

Lyijymonosilikaatista johtuva lyijyliukoisuus

Taideteollinen korkeakoulu
Keramiikan raaka-aineet tutkimus, lyijyliukoisuus
Airi Hortling 1992

Tutkimus käsittelee lasituksia, joiden sulamisessa lyijyoksidilla on suuri vaikutus. Lyijylasituksissa käytetyt sulatteet on työterveydellinen vaara ammattilaisille ja lyijyn liukeneminen poltetusta lasituspinnasta on ongelma tuotteiden kuluttajille. Tutkimuksen yhteydessä selvitetään lyijyliukoisuutta ainoastaan niiden raaka-aineiden osalta, joita käytetään keramiikka- ja lasitaiteen laitoksella. Tutkimusaineiston lasitukset antavat tietoa opetukseen 1980-luvulla valittujen sulatteiden keskinäisestä vaikutuksesta toisiinsa.

Tutkimuksen tavoite on selvittää lyijymonosilikaatin toiminta lasituksen sulattajana ja sen kemiallisen koostumuksen vaikutus lyijyn liukenevuuteen. Koemateriaalia arvioidaan empiirisen kaavan ekvivalenttilukuja vertailemalla ja liukoisuutta arvioidaan lyijyliukoisuusteorioiden laskukaavoja hyväksikäyttäen.



Punasavivati, vähäliukoinen lyijylasitus, Airi Hortling, 1990

Tutkimuksessa selvitettiin että, monosilikaatti lyijylasituksen sulattajana yksinään on liukoisuuden kannalta turvallisempi kuin sen osittainen korvaaminen muilla sulatukseen osallistuvilla raaka-aineilla. Lyijymonosilikaatti on pölynä myrkyllistä ja siitä liukenee lyijyä lasitukseen, sitä ei tule käyttää opetustilanteissa eikä usean henkilön työtiloissa. Tutkimuksen perusteella voidaan todeta, että monosilikaattia käytettäessä lyijylasituksen raaka-aineena täytyy olla hyvin perehtynyt eri lyijyliukoisuuden aiheuttajiin lasituksessa. Empiirisestä kaavasta voidaan lyijyliukoisuusteorioiden perusteella laskea ainoastaan suuntaa-antavia liukoisuuslukuja. Laboratorion suorittama testaus ainoastaan ilmoittaa todellisen lyijyliukoisuuden. Lyijyraaka-aineen ja lyijyn käyttömäärän lisäksi tulee selvittää muut liukoisuutta muuttavat ja lisäävät vaikuttajat.

Sisältö

1 Johdanto

2 Lyijylasituksen tutkimuksen tavoite

3 Lyijylasituksen historiaa

- 3.1 Esimerkki alkalilyijylasituksesta
- 3.2 Esimerkki lyijylasituksesta
- 3.3 Suomalainen lyijylasitus
- 3.4 Lyijylasitus opetuksessa

4 Tutkimusmateriaalien valinta

- 4.1 Koepalat
- 4.2 Lasitusraaka-aineet

5 Lasitusten kaavat ja niiden tarkastelu

- 5.1 I-sarjan vanhat lyijylasitukset
- 5.2 Iia sarjan koelasitukset
- 5.3 Iib- sarjan koelasitukset
- 5.4 III- sarjan koelasitukset
- 5.5 IV- sarjan koelasitukset
- 5.6 V- sarjan koelasitukset

6 Värimetallioksidin käyttö testausmenetelmänä

- 6.2 Värimetallioksidien vaikutus lasitukseen

7 Lasitukseen vaikuttavat tekijät

- 7.1 Lasituksen paksuus
- 7.2 Polttoaika ja jäähtymisnopeus
- 7.3 Polttoatmosfääri

8 Lyijyliukoisuustesti ja liukoisuusteoria

- 8.1 Lyijyliukoisuustesti
- 8.2 Thorpen ja Mellorin teorian
- 8.3 Epplerin teoria

9 Tulokset ja päätelmät

- 9.1 Lasitusten liukoisuuslukujen vertailu
- 9.2 Teoria-arvojen suhde lyijyoksiidiin, alumiinioksiidiin ja piidioksiidiin
- 9.3 Lyijyteorioiden arviointi
- 9.4 Lasitusten laboratoriotutkimus
- 9.5 Liukoisuustutkimukset ja tulokset
- 9.6 Liukoisuuden suhde värimetallioksideihin

10 Yhteenveto

- 10.1 Lyijylasitukset
- 10.2 Alkalilyijylasitukset

Loppusanat

Lähteet

1 Johdanto

Suomen maaperäsavena on matalapolttainen punaiseksi palava savi ja sen tähden juuri sille hyvin soveltuvan lasituksen kehittäminen on tärkeää. Keramiikka- ja lasitaiteen laitoksen opetusohjelmaan on kuulunut matalapolttaisen lasituksen materiaaliopetus ja käyttö. Valittuja raaka-aineyhdistelmiä soveltaen on tehty runsaasti kokeellista tutkimusta matalapolttoisten lasitusten kanssa vuosien kuluessa, ja näissä lasituksissa on käytetty sulattajana lyijyoksidia. Ne lasitukset, joiden sulamisessa lyijyoksidilla on suurin vaikutus, on keramiikan valmistuksessa yleisesti tunnettu lyijylasituksina. Pääasiassa on lasituksia arvioitu esteettisesti, miltä pinta näyttää, painottaen lasituksen sulamista, pinnan kiiltoa ja värimetallioksiedeilla aikaansaatuja värejä. Erityisesti lyijysulatteiden, booraksi- ja alkalisulatteiden yhteiskäytön turvallisuuteen ja liukoisuuden lisääntymiseen lasituksessa ei ole riittävästi kiinnitetty huomiota. Lyijyoksidia sisältävien raaka-aineiden käyttö on työterveydellinen vaara ammattilaisille ja lyijyn liukeneminen poltetusta lasituspinnasta on ongelma kuluttajille. Tästä syystä matalanpolton keramiikan valmistus (laattateollisuus, taloustavara) on saanut paljon huomiota osakseen. Viime vuosina on useissa maissa pyritty lainsäädäntöä tiukentamalla vähälyijyisten tai kokonaan lyijyttömien lasitusten käyttöön.

Matalapolttoalueella lyijyoksidilla on sulattajana monta hyvää ominaisuutta. Sillä on laaja lämmönkestoalue, alhainen lämpölaajeneminen, hyvä tasaantumiskyky ja peittävyys. Alhaisissa lämpötiloissa sulattajana toimivan lyijyn korvaaminen kokonaan on huomattavasti vaikeampaa kuin sen käytön asteittainen vähentäminen. Lyijyoksidi soveltuu edelleen parhaiten matalapolttaisen lasituksen sulattajaksi. Lyijylasituksen käytöllä on myös huomattava esteettinen merkitys. Esteettisen näkökulman rajaa tässä tapauksessa keraamikot ja opetustraditio. Lasituksen historian alkuajoista lähtien on lyijyoksidi yhdessä eri värimetallioksidien kanssa saanut aikaan värisävyjä, joita ei synny muiden kuin lyijysilikaattien kanssa. Nämä vihreän, keltaisen ja sinisen värisävyt ovat luonteeltaan puhtaita, kirkkaita ja voimakkaita. Tästä syystä keramiikkataiteessa on aina suosittu lyijypitoisia lasituksia, vaikka on tiedostettu lyijyn vaarallisuus ja sen ominaisuus keräytyä jatkuvasti elimistöön. On todella vaikeaa löytää yksi ainoa lasitus, joka on kaikista näkökulmista tarkasteltuna täydellinen. Toivotun lasituksen tulisi täyttää seuraavat vaatimukset, sen tulisi matalapolttainen, vähälyijyinen, käyttöturvallinen, säröilemätön, helposti peittävä ja tasaantuva.

2 Lyijylasituksen tutkimuksen tavoite

Matalanpolton lasitussuunnittelun periaatteet ovat muuttuneet keramiikan opetuksessa viimeisten 25 vuoden aikana eri olosuhteiden vaikutuksesta. Tämän tutkimuksen tavoitteena on kartoittaa lyijylasituksessa tapahtuneita muutoksia ja niihin vaikuttaneita tekijöitä. Toisena tavoitteena on selvittää lyijysulatteiden valinnasta ja vähentämisestä johtuva lyijyliukoisuus.

Varhaisempien, kiinteästi keramiikan opetustilanteeseen liittyvien lasitusten suunnittelumotiivit ovat tärkeitä lyijylasitusten kehityksessä. Tarkastelun kohteeksi on poimittu muutamia vanhoja esimerkkejä 1960-luvun ja 1980-luvun opetusmateriaaliin kuuluneista lasituksista. Ne edustavat omaa ajankohtaansa sekä suunnitteluhistoriaa ja tavoitteita että raaka-ainevalintoja. Lyijylasituksen käyttö opetuksessa on rajoittunut punasavesta valmistettuihin harjoitustöihin. Nykyisen opetusohjelman perinne on luotu 1960-luvulla, mistä lähtien matalapolttoista savea on käytetty työskentelymateriaalina vaihtelevasti jakautuen sekä keramiikkasuunnittelun että koristelutekniikoiden opetusalueelle. Kun lyijylasituksia on kehitetty, ne on tarkoitettu käytettäväksi punasavimassojen päällä.

Tutkimus selvittää pääasiassa 1980-luvun lopulla opetukseen tulleiden uusien sulatteiden vaikutusta toisiinsa ja muista valituista raaka-aineista aiheutuvan lyijyliukoisuuden muuttumista.

Sulatteiden tutkimus keskittyy lyijymonosilikaattisulatteen käyttöön ja lyijyliukoisuuden lisääntymiseen yhdessä alkalibooraksisulatteiden kanssa. Lyijyliukoisuuden osoittamiseksi on tutkimuksessa pyritty käyttämään kromioksidin keltaista väriä. Muilla värimetallioksidoilla, kupari-, rauta- ja kobolttioksidilla testattiin lyijyoksidin vaikutusta värin muutokseen. Korvaavien lähtöraaka-aineiden osalta selvitettiin kalsiumsilikaatin käyttömahdollisuuksia matalan polttolämpötilan alueella. Koemateriaalia arvioidaan empiirisen kaavan ekvivalenttilukuja vertailemalla. Lyijyä korvaavien oksidien vaikutusta tutkitaan analyysien prosenttimäärien muutoksia seuraamalla. Koelasituksien raaka-ainekaavojen suunnitteluun vaikuttivat opetusperinne ja 1960-luvun ihanteisiin sitoutuminen. Vaihtuneista raaka-aineista huolimatta empiirisessä tutkimuksessa tavoiteltiin juuri lyijylasitukselle tyypillisiä lasitusvärejä.

