilmiönä. Saven mineraalisen luonteen sisäistäneet keramiikkataiteilijat pyrkivät esteettiseen vapautumiseen materiaalien kautta korkeissa polttolämpötiloissa. Usean keramiikkasukupolven ajan ihailtiin kiinalaista valmistusprosessia ja tavoiteltiin samalla oman ympäristön raaka-aineiden käyttösovellutuksia. Studiokeramiikka-ideologia, englantilaisen Arts and Crafts -liikkeen jälkeläinen, on jatkunut tavoitteiltaan samana, ja siihen samaan raaka-aineiden idealistiseen käyttösovellutukseen perustuu myös tämän työn esiin tuoma suomalaisen vuolukiven ja dolomiitin tutkimus massojen ja lasitteiden raaka-aineina.

Tämän tutkimuksen aloitti työ, jossa vuolukiven käyttöä selvitettiin lämpötila-alueella 1200-1300°C tulenkestävissä massoissa. Talkin tulenkestäviin ominaisuuksiin perustuen tavoiteltiin shokkilämpöä kestäviä massoja, joiden sovellutusalue olisi uuni-, keitto- sekä grilliesinesuunnittelu. Kotimaisten mineraalien käytön lisääminen Suomessa on ollut tutkimuksen lähtökohtana. Tutkimuksessa kiinnostavinta oli vuolukiven soveltuvuus ja sen epäpuhtauksista aiheuttavat ulkoiset muutokset, värisävyjen vaihtelut ja ulkonäkö. Empiirisessä tutkimuksessa merkityksellistä oli selvittää vuolukiven ja dolomiitin sisältämän magnesium- ja kalsiumoksidin reaktioiden vaikutus lasitteen väriin ja pinnanmuodostukseen ja niiden muita raaka-aineita korvaavan käytön löytäminen ja hyödyntäminen.

6.4.1 Vuolukiven louhinta

Pielisen rannalla Juuan kunnan alueella alkoi vuolukivilouhinta teollisuutta varten jo 100 vuotta sitten. Geologi Benjamin Frosterus teki laajaa maaperän kartoitusta Pohjois-Karjalassa 1800-luvun lopulla ja löysi Nunnanlahden kylän vuolukiviesiintymän. Vuonna 1893 perustettiin Finska Täljsten Ab, jonka yksi perustajajäsen Frosterus oli. Nykyisin yritys on nimeltään Suomen Vuolukivi Oy. Nunnanlahden vuolukiviesiintymän alueella louhintaa suorittavat kaksi eri vuolukiviyritystä. Aluetta pidetään sekä määrältään että laadultaan yhtenä maailman parhaimmista.

6.4.2 Kiviset uunit

Varsinkin Pohjois-Karjalassa ja Kainuussa on käytetty pitkään paikallisia kivilajeja hyvien uunien ja takkojen valmistukseen. Paras uunikivi on ns. vuolukivi, joka on saanut nimensä pehmeystään. Sitä voi vuolla terävällä puukolla, joskaan lastut eivät ole erityisen pitkiä. Kiven lämmönvarauskyky on erinomainen. Suomen Vuolukivi Oy:n kiviset uunit tunnetaan tuotenimellä Tulikivi Group. Vuolukiven laaja teollinen hyödyntäminen alkoi 1970-luvulla koeporauksilla. Pohjois-Karjalassa aloitettiin samalla nykyaikaisten vuolukiviuunien kehittäminen ja saavutetuista tuotantomenetelmistä on kehittynyt alansa huippuja. Sekä uuneilla että tuotantomenetelmillä käydään kansainvälisesti merkityksellistä kauppaa. Sittemmin vuolukivestä on ryhdytty valmistamaan myös erilaisia pienesineitä, matkamuistoja ja kodin tarve-esineitä, jotka lämpöä varaavina säilyvät pitkään kuumana.



Kuva. Vuolukivilouhoksen reunalla Nunnalahdessa, Pohjois-Karjalassa 1993.

6.4.3 Rakennuskivi

Rakennuskiveksi kelpaavien vuolukiviesiintymien määrä on vähäinen. Tähän asti on Nunnanlahdesta louhittu aines ollut ainoa rakennuskiveksi käytetty vuolukivi. Kivelle on ominaista kerroksellisuus yhteen suuntaan suuntautunut lustamainen rakenne, mistä johtuu, että se halkeaa helposti. Myötälustakiveä (pitkittäisraitainen kivrakenne) käytetään rakennuskivenä, jolloin tulee esiin kiven mustaharmaa viiruinen pintarakenne. Vastalustakiveä (poikittäisraitainen kivrakenne) käytetään tulipinnoissa, koska se kestää parhaiten suuria lämpötilan eroja. Rakennuskivillä ovat pinnan väri ja ulkonäkö tärkeitä. Värin lisäksi rakennusmateriaalin säilyvyys ja pitkäikäisyys liittyvät sen esteettisiin ominaisuuksiin. Kiven väriksi määritellään joko märän tai hiotun kiven väri. Pinnan kiillotus ja kosteus muuttavat harmaan vuolukiven värin tummemmaksi ja juomaiseksi. Vuolukiven sisältämät karbonaattialueet muuttavat pinnan rakennetta marmorimaisen karkeasta hienorakeiseksi ja tiiviiksi. Vuolukiven harmaasävyt vaihtelevat. Siniharmaata kiveä kutsutaan sinikoksi. Sisätiloissa, seininä ja lattioina, vuolukivi pysyy lähes muuttumattomana. Nykyinen teollisuus pyrkii löytämään uusia oivalluksia vuolukiven käytölle esimerkiksi kylpy- ja pesutilojen sisustusmateriaalina. Ulkotiloissa, joissa vaikuttaa ulkoilman kemikaalit ja kosteus vuolukivi hapettuu, kellastuu ja patinoituu. Epäillään, että värinmuutos johtuu, vuolukiven sisältämän raudan oksidoitumisesta keltaruskeaksi ruosteen väriksi. Huokoiset karbonaattirakenteet värjäytyvät kellastuneen sävyisiksi. Monin paikoin on vuolukivillä päällystetyissä rakennuksissa ruosteen näköisiä pintoja. Kiven mekaaninen pintakäsittely vaikuttaa luonnollisesti sen väriin ja pinnan struktuuriin. Sahatut, karkeaksi hiotut, hiekkapuhalletut, ja hakatut pinnat ovat yleisilmeeltään harmaita. Pintoihin vaikuttaa ajanpatina muuttaen niitä. Sileät hiotut pinnat tuovat esiin kiven juovien kuvioinnin ja värin.

Vuosisadan vaihteessa kansallisromanttinen tyyllisuunta suosi vuolukivestä veistettyjä vaikeitakin ornamenttiaihteita. Kiveä käytettiin julkisten rakennuksien pylväisiin, patsaisiin, ja sisääntuloalueen ornamentteihin. Yhtenä esimerkkinä mainittakoon Pohjolatalon julkisivu Helsingin keskustassa.

6.4.4 Vuolukivijauheen historia

Nunnanlahdessa Oy Vuolukivi-Ab Täljsten valmisti sulfaattiselluloosatehtaiden soodauunien vuorausketit vuolukivestä vuosina 1907 - 1916. Louhinnan yhteydessä syntyi ns. roskakiveä, minkä hienontamista varten rakennettiin jauhatuslaitos. Talkkipitoista jauhetta käytettiin paperin täyteaineena sekä lisäaineena saippuan ja kumin valmistuksessa. Myllylaitoksen koneistukseen kuuluivat kivipuristin, kuulamyly, lajittelurumpu ja kuivausrumpu. Nunnanlahdessa loppui hienontaminen. Sen jälkeen perustettiin Viipurin lähelle Tammisuolle kivimylly, joka toimi vuosina 1925 - 42. Uuden jauhatustehtaan nimeksi tuli Talkum. Vuolukiven roskakivi kuljetettiin Nunnanlahdesta vesitse ja rautateitse. Tehtaalla kivet kulkeutuivat murskaamon ja aineserottelun ja puhdistuksen kautta jauheeksi hienontuneena pakkauskoneisiin. Jauhe meni paperiteollisuuden tarpeisiin ja Arabian tehtaalle kapselimassan valmistukseen. Vuodesta 1936 lähtien Talkum jauhoi myös kvartseja ja maasälpää, mikä meni Oy Arabia Ab posliinitehtaan posliinin ja lasin valmistukseen. Jauhamista varten kvartsi tuotiin Pohjois-Savosta ja Nilsistä. Maasälpä tuli Tampereen läheltä Eräjärveltä. Talkumin tuotanto oli suurimmillaan vuonna 1939. Vuonna 1944 tehdas menetettiin Neuvostoliitolle. Suomen Vuolukivilouhimolla jatkui vähäisempien jauhe-erien valmistus. Konesahojen alle kerääntynyttä vuolukivijauhetta alettiin myös myydä. Sahausjäte seulottiin sekä säkitettiin ja hienoa jätettä kutsuttiin talkiksi.

6.4.4.1 "Kapselimassa"

Suomalaisen keramiikan valmistuksen historiaan on vuolukivi kuulunut tämän vuosisadan alkupuolelta sen puoliväliin asti. Arabian tehdas on käyttänyt suomalaista vuolukiveä tärkeänä raaka-aineena ns. "kapselimassan" valmistuksessa, hyödyntäen talkkipitoisen kivilajin lämmönkestokykyä ja lämpölaajenemisominaisuutta. Arabian posliinitehdas käytti vuosisadan alussa yli 30 vuoden ajan vuolukivijauhetta tulenkestävien polttokasettien massan raaka-aineeksi. Polttokasettien tuli olla hyvin shokkilämmönkestäviä ja myös tulenkestäviä, koska kasetteja käytettiin posliinipoltouunin sisällä polton aikana. Kasetteihin ladottiin sisään posliinilautaset ja kupit alassuun, jottei kivihiilien tai öljypolttimoiden liekit koskettaisi posliiniesineen pintaa. Polttokasetit toimivat myös lämmönvaraajina polton loppuvaiheen aikana, jolloin posliinimassa pehmeni.

Massasta valmistettiin korkeaa tulenkestävyyttä vaativaa polttokalustoa uunien ladontaa varten. Tehtaan omavaraisuuteen kuului sylinterimäisten polttokasettien valmistus erityisesti posliinituotteiden lasituspoltoa varten. Polttokasettien valmistus kuului Arabian tehtaalle yhtenä luonnollisena osana ja se tapahtui omalla osastolla, jonka nimi oli "kapsel- tegel- och nappverkstaden". Posliinipoltto tapahtui öljylämmitteisessä pyöröuunissa.

Koska posliinimassa pehmenee polton aikana niin ylösalaisin olevat posliinikupit ja lautaset ladottiin polttotukien (napp) päälle polttokasetin sisään, pohjaosaan. Seuraava kasetti nostettiin päälle kanneksi.

Unin ladonta muodostui korkeista kasettipilareista, jotka seisoivat vierä vieressä lattiasta kattoon saakka. Pyöröuunimalli on kotoisin Englannista ja myös sen ladontatapa. Kasettien käytöllä on ollut kaksi merkitystä. Ensinnäkin posliiniesineiden vaatiman pelkistyspolton aikana esineet on täytynyt suojata uunissa kovassa vedossa lentävältä roskalta ja toisaalta myös liialliselta pelkistykseltä, ts. hiilipitoiselta atmosfääriltä.



Kuva. Uunikasetit suojasivat lasitepintoja polton aikana tuhkalta. Uunin sisätilassa on kasetteihin ladottu poltettavat esineet vuonna 1971. Ateneumin taidemuseon sisäpihalla oli erillinen rakennus, jossa sijaitsi 1930 rakennettu puu-uuni, siinä poltettiin opiskelijoiden työt, jotka ladottiin kasetteihin. Kasetit oli valmistettu kapselimassasta Arabian tehtaalla.

6.4.4.2 Posliinitehtaan suomalaiset raaka-aineet

Suomalaista kvartsia ja maasälpää on käytetty keramiikka- ja lasiteollisuudessa koko vuosisadan ajan. Suomalainen kvartsi on puhtaudeltaan erittäin korkeatasoista. Maasälpä erotetaan kvartsista flotaatiomenetelmällä (vaahdottamalla), ja nykyisen Kemiöstä louhittavan maasälvän nimessä käytetään kolmea isoa F-kirjainta, maasälpä FFF, mikä tarkoittaa Finnish Flotation Feldspar.

Arabian tehdas on historiansa aikana käyttänyt hyväkseen useita suomalaisia mineraaleja. Sotien jälkeisenä kautena 1940-luvun puolivälissä, maamme ainoa posliinitehdas joutui erittäin suureen raaka-ainepulaan. Sitä mukaan, kun ulkomaalaiset raaka-aineet vähenivät, korvattiin ne kotimaisilla mineraaleilla. Kotimaisuusaste kasvoi lopulta lähes 90 %:ksi vuosien 1946 - 47 aikana.

Tehtaalle toimitettiin esimerkiksi määsälpää eri paikkakunnilta, Nilsistä, Kemiöstä, Eräjärveltä, Alavuodelta ja Parikkalasta sekä pegmatiittia Kontupohjasta. Fajanssilasitteissa käytetty saksalainen dolomiitti korvattiin suomalaisella. Liitu tuli Kotkasta. Liidun rinnalle otettiin marmorijauhe. Fajanssimassat sisälsivät Herralan savea. Fajanssimassat sävytettiin kobolttikloridilla sinertäväksi tai rautaoksidilla vaalean punertavaksi. Tämän kauden ja vähän sen jälkeiseen taloustavaratuotantoon kuului ns. sävyposliini. Suomalaisen posliinitehtaan valmistusprosessit perustuivat monipuoliseen raaka-aineiden käytön kierrätykseen ja laajaan korvaavien vaihtoehtojen oivaltamiseen. Tiilimassoissa käytettiin sekä Puolangan hiekkaa (kvartsiitti) että kaoliinia venäläisen kaoliinin lisäksi. Edelleen vuolukivi oli tärkeä kapselimassan raaka-aine ja tulenkestävien savien puutetta korvattiin asbestilla, joka nykyisin on karsinogeeni ja sen käyttö on ehdottomasti kielletty. Kaikkein ankarimmillaan tehdas jauhoi hienoksi shamottipulveriksi sekundaksi lajitellun taloustavaran ja kierrätti sitä sekä fajanssi- että posliinimassan raaka-aineena. Kerran poltettua ja jauhettua massaa kutsuttiin siruksi. Tehtaan massanvalmistuksessa tunnettiin ensin aluksi yksi sirulaatu ja myöhemmässä vaiheessa kierrätettäviä eri sirulaatuja oli kolme. Massanvalmistuksesta sirun käyttö laajeni korvaamaan sekä fajanssi- että viimeiseksi posliinilasitteiden raaka-aineita. Tämä osoittaa suurta raaka-aineiden puutetta.

Tehtaan myllylaitoksella (Kvarnverket) jauhettiin murskaksi myös tulitiilet, tätä sirua nimitettiin shamotiksi. Sillä korvattiin pääasiassa tiilenvalmistuksen raaka-aineita. Mutta sen käyttö laajeni 1950-luvulla keramiikkateijojen shamottimassoihin. Kasettimassaan eli kapselimassaan käytettiin pula-aikana kaikkein heikkolaatuisinta jäteshamottia. Jo vuosisadan alkaessa Arabian posliinitehtaan toimintaan oli liittynyt suuri raaka-aineiden ja massojen omavarainen käsittely. Tehtaan massojen valmistusyksikössä, ns. myllylaitoksella, murskattiin, jauhettiin ja seulottiin eri kivilajit kuten maasälpä, kvartsi ja vuolukivi. Louhitut kivet tilattiin ja kuljetettiin tehtaalle junavaunullisina. Hienontamisen jälkeen sekoitettiin raaka-aineet yhteen ja sekoitettiin saveen. Syntynyt massa lietettiin. Iästämisprosessia varten massa puristettiin litteiksi kakuiksi vakuumpuristimeen. Epäplastiset massaseokset tarvitsivat pidempää aikaa kuin plastiset massat. Massoja valmistettiin posliini- ja fajanssituotannon lisäksi saniteetti- ja tiiliteollisuutta varten. Tiilen valmistuksen lisäksi tehdas valmisti oman uunikalustonsa, levyt, pilarit ja pyöreät kasetit tulenkestävistä massoista. Arabian tehtaan tuotantoa koskevien materiaalien valmistus oli hyvin kontrolloitua ja raaka-aineiden analyyseistä oltiin tarkoin selvillä tehtaan tutkimuslaboratoriossa. Kotimaisten raaka-aineiden soveltaminen vaikuttaa jälkiviisaasti ajateltuna itsestään selvältä insinööritaidon näytteeltä ja oivaltamiselta. Mutta jos tiedostaa tehtaan vastuun työntekijöistään tuotannon pyörittämisessä ja kuluttajistaan laadun säilyttämisessä, täytyy tehtaan riskinottoa ja selviytymistä suuresti ihailla.

7 Vuolukivi

7.1 Vuolukiven määritelmä

Vuolukivi on pehmeistä mineraaleista muodostunut metamorfinen kivilaji, jota voidaan helposti sahata, veistää ja vuolla. Se koostuu talkista ja karbonaattimineraaleista, kuten magnesiitista ja dolomiitista. Vuolukivi esiintyy juonteina ja pahkuina varsinkin serpentiinikivien yhteydessä. Kivi on hienorakeinen, sen raekoko on 0,05-1mm. Vuolukivessä talkki ja magnesiitti ovat kiinnittyneet lujasti toisiinsa siten, että talkkisuomut ovat kasvaneet magnesiitin sisälle muodostaen näin yhtenäisen, tasaisen harmaan kivimassan. Nunnanlahden vuolukivi sisältää kohtia, jotka ovat puhdasta karbonaattia. Nämä kohdat ovat läpimitaltaan n. 10-15cm ja niiden ytimenä on magnesiittikide. Vuolukiviin luetaan kuuluvaksi eri puolilla maailmaa melkein kaikki pehmeät ja tiiviit talkkipitoiset kivet. Kirjallisuudessa esiintyvät muiden louhosten vuolukivien tekniset arvot ja muut ominaisuudet poikkeavat Nunnanlahden vuolukiven vastaavista arvoista monessa kohdassa. Tämän ikivanhan raaka-aineen nimi "vuolukivi" on englanniksi "soapstone", saksaksi "Speckstein" ja ruotsiksi "täljsten". Tarkasti ottaen suomalainen vuolukivi ei kuitenkaan ole englanniksi soapstone, sillä "soapstone" kostuu pääasiassa talkista ja vaihtelevassa määrin kiilteistä, kloriitista, amfibolista ja pyrokseenistakin, muttei sisällä päämineraalina karbonaattia. Suomen vuolukiven päämineraalit ovat tavallisesti talkki, magnesiitti ja dolomiitti.

Tutkimuksessa esiintyvät vuolukiven ominaisuudet ovat Nunnanlahden vuolukiven tietoja, ellei mainita toisin. Tiedot lujuus- lämpö-ominaisuuksista perustuvat Suomen Vuolukivi Oy:n VTT:llä teettämiin tutkimuksiin.

7.2 Vuolukiven esiintyminen

Talkki- ja vuolukiviesiintymiä tavataan eri puolilla maapalloa. Laajimpia vuolukiviesiintymiä löytyy Amerikassa, Kanadassa sekä Uralin alueella ja Pohjois-Karjalassa. Pohjoismaista parhain ja laajin vuolukiven esiintyminen on Suomessa. Vuolukiviesiintymiä on meiltä löytynyt yli sata. Suurin osa näistä sijaitsee karjalaisella liuskekivivyöhykkeellä, joka ulottuu Laatokan pohjoispuolelta Lounais-Lappiin. Näitä kivilajeja on mm. Savonrannassa, Polvijärvellä Sotkamossa, Kuhmossa, Pielisjärvellä, Juuassa ja Paltamossa. Esiintymät Suomessa ovat enimmäkseen talkkiliuskeita, jotka saavuttavat vain paikoittain muutaman metrin paksuuden.

Nunnanlahden kylässä sijaitseva vuolukiviesiintymä on Pielisen länsirannalla Juuan kunnassa. Esiintymä on Pielisen pituussuunnassa noin kymmenen kilometriä pitkä, leveydeltään noin kaksi kilometriä.

7.3 Vuolukiven synty

Suomen vuolukivi syntyi noin kaksi miljardia vuotta sitten, muinaisen karjalaisen vuorenpoimutuksen yhteydessä. Oliivinikivi muuttui talkkiutumisprosessissa vuolukiveksi.

Tämä "valmistustekniikka" oli ainutkertainen. Muuttuminen kesti noin 200 miljoonaa vuotta. Hydroterminen paine muodostui yllä olevan vuorijonon kivimassasta ja lämpötila vaihteli 300-800°C välillä. Vuolukivi kuuluu geologisen syntytapansa perusteella metamorfisiin kiviin eli muuntuneisiin kiviin.

7.4 Kloriittiliuske, talkkiliuske, serpentiini, sädekivi ja vuolukivi

Kaikki yllä luetellut kivet kuuluvat ns. magnesiumsilikaattiliuskeisiin. Ne ovat tyypiltään pehmeitä ja yleensä väriltään vihertäviä. Useimmiten ne esiintyvät toistensa yhteydessä siten, että kloriittiliuskeet liittyvät serpentiineihin ja talkkiliuskeet vuolukiviin.