3 Lyijylasituksen historiaa

Arvellaan, että lyijy on ensimmäinen ihmisen tuntema metalli, mikä on osattu sulattaa. Tämä tieto perustuu Turkista tehtyihin löytöihin, joiden alkuperän oletetaan ajoittuvan noin 6500 eKr. Lyijyoksidia on käytetty aikaisemmin lasin valmistuksessa kuin lasituksen sulattajana keramiikassa (Nordyke 1984: xiii). Nykyinen analyttinen tutkimus on voinut spektrometrin menetelmin selvittää eri kulttuurien varhaisina kausina syntyneiden lasitusten koostumuksia.

3.1 Esimerkki alkalilyijylasituksesta

Analyysitutkimus on esimerkiksi osoittanut, että turkkilaisessa matalanpolton lasituksessa lyijyoksidin lisäksi esiintyy natrium- ja kaliumoksidia. Turkkilaisia, 1400-luvulta peräisin olevia, pitkälle kehittyneitä lasituksia on tutkittu Iznikin alueelta, missä keramiikan valmistus kukoisti usean vuosisadan ajan. Natriumoksidia on käytetty suhteellisen paljon lyijyn rinnalla värikkäiden lautasten lasituksissa (Atasoy et al.1989: 69). Tämän tyyppisiä lasituksia voidaan nimittää alkalilyijylasituksiksi, jotka sulaessaan yhdessä värimetallioksidien kanssa muodostavat selvästi tunnistettavat lasitusvärit. Kupari-, koboltti- ja rautaoksidista on saatu loistavia ja hehkuvia värisävyjä alkaliseokkien kanssa ja niitä esiintyy lasituksissa, joita on käytetty Välimeren alueella (kuva 1). Parhain tunnus alkaliselle lasitukselle on kuparioksidin kehittämä turkoosi värisävy, mikä selviää kuvasta 1 lautasen koristeista laivojen keula- ja peräosista sekä taustakuvioista. Samoin kobolttioksidista kehittyy hyvin voimakkaan intensiivinen sininen sävy, mikä syntyy ainoastaan natrium- ja kaliumoksidin yhteisestä vaikutuksesta.



1 KUVA. Alkalilyijylasituksella lasitettu turkkilainen lautanen, joka kuuluu Iznikin keramiikan kukoistuksen jälkeiseen kauteen. Lautasen valmistus ajoittuu 1500-luvulle, ja se on koristettu kupari-, koboltti-, ja rautaoksidiväreillä. Koristeluaiheessa korostuvat alkalilyijylasitukselle tyypilliset hehkuvat värisävyt. Siniset kobolttipurjeet ja turkoosin väriset veneiden yksityiskohdat kertovat lasituskoostumuksen alkalisesta luonteesta. Reunaton lautanen on valmistettu noin vuonna 1585. Se on halkaisijaltaan 30 cm ja kuuluu Louvren museon kokoelmiin Pariisissa. Lähde: Atasoy, Nurhan - Raby, Julian 1989: Iznik, The Pottery of Ottoman Turkey. Värikuva no:753

3.2 Esimerkki lyijylasituksesta

Kaukoidässä käytetyt ensimmäiset kiinalaiset lyijylasitukset olivat läpikuultavia ja kiiltäviä. Näillä lasituksilla oli myös selkeästi tunnistettavat ominaisvärit, jotka oli aikaansaatu värimetallioksidoilla. Tämän tutkimuksen yhdeksi tavoitteeksi asetettiin lasituksessa syntyvät tietyt värisävyt, jotka muistuttavat enemmän vanhoja kiinalaisia lyijylasitusvärejä kuin turkkilaisia alkalilasitusvärejä. Kiinassa kehitettiin 600-luvulla T'ang dynastian kaudella värilliset matalanpolton lyijylasitukset. Lasituskoostumus yhdessä kupari- koboltti- ja rautaoksidin kanssa loivat kiinalaiselle lyijylasitukselle tyypillisen väripaletin (kuva 2 ja 15). Lyijylasitusten värisävyt voidaan tunnistaa yhtä selvästi kuin alkalilasitustenkin.

Kiinalainen matalanpolton lasitus kehittyi harppauksin, kun T'ang dynastian kaudella päätettiin lopettaa vainajien hautoihin kohdistuvat arvoesineiden ryöstöt. Hautaesineiden korvaaminen keramiikkavalmisteilla lisäsi huomattavasti keramiikan arvostusta ja pyrkimystä kehittää värillisiä lasituksia. Läpikuultavan lyijylasituksen käyttö oli monipuolista ja värikästä jo 600-luvulla. Kuvassa 2 on hautalöydös, joka on lasitettu rauta- ja kuparioksidilla värjättyillä lyijylasituksilla. Patsaassa esiintyy rautaoksidin lyijylasituksessa kehittämät eri keltaiset ja ruskeat värisävyt. Vaaleankeltainen alue patsaan hartia-alueella on peruslasituksessa käytetyn lyijyn väri.

Kiinalaisen lyijylasituksen vihreänkeltainen väripaletti täydentyi 800-luvulla, kun kolmas värimetallioksidi, kobolttioksidi, tuli rauta- ja kuparioksidin rinnalle (kuva 15). Sininen väri valmistettiin kobolttioksidista sulattamalla se ensin raaka-aineiden kanssa lasimaiseksi massaksi, mikä sen jälkeen jauhettiin pulveriksi ja vasta sitten käytettiin lyijylasituksen osana. Tällöin siirryttiin raakalyijylasituksesta lyijysulatelasituksen käyttöön (Medley 1989: 77, 84). Värillinen, kiinalainen lyijylasitus poltettiin noin 900^oC lämpötilaan. Keltainen, vihreä ja sininen jäivät pysyvästi lyijylasituksen väreiksi koko T'ang dynastian kauden ajaksi (Willets 1966: 220).



2 KUVA. Kissaa esittävä patsas on kiinalainen hautalöydös. Esineellä on ihmisen pää ja kissan ruumis. Se ajoittuu kiinalaisen keramiikan lyijylasituksen kehityskauteen T'ang dynastian aikana vuosina 645 - 907. Värimetallioksidoilla värjättyä lyijylasitusta käytettiin hautaesineistön koristamiseen ja ornamentein koristettuihin käyttöesineisiin. Patsaan korkeus on 33 cm. Se on lasitettu lyijylasituksella ja koristettu sekä kupari- että rautaoksidilla. Kuvassa erottuu lyijylasitukselle luonteenomaiset raudankeltaiset ja kuparioksidin keltavihreät sävyt. Esine kuuluu Singaporen yliopiston taidemuseon kokoelmiin. Lähde: Willets, Wiliam 1966: Kinesisk Konst. 426 s. kuva 178. Stockholm. Painokuvat Winterhur AG, Schweiz.

Kuparioksidi muodostaa lyijyoksidin kanssa vihreän värin, joka käytetyn lyijyn vaikutuksesta sävyttyy keltaiseksi. Se on selvästi erilainen kuin alkalioksidien kanssa syntyvä turkoosisävy. Kobolttioksidin sininen sävy on kylmempi, eikä niin hehkuvan intensiivinen ja voimakas sävy kuin turkkilaisissa alkalilyijylasituksissa. Jos lasituksia arvioitaessa ei voida havainnoida muuta kuin ainoastaan värin muutoksia, niin niiden sävyjen perusteella lasitukset voidaan jakaa kahteen ryhmään sulattavien oksidien mukaan nimitettyinä lyijy- ja alkalilyijylasituksiin. Edellä käsiteltyjen historiallisten lasitusten sävyvivahteita on käytetty hyväksi tämän tutkimuksen lasitusten nimitys- ja jakoperusteena.

3.3 Suomalainen lyijylasitus

Suomessa toimineet savenvalajat ovat käyttäneet lasitusta kotitalousesineiden lasittamiseen. Esineet on valmistettu suomalaisesta matalanpolton savesta ja sen lämpötila-alueella toimiva lasitus on ollut lyijylasitus (Hyvönen 1983: 110- 126). Lasituksen valmistustaito säilyi hyvin arvostettuna ja huolella vartioituna salaisuutena. Mestarin lasituksia koskeva raaka-ainetietous on edustanut pääomaa, mitä ei ole voinut udella. Vanhaan käytäntöön törmää vielä nykypäivänäkin. Tyypillinen suomalainen lyijylasitus oli läpikuultava, kiiltävä ja väriltään kellertävä. Punasaven päällä keltaista väriä on vaikea erottaa. Värisävy paljastuu, jos lasituksen alla on valkoinen engobe (ennen piippusaviliete). Arkikäyttöön tarkoitettujen vähempi arvoisten kulhojen lasitukseen sekoitettiin punasavea, mikä aiheutti keltaisemman värisävyn kehittymisen. Raudankeltainen lasitusväri näkyy suomalaisen kulhon reunassa, joka on raidoitettu valkoisella pallosavesta valmistetulla engobella (kuva 3). Pallosavea tuotiin Turun satamaan puutavaran viennistä, Englannista ja Hollannista, palaavien purjelaivojen ruumassa.



3 KUVA. Kuva esittää yksityiskohtaa suomalaisesta puurokulhosta. Valmistusmateriaalina on käytetty matalanpolton punasavea. Esine on lasitettu sisäpuolelta lyijylasituksella, ja sen pohjassa on merkintä "KESKI". Kulho on ostettu Kokemäeltä 1910-luvun alussa. Esineen raitojen auringon keltainen värisävy johtuu

lyijylasituksesta, joka sisältää rautaoksidia. Kulhot lasitettiin läpikuultavalla lyijylasituksella, jossa käytettiin osaraaka-aineena punasavipulveria tai rautapitoista kivimineraalia. Väri tulee esiin valkoisen savilietekoristelun päällä keltaisena hapettavan polton jälkeen. Punasaven päällä oleva rautaoksidilla värjätty lasitus näyttää tummemmalta kuin mitä poltetun massan väri on. Kulhon halkaisija on 26cm ja korkeus 12cm. Esine on kuulunut Fanny Helinille, isoäidilleni. Kuva: Airi Hortling

Suomalaisen lasituksen perussävy värjäytyi lyijyoksidista vaalean keltaiseksi. Lisäksi väriin vaikuttivat lasitusraaka-aineina käytettyjen mineraalien rautapitoisuus. Tämä vaalea väri esiintyy vanhoissa "juhla-vadeissa" (festfat), joita käytettiin vuoden juhlapyhinä ja

erikoistilaisuuksissa. Pohjanmaalla häihin ja hautajaisiin tarkoitetut puurokulhot peitettiin kokonaan sisäpuolelta valkoisella savilietteellä reunoihin asti juhlallisuutta korostamaan. Ei-rautapitoisella lyijylassituksella lasitettu juhlakulho oli kellertävän valkoinen polton jälkeen. Se koristettiin monipuolisemmin kuin tavallinen arkiastia, minkä reunoja kiersi ainoastaan muutama keltainen raita. Tapana oli, että mestari maalasi vaalean juhla-astian pohjan sisäpuolelle kuparioksidilla oman symbolisen merkkinsä, lehden, kukan tai oksan jne. (Nieminen 1987). Kuparinvihreällä koristettuja ”juhlavateja” on löytynyt Pohjanmaan savenvalajien tuotannosta 1800-luvulta ja 1900-luvun alusta. Näissä esineissä lasituksen värisävyt olivat samoja kuin T'ang dynastian kauden lyijylassituksen värit.

Tänä päivänä, 1991, ne suomalaiset savenvalajat, jotka oppipoikina ja kisälleinä ovat taitonsa hankkineet, käyttävät yhä lyijylassitusta (Haapala 1991). Se on totuttu taito, jota harjoitetaan edelleen. Siihen velvoittaa kunnioitus mestarin oppeja kohtaan ja lasituksen tekninen toimivuus. Matalaa polttolämpötilaa käytettäessä toimii lyijy heidän mielestään kaikkein parhaiten lasituksessa.

3.4 Lyijylassitus opetuksessa

Lyijylassituksen kehitystä on tarkasteltu keramiikkataiteen opetuksen näkökulmasta kolmen vuosikymmenen aikana. Keramiikan opetusohjelman eri vuosikymmeniin jaksottuviin kehitysvaiheisiin on vaikuttanut taloudellisten ja teknisten olosuhteiden muuttuminen Taideteollisessa oppilaitoksessa ja vuodesta 1973 lähtien uudelleen nimitetyssä Taideteollisessa korkeakoulussa. Lyijylassituksen käyttöä opetuksessa on selvitetty tässä tutkimuksessa vuosina 1963 - 1981 opettajana toimineen Kyllikki Salmenhaaran opetusmateriaalin arkistosta ja omista kokemuksistani opiskeluaikani vuosina 1965- 1969 sekä opetusurani alkuvuosilta 1969- 1973.

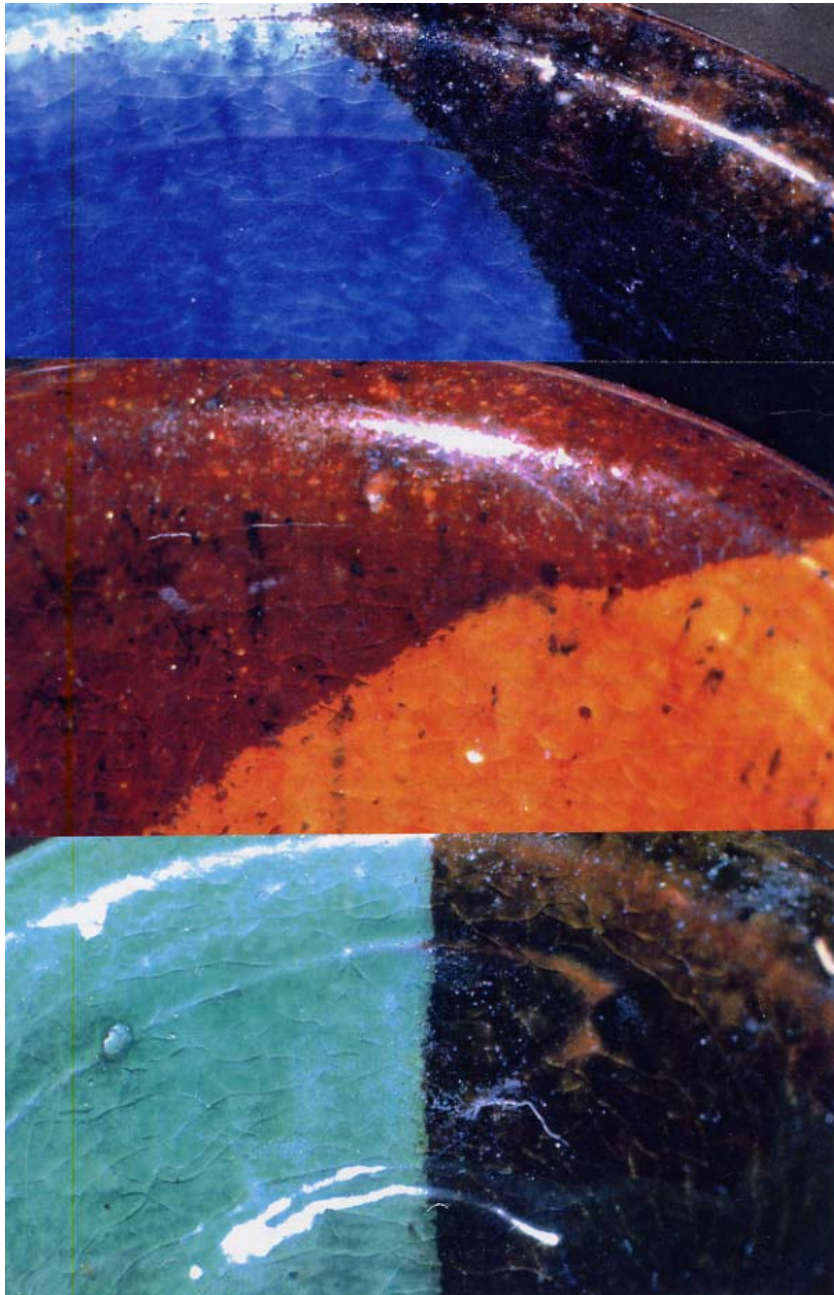
Salmenhaaran arkiston aineisto on toiminut 1980-luvulla ja 1990-alkuvuosiin asti keramiikka- ja lasitaitteen laitoksen opetusohjelman perustana. Lyijylassitusta sovellettiin harjoitustöissä kahdella eri tavalla sekä käytännön että teorian opetuksessa. Lyijylassituksen ensimmäinen tehtävä on ollut toimia esineitä peittävänä lasituksena. Keramiikan teorian opetuksessa lyijylassitusten empiiristen kaavojen muunnoslaskuilla on ollut huomattavan suuri tavoite opettaa ymmärtämään lasituksen oksidien keskinäisten suhteiden vaikutusta sulamiseen matalanpolton lämpötiloissa. Samalla, kun on haluttu tehdä ymmärretyksi empiiristä tutkimusmenetelmää ja empiirisen kaavan soveltamista lasitusteoriaan.

3.4.1 1960-luku

Opetusohjelmaan on kuulunut 1960-luvulta lähtien lyijylassituksen käyttö yhtenä osana matalanpolton lämpötila-alueen opetusta. Salmenhaaran opetuskaudella muita lasituksia merkityksellisemmäksi nousi lyijylassitus A1 (Arkisto 1983: 11.1.1). Lasituksen alkuhistoriaa käsitellään myöhemmin. Lasitus A1 on valittu tämän tutkimuksen yhdeksi vertailulasitukseksi. Tämän tutkimuksen koelasituksia suunniteltaessa on värisävyjen syntymisen lähtökohtana pidetty lyijylassituksen A1:n värimetallioksideilla, eli kupari-, rauta- ja kobolttioksidilla värjättyjä muunnoksia (kuva 4). Kuvassa 4 toistuvat T'ang- kauden lyijylassituksen värisävyt. Rautaoksidin sävy toistuu samana lämpimän auringon keltaisena värinä kuin suomalaisen savenvalajan lyijylassituksessa.

Salmenhaaran opetuskaudella kokeellisessa tutkimuksessa kehitettiin A1-lasituksesta useita muunnoksia. Muunnokset tehtiin keramiikkasuunnittelun harjoitustöinä (ks. esim. Yli- Viikari 1974: 6-8). A1:n muunnoksia käytettiin pääasiassa teoreettisen opetuksen välineinä. Lyijylassituksesta laadittujen laskuesimerkkien tavoitteena oli saada opiskelija sekä kiinnostumaan että ymmärtämään empiirisen kaavan merkitys ja sen suhde käytettyihin materiaaleihin. Matalan- ja korkeanpolton lasituksia käsittelevässä tutkimusraportissa, "Savet ja lasitukset" (Salmenhaara

1968), on käytetty lähtöraaka-aineina sekä lyijyvalkoista (VL- lasitukset) että mönjää (M-lasitukset).



4 KUVA. Kolmella värimetallioksidilla värjätty A1 lyijylasitusta, joka on kuulunut opetuksen historiaan.

Lasituksen värjäyksessä on käytetty koboltti-, rauta- ja kuparioksideja. Värilasitusten värit näkyvät puhtaina värisävyinä valkoisen engoben päällä, joka on laitettu ennen raakapoltttoa punasaven päälle. Tummempi värisävy syntyy siitä, kun väriäinen lasitus on pelkän punasaven päällä. Koepalat on valmistettu keramiikkataiteen opetuksen harjoitustyönä Taideteollisessa oppilaitoksessa vuonna 1966.

Kuvan lasitusvärit:

Ylh.: Lasitus A1 100 % + 1% kobolttioksidi (CoO)

Kesk.: Lasitus A1 100 % + 5% rautaoksidi (Fe₂O₃)

Alh. : Lasitus A1 100% + 4% kuparioksidi (CuO)

Lyijylasitus A1

Tässä tutkimuksessa A1-lasituksella on erittäin tärkeä rooli, koska tuli löytää A1-lasituksen värien kaltainen vähälyijyinen lasitus. A1-lasitus on luonut pohjan esteettisille tavoitteille, joista ei haluta luopua. Se kuuluu 1960 luvun keramiikkaopetuksen ensimmäisiin opetettaviin lasituksiin. Se oli koostumukseltaan lyijylasitus (Salmenhaara 1983: 73).

Empiirinen kaava, lasitus A1

K₂O 0,101

CaO 0,126 Al₂O₃ 0,114 SiO₂ 1,473

PbO 0,735

ZnO 0,030

A1-lasituksen pääasiallisena sulattajana on käytetty lyijykarbonaattia, eli lyijyvalkoista. Muut raaka-aineet ovat kalimaasälpä, liitu ja sinkkioksidi, jotka ovat toisarvoisia sulattajia. Lasitus A1 sulaa läpikuultavaksi ja kiiltäväksi poltettaessa 980- 1000°C:ssa (Sk.06a-05a). Ohuena lasikerroksena se soveltuu suomalaiselle matalapolttoiselle punasavelle ja mukautuu saven polttokutistuman suuriin vaihteluihin.