7.5 Nunnanlahden vuolukiven koostumus

Vuolukiven päämineraalit ovat siis talkki ja magnesiitti. Nunnanlahden vuolukivi sisältää pääasiassa talkkia ja magnesiittia, kumpaakin noin 40%. Näiden lisäksi se sisältää vaihtelevia määriä kloriittia (klinoklooria), magnesiittia ja muita malmimineraaleja sekä rikkikiisua. Kiven koostumus vaihtelee esiintymän eri kohdissa. Kemiallisessa koostumuksessa on ilmoitettu vaihteluiden rajat. Kivi on hyvin pehmeää, se on Mohsin asteikossa 2-3 välillä. Väriltään se on vaalean harmaata tai vihertävän harmaata

Taulukko 7.1: Nunnanlahden vuolukiven mineraalinen koostumus

Mineraalit tilav.-%	Minimi	Maksimi.
Talkki, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	40	50
Magnesiitti, MgCO_3	40	50
Kloriitti, $(\text{Mg, Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	5	8

Taulukko 7.2: Nunnanlahden vuolukiven kemiallisen koostumuksen vaihtelurajat

Oksidi paino-%	Minimi	Maksimi
SiO_2	30	33
MgO	27	32
$\text{FeO, Fe}_2\text{O}_3$	8	10
CaO	1	2
Al_2O_3	1	2
H_2O	2	3
CO_2	20	21

Empiirisen tutkimuksen tuloksia tarkasteltaessa on kokeissa käytetty vuolukivianalyysien vaihteluiden rajojen mukaan laskettua keskiarvoanalyysia taulukon 7.2:n mukaan.

7.5.1 Vuolukiven tiiviys

Vuolukiven pehmeys harhauttaa luulemaan, että se on myös huokoista. Kuitenkin kivi on tiivis ja kosteus voi tunkeutua ainoastaan sen pintaan, mutta ei syvemmälle.

Vuolukiven huokoisuudeksi saadaan 0,08 % VTT:n no 174/80/BET

tutkimusselostuksen mukaan. Kiven käyttöominaisuus paranee vähäisestä huokoisuudesta. Kivilaji on kestävä pakkasolosuhteissakin. Sen lämmönjohtokyky ja muut poikkeukselliset lämpöominaisuudet johtuvat sen suuresta tiheydestä.

Kuumennettaessa 570-700°C:een vuolukiven normaali tiheys 2970 kg/m³ laskee n.

20%, mikä johtuu magnesiumkarbonaatin hajoamisesta ja hiilidioksidin

vapautumisesta. Paino alenee lisää n. 2% kuumennettaessa 900-1000°C:een, se johtuu talkkiin sitoutuneen hydroksyyli ryhmän (OH) poistumisesta.

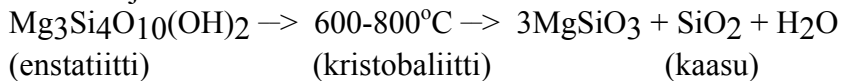
7.6 Vuolukiven käyttö massoissa

Talkki on vuolukiven päämineraali ja se on rakenteeltaan kerroksellinen magnesiumsilikaatti, jonka kiderakenteessa on kahden silikaattikerroksen välissä

brusiittikerros (MgO·2H₂O). Kun talkkia keramiikan valmistuksessa kuumennetaan 1050°C:n lämpötilaan, niin sen rakenteen (OH)-ryhmät irtoavat, ja vesi haihtuu pois.

Talkki hajoaa ja syntyy enstatiittia (MgO·SiO₂) ja kristobaliittia (SiO₂). Enstatiitti on pysyvä aina lämpötilaan 1557°C:een asti.

Talkin hajoamisreaktio on:



Erilaisten posliinimassojen tutkimuksen kukoistaessa 1700-luvun lopulla, vuolukiveä käytettiin hyvällä menestyksellä magnesiumpitoisten posliinisavien raaka-aineena.

Vuolukiviposliinia pidetään ensimmäisenä talkkipitoisena steatiittimassana (kts. luvut 3.8.1 ja 3.8.2). Steatiittimassassa voidaan talkki korvata keinotekoisella kordieriitillä, se sisältää talkin lisäksi alumiinioksidia (kordieriitti 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂).

Vuolukiviposliinin, steatiitti- ja kordieriittimassojen etuna on erittäin alhainen lämpölaajentuminen, ja se merkitsee hyvää lämpöshokin kestävyttä, ja lisäksi liekinkestävyyttä.

7. 6.1 Keramiikkamassan suunnittelu

Keramiikkamassoja yleisesti suunniteltaessa otetaan huomioon eri raaka-aineiden plastinen tai epäplastinen ominaisuus ja epäplastisten raaka-aineiden sulatuskyky (eutectinen sulaminen muiden oksidien kanssa). Myös raaka-aineiden hiukkasten raekokojakaumalla on merkitystä kaikissa massoissa. Massan hiukkasten raekokojakauma määräytyy sen mukaan mitä keramiikan valmistustekniikkaa käytetään.

Eri raaka-aineiden kemialliset koostumukset vaikuttavat suunnitellun massan pehmenemis- ja sintraantumislämpötilaan.

Keramiikkamassaa suunniteltaessa on asetettava selkeät tavoitteet. On selvittävä itselleen, mitä ollaan tekemässä ja kuinka laajasta tuotannosta on kyse. Paljonko massaa tarvitaan? Mikä on massan sekoituksen jälkeen sen varastossa seisottamisen vaatima valmistumisen aika eli iästymisaika? Lisäksi on päätettävä, mikä on massan polttolämpötila sekä polttoatmosfääri. On valittava tiiviys sintraantumisen npolttolämpötilassa tai massan huokoisuus (absorptio, vedenimukyky).

Tuotteen osalta on ratkaistava tuotannon määrä ja tuotantokustannukset

- yksittäiskappale / uniikkituote (koko)
- sarjatuotannon määrä / pientuotanto tai keskisuuri tuotanto / suurteollisuus

Millä tekniikalla tuote valmistetaan?

- käsinrakentaminen (karkearakeinen massa)
- dreijaaminen (keskikarkearakeinen massa)
- muovaaminen (keskikarkea- ja hienorakeinen massa)
- valaminen (hienorakeinen massa)

Mitä ominaisuuksia tuotteen käytöltä vaaditaan?

- mekaaninen kesto: sään vaihtelut, hankaus, naarmuuntuminen.
- kemiallinen kesto: konepesu, kemialliset aineet.
- lämmönjohtokyky: liekinkestävät astiat, uuninkestävät astiat
- funktionaalisuus, ergonomisuus.

Miltä valmiin tuotteen tulee näyttää?

- esteettisyys
- väri
- tiheys/huokoisuus
- läpikuultavuus
- pinnan karkeus/sileys
- vedenimemiskyky

Vedenimukyky (absorptio) testataan massasta siten että testikappale punnitaan ja sen jälkeen keitetään yksi (1) tunti vedessä. Testikappaleen annetaan seistä vuorokausi vedessä ja pinta vesi kuivataan pois. Testikappale punnitaan uudelleen vedellä kyllästettynä. Lasketaan vedellä kyllästetyn ja kuivan testikappaleen erotus, mikä jaetaan vedellä kyllästetyllä painolla, ja kerrotaan sadalla, jotta saadaan vedenimemiskyky (absorptio) paino-%. Kun polttolämpötila kohoaa, vedenimemiskyky vähenee. Matalanpolton huokoisilla massoilla absorptio on 4% ja 6% välillä. Kivitavaramassojen huokoisuus voi olla 1% ja 6% välillä. Posliinimassojen huokoisuus on 0% ja 3% välillä.

Mitä käsittelemättömpiä massat ovat, sitä vaikeampia ne ovat muotoilla ja työstää, vaikka massat olisi valmistettu puhdistetuista ja hienojakoisista raaka-aineista. Heikosti sekoitetusta massasta sekä nopeasta käyttöönotosta ilman iästämistä aiheutuu paljon teknisiä valmistusvirheitä ja epäonnistumista. Savi vaatii aikaa, sitä on sekoittamisen jälkeen seisotettava kosteassa tilassa. Iästämisen (kosteana seisottamisen) aikana massan omat bakteerit ja mikrobit muokkaavat ja hienontavat massaa plastisemmaksi ja muovailtavammaksi. Tästä syystä tuotteen valmistusvaiheessa syntyvän jätemassan kierrätys uuden massan kanssa parantaa sen sitkeyttä ja venyvyyttä.

7. 6.2 Vuolukiven soveltaminen kivitavaramassaan

Vuolukivimassat on rinnastettavissa talkkimassoihin ja niiden ominaisuuksiin. Ne kestävät lämpöshokkia, mutta niiden tulenkestävyydestä ollaan montaa mieltä. Vuolukiveä tulisi kokeilla laajemmin ja sekoittaa eri savilaatujen kanssa. Vuolukiven ja kotimaisen dolomiitin käyttö yhdessä epäplastisina raaka-aineina massassa on kiehtova ajatus. Karbonaattirikkaassa massassa ylituotetaan kalsiumoksidia.

Tässä vuolukiven sovellutuksessa on tavoitteena tutkia vuolukiven vaikutusta massan sintraantumiseen ja pintastruktuuriin kivitavaralämpötilassa 1300°C:ssa, sekä värin muutoksiin eri lämpötiloissa. Koska on kyse luonnon mineraalista, siihen sitoutuneet epäpuhtaudet vaikuttavat lopputulokseen. Kokeissa tarkkaillaan karkean vuolukiviaineksen vaikutusta massan työstöominaisuuksiin ja poltetun massan muodon pysyvyyteen.

Jos vuolukiveä raaka-aineena verrataan talkkiin, mikä on yleisesti tunnetumpi, niin vuolukivi tuo massaan karbonaatteja, mitä talkissa ei ole. Korkea magnesiumpitoisuus vähentää lämpölaajentumista ja lisää tulenkestävyyttä, mutta tarvitaan myös korkea alumiinioksidipitoisuus. Talkkipitoisilla massoilla on lyhyt polttoväli. Massa reagoi herkästi polttolämpötilan muutoksiin. Massat vaativat tarkkaa polton kontrollointia. Vuolukivimassan käyttöarvoksi ja hyödyksi voidaan asettaa sama kuin mitä talkkimassoille.

7. 6.2.1 Vuolukiven sovellus massassa

Vuolukiven sovellutusta on käsitelty keramiikan materiaalitutkimukselle ominaisella tavalla ja tavoitteena on edetä tutkimusraportin tavoin. Massan kokeellisessa tutkimuksessa on rajoitettu raaka-aineiden valintaa, jotta yksittäisen raaka-aineen vaikutusta pystytään arvioimaan. Jokaisen raaka-aineen tarve määritellään selkeästi.