Vanhasta opetusmateriaalista löytyy tieto, missä todetaan, että A1-lasitus on myrkyllinen, eikä sitä pitäisi käyttää ruoka-astioihin. Salmenhaaran allekirjoittama moniste on päivätty toukokuun 6. päivä 1970 (Arkisto 1983: 49-49a). Ilmeisesti myrkyllisyydellä tarkoitetaan lyijyliukoisuutta. Hänen oppikirjassaan lasitusta on käytetty empiirisen kaavan laskuesimerkkinä ja mainitaan, ettei käyttöesinelasituksissa saa olla lyijyä yli 60 % (Salmenhaara 1973: 72- 73). Tarkoitetaanko lyijyraaka-aineen määrää vai PbO:n määrää empiirisessä kaavassa? A1 lasituksessa lyijyvalkoista on 60% ja sen empiirisessä kaavassa PbO ekvivalenttiluku on 0,735.

A1-lasituksen värimetallioksidoilla värjätyt lasitusmuunnokset ovat voimakkaita värisävyjä valkoisen savilietteen päällä (Kuva 4). Esteettisistä syistä edellä mainittuja värejä tavoiteltaessa on lyijylasituksia käytetty niiden vaarallisuudesta huolimatta. A1-lasituksen värikkäät muunnokset ovat rinnastettavissa kiinalaisten T'ang dynastian kauden lyijylasitusten värisävyjen kanssa (kuvat 2, 4 ja 15).

A1- lasituksen alkuhistoria

Kyllikki Salmenhaara alkoi opetustyönsä syyskaudella vuonna 1963 Taideteollisessa oppilaitoksessa, Ateneum-rakennuksessa. Salmenhaaran oman opiskelun aikana oli ollut tapana että, opiskelijat ostivat itse omat korkeanpolton savensa ja lasitusraaka-aineensa Arabian tehtaalta. Hän muutti opettajaksi tultuaan tätä aikaisempaa opetuskäytäntöä jo ensimmäisen syyslukukauden alussa. Kaikilla opiskelijoilla tuli olla käytössään samanlaiset, osaston hankkimat materiaalit. Salmenhaara hankki opetusmateriaaliksi suomalaista savea ja muita kotimaisia raaka-aineita, kuten kalimaasälpää ja kvartsia. Hän alkoi samalla kehittää mahdollisimman monipuolisesti raaka-aineisiin perustuvaa opetusideologiaansa.

Aluksi osastolla oli ainoastaan 30 x 30cm kokoinen sähköuuni, missä polttojen maksimi lämpötila oli 1000°C. Tähän uuniin oli saatava punasavelle soveltuva matalanpolton, laajalla polttoalueella toimiva lasitus. Lasitus sai nimekseen A1. Myöhemmin vuosien kuluessa Salmenhaaralla oli tapana pysähtyä kertomaan A1:n historiallisesta suunnitteluhetkestä ja sen merkityksestä. Hän kertoi, kuinka opiskelijat ympäröivät hänet silloisen Ateneumin keramiikkaosaston pitkän työpöydän äärellä ja pyysivät häntä suunnittelemaan lasituksia heille. Tätä tarinaa kertoessaan hän oli aina yhtä spontaanisti innostunut onnistumisestaan, ja opiskelijoiden taholta kokemastaan kannustuksesta. Polttotulosten jälkeen todettiin A1 hyväksi ja käyttökelpoiseksi lasitukseksi (Arkisto 1983: 8.1.2.1). Tämän syntytarinan kuuleminen useita kertoja vaikutti lyijylasituksen opetustradition kunnioittamiseen keramiikan laitoksella. A1:n ympärille syntyi opettajasta johtuva karismaattinen glooria, mitä ei haluttu vaurioittaa. Vuosia myöhemmin suunniteltiin lasituksia, jotka aina liitettiin muunnoksen muodossa nimellisesti A1:een. Ensimmäisestä suunnitteluhetkestä lähtien ja vielä 25 vuotta myöhemmin lyijylasituksen tavoitteet olivat muuttamattomat.

Polttopuiden hankintarahojen puuttuessa ei Ateneumin kellarissa sijaitsevaa vuosisadan alussa rakennettua puu-uunia ollut varaa käyttää lasituslämpötiloja vaativiin polttoihin. Sitä käytettiin vain noin 600 - 700 °C:n savustuspoltoihin. Ainoastaan pieniä esineitä lasitettiin A1:llä ja ne poltettiin sähköuunissa. Suurimmat oppilastyöt olivat mustia, jotka kiertäettiin savustamalla. Käsirakennetut mustasavustetut esineet olivat kauniita, mutta huokoisia ja hauraita. Opetusmäärärahojen salliessa suuremmat polttopuuhankeinnot, aloitettiin puu-uunissa matalanpolton lasituspolto. Korkean lyijypitoisuuden takia lasitus mukautui punasavesta valmistettujen esineiden kutistumaan säröilemättä. Lyijylasitus A1 soveltuu myös pelkistävään polttoon. A1-lasituksen käyttölämpötila-alue oli laaja ja ohuena kerroksena lasitus toimi hyvin. Koska lasitus sulii

läikehtivän kiiltäväksi helposti, niin sitä yleensä vieroksuttiin paksuna kerroksena ja käytettiin mieluummin mahdollisimman ohuesti. Lisäksi lasituksen käytön funktiota mietittiin paljon. Lasituksen tarve oli lähinnä tehdä esine hygieeniseksi talouskäyttöön ja ainoastaan sisäpintoja lasitettiin, samoin kuin vanhat savenalajat olivat tehneet.

3.4.2 1970-luku

Ensimmäiset sulatteet eli fritit hankittiin ja sovellettiin käytännössä opetusohjelmaan vasta 1970-luvun alussa. Teoreettisen opetuksen yhteydessä annettiin lyijysulatteita koskevaa tietoa jo paljon aikaisemmin, mutta taloudellisista syistä johtuen sulatteiden hankinta siirtyi toteutettavaksi vasta 70-luvulla. Salmenhaara oli tietoinen Tanskasta ja Ruotsista saatavilla olevasta lyijymonosilikaatista 60-luvulla. Kuitenkaan monosilikaattia ei hankittu lyijyvalkoisen korvaajaksi. Opiskeluajaltani jäi mielikuva lyijymonosilikaatista että Salmenhaara halusi välttää sen hankintaa opetuskäyttöön. Ensimmäisiksi sulatteiksi opetusta varten valittiin 1971 englantilaisen valmistajan, Wengerin tehtaan, suhteellisen monimutkaiseen empiiriseen kaavaan perustuvat oksidiyhdisteet. Kaupallisten sulatteiden valinta ja niiden soveltaminen opetukseen oli saanut odottaa hetkeä, jolloin osaston kehitysvaiheessa oli otollinen ilmapiiri ja tarvetta uusiutumiseen.

Korkeanpolton (1300 °C) sähköuunin hankinta mahdollisti lasituksen uudenlaisen värimaailman ja vaati alkali- ja booraksisulatteiden käyttöä. Tavoitteeksi tuli sekä matalan- että korkeanpolton alkalilasituksen hehkuvien värien aikaansaaminen. Valitut, Wengerin lyijy-, booraksi- ja alkalisulatteet soveltuivat käytettäväksi paremmin korkeampiin lämpötiloihin ja niiden avulla suunniteltiin lasituksia, jotka avasivat uuden näkökulman kivitavaralasisituksien värimaailmaan. Wengerin lyijysulatteita käytettiin pieniä määriä kivitavaralasisituksissa.

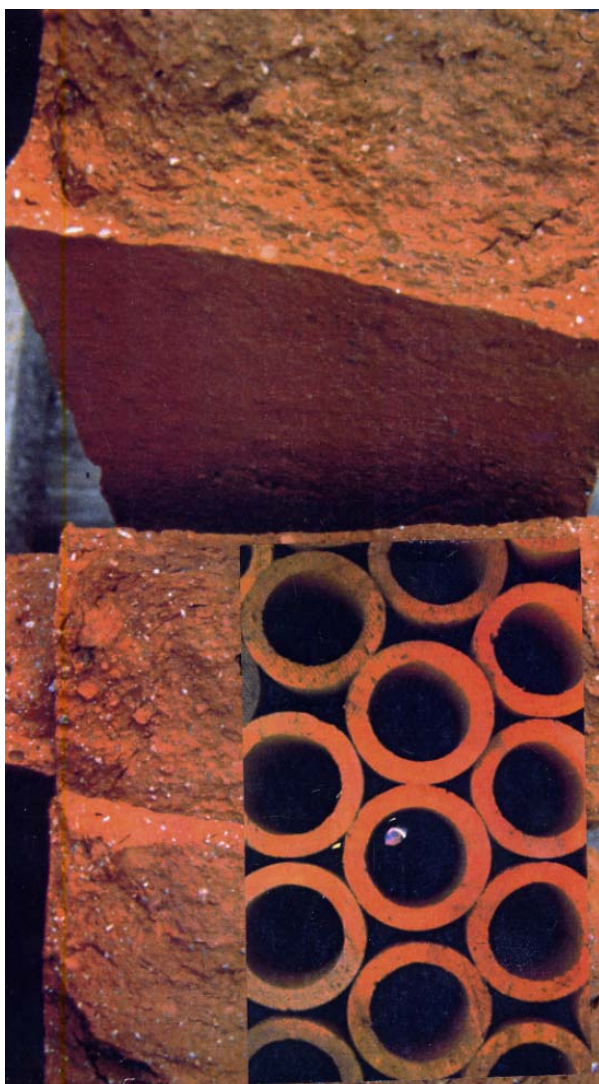
Matalanpolton lyijylasituksen sulattajana Wengerin lyijysulatteita käytettiin 1970-luvun alkupuolella. Wengerin tuoteluettelossa mainitaan, että kaikkien muiden lyijysulatteiden liukoisuus on alle sallitun rajan, 5 %, paitsi lyijymonosilikaatin (Wenger 1972: 16). Ensimmäisen hankitun lyijysulatteiden lisäksi löytyy Salmenhaaran Arkiston opetusmonisteista laskuharjoitus vuodelta 1974, missä on maininta Wengerin monosilikaatin (1453W) käytöstä yhdessä alkalisulatteiden kanssa. Maahantuojaan mukaan monosilikaattia oli kielletty käyttämästä yksinään ja sitä suositeltiin sekoitettavaksi Wengerin alkalisulatteiden kanssa suhteessa 1: 9 (Arkisto 1983: 3.2.3).

Opetuksessa kokeiltiin 1970-luvun loppupuolella Wengerin lyijysulatteiden lisäksi toisen englantilaisen tehtaan, Podmoren sulatteita korvaamaan lyijyvalkoista. Podmoren tehtaan myyntiluetteloista, jotka ovat vuosilta 1978 ja 1982 on monosilikaatti jätetty kokonaan pois (Podmore 1978- 79: 23 ja Podmore 1982: 42). Podmoren sulatteita, lyijybisilikaattia (P2241) sovellettiin opetuksessa ja lyijylasituksen liukoisuuksista laskettiin englantilaisen Thorpen teorian liukoisuusarvoja. Viimeiset Salmenhaaran matalanpolton lasituksen lyijyliukoisuutta arvioivat muistiinpanot on tehty tammikuussa 1981 (Arkisto 1983: 12.5 ja 12.17).

3.4.3 1980-luku

Keramiikan opetuksessa käytettiin 1980-luvulla matalanpolton lyijylasituksia hyvin vähän. Tarve keskittyi lähinnä koristesuunnittelun opetuksen alueelle, joka koski matalanpolton engobekoristelua. Opetuksen painopiste keskittyi kivitavarakeramiikan menetelmien hallintaan ja siihen liittyvien materiaalien tuntemukseen hapettavassa ja pelkistävässä poltossa. Värimetallioksidoilla värjätyistä kivitavaralasisituksista oltiin yleisesti kiinnostuneita näinä vuosina. Suomen keramiikkataide kehittyi kohti voimakasta korkeanpolton tuotannon kautta. Salmenhaaran laatiman opetusohjelman päätavoitteena oli ollut saada Suomeen syntymään "limited production"-kivitavarakeramiikkaa valmistavia tuotantoyksiköitä. Tämä tavoite perustui hänen omiin kokemuksiinsa keraamikkona ja muissa maissa nähtyihin esimerkkeihin.

Kotimaisten korkeanpolton uunien valmistus, yhdessä materiaalien maahantuontiin erikoistuneiden yritysten perustamisen kanssa, mahdollistivat suomalaisen kivitavarakeramiikan kehittymisen. Uunien lämpötekniikka ja vaalean kivitavarakeramiikan ihannointi teki lyijylasitustutkimuksen tarpeettomaksi 80-luvulla. Ainoastaan satunnaisia matalanpolton lasituksia kokeiltiin opetuksessa, mutta eri sulateyhdisteiden ja värimetallioksidien antamiin polttotuloksiin oltiin pettyneitä, koska ne poikkesivat opetustradition totutuista lyijylasitusten väreistä (kuva 4 ja 7). Vuosina 1982 ja 1985 tehdyt uusien sulateyhdisteiden sovellukset eivät vastanneet esteettisiä odotuksia, joten tutkimustulokset jäivät syrjään ja unohdettiin.



4 Tutkimusmateriaalien valinta

Tutkimuksen koelasitusten raaka-aineet ovat vaihdelleet eri vuosina vallinneen käytännön mukaan. Uusimman tutkimusaineiston kohdalla käytettiin niitä raaka-aineita, mitkä olivat mahdollisia 1980-luvun lopulla. Vanhemmat lasitukset, jotka on poimittu lähtökohdaksi, edustavat opetuksessa harjoitustöissä käytettyjen lyijylasitteiden tavoitteita ja raaka-aineita. Lasituksista on valmistettu tutkimusta varten uudet koepalat, joissa on käytetty aikaisempien lasitusten mukaisia raaka-aineita.

Koska kysymyksessä oli matalanpolton lasituksia koskeva tutkimus, koepalat valmistettiin punasavesta. Myös pohjimmainen tavoite on ollut löytää tälle savelle lasitus, joka olisi samankaltainen lasite kuin opetuksen harjoitustöissä 1960- 1980 luvuilla pitkään vaikuttanut A1- lasitus. Lasituksia suunniteltaessa on käytetty eri sulateyhdisteitä, koska niiden osalta haluttiin uutta tietoa.

5 KUVA. Suomalainen punasavi on sävyltään punaruskea, kun se poltetaan n. 950- 1000 °C. Punaruskea värisävy syntyy saven rautapitoisuudesta. Koepalojen perussavena on käytetty kuvassa olevaa tiilisavea. Kuvan tiilet ja salaojaputket ovat somerolaisen Kultelan tiilitehtaan tuotteita. Kuva, Airi Hortling 1991

4.1 Koepalat

Koepalat valmistettiin suulakepuristajalla punasavesta, joka on matalapolttoista suomalaista luonnonsavea. Näytteet raakapoltettiin ja lasitettiin tutkimuksen eri lasitteilla. Lasitteet poltettiin hapettavassa polttoatmosfäärissä sähköuunissa 1020°C.

4.1.1 Punasavi

Tutkimukseen valittiin punasavi Someron alueelta, eteläisestä Hämeestä. Punasavien analyysit ja polttolämpötilat vaihtelevat 950- 1050°C välillä. Kultelan tiilitehtaan savikuopan esiintymästä teetettiin analyysi vuonna 1990 Teknillisessä korkeakoulussa Helsingissä.

Punasavi, Somero, Kultelan tiilitehdas, Kankare & pojat

Kemiallinen analyysi %*:

SiO₂ 50,0

Al₂O₃ 17,1

Fe₂O₃ 9,0

TiO₂ 0,0

CaO 1,5

MgO 3,3

K₂O 4,2

Na₂O 2,0

C 3,7

Polttohäviö 9,2

* Näytteestä ei ole pystytty analysoimaan titaanidioksidia.

Someron savesta poltettu gradientti (maksimi lämpötila 1100°C) osoittaa, että tiilenpunainen väri kehittyy punaisimmilleen 1020°C:n lämpötilaan poltettuna (kuva 5). Saven pehmenemislämpötila on 1075°C, jolloin se menettää muodon. Sen polttokutistuma on 13- 15 %:n välillä värin ollessa punaisimmillaan.



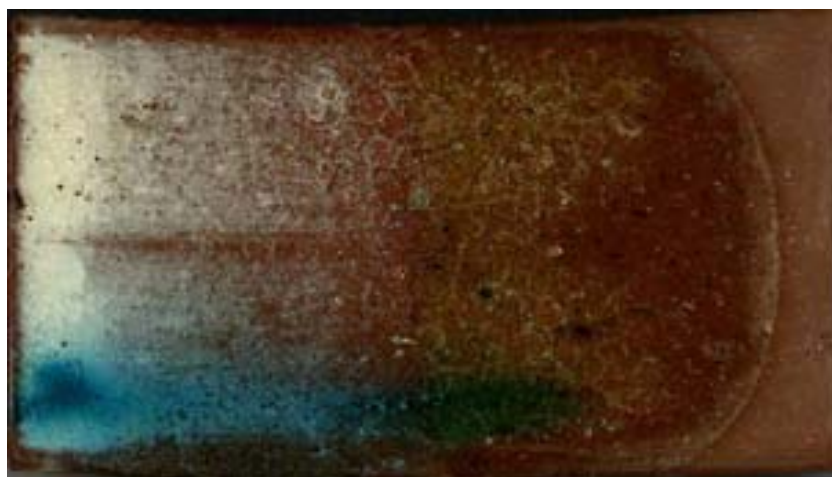
Näytteet on poltettu sähköuunissa 1000°C ja 1025°C. Yli 1030°C poltettu väri on tumma punaruskea.

4.1.2 Valkoinen engobe

Koepalat peitettiin valkoisella engobella noin kaksi kolmasosaa koelevyn pinta-alasta, jotta nähdään koelasituksien väri poltettuna valkoisen saven päällä. Lyijyoksidia ei yleensä lasketa kuuluvaksi ns. värjääviin oksideihin, mutta jos PbO: n osuus nousee lasituksessa 60 %:a tai sen yli, muodostaa se keltaisuutta lasitukseen (Nordyke 1984: 9). Lyijylasitukselle ominaisen kellertävän värin ja värimetallioksidiviirujen vaikutuksen voi nähdä paremmin valkoisen saven kuin punasaven päällä.

Koelasituksien kromioksidilla värjättyjä muunnoksia testattiin erilaisten valkoisten engobien päällä ja opetuksessa käytännöksi muodostuneen E10:n päällä, jonka koostumus on, puolet kaoliinisavea ja puolet vaaleaa pallosavea. Tutkimusta varten suunniteltiin engobesarja VE1-5. Tarkoituksena oli selvittää, vaikuttaako valkoisen, engoben koostumus kromioksidilla värjätyn lasituksen värin muutokseen (kuva 13).

Valkoisessa engobessa E10 käytettiin puolet pallosavea Hyplas 64 (50 paino %) ja puolet Standard porcelain- kaoliinia (50 paino %). Engobeissa VE1-5 raaka-aineina oli edellä mainittujen saven lisäksi liitua ja kalimaasälpää, maasälpä FFF. Lisäksi kahteen engobeeseen (VE4, VE5) lisättiin matalan polton booraksisulatetta. Valkoiset engobet, VE4 ja VE5, joissa oli booraksisulatetta, sulivat ja sekoittuivat lasitukseen. Lasite sulautti yhteen valkoisen engoben ja läpikuultavan lasitteen.



Näytteessä valkoinen engobepinta ohuena kerroksena sekoittuu sulaen osittain lasitteeseen. Kuparioksidin viiruväri on turkoosi boorisulatteella sulatetussa lasituksessa.

Booraksisulatteiden vaikutus vähälyijyisissä lasituksissa näkyy kuvassa 13. Valkoisten engobien tarkempi analysointi ja testaus olisivat laajentaneet liiaksi tutkimusta. Jos koko engobe- sarjaa tarkkaillaan kokonaisuutena, niin kromilla värjättyihin lasituksiin engoben koostumus aiheutti hyvin vähäisiä sävy muutoksia, joita oli paljain silmin vaikea havaita (kuva 13). Tarkempi selvitystyö olisi vaatinut värimittarilla tehtyjä sävymittauksia. Päädyttiin käyttämään yhtä engobe E10.

4.1.3 Testiviirut – värimetallioksidit

Yksi tutkimuksen tavoitteista oli pyrkiä vanhojen kiinalaisten lyijylasituksien värimetallioksidien värisävyihin. Kokeellisesti selvitettiin eri oksidien värien muutosreaktioita eri lasitusseoksien kanssa. Testimenetelmänä käytettiin kupari-, koboltti-, rauta- ja kromioksidiviiruja lasituksen päällä ohuena sivellinvetona. Valituilla värimetallioksideilla on helposti tunnistettavat värisävyt lasituksien kanssa.

• **Kuparioksidi (CuO)** antaa vihreän sävyn lyijy-yhdisteiden kanssa (kuva 10 / alh. oik.). Alkalisissa yhdisteissä väri muuttuu kylmäksi turkoosin siniseksi (kuva 10 / ylh. vas.).

• **Kobolttioksidin (CoO)** aikaansaama sinisen värin tehokkuus ja hehkuvuus on riippuvainen lasituksien alkalisuudesta. Sitä heleämpi ja tehokkaampi on sinisen loisto, mitä vähemmän on lyijyoksidia lasituksessa (kuva 10 / ylh. vas. ja alh. oik.).

• **Rautaoksidin (Fe₂O₃)** värin muutokset ovat lämmin keltaruskea tai auringonkeltainen, joiden sävyt myötäilevät peruslasituksen muutoksia (kuva 10).