Massaan valitaan plastisen ominaisuuden takia pallosavi (ball clay, Hyplas 64), jota käytetään 10-40 paino-%:a. Pallosavi plastisena aineena sitoo epäplastisia raaka-aineita ja vaikuttaa massan työstettävyyteen, samalla se alentaa sintraantumisen lämpötilaa. Kaoliini (Standard porcelain) on valkoista savea ja sitä käytetään 10-50 paino-%:a. Kaoliini on epäplastista pallosaviin verrattuna ja se vaatii pitkän iästymisajan. Kaoliini valitaan saven valkoisuuden takia ja vähennetään asteittain, siten saadaan paremmin vuolukiven omat ominaisuudet esiin.

Kaoliinin valkoisuus lisää polttoväriin harmaasävyjä. Se laajentaa ja auttaa kestämaan korkeampia polttolämpötiloja.

Rautaoksidi lisääntyy massassa pallosaven (hyvin vähän) ja vuolukiven analyyysien osoittamat määrät. Vuolukivijauhetta käytetään suoraan sahausjätteenä, karkeana pulverina 40-60 paino-%:a. Sen käyttöä lisätään 5:n paino-%:n lisäyksiin. Vuolukiven 40 paino-%:a pienempi käyttömäärä sulattaa massaa huomattavissa määrin ja alentaa sen polttolämpötilaa.

Massa reagoi herkästi polton lämmönvaihteluihin. Epäplastisten aineiden kokonaismäärä on 60 paino-%:a. Se on massan käsittelyominaisuuksien säilymiseksi maksimi käyttömäärä. Kaoliinin, vähentäminen vaikuttaa jonkin verran plastisen työstöominaisuuden heikkenemiseen, vaikka kaoliini on melko epäplastinen savi. Massoista lasketuissa empiirisissä kaavoissa (taulukko 7.3B) lasketaan sopimuksen mukaan alumiinioksidi yhdeksi (1), ja sitä verrataan sekä sulattavien oksidien että piidioksidin määriin.

Taulukko 7.3 A: Vuolukivimassat VT 1-5

Massaseos VT	1	2	3	4	5*
Vuolukivi 1)	40	45	50	55	60
Pallosavi 2)	10	20	30	35	40
Kaoliini 3)	50	35	20	10	-

1) Nunnanlahti, Vuolukivi Oy 1992, Juuka

2) Hyplas 64, ECC 1991

3) Standard porcelain, ECC 1991

* Myöhemmin on tehty sovelluksia 80% vuolukiven käytöstä massassa, ja on tullut kova kiinteä massa, jolla on hyvä shokkilämmönkesto.

Taulukko 7.3B: Vuolukivikoemassojen VT1-5 empiiriset kaavat

Massa	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃ ¹⁾	SiO ₂
VT1	0,067	1,825	0,031	0,007	0,008	1,000	3,573
VT2	0,088	2,391	0,043	0,010	0,020	1,000	4,286
VT3	0,117	3,178	0,060	0,015	0,035	1,000	5,279
VT4	0,152	4,135	0,074	0,019	0,049	1,000	6,319
VT5	0,203	5,520	0,094	0,024	0,068	1,000	7,823

1) Massojen empiirisen kaavan alumiinioksidi tasataan sopimuksen mukaan 1:ksi

Empiirisiä kaavoja vertailtaessa voi päätellä, kun vuolukiveä käytetään 40-60 paino-%:iin asti, MgO kasvaa vähitellen. Samalla CaO:n arvo nousee kuten piidioksidinkin.

7. 6.2.2 Koemassan ja näytteiden valmistus

Massojen raaka-aineet punnitaan ja sekoitetaan veteen. Lietteinen massaseos kuivataan kipsilevyllä. Sen jälkeen massasta prässätään määrämittäisiä koelaattoja kipsimuotissa. Massojen käsittely on koetilanteen olosuhteet huomioiden helppoa. Niitä ei seoksen valmistusvaiheessa lietetty tai seisotettu vedessä, kuten ihannetilanteessa olisi hyvä testata massaseos. Iästäminen parantaa massan plastisia ominaisuuksia. Kaoliini ja pallosavi tulee esiliettää ja vasta sitten sekoittaa homogeeniseksi seokseksi.

Kipsilevyllä kuivattamalla poistetaan liika kosteus ja annetaan lisääikaa massalle seistä. Huolella valmistetut testin koelevyt antavat luotettavia tuloksia kokeellisessa tutkimuksessa.

Levyjen lisäksi valmistetaan puikkomaisia testikappaleita lämpökäyttäytymisen ja taipumisen tutkimista varten. Massasta puristetaan n. 10 mm paksuisia ja tasavahvuisia puikkoja, jotka leikataan n. 100 mm pituisiksi. Puikot pyritään kuivattamaan mahdollisimman suoriksi niille varatussa kourussa. Niillä testataan massan pehmenemistä ja taipumista valitussa loppulämpötilassa. Kuivat testikappaleet puristetaan kahden tiilen väliin, uraan toisesta päästään ja toinen pää jää tuetta vapaasti riippumaan. Taipuneen testipuikon pään ja uunilevytason välisen matkan etäisyydestä voidaan määrittää massan lämmönkestävyyttä. Mikäli puikon ja levyn välinen etäisyys on sama kuin uuniin ladottaessa, massa kestää polttolämpötilan menettämättä muotoaan. Jos matka lyhenee se osoittaa, että massa pehmenee polton aikana. Tästä voidaan päätellä, ettei massa pidä esineenäkään muotoaan polton aikana, vaan vääntyy tai vajoaa.

7. 6.2.3 Näytteiden polttaminen

Ennen koelevyjen polttamista vuolukivijauheen muutoksia tutkitaan polttamalla jauhetta yksinään 1200°C:een (Sk.6a) maksimilämpötilaan. Suoritetun kokeen jälkeen tulos oli keskiruskea. Koska vuolukivi pysyy jauheena, massat päätetään testata korkeammassa lämpötilassa. Poltto tapahtuu sekä sähkö- että gradienttiuunissa hapettavassa atmosfäärissä. Koelevyt poltetaan tasaisella alustalla gradienttiuunissa. Ensimmäisen gradientin huippulämpötilaksi valitaan 1300°C ilman haudutusta, ja sähköuunin (110-litrainen malli) koepolton lämpötilaksi valitaan 1250°C. Kokeista voidaan selvittää kokonaiskutistuma, sintraantuminen, absorptio ja värin muutokset.

Taulukko 7.4: Sähköuunin (110-litrainen malli) polttokäyrän asennukset

Lämmönnousu/ h	°C
80	450
100	900
150	1200 (tai 1250)
	Haudutus 10 minuuttia



Kuva Vuolukivinäytteet on poltettu sähköuunissa, 110-litrainen malli, Kerako polttouuni, jonka maksimi polttolämpötila 1300°C. Uunissa on alipaineistettu polttokaasujen poisto.

Valittu sähköuunin lämpötila osoittautui liian korkeaksi, koska melkein kaikki massat muodostivat pieniä kohoumia, kaasukuplia, näytteen pinnassa. Kohoumien syntymisen syyksi voi epäillä lämpötilan liian nopeaa nousua, jolloin karbonaateista syntyneet kaasut eivät ehdi poistua. Toinen syy voi olla se, että massaseos sintraantuu lähes sulaksi ja kiehuu, muodostaen näin kuplia. Poltettuna 1250°C:ssa useat koelevyt kuplivat jonkin verran. Kuplat ovat loivia, mutta eivät säröilleet pinnalta. Se viittaa siihen, ettei hiilidioksidi ole päässyt kaikissa kohdin purkautumaan pois, ennen kuin pinta on sulkeutunut sintraantumalla. Kyseessä oli suhteellisen ohuet koelevyt, mutta silti polttokäyrä oli laadittu liian nopeaksi. Alkupolttoa tulisi pitkittää alhaisemmassa lämmönnousuvaiheessa. Seuraavassa testauksessa alennetaan loppulämpötilaa 1200°C:een, ja hidastetaan polttokäyrää. Tällöin kiehua loppuu.

7.6.2.4 Massan polttoväri

Vuolukivimassojen värin sävy muuttuu vuolukiven käyttömäärän mukaan ja massan sisältämän rautaoksidin mukaan. Vuolukiven sisältämä rautaoksidi muuttuu punertavasta harmaasta harmaasävyiseksi ja ruskeaksi poltettaessa 1200°C:ssa. Pallosavi Hyplas 64 ja kaoliini Super Standard vaikuttavat valkoisina savilaatuina harmaasävyyn. Massan pinta on pilkullista ja kiilteistä ja nämä yhdessä vaikuttavat elävään ja lämpimään sävyvivahteeseen.

Värisävyt muuttuvat tummemmiksi asteittain lämpötilan kohotessa. Massat ovat kaikissa lämpötiloissa gradientin mukaan murretun harmaaruskean sävyisiä. Matalimmissa lämpötiloissa kaikki massat ovat vaalean beige-ruskeita.

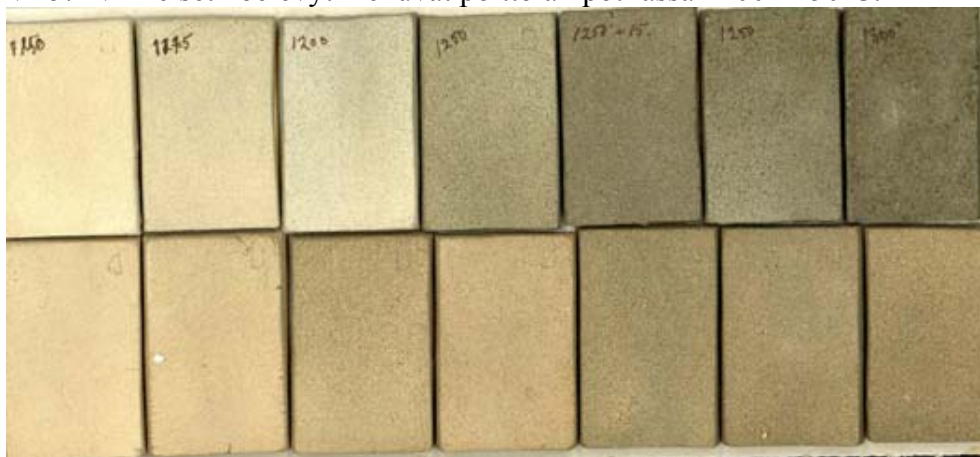
Taulukko 7.5 A: Gradienttipolton (1) värit massasta VT1 max 1300°C.