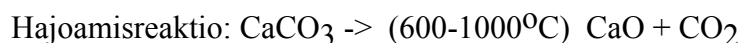
• **Kromioksidilla (Cr₂O₃)** tutkittiin keltaisen lyijykromaatin (PbCrO₄) muodostumista lasituksessa. Kromioksidiviiru muuttuu keltaiseksi tai muodostaa keltaisen hunnun vihreän värin ympärille lyijyä sisältävässä lasituksessa, mutta alkalisessa lasituksessa se jää vihreäksi (kuva 10 / alh. oik. ja ylh. oik.). Kromioksidilla voidaan testata että yhdisteessä on lyijyä, mutta ei sitä, kuinka haitallinen määrä sitä on.

4.2 Lasitusraaka-aineet

Lasitusraaka-aineiden valinnan tavoitteena on ollut löytää yhdisteitä, jotka toimivat matalassa lämpötilassa ja joilla voidaan vähentää lyijyoksidin käyttöä. Korvaavia raaka-aineita on sovellettu ennalta päätettyjen prosenttimäärien puitteissa. Lasitusraaka-aineet: kalimaasälpä, sinkkioksidi, liitu, kvartsi ja kaoliini ovat tavanomaisia. Näiden raaka-aineiden yleisominaisuudet lasituksen muodostajina ovat tunnettuja, eikä niitä laajemmin käsitellä tämän työn yhteydessä.

4.2.1 Liitu

Liitu eli kalsiumkarbonaatti, CaCO₃, tuottaa lasitukseen kalsiumoksidia hajotessaan lämmön vaikutuksesta polton aikana. Karbonaatti hajoaa 900°C:ssa. Maa-alkaleihin kuuluva kalsiumoksidi muodostaa kovia silikaatteja sulaessaan piin kanssa. Maa-alkaleihin kuuluvilla oksideilla on korkeampi sulamis- ja kiehumispiste kuin alkaleilla (Kivinen et.al: 307). Tästä syystä matalanpolton lasituksissa CaO:n merkitys on mekaanisen kovuuden aikaansaaminen lasituspinnassa sulaessaan pieninä määrinä kalsiumsilikaatiksi. Korkeapolttoisuuden tähden sen käyttömäärää on tarkkailtava, koska yliannostettuna kalsiumoksidin merkitys lasituksessa on päinvastainen.



4.2.2 Wollastoniitti

Wollastoniitti, Ca₂Si₂O₆ on melko harvinainen kalsiumsilikaattimineraali suurina löydöksinä. Suomesta löytyvä wollastoniitti on kalkkipitoinen ja sen rautapitoisuus on alhainen. Sen sulamispiste on noin 1390 - 1410°C.

Wollastoniitti, Partek Oy, Lappeenranta, analyysi % (1991)

SiO ₂	52,00	±	1,0
CaO	43,20	±	0,7
Al ₂ O ₃	1,00		
MgO	1,00		
Na ₂ O	max. 0,20		
K ₂ O	max. 0,20		
Fe ₂ O ₃	max. 0,25		
S	0,02		
P	0,02		
Polttohäviö	max. 1,20		

Wollastoniitista saatu kalsiumoksidi käyttäytyy lasituksissa samalla tavoin kuin edellä liidun yhteydessä on esitetty. Koelasituksissa wollastoniittia on käytetty kvartsin tilalla, jolloin SiO_2 :n määrä pienenee ja CaO :n määrä lisääntyy. Tässä yhteydessä haluttiin tutkia kuinka paljon wollastoniitin sisältämä kalsiumoksidin määrä vaikuttaa lasituksessa tapahtuviin muutoksiin. Erityisesti kalsiumpitoisen booraksisulatteen kanssa käytettynä wollastoniitin merkitys on tuntuva.

4.2.3 Sinkkioksidi

Sinkkioksidilla on boorioksidin kanssa eutektiapiste lämpötilassa $960\text{ }^\circ\text{C}$. Seoksen suhteet ovat silloin $1\text{ ZnO} \cdot 2,1\text{ B}_2\text{O}_3$ (Rajala 1989: 11- 13). Sinkkiä voi käyttää vain vähän lasituksessa, joka on tarkoitettu rautapitoisen punasaven päälle. Se muuttaa massan pinnassa rautaoksidin värin ruskeaksi. Raudanpunaisen värin sävy muuttuu saven pinnassa sinkkibooriyhdisteen sulatuskyvyn vaikutuksesta.

Massan ja lasituksen kohtauspinta ns. kastelupinta sävyttää läpikuultavaa lasitusta, joten alla olevan massan rautapitoisuudella ja lasituksen sinkkimäärällä on vaikutusta värisävyn muutoksiin.

4.2.4 Kalimaasälpä

Koelasituksia valmistettaessa raaka-aineena on käytetty suomalaista pegmatiitista vaahdottamalla erotettua maasälpää FFF (Finnish Flotation Feldspar), joka sisältää natriumoksidia kaliumoksidin lisäksi. Maasälpä FFF empiirinen kaava on laskettu analyysistä, jonka Lohja Oy ilmoittaa tuotteestaan. Teoreettisen kalimaasälvän kaava on $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Maasälpä FFF, empiirinen kaava laskettu annetusta analyysistä.

0,48 K_2O

0,46 Na_2O 0,99 Al_2O_3 6,4 SiO_2

0,07 CaO

Tutkimuksessa on käytetty tuloksia arvioitaessa ja empiirisiä kaavoja laskettaessa teoreettisesti puhdasta kalimaasälvän kaavaa ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Tulokset eivät ole aivan samat, jos olisi laskettu maasälpä FFF mukaan. Todellisuudessa koelasituksien empiiristen kaavojen Na_2O :n ekvivalenttiluku on suurempi. Koska virhe sisältyy K_2O :n ekvivalenttiluvun muutokseen, niin alkaliin yhteenlaskettu määrä pitää paikkansa, eikä haittaa tutkimuksessa empiiristen kaavojen ekvivalenttilukujen vertailua. Empiiristen kaavojen vertailuissa natriumoksidin ekvivalenttiluvut ovat kokonaan lähtöisin booraksi- ja alkalisulatteista. Suomalainen maasälpä FFF pehmenee ja sulaa $1200 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$. Sen koostumuksella on hyvä eutektinen ominaisuus.

Maasälpä FFF, Kemiö		Kalimaasälpä (teoreettinen)
Analyysi %		Analyysi %
SiO_2	68,4	64,75
Al_2O_3	18,2	18,30
Fe_2O_3	0,2	-
CaO	0,7	-
K_2O	7,8	16,90
Na_2O	4,7	-

4.2.5 Kaoliini

Kaoliinia voi käyttää ainoastaan pieniä määriä matalanpolton lasituksissa. Vähäinenkin savimäärän lisäys lasituskoostumukseen, vaikuttaa alumiinioksidin ja piidioksidin määrien muutokseen, mikä vaikeuttaa lasituksen sulamiseen matalassa lämpötilassa. Lasikerroksen pehmenemislämpötilalla on merkitystä lasituksen kastelu- ja peittävyysominaisuuksien kannalta. Koelasituksien valmistuksessa on käytetty Standard porcelain kaoliinia (ECC 1989: 1).

Kaoliinin plastinen ominaisuus on ollut tärkeää lasittamisominaisuuden kannalta. Se ehkäisee lasituksen epäplastisten aineiden sedimentoitumisen säilytysastiassa. Kaoliini antaa mekaanista lujuutta raakalasiin ja tekee siitä pintaan tarttuvan ja kosketusta kestävä. Tältä osin kaoliinin rooli on muuttunut. Nykyään lasitusominaisuuksia muokataan polymeerisillä lisäaineilla, joilla voidaan säätää viskositeettiä, kiinnittyvyyttä, työstökovuutta ja muita ominaisuuksia.

Standard porcelain (ECC 1989) kaoliinin analyysi %

SiO ₂	48
Al ₂ O ₃	37
Fe ₂ O ₃	0,68
TiO ₂	0,02
CaO	0,07
MgO	0,30
K ₂ O	1,65
Na ₂ O	0,10

4.2.6 Kvartsi

Suomalainen kvartsi, SiO₂, on erittäin puhdasta kvartsia, jonka voi todeta analyysistä. Kvartsia käytetään kotimaan teollisuudessa sekä keramiikan että lasin valmistuksessa.

Kvartsi, Kemiö, kemiallinen analyysi %

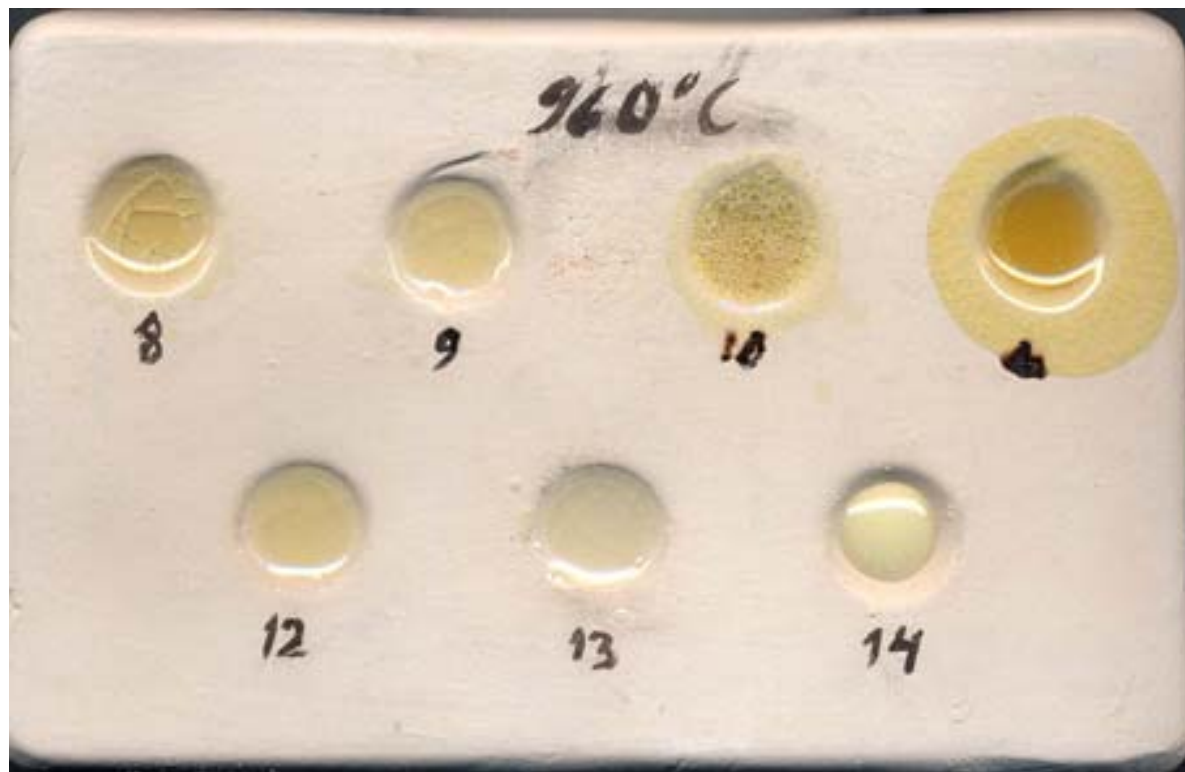
SiO ₂	98,50	-	99,00
K ₂ O	0,15	-	0,25
Na ₂ O	0,12	-	0,20
Al ₂ O ₃	0,50	-	0,80
Fe ₂ O ₃	-	max.	0,035
CaO	0,02	-	0,04

4.2.7 Sulatteet

Tutkimuksen kohteena olevat sulatteet saadaan kahdelta eri raaka-ainetoimittajalta. Toinen on monikansallinen Ferro yhtiö, joka on myös sulatteiden alkuperäinen valmistaja. Ferron sulatteista käytetään merkkiä "F". Toinen yritys on Pottery Craft, joka on useiden raaka-ainetoimittajien jälleenmyyjä. Näiden tuotteiden myyntinumeron yhteydessä ilmoitetaan merkki "P". Pottery Craftin sulatteista ei tiedetä alkuperäistä valmistajaa. Ne voivat olla myös Ferro-tuotteita yhtä hyvin kuin Podmoren, Cooksonin tai jonkun muun tuotteita.

Lyijysulate

Suomessa on saatavilla nykyisin useita erilaisia lyijysulatteita. Eri maahantuojien ja vähittäismyyjien näytteistä tehtiin sulatuskokeet, joiden käyttäytymisreaktioita voidaan verrata kuvassa 6.



6 KUVA. Suomessa myytäviä eri lyijysulatteita on sulatettu koelevyllä sulamisreaktioiden vertailevaa tutkimusta varten. Laatan oikeassa yläreunassa on numero 10 seskvisilikaatti ja sen oikealla puolella on kulmassa monosilikaatti, joka on keltaisen kiiltävän renkaan muotoisen alueen ympäröimä. Monosilikaatti on sulattanut testinumeron ja merkintää ei voi tulkita (numero tumma pilkku).

Sulatteita testattiin koelevyllä, minkä kuoppiin laitettiin samansuuruiset määrät pulveria. Eri lyijysulatteiden reagoimista ja sulamista verrattiin keskenään samassa polttolämpötilassa, 960°C. Kuvasta 6 voi päätellä näytteiden reagoinnin ja sulamisasteen. Sulatteissa on alumiinioksidia ja piidioksidia, sekä lisäksi muita oksideja, kuten kalium-, natrium-, kalsium-, magnesium-, barium-, sinkki- ja boorioksidia.

Lyijysulatteiden valmistus ja vaarallisuus

Sulatteita valmistetaan siten, että lyijyoksidin lähtöaine (mönjä t. lyijysulfidi l. lyijyhohde) ja muita raaka-aineita kuten kvartsia ja kaoliinia sekoitetaan keskenään ja poltetaan 980 - 1315 °C lämpötilaan. Tarkoituksena on aikaansaada täydellinen sulamisreaktio ja homogeeninen lasin muodostus, joka murskataan jäähtymisvaiheessa. Sen jälkeen lasimassa jauhetaan hienoksi kuulamylyssä. Sulattamisprosessissa on tarkoitus tehdä lyijyoksidista liukenematon ja käyttöturvallinen lasituksen raaka-aine. Kuitenkin on korostettava, että sulatus yksinään ei takaa lyijyoksidin liukenemattomuutta ja turvallista käyttöä, siitä on seuraava esimerkki.

Amerikkalaisen tutkimuksen mukaan on verrattu keskenään kahta erilaista lyijysulatteita, jotka on testattu 4 %:ssa etikkahappoliuoksessa normaalin lyijyliukoisuuden testimenetelmän mukaan (liite IV). Ensimmäinen sulate sisältää 60 %:a PbO:ta, jolloin sen liukoisuus on 1,16 ppm, eli suhteellisen alhainen siihen nähden miten monta prosenttia PbO sulate sisältää (ks. 8.1.1). Toinen lyijysulate sisältää ainoastaan 10 % PbO ja sen liukoisuus on 141 ppm. Se on moninkertaisesti lyijyliukoinen sulateyhdiste (Nordyke 1984: 99- 101). Sulatteessa vaikuttavat muut oksidit lyijyn

liukoisuuteen. Jälkimmäinen sulate, joka on vähälyijyisempi, sisältää booraksia, kalsiumoksidia ja piidioksidia, mutta ei yhtään alumiinioksidia. Edellä mainittujen tulosten perusteella ei voida pitää itsestään selvänä, että kaupallinen lyijysulatte olisi aina vaaraton.

Tässä lyijyliukoisuuteen liittyvässä tutkimustyössä käsitellään ainoastaan kahta lyijysulattetta, lyijyseskvisilikaattia ja lyijymonosilikaattia, joita käytettiin opetuksessa 1980-luvulla. Suomessa myytäviä muita testattuja lyijysulatenäytteitä, jotka näkyvät koelevyssä kuvassa 6 ei käsitellä tämän tutkimuksen yhteydessä.

Lyijysulatteen sulaminen

Lyijymonosilikaatti on alhaisessa lämpötilassa pehmenevä yhdiste, reaktio alkaa noin 450°C:ssa. Lasin muodostus alkaa noin 700°C:ssa, ja sulaminen tapahtuu 765°C:ssa (Singer, et al 1969: 212). Eri lyijysulatteista poltetuista näytteistä koelevyllä ilmenee lyijymonosilikaatin ja lyijyseskvisilikaatin sulamisreaktioiden erot. Kuvasta 6 havaitsee, että verrattaessa eri näytteitä keskenään, sulaa lyijymonosilikaatti herkimmin (koelevyn näyte no 11, numero ei näy). Monosilikaatti sulaa 960°C:n lämpötilassa homogeeniseksi lasiksi ja vähäisestä viskositeetista johtuen pyrkii levittäytymään laajalle alueelle testikuopan ulkopuolelle. Testi osoittaa lyijymonosilikaatin alhaista viskositeettia ja erinomaista kastelukykyä matalassa lämpötilassa.

Lyijyseskvisilikaatti reagoi korkeammassa lämpötilassa ja on polttokokeessa monosilikaattia hitaampi ja sillä on korkeampi viskositeetti. Se osoittaa toiseksi parasta sulatuskykyä koelevyn sulatteista. Seskvisilikaatti on koelevyn näyte numero 10 kuvassa 6. Se muodostaa runsaasti kuplia. Näytteen reaktiosta polton aikana voi havaita seskvisilikaatin pyrkivän sulaessaan myös kuopan reunojen ulkopuolelle kuten viereinen monosilikaatti, mutta sen viskositeetti on suurempi ja kastelukyky heikompi. Sulaminen on hitaampaa kuin monosilikaatin.

Koelevyn kahdesta sulatenäytteestä on mikroskooppisuurenokset kuvassa 9. Mikroskoopilla tutkittaessa samassa lämpötilassa poltettuja monosilikaatin ja seskvisilikaatin näytteitä, havaitaan että monosilikaatti sulaa täydellisesti ja muodostaa läpikuultavaa lyijyylasia 960°C:n lämpötilassa. Lyijyseskvisilikaatti reagoi lämpöön hitaammin ja muodostaa kuplaista lasia (kuva 9).

Lyijyseskvisilikaatti, empiirinen kaava on $1 \text{ PbO} \cdot 0,125 \text{ TiO}_2 \cdot 1,54 \text{ SiO}_2$
(Pottery craft, P2951, 1990)

Seskvisilikaatin nimessä seskvi tarkoittaa puolitoista, Lyijyoksidin ja piidioksidin suhde sulatteen empiirisessä kaavassa on puolitoista. Sulate sisältää titaanidioksidia ja sulaessaan se muodostaa lasituksessa pieniä kiteitä, jotka näkyvät vaaleana "pölynä" lasituspinnassa. Kokemukset sulatteen käytöstä koulutuksen yhteydessä ja muu empiirinen tutkimus on ollut vähäistä. Sitä on käytetty ainoastaan A1/AH-82-lasituksessa lyijyvalkoista korvattaessa.

Lyijymonosilikaatti, empiirinen kaava on $1 \text{ PbO} \cdot 1 \text{ SiO}_2$
(Ferro, F3527, 1990)

Monosilikaatti on yksinkertaisin mahdollinen lyijyn ja piidioksidin yhdiste. Sen sulamisalue on 400- 500°C. Sulatteen käyttö on rinnastettavissa raa'an lyijyoksidin käyttöominaisuuksiin. Tutkimuslasituksissa on pääasiassa keskitytty selvittämään tämän sulatteen vaikutusta väreihin ja liukoisuuteen yhdessä muiden sulatteiden kanssa.

Alkalisulatteet

Alkalit ovat veteen liukenevia ja ne on sulatettava yhdisteeksi, jotta ne saadaan veteen liukenemattomaan muotoon olevaksi raaka-aineeksi. Alkalisulattetta on käytetty ainoastaan kahdessa tutkimuksen lasituksessa, A1/AH-85 ja A2. Tällöin sillä on korvattu lyijysulate.

Alkalisulate, empiirinen kaava on $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,25 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,86 \text{SiO}_2$
(Ferro, F3783, 1990)

Booraksisulatteet

Booraksi on veteen liukenevaa kuten alkalit ja siitä syystä se valmistetaan sulatteen eikä käytetä sellaisenaan lasituksissa. Booraksi- tai boorisulatteet valmistetaan booraksista ja kvartsista sulattamalla yhdisteeksi, jossa booraksi on veteen liukenematon. Sulatteen käytön haittapuoli on booraksin yllättävän nopea uudelleen kiteytyminen ottaen huomioon, että se on sulatettu lasimaiseksi koostumukseksi kvartsin kanssa. Se kiteytyy lasituslietteessä muutaman vuorokauden kuluessa kehittäen suuria, 0,1 - 10 mm:n kokoisia läpikuultavia kiteitä riippuen ajasta ja säilytyspaikan lämpötilasta. Kiteytynyt lasitus tulee hienontaa uudelleen jauhamalla kuulamylyssä, muuten sitä on vaikea työstää homogeeniseksi seokseksi. Kiteiden poisheittämisessä menetetään lasituksessa sulattavia oksideja ja sen koostumus muuttuu. Booraksisulate on hygroskooppista ja pyrkii muodostamaan valkoista kiteistä massaa suljetun säilytysastian seinämiin ja kannen reunoihin. Sulate pehmenee matalassa lämpötilassa, n. 400 - 500°C:ssa. Sulate sopii parhaiten lasitukseen, joita ei säilytetä kauan ja jotka vaativat alhaisen pehmenemis- ja sulamislämpötilan.