Massa/ °C	VT1
1150	vaal.rusk
1175	vaal.rusk
1200	vaal.harm
1225	rusk.
1250	kiilt.rusk
1275	tumm.rusk. kuplainen
1300	tumm.rusk. kuplainen

Taulukko 7.5 B: Gradienttipolton (2) värit massasta VT2-5 max 1250°C

Massa/ °C	VT2	VT3	VT4	VT5
1100	vaal.rusk.	vaal.rusk	vaal.rusk	vaal.rusk
1125	vaal.rusk	vaal.rusk	vaal.rusk	vaal.rusk.
1150	vaal.rusk	vaal.rusk	vaal.rusk	rusk.
1175	harm.rusk	vaal.rusk	vaal.rusk	tum.rusk
1200	rusk.	harm.rusk	pun.rusk	tum.rusk.kieh.
1225	harm.rusk.	rusk.harm	rusk.harm	tum.rusk kieh
1250	tumm.rusk.	rusk.harm	tumm.rusk.	tum.rusk kieh

Massa VT3 on vaalein ja massa VT1 on tummin eri gradienttipolttojen jälkeen. Massa VT5:n viimeiset koelevyt kiehuvat polttolämpötilassa 1200-1250°C.



VT-vuolukivimassojen gradientteja polttolämpötilassa 1100-1250°C. Väri muuttuu lämpötilan noustessa vaalean ruskeasta harmaaseen. Rautaoksidin värjäävä ominaisuus voimistuu, johtuen rautaoksidin määrästä sekä massan sintraantumisen asteesta. Lasimaisuuden kehittyminen sintraantuneessa massassa liuottaa rautaoksidia ja lisää oksidin värinantokykyä. Massan väri tummenee.

7.6.2.5 Massanäytteiden tulokset

Massakoepaloja ei ole lasitettu ollenkaan. Polton jälkeen pinta on osittain pienireikäinen, mikä viittaa pinnan avoimeen huokoisuuteen. Massojen hiukkasjako on epätasainen. Se sisältää liikaa suuria hiukkasia ja liian vähän keskisuuria, jotta hiukkasten välinen kiinteä sidos toimisi. Karkearakeisesta massasta (VT5) valmistettu 10 cm pituinen koetanko riiputettuna yhdestä pisteestä, ei jaksa kantaa omaa painoaan.

Vuolukivijauhe sovellettiin suoraan kiven sahausjätteenä, ilman väliseulontaa, sisältyy kivijauheeseen erilaista karkeutta. Vuolukivijauheen käyttöominaisuuksia voidaan parantaa seulomalla ja myös hienontaa tasarakeisemmaksi jauhamalla. Piidioksidin ja kalsiumoksidin yhteinen määrällinen kasvu analyysissä lisäävät massan sintraantumiskykyä. Massat alkavat pehmetä ja taipuvat 1250°C:n lämpötilassa kaartuen alaspäin taipumistestissä. Kaikki massat kestävät 1200°C:n lämpötilan. Massa VT5 sulaa enemmän kuin muut massat ja kiehuu polttolämpötilassa 1300°C:ssa. Sen lämmönkestävyys alenee 2 keilan väliä muihin massoihin nähden piidioksidin ja kalsiumoksidin lisääntyessä ja sintraantumisen asteen voimistuessa.

MgO:n vaikutus viskositeettiin ei estä CaO:n reagointia lämmönvaihteluihin. Magnesiumoksidia on runsaimmillaan massassa VT5, samoin siinä on eniten piidioksidia. Teoreettisesti voidaan olettaa, että tällä massalla on parhain shokkilämmönkestokyky (lämpöshokin kestävyystesti: ASTM C484-86 1981, Test Method for Thermal Shock Resistance of Glazed Ceramic Tile). Ideaalinen massa testituloksien perusteella arvioituna, on massa VT3, jolla on keskiruskea väri, se on tiivis ja kuplaton. Massa VT2 on koko sarjasta gradienttipolttutuloksen perusteella vaalein. Vuolukiven lisääntyessä massan väri tummenee selvästi vaalean harmaaruskeasta tummaan ruskeaan. Massat VT3, VT4 ja VT5 ovat polttoväritään ruskeimmat.

7.6.2.6 Johtopäätökset

Polttolämpötila 1200°C sopii koemassoille paremmin kuin 50°C:ta korkeampi. Massa VT 1 pysyy suorana taivutuskokeessa. Muut massat taipuvat. Testiä ei ole toistettu useampaan kertaa, joten tulosta ei ole siten tarkennettu. Sitä kuinka herkkä massa on lämmönvaihteluille, ei ole selvitetty. Massan VT1:n väri on harmaaruskea ja se on käyttövalmis testausolosuhteissa. Kokeissa on käytetty vuolukiveä (60 paino-%) pallosaven kanssa. karkea "shamottimainen" vuolukivipulveri tekee massan rakeiseksi ja hauraaksi. Samalla se muodostaa hyvän kapillaariverkoston suurten hiukkasten ympärille edistäen tasaista kuivumista. Tällä massalla tulee suorittaa lisäkokeita ja käyttösovelluksia. Karkearakeista VT5-massaa voi suositella käytettäväksi kuvanveistosavena, koska sen hiukkaskokojakauma muodostaa hyvin toisiinsa limittyvän rakenteen märkätyöstössä. Se on riittävän karkeaa ja sillä on hyvät kuivumisominaisuudet.



Kuva. On rinnastettu neljän eri vuolukivipunasaviseoksen polttogradientin värimuunnokset. Kuvan yläosasta näkyy vuolukiven käytön lisääntyminen massan tummumisena ja kutistumisena.

7.6.3 Vuolukiven testaus punasavimassassa

Vuolukivijauhetta sekoitettiin punasavijauheen kanssa massaksi. Koska punasavi on polttolämpötilaltaan matalanpolton savi, vuolukivi ei reagoi siinä lämpötilassa. Sitä voidaan käyttää shamottia korvaavana siruna massan raekokojakaumaa täydentämässä, ja suurentamassa. Vuolukivi toimii tulenkestäväenä siruna plastisessa massassa. Kahdesta komponentista punasavesta ja vuolukivestä suunniteltiin erilaisia massoja, joiden työstöominaisuuksia testattiin. Taulukossa 7.6A on esitetty raaka-aineiden käyttösuhteet.



Vuolukivimassa Vp3 1000-1075°C



Vuolukivimassa Vp5 1000-1075°C

Taulukko 7.6A: Vuolukivimassat Vp 1-5.

Massaseos paino-%	1	2	3	4	5
Vuolukivi	5	10	15	20	30
Punasavi, Somero	95	90	85	80	70

Taulukko 7.6B: Vuolukivikoemassojen Vp1-5 empiiriset kaavat

Massa	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ ¹⁾	SiO ₂
Vp1	0,167	0,628	0,270	0,340	0,190	1,000	5,269
Vp2	0,176	0,780	0,270	0,340	0,190	1,000	5,567
Vp3	0,185	0,951	0,270	0,340	0,190	1,000	5,901
Vp4	0,195	1,143	0,270	0,340	0,190	1,000	6,276
Vp5	0,221	1,610	0,270	0,340	0,190	1,000	7,188

1) Massojen empiirisen kaavan alumiinioksidi tasataan sopimuksen mukaan 1:ksi.

Punasaven sisältämää titaanioksidia ei ole määritetty.

Taulukossa 7.6B on laskettu Someron punasaven ja vuolukiven empiiriset kaavat, joilla ei ole tässä tapauksessa merkitystä, koska vuolukivi ei reagoi aktiivisesti matalanpolton saven kanssa. Vasta sitten kun vaihdetaan punasavi vähän korkeamman polton saveksi, niin vuolukiven vaikutus muuttuu.



Vp1 gradientti 1000-1100°C



Vp7 gradientti 1100-1240°C



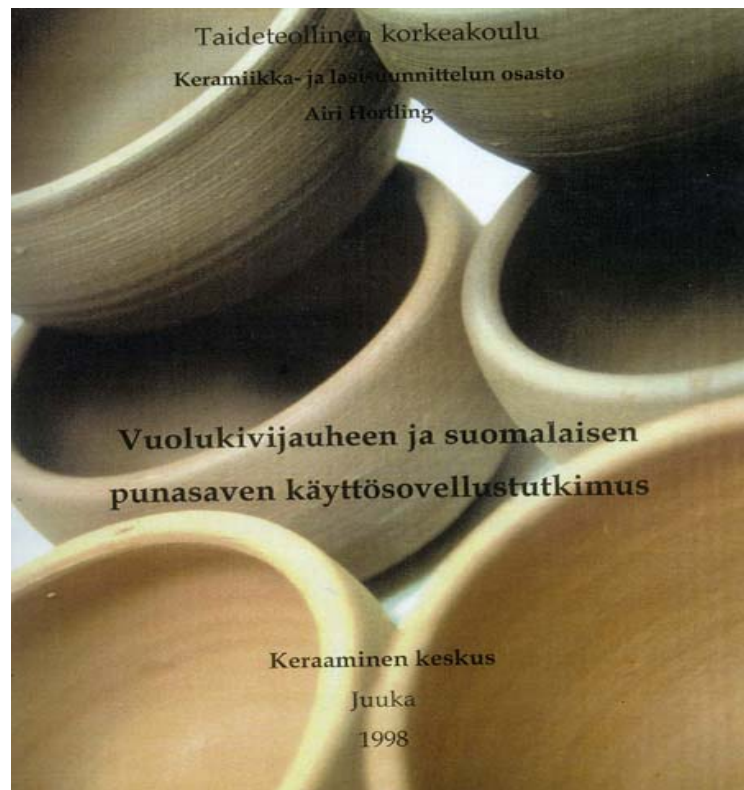
Vp8 gradientti 1100-1240°C

Taulukko 7.6C: Vuolukivimassat Vp 7-9

Massa paino-%	7	8	9
Vuolukivi	40	40	60
Punasavi, Somero	45	90	40
Maasälpä FFF	45	-	-
Liitu	15	-	-
Wollastoniitti	-	15	-

Vuolukivi tuo karkeutta ja lisää massan käsiteltävyyttä. Vuolukiveä käytettiin 5 - 30 paino-%:n välillä. Dreijaustestissä 30 paino-%:a haurastutti savea, ja se tuntui käsissä karkealta. Vastaavat dreijaustestit suoritettiin talkkimassoilla (taulukko 7.7A). Niissä testeissä todettiin, että talkki on hienojakoisempi ja tuo epäplastisuutta massaan, mikä on sen käsittelylle eduksi.

Kuva. Tutkimusraportin kansi. Vuolukivijauheen ja suomalaisen punasaven käyttösovellustutkimus tehtiin vuonna 1998. Siinä selvitettiin massan iästämisaajan suhdetta plastisuuteen ja shokkilämmönkestoa keittoastiana. Punasaven poltettu väri vaihtelee käytetyn vuolukiven mukaan.



Vuolukivi- ja talkkimassojen dreijausominaisuuksia testattiin siten, että kaksi henkilöä dreijasi samansuuruisesta savimäärästä samanmuotoisia esineitä. Testiolosuhteissa vaikutti massojen dreijattavuuteen ja niiden ominaisuuksien arviointiin enemmän testaavien henkilöiden dreijaustaito ja omat mieltymykset "hyvästä dreijaussavesta" kuin massojen hiukkaskokojakauma. Tulosta ei voitu määrittää yksimielisesti. Henkilö, joka on tottunut dreijaamaan karkeasta shamottimassasta, onnistuu vuolukivipitoisemmalla massalla ja sen käsittely on mieluista. Toinen henkilö pitää dreijauskelpoisina kaikkia testin savilaatuja. Hienojakoiset talkkisavet tuntuvat parhaimmilta. Se johtuu mieltymyksestä hienojakoisiin ja sileäpintaisiin saviin. Taito kasvaa dreijatessa monenlaisia savia ja kokeiltaessa eri vaihtoehtoja. Muodon pysyvyyteen vaikuttavalla karkeudella ei tällöin ole merkitystä dreijaajalle. Shamottipitoiset karkeat savet ovat helpompia ja dreijaajien suosiossa, mutta muitakin vaihtoehtoja kannattaa tutkia

Taulukko 7.7A: Talkkimassat Tp 1-5

Massa paino-%	1	2	3	4	5
Talkki	5	10	15	20	30
Punasavi, Somero	95	90	85	80	70

Taulukko 7.7B: Vuolukivikoemassojen Tp 1-5 empiiriset kaavat

Massa	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ ¹⁾	SiO ₂
Tp1	0,160	0,727	0,270	0,340	0,190	1,000	5,315
Tp2	0,160	0,990	0,270	0,340	0,190	1,000	5,666
Tp3	0,160	1,283	0,270	0,340	0,190	1,000	6,058
Tp4	0,160	1,614	0,270	0,340	0,190	1,000	6,499
Tp5	0,160	2,417	0,270	0,340	0,190	1,000	7,569

1) Massojen empiirisen kaavan alumiinioksidi tasataan sopimuksen mukaan 1:ksi
Punasaven sisältämää titaanioksidia ei ole määritetty.

Talkkimassojen empiiriset kaavat, joissa toisena osana on punasavi, ei kerro matalassa polttolämpötilassa mitään massojen sintraantuvuudesta. Talkki vaikuttaa värisävyn muutoksiin, mutta ei muuta kemiallisilla reaktioilla massaa. Talkkimassat on lietettävä kunnolla, jotta talkki vettyy ja sekoittuu punasaven kanssa. Talkki on vaikeampi saada sekoittumaan homogeeniseksi massaksi saven kanssa kuin vuolukivi johtuen talkin hienojakoisuudesta ja korkeasta pintajännityksestä. Joissakin koelevyissä talkki ei sekaantunut punasaven kanssa kunnolla ja jäi valkoiseksi pulveriksi paikoitellen polton jälkeen. **Muutaman kuukauden jälkeen massakokeet alkoivat mureta niiltä osin missä oli pulverimaista ja saveen sekoittumatonta talkkia.** Dreijaten käsiteltyt kokeet ovat toimineet moitteettomasti, koska talkki liettyi hyvin ja sekoittui punasaveen.

Sekä vuolukivi- että talkkimassat poltettiin kolmessa eri lämpötilassa 1020°C:ssa, 1060°C:ssa ja 1100°C:ssa. Polton jälkeen massat noudattavat samanlaista väriskaalaa: vaalea ruskea (1020°C), keskiruskea (1060°C), ja tumma ruskea (1100°C). Vuolukivirakeet kohosivat näkyville polton jälkeen massan kutistuessa hiukkasten ympärillä polttolämpötilassa 1100°C:ssa. Samalla tavalla tulevat esiin shamottirakeet karkeassa massassa vaaleina pilkkuina punaruskean matalanpolton massan tiivistyessä. Kaikki poltetut talkkimassat ovat väriltään vaaleampia kuin vuolukivimassat, koska valkoinen talkki sekoittuu hienona jauheena massaansa. Punaruskean sävy riippuu siitä kuinka paljon punasavea on.

Kun tunnetaan punasaven optimi polttolämpötila, voi talkin ja vuolukiven lisäyksen johdosta punasavimassan polttolämpötilaa nostaa n. 30-60°C:een. Esimerkiksi tässä kokeessa käytettiin Someron punasavea, minkä ideaali polttolämpötila on 1020°C:ta, kun siihen sekoitettiin vuolukiveä tai talkkia voitiin polttaa 1100°C:ta. Molemmat massatyypit säilyttävät polton aikana muodon. Punasaven sintraantuminen tummentaa punaruskeaa väriä ja saven pinta kiiltää sintraantuessaan. Pinnassa erottuvat vuolukivijauheen sirut pieninä vaaleina kohoumina samoin kuin shamottisirut näkyvät. Savi kutistuu polton aikana kiviaineksen ympärillä, koska kivi ei kutistu samassa suhteessa, se erottuu selvemmin polton jälkeen kuin sitä ennen.

7. 7 Vuolukiven käyttö lasitteessa

Vuolukivijauhe on korkeapolttoinen magnesiumsilikaatti pääosaltaan, ja siksi se houkuttelee kokeilemaan sen käyttöä lasitteessa. Mitä luonnon mineraali vaikuttaa lasitteen muihin raaka-aineisiin ja niiden väliseen eutektiaan?

Vuolukiveä käytetään lasituksissa sahausjätteenä, mitä ei ole hienonnettu kuulamylyssä. Sahausjätteestä seulotaan 120-mesh siivilällä kaikki karkeammat hiukkaset pois ennen punnitsemista, jotta lasite sulaisi paremmin.

7.7.1 Vuolukiven käyttö lasitteessa punasaven kanssa

Kokeellisessa tutkimuksessa testattiin vuolukivijauhetta yhdessä suomalaisen matalanpolton punasaven kanssa. Punasavea käytetään 30 paino-% kaikissa lasitteissa ja sen sisältämä rautaoksidin määrä värjää lasitteet ruskeiksi.

Testimateriaalina on viisi seoskaavaa (Taulukko 7.8A), joissa käytetään kotimaisia raaka-aineita: vuolukivi (Juuka), punasavi (Somero), maasälpä FFF (Finnish Flotation Feldspar, Kemiö) ja dolomiitti (Paltamo). Vuolukiveä käytetään lasitteissa vähemmän kuin massoissa. Käyttömäärä vähennetään testeissä 15%:sta 5%:iin. Vastaavasti maasälvän FFF osuutta lisätään, muiden raaka-aineiden pysyessä vakiona. Maasälvän lisäys muuttaa lasitteen piidioksidin ja alumiinioksidin keskinäisiä suhteita ja vaikuttaa lasitteen lasimaisuuteen, mikä lisääntyy. Alumiinioksidin lisääntyminen vaikuttaa viskositeettiin. Molemmat tekijät yhdessä vaativat korkeaa polttolämpötilaa, jotta lasite sulaisi riittävästi.

Taulukko 7.8A: Vuolukivilasitteet VP 1-5

Lasite	1	2	3	4	5
Vuolukivi Paltamo	15	12	10	8	5
Punasavi, Somero	30	30	30	30	30
Maasälpä FFF	50	53	55	57	60
Dolomiitti, Norja	5	5	5	5	5

Taulukko 7.8B: Vuolukivilasitteiden VP1-5 empiiriset kaavat

Lasite	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Expan*
VP1	0,126	0,546	0,150	0,129	0,049	0,386	2,516	1.552
VP2	0,134	0,500	0,168	0,145	0,053	0,428	2,741	1.529
VP3	0,139	0,465	0,182	0,157	0,056	0,460	2,912	1.514
VP4	0,145	0,427	0,197	0,171	0,059	0,496	3,101	1.499
VP5	0,156	0,360	0,224	0,195	0,065	0,558	3,428	1.476

* Insight laskentaohjelman (1992) antama lämpölaajentumisen arvo

7.7.1.1 Massan merkitys lasitteeseen

Tutkimuksen lasituksista valmistetaan kaksi samanlaista koetta, jotta pystytään kontrolloimaan uunin eri osien vaikutus lasitteen polttolämpötilan muutoksiin ja lasitteen samantapaiseen eutektiseen käyttäytymiseen. Uunin ladonta ja uunin koko vaikuttavat lasitepintoihin ja niiden sulamiseen. Lasitteen käyttövahvuus ja testimassan sintraantuminen muuttavat pinnan sulamista ja lasitteen viskositeettia. Koepalalevyjen massaksi valittiin valkoinen kivitavarasavi (taulukko 7.9). Massa on tiivis ja hyvin sintraantuva 1250°C:ssa. Sintraantuvan massan tartuntapinta voi auttaa lasitetta sulamaan, jos lasitteen viskositeetti on hyvin korkea. Rajapinnassa tapahtuva sulamisen lisääntyminen edistää koko lasitteen sulamista. Joitakin polttoja kokeiltiin 1300°C:n lämpötilassa. Massa K69 kestää huonosti 1280°C polttolämpötilaa. Se alkaa kuplia, kun se sulaa liikaa. Levy pitää muotonsa tasaisella polttoalustalla.

Taulukko 7.9: Valkoinen kivitavaramassa K69

Massakaava (1240 - 1280°C) paino-%	
Kaoliini, Super Standard Porcelain	30
Pallosavi, Hyplas 64	20
Maasälpä FFF	40
Kvartsi FFQ	10

(Salmenhaara)

Salmenhaaran alkuperäisen kaavan hyvin alhaisessa lämpötilassa sintraantuva, pallosavi Hyroc BKS on korvattu ECC:n Hyplas 64:llä. Kaoliinina käytetään Super Standard porcelain, joka nostaa lämmönkestävyyttä, massa pehmenee ja sintraantuu liikaa 1300°C. Tästä on kehitetty valkoinen massa 3b, joka kestää 1300°C.

7.7.1.2 Lasitekokeen suoritus ja poltto

Koelasitusta valmistetaan 100 gr. Koelasituksesta valmistetaan koelevyjä, 6 kappaletta, mitkä poltetaan 1250°C ja 1300°C C sähköuunissa ja kaasu-uunissa 1270°C:ssa..

Lasitepoltossa käytetään hidasta lämmönnousunopeutta, jotta kiviaines saa eri lämpöalueilla aikaa lämpötilan noustessa ja se voi vapautua kidevedestä.

Karbonaattien kaasuuntuminen tapahtuu hitaasti. Lämpötilan nousunopeus polton aikana on n. 60 - 150°C /h.

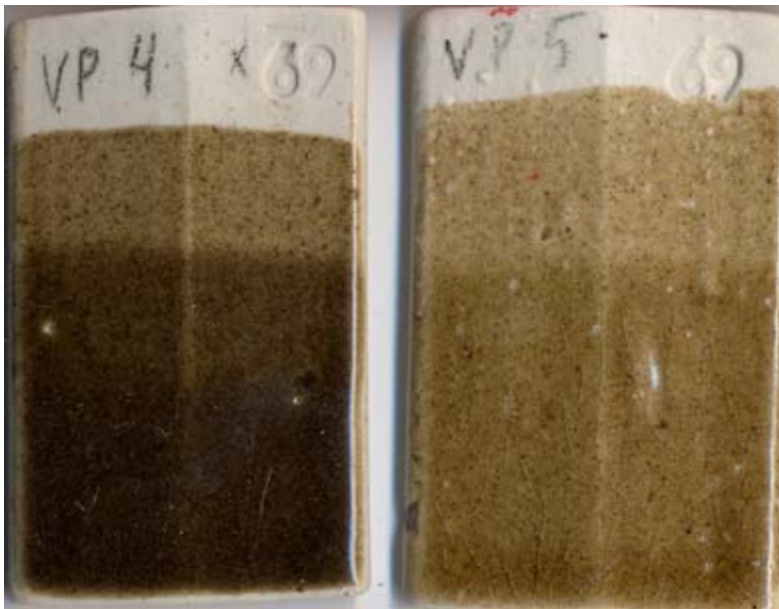
Taulukko 7.10: Lasitteiden VP 1-5 lasitteiden poltto-ohjelma

Nousunopeus	°C
30 °C/h	450°C
60 °C/h	900°C
60 °C/H	1250°C, 1300°C

Lasitepinnan tutkimus keskitettiin kahteen eri lämpötilaan 1250°C ja 1300°C.

Testimateriaali poltettiin hapettavassa polttoatmosfäärissä sähköuunissa.

Pelkistyspoltto tapahtui kaasu-uunissa 1270°C:ssa.



Vuolukivilasitteet VP4 ja VP5 polttolämpötila

7.7.1.3 Tulosten ulkonäkö

Erityisesti pantiin merkeille tuloksia vertailtaessa, että vuolukivi on erinomainen lasiteraaka-aine ominaisuuksiltaan. Lasitteet eivät säröilleet testiolosuhteissa. Lasitteet sulavat hyvin ja ovat vähäkiiltoisia ja läpikuultavia. Kädellä kosketeltuna pinta on miellyttävän pehmeäkiiltainen ja sileä. Lasitteet VP3 ja VP4 ovat hyvin samankaltaisia ruskeita lasitteita sekä empiirisen kaavan suhteiltaan ja ulkonäöltä.

Hapettavassa poltossa poltettujen lasitteiden värisävyt sijoittuvat keskiruskean ja tummanruskean välille. Pelkistävässä poltossa väri muuttuu vihertävämmäksi, mutta lasitteen tummahko ruskeasävy säilyy. Rautaoksidia sisältyy niin paljon lasitteisiin, että ne kaikki sävyttyvät sen johdosta eri polttoatmosfääreistä huolimatta ruskeiksi. Eri ruskean sävyt johtuvat rautaoksidin, alumiinioksidin ja piidioksidin keskinäisestä vuorovaikutuksesta ja käyttö määristä. Tutkimukseen lisättiin kotimaisen dolomiitin käyttösovellutus. Suomalaista dolomiittia, mikä on kalkkirikasta dolomiitti. Norjalaista ja suomalaista dolomiittia verrattiin polttamalla niitä samassa korkeanpolton lämpötilassa. Tämä koe osoitti, että Paltamon dolomiitti kovettuu alhaisemmassa lämpötilassa kuin referenssinäytteenä käytetty norjalainen dolomiitti. Tämä koe osoitti että vuolukivijauhe on sopiva lasitteen raaka-aineeksi ja sulaa muiden raaka-aineiden kanssa lasitepinnaksi. Vuolukivi ja punasavi sisältävät rautaoksidia ja se on niin suuri määrä, että kaikki koelasitteet ovat samansävyisiä ruskeita. Lasite sopii pinnaltaan käyttöesineisiin, mutta väri ei ole yleisen maun mukaan kaunis. Lasitteita tulisi värjätä tummemmaksi ruskeaksi lisäämällä rautaoksidia tai kokonaan muun väriseksi esimerkiksi mustaksi temmoku- lasitteeksi.

7.7.2 Vuolukiven käyttö celadon lasitteessa

Epäpuhtaiden raaka-aineiden käytön syntyjuuret johtavat vanhoihin kiinalaisiin ja japanilaisiin lasitteisiin. Kiinnostus vanhoihin lasitteisiin elää jatkuvasti keramiikkataiteilijoiden keskuudessa. Vanhojen lasitteiden salaperäiseen historiaan liittyy paljon perimätietoa, oivalluksia ja myyttejä. Useita keinotekoisia vaihtoehtoja on kehitetty korvaamaan ja edustamaan vanhojen lasitteiden pinnan tunnelmaa ja värejä.

Taulukko 7.11A: Lasitteet TV 1-5)

Celadon lasite TV*	1	2	3	4	5
Vuolukivi	5	5	7	10	15
Punasavi, Somero	5	-	-	-	-
Maasälpä FFF	55	55	55	55	55
Liitu	15	15	15	15	15
Kaoliini	5	10	10	10	10
Kvartsi	15	15	13	10	5

(Vähäsalo) * Terhi Vähäsalon, materiaalitutkimus projekti, 1992

Taulukko 7.11B: Lasitteiden TV1-5 empiiriset kaavat

Lasite	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
TV1	0,557	0,096	0,170	0,153	0,024	0,452	3,518
TV2	0,577	0,084	0,171	0,154	0,015	0,509	3,659
TV3	0,556	0,113	0,164	0,148	0,019	0,495	3,463
TV4	0,528	0,153	0,155	0,140	0,024	0,477	3,197
TV5	0,488	0,210	0,142	0,128	0,032	0,450	2,812

Celadon lasite TV1 on poltettu 1250oC kaasu-uunissa pelkistävässä polttoatmosfäärissä.

Celadon lasitteiden suunnittelutavoitteena on jaden vihreän lasitteen väri ja paksun vähäkiiltainen tai himmeä pinta. Vuolukiven sisältämällä rautaoksidilla korvataan empiirisessä tutkimuksessa celadon lasitteen sävyn vaatima rautaoksidi, mikä poltetaan pelkistävässä poltossa vihreäksi. Koska vuolukivi sisältää runsaasti magnesium- ja kalsiumoksidia, niin sen vaikutuksena lasitteessa tavoiteltiin celadonin jähmeää ja himmeää pintaa.



7.7.2.1 Vuolukiviceladon lasitteiden polttaminen

Kokeissa käytettiin hidasta lämmön nousunopeutta, jotta kiviaines saa reagointiaikaa. Kidevesi voi poistua kaasuna ja karbonaatit ehtivät hajota hitaasti. Lämmönnousunopeus oli n. 60- 150°C/h. Testaus tapahtui eri polttoatmosfääreissä (hapettava ja pelkistävä poltto), missä tutkittiin poltto-olosuhteiden vaikutusta lasitteen väriin. Sähköuunin hapettavan polton loppulämpötila oli n.1250°C ja uunia haudutettiin maksimilämpötilassa 15 minuuttia.

Kaasu-uunin pelkistävä poltto poltettiin 1230°C:een ja haudutettiin 10 minuuttia. Lasitteet sulivat hyvin sekä pelkistävässä poltossa että sähköuunissa. Lasitteet ovat vaalean kellertävän ruskeita sähköuunissa poltettuna ja vaalean vihreitä **kaasu-uunissa poltettuna**. Ne ovat pinnaltaan himmeitä tai vähäkiiltoisia. Vuolukivi on karkeaa ja jättää pilkkuja, mutta ne elävöittävät lasitetta, koska pyrittiin vanhaan luonnonmukaiseen tunnelmaan. Lasitteiden paksuus vaikuttaa säröilyyn ja niiden antamaan opaaliseen tunnelmaan.

Celadon tulisi aina käyttää poikkeuksellisen paksuna kerroksena, jotta lasitteessa syntyvä voimakas sisäinen kuplaisuus luo oikean celadon tunnelman. Kaasu-uunipoltossa syntyneet värisävyt olivat tyypillisiä celadonin sinivihreän ja harmaan vihreän sävyjä, jotka muistuttavat jaden vihreää. Kaikki lasitteet testattiin valkoisen K69 massan päällä.



Uusi kaasu-uuni pelkistyspoltoja varten Taideteollisessa korkeakoulussa

Suomalaista dolomiittia testattiin vertaamalla sen sulamista ja vaikutusta lasitepintaan, joka oli valmistettu käyttämällä englantilaista dolomiittia (Pottery crafts Ltd). Empiirisen tutkimuksen avulla tarkennettiin Juuan dolomiitin ja englantilaisen dolomiitin käyttäytymistä samoissa olosuhteissa.

Taulukko 7.12A: Vuolukiviceladon lasitteet AHC 20–23. Polttolämpötila 1240-1260°C

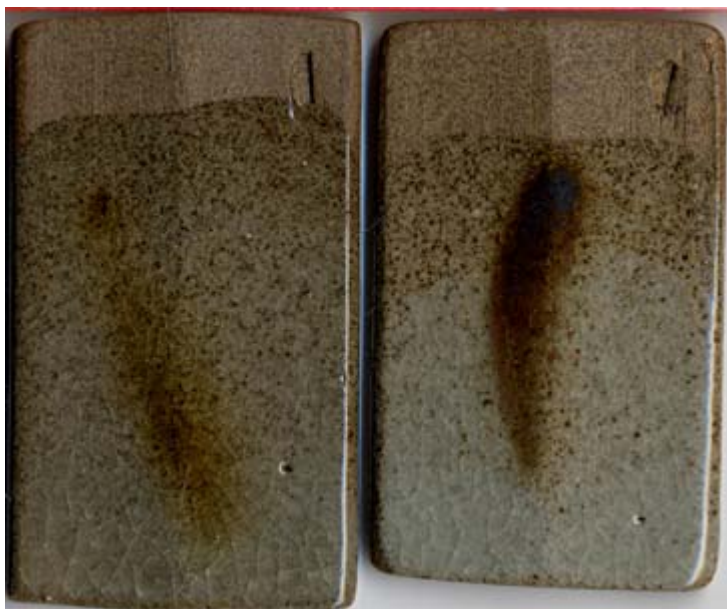
Lasite AHC	20	21	22	23
Maasälpä FFF	60	57	55	53
Kvartsi	15	15	20	16
Punasavi, Somero	7	12	7	15
Liitu	13	8	5	5
Vuolukivi	5	4	8	3
Dolomiitti (J/P)	-	4	5	8

1) Pottery craft dolomiitti (P)

2) Juuan dolomiitti (J)

Taulukko 7.12B: Lasitteiden AHC 20-23 empiiriset kaavat

Lasite	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
AHC20	0,509	0,105	0,194	0,175	0,017	0,430	3,772
AHC21	0,415	0,186	0,196	0,175	0,029	0,449	3,828
AHC22	0,343	0,273	0,192	0,173	0,019	0,428	4,270
AHC23	0,373	0,249	0,182	0,162	0,034	0,427	3,659



AHC celadonlasite VT6 massan päällä. Polttolämpötila 1240°C

7.7.2.2 Celadon lasitteiden sulaminen ja ulkonäkö

Voidaan todeta, että Juuan dolomiitti sulaa jonkin verran alhaisemmassa lämpötilassa kuin englantilainen. Tämä sulattaa lasitetta ja värisävy vaalenee. Näiden kahden dolomiitin aiheuttamat sävyerot ovat pieniä vivahde-eroja. Juuan dolomiitti sulattaa lasitteet kiiltävimmiksi. Värimittarilla voidaan tarkemmin mitata ja todentaa sävyerot.

Lasitteiden tulokset

AHC20 sulaa ryhmästä parhaiten. Se on pinnaltaan läpikuultava ja kiiltävä. Erittäin paksuna kerroksena säröilee. Se on paksuna kerroksena tunnelmaltaan mehevä, kalpean vihreä celadon. Kaasu-uunissa poltettuna vihreän sävy on kylmempi kuin puu-uunissa, missä tuhka tuo vähän lisää rautaoksidia lasitteen pintaan.

AHC21 sulaa vähän heikommin kuin AHC20. Se on läpikuultava ja kiiltävä. Lasitteessa muodostuu sisäistä kuplaisuutta, mikä vaikuttaa läpikuultavuuteen vähentäen sitä. Lasite ei säröile sähkö- eikä kaasu-uunissa poltettuna normaalin paksuisena lasitekerroksena. Mutta hyvin paksuna kerroksena se säröilee. Voidaan pitää sääntönä, että useimmat lasitepinnat ovat säröilemättömiä ohuena kerroksena ja paksusti käytettynä säröilevät. Lasite on hyvin jademainen, muistuttaen vanhoja celadon lasitteiden viileää vihreyttä. Puu-uunissa kalsiumoksidi kiteytyy pieninä keltaisina pilkkuina lasitteen pintaan. Vuolukivi tekee lasitteesta ruskean pilkullisen.

AHC22 on muita sulamattomampi ja jähmeämpi, mutta se tasoittuu pinnalta hyvin. Lasite on vähäkiiltainen ja läpinäkymättömpi kuin edelliset lasitteet. Sen pintaan kehittyy vaaleita kiteitä puu-uunissa poltettuna. Sähköuunissa poltettuna se on muihin verrattuna tummin sävy, väriltään vaalean keltaruskea. Lasite ei säröile paksunakaan kerroksena. Lasitteen pinnan pilkullisuus ja kiteisyys luo kirjavan ja kiinnostavan kokonaisvaikutelman.

AHC23 sulaa hyvin enemmän kuin lasite AHC22. Se on kiiltävä ja läpikuultava. Sen jaden vihreäsävy on kaunis siniharmaa värisävy. Se säröilee paksuna ja muodostaa pintaan pieniä keltaisia kiteitä kalsium- ja magnesiumoksidin vaikutuksesta.

Vuolukivi sopii erinomaisesti rautaoksidin lähteeksi celadon lasitteissa. Magnesium- ja kalsiuminoksidi vuolukivessä täydentävät dolomiitin ja liidun tuottamia ominaisuuksia lasitteessa. Karkea vuolukivi jää paikoitellen pilkulliseksi, mikä ei haittaa celadon pinnoissa, päinvastoin se lisää lasitteen pinnan kiinnostavuutta ja värisävyjä.

Eri mineraaleja tulisi soveltaa ja tutkia eri värjäävien oksidien kanssa. Rautapitoiset suomalaiset mineraalit kehittävät tummia kiteytyviä temmoku-lasite pintoja puu-uunissa ja kaasu-uunissa, myös sähkö uunissa poltettaessa 1300°C.

Käytetty kirjallisuus ja muut lähteet

- Arabian Posliinitehtaan Kemian laboratorion arkisto: Tehtaan raaka-aineiden sisäännotot ja lasitteiden ja massojen kulutus vuosina 1922-64. Arabian museon arkisto, Design museo, Helsinki.
- Church, Sir Arthur H. 1911: English Earthenware, made during the 17th and 18th centuries. Victoria and Albert Museum, Printed for His Majesty's Stationery Office. London.
- ECC International Ltd 1989: Raw Materials for the Ceramic Industry. John Keay House. St. Austell. Cornwall, England. Maahantuonti ECC International Oy.
- Emiliani T., Emiliani E. 1989: Tecnologia dei processi ceramici, Seconda edizione, Techna, C.P.174 – 48018 Faenza
- Eskola P. Hackman V, Laitakari A, Wilkman W. 1919: Suomen kalkkikivi. Geoteknillisiä tiedonantoja 21, Suomen geologinen toimisto. Helsinki.
- Eskola Pentti 1957: Kide-tieteen ja mineralogian alkeet. WSOY. Porvoo
- Green David 1963: Understanding Pottery Glazes, Faber and Faber Ltd. London.
- Haapala Ilmari toim. 1988: Suomen teollisuusmineraalit ja teollisuuskivet. Yliopistopaino. Helsinki. ss 19-26 ja 36-42
- Hamer Frank, and Janet 1986: The Potter's Dictionary of Materials and Techniques, 2nd & C Black. London.
- Hortling Airi 1992: Lyijymonosilikaatista johtuva lyijyliukoisuus. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- Hortling Airi 1994: Kivinen Maa. Suomalaisen vuolukiven ja dolomiitin käyttö keramiikka- ja lasimateriaaleissa. Oppimateriaali, ISSN 1237-2617, ISBN 951-9384-69-3. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- Hortling Airi. Jokinen Eeva 2001: CaO- and MgO -glaze on cordierite body, Euro Ceramics VII conference, Brygge, Belgium
- Kingery W.D. 1976: Introduction to Ceramics. 2nd ed. John Wiley USA
- Kivinen Antti, Mäkitie Osmo 1988: Kemia. Otava, Keuruu

- Kotivuori Salme 1981: Juuan Nunnanlahden vuolukivityöstä ja kyläelämästä. Turun Yliopiston kansatieteen laitoksen toimituksia 7 Turku
- Laitinen Risto, Toivonen Jukka 1991: Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Otatieto Oy, 6p. Karisto Oy, Hämeenlinna.
- Lehnhäuser Werner 1964: Das keramische Rechnen. Wilhelm Knap Verlag Düsseldorf.
- Lehnhäuser Werner 1985: Glasuren und ihre Farben, 3.Auflage, Wilhelm Knap Verlag Düsseldorf.
- Lehnhäuser Werner 1988: Chemisches und technisches Rechnen im keramischen Bereich, 3.Aufl. Verlag Schmid GMBH, Freiburg
- Lundegård Per, Laufeld Sven 1984: Stenbok. Norstedt & Söners Förlag, Stockholm.
- Matthes Wolf E. 1990: Keramische Glasuren, 2 Aufl. Augustus Verlag Augsburg
- Maynard David 1980: Ceramic Glazes. Unwin Brothers Ltd. The Gresham Press. London.
- Maynard David C. 1980: Ceramic Glazes. Unwin Brothers Ltd. London
- McNamara Edvard P. 1948: Ceramics. Clay Products and Whitewares. Vol. III Division of Mineral Industries Extension Services School of Mineral Industries. The Pennsylvania state college.
- McNamara Edvard P. 1948: Ceramics. Introduction To Ceramics. Vol. III Mineral Industries Extension Services School of Mineral Industries. The Pennsylvania state college. 1944 Fig 37
- Norton F.H. 1957: Elements of Ceramics, 2.nd. Addison-Wesley Publishing Company. USA. Fig. 7-3
- Parmalee Cullen W. 1973: Ceramic Glazes, 3.rd. Cahners Books. Massachusetts.
- Pekkala Yrjö 1985: Petrography, geochemistry and mineralogy of the Precambrian metasedimentary carbonate rocks in North Kuusamo, Finland Geological Survey of Finland, Bulletin 332. Geologian tutkimuskeskus Espoo
- Pottery crafts Ltd. 1990: Tuoteluettelo. Campbell Road. Stoke-on-Trent St4 ET. Englanti. Maahantuojat Keracomb OY.

Rado Paul 1988: An Introduction to the Technology of Pottery, 2.nd. The Institute of Ceramics. Pergamon Press. Great Britain.

RT-kortti elokuu 1990-1993 RTX56-33370 tulisijatarvikkeet

Salmenhaara Kyllikki 1983: Keramiikka, massat, lasitukset ja työtavat 2p. Otava. Keuruu.

Salmenhaara Kyllikki 1968: Savet, ja lasitukset, tutkimusraportti, ja opetusmoniste. Taideteollinen korkeakoulu, arkisto. Helsinki

Salmenhaara arkisto 1983: Yliopettaja Kyllikki Salmenhaaran opetusmateriaali ajalta 1.8.1963-13.7.1981. Taideteollinen korkeakoulu, arkisto.

Salo Urpo J: Tilastotietoja vuoriteollisuudesta v. 1992, Vuoriteollisuus No. 2, 1993. 51. vuosikerta.

Singer Felix, Singer Sonja 1969: Industrielle Keramik. Spring Verlag Zveiter band Berlin

Taipale Kalle, Saarnisto Matti 1991: Tulivuorista jääkausiin, Suomen maankamaraan kehitys. WSOY. Porvoo.

Talvitie Arvi 1962: Epäorgaaninen kemia. 6.p. WSOY. Porvoo.

Taylor J.R. Bull A.C. 1986: Ceramic Glaze Technology, Pergamon Press. Printed by Wheaton & Co Ltd, England

Tichane Robert 1983: Ching-Te-Chen. The New York State Institute for Glaze Research. USA.

Tichane Robert 1990: Clay Bodies. The New York State Institute for Glaze Research. USA.

Valkonen Anne edit, 1992: Interaction in Ceramics. University of Industrial Arts Helsinki p 113-118

Worrall W.E. 1986: Clays and Ceramic Rawmaterials, 2. nd. Elsevier Applied science Publishers. London.

Kuvat

Hortling Airi 2010: Kuvat ja näytteiden skannaus näytteistä. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki

Hortling Airi 2010: Mikroskooppikuvat. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki

Näytteet: Tutkimus näytteiden valmistus vuosina 1992-1994: Opiskelijat : Siren Kirsi
Marja, Vähäsalo Terhi, Kaarna Kirsi ja Mäkinen Sarita. Keramiikan
materiaalitutkimuksen ja opetuksen projektit, Keramiikka- ja lasitaiteen laitos,
Taideteollinen korkeakoulu.