Booraksisulate Ferro, F37025, 1990, empiirinen kaava on $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{SiO}_2$

Booraksisulate, Pottery craft, P2964, 1990, empiirinen kaava on $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,54 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,074 \text{SiO}_2$

Sulate on koostumukseltaan hyvin samanlainen kuin F37025. Maahantuojan antama ohjeellinen polttolämpötila-alue on 750 - 1000°C. Sulatteessa oleva booraksi reagoi hitaammin veden kanssa kuin F37025 lasituksen säilytyksen aikana. Pidemmän ajan kuluessa kuitenkin sulate reagoi ilman hapen kanssa ja pieniä kiteitä muodostuu vedessä säilytetyn (pitkään varastoidun) lasituksen pintaan. Hydrorotituessaan kiderykelmät pyrkivät myös säilytysastian reuna-alueille.

Booraksisulate, Pottery craft, P2953, 1990, empiirinen kaava on

0,369 Na_2O		
0,074 K_2O	0,506 Al_2O_3	1,955 SiO_2
0,556 CaO		0,848 B_2O_3

Booraksisulatteen, Pottery craft, P2953 pehmenemis- ja sulamisalue on maahantuojan mukaan 900 - 1000 °C. Sulatteessa on booraksia vähemmän kuin edellä käsitellyissä sulatteissa. Tästä sulatteesta johtuvaa kiteytymistä raakalasiituksessa, on havaittu niin vähän, ettei se haittaa työskentelyä vaikka lasituksia säilyttää pidemmän aikaa. Booraksisulate P2953 reagoi sulattamisessa selvästi hitaammin kuin muut booraksisulatteet, F37025 ja P2964, sisältämänsä kalsium- ja alumiinioksidin takia.

5 Lasitusten kaavat ja niiden tarkastelu

Kokeellisessa tutkimusosassa tarkastellaan eri lyijylasituksia, jotka on jaettu viiteen eri ryhmään erilaisten ominaisuuksien mukaan. Lasitusryhmien tutkimustavoitteet poikkeavat toisistaan johtuen siitä, että lasitukset ovat syntyneet toisistaan riippumatta eri vuosina. Tutkimuksen yhteydessä niitä yhdistää lyijyn käyttö eri raaka-aineen muodossa ja eri olosuhteissa verrattuna muihin lasituksen sulattaviin oksideihin.

I-sarja käsittelee 1960 ja 1970 luvuilla ja aina 1980-luvun alkupuolelle asti opetuksessa käytettyjä vanhoja lyijylasituksia, jotka ovat olleet opetustradition kannalta merkityksellisiä, ja niissä on ollut sama suunnittelulähtökohta, siten ne ovat vertailukelpoisia keskenään.

II-sarja sisältää kaksi eri ryhmää, a ja b. Niihin kuuluvilla lasituksilla on sama lähtökohta. II-sarjan lasitukset ovat vanhempia lyijylasituksia 1980-luvun puolivälistä, joissa lyijysulatteena on käytetty lyijymonosilikaattia. IIb-ryhmän lasitukset ovat ensimmäiset vuonna 1990 suunnitellut koelasitukset, joissa on tutkittu empiirisesti lyijymonosilikaatin käyttäytymistä sulattajana.

III - V-sarjat muodostavat suuremman kokonaisuuden. Niissä on tavoitteena ollut selvittää vuosina 1987 - 89 uusittujen muiden raaka-aineiden käyttösoveltuvuutta. Näissä sarjoissa raaka-aineiden valinnat ja käyttömäärät on valittu erityisesti monosilikaatin vaikutuksen empiirisistä tutkimuksista varten. Sulatteiden keskinäistä käyttäytymistä on tutkittu aikaisemmin (Hortling 1989: 1-54).

Jokaisesta lasitusryhmästä on valittu tarkemman analysoinnin kohteeksi kaksi lasitusta, joissa muutokset empiirisessä kaavassa osoittavat pienintä ja suurinta lyijyoksidin ekvivalenttilukua. Vertailemalla lähtöaineista aiheutuneita muutoksia on päätelty lyijyoksidin vähentymiseen ja lisääntymiseen vaikuttavia tekijöitä kussakin koesarjassa erikseen. Tutkimusaineistosta on esitetty kahdenlaisia graafisia kuvia, joilla on pyritty selvittämään oksidien määrällistä ja laadullista vertailua. Pylväsdiagrammien avulla on havainnollistettu empiirisen kaavan oksidien ekvivalenttiluvuissa tapahtuvia muutoksia ja eri oksidiryhmien välisiä suhteita. Sektoridiagrammeissa on vertailtu RO-ryhmän sulattavien oksidien muutoksia sekä lyijyoksidin prosentiosuuden lisääntymistä ja vähentymistä.

5.1 I-sarjan vanhat lyijylasitukset

Tarkastelun lähtökohdaksi on valittu vanha lyijylasitus A1 vuodelta 1963 (Salmenhaara 1983:73). Se on toimiva lasitusseos ja sen raaka-aineiden sulaminen ja polttotulos ovat ennalta tunnettuja. Vanhan lyijylasituksen merkityksen huomioonottaen on tutkimuksen kokeellisessa osassa lasituksesta A1 käytetty pidempää nimeä A1/KS-63, mistä käy ilmi suunnitteluvuosi ja henkilö. Samalla periaatteella on nimetty A1:n muunnos A1/AH-82. Lasitusten pidennetyllä nimikkeellä on haluttu korostaa niiden suunnittelun välistä aikaeroa, mistä johtuu myös raaka-ainevalintojen erilaisuus.

5.1.1 I-sarjan raaka-ainekaavat A1/KS-63 ja A1/AH-82

Lasituksessa A1/AH-82 lyijyvalkoinen korvattiin lyijysulatteella P2951, jonka kaava on $1 \text{ PbO} \cdot 0,125 \text{ TiO}_2 \cdot 1,54 \text{ SiO}_2$. Koska sulateyhdiste sisältää pii- ja titaanidioksidia, sitä ei voitu soveltaa suoraan lyijyvalkoisen tilalle. A1/KS-63:n empiiriseen kaavaan sijoitettiin PbO:n tilalle P2951:n oksidit ja laskettiin uudet % luvut. Uutta lasitetta nimitetään A1/AH-82:ksi.

Lasitus A1/AH-82 oli poltettuna läpikuultava ja kiiltävä, mutta muutamien pienten titaanikiteiden peittämä.

Lasitukset A1/KS-63 JA A1/AH-82. Polttolämpötila on n. 980°C

	<u>Lasitus A1</u>	<u>KS-63</u>	<u>AH-82</u>
Lyijyvalkoinen	60	-	-
Lyijysulatte P2951	-	-	71
Kalimaasälpä	18	-	17
Liitu	4	-	5
Sinkkioksidi	1	-	1
Kaoliini	1	-	1
Kvartsi	16	-	5

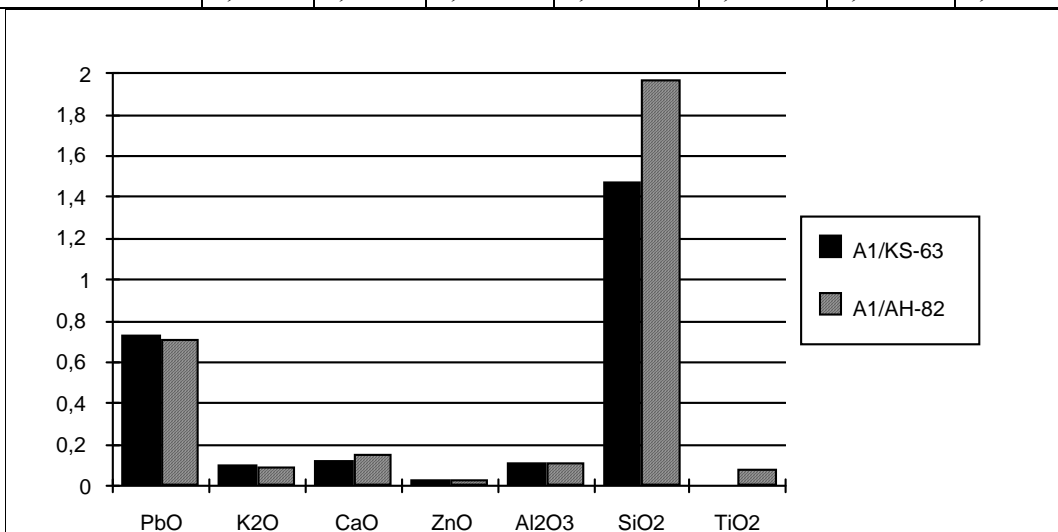
Lasitus A1:n raaka-aineita muutettaessa pyrittiin lasittamisominaisuuksiltaan toimivampaan seokseen sulatteella P2951. Raaka-aineiden vaihdon tavoitteena ollut lasittamishelpoisuus ei korjaantunut lyijysulatteella P2951. Tasaisten lasituskerroksien aikaan saaminen oli vaikeaa ja sulate painuu astian pohjaan vielä enemmän kuin lyijyvalkoinen. Lasituksella A1/AH-82 oli yhtä suuret, ellei vielä suuremmat tekniset lasittamisongelmat kuin aikaisemmin.

5.1.2 I-sarjan lasitusten vertailu

Lasituksessa A1/AH-82 sulatteen sisältämä piidioksidin määrä alensi puhtaan kvartsin tarvetta 16 %:sta 5 %:ksi. Sulatteessa oleva titaani tuli uutena oksidina lasituskoostumukseen. Titaanioksidi (TiO_2 0,088 ekvivalenttia) kehitti lasituksen pinnassa pieniä, lähes pistemäisiä kiteitä, mikä antoi yleisvaikutelman "pölyisestä pinnasta". Lasitusten A1/KS-63:n ja A1/AH-82:n empiiristen kaavojen ekvivalenttilukuja on verrattu keskenään kuviossa 1. Lyijyoksidin osuus (0,735 ja 0,708 ekv.) on huomattavan suuri koko RO-ryhmästä. Lasituksessa A1/AH-82 piidioksidin määrä kasvaa 0,5 ekvivalenttia. Lisäys nostaa lasituksen pehmenemislämpötilaa ja viskositeettia. Kuviossa 1 on verrattu A1/KS-63:n ja A1/AH-82:n empiirisiä kaavoja. Pylväsdiagrammista näkyy piidioksidin kasvun aiheuttama muutos, mikä johtuu siitä, että lyijysulatteita käytettiin lyijyvalkoisen korvikkeena ja lyijyoksidin ekvivalenttiluku haluttiin pitää edelleen yhtä suurena. Lasituksessa A1/AH-82 syntyy enemmän lyijysilikaattia.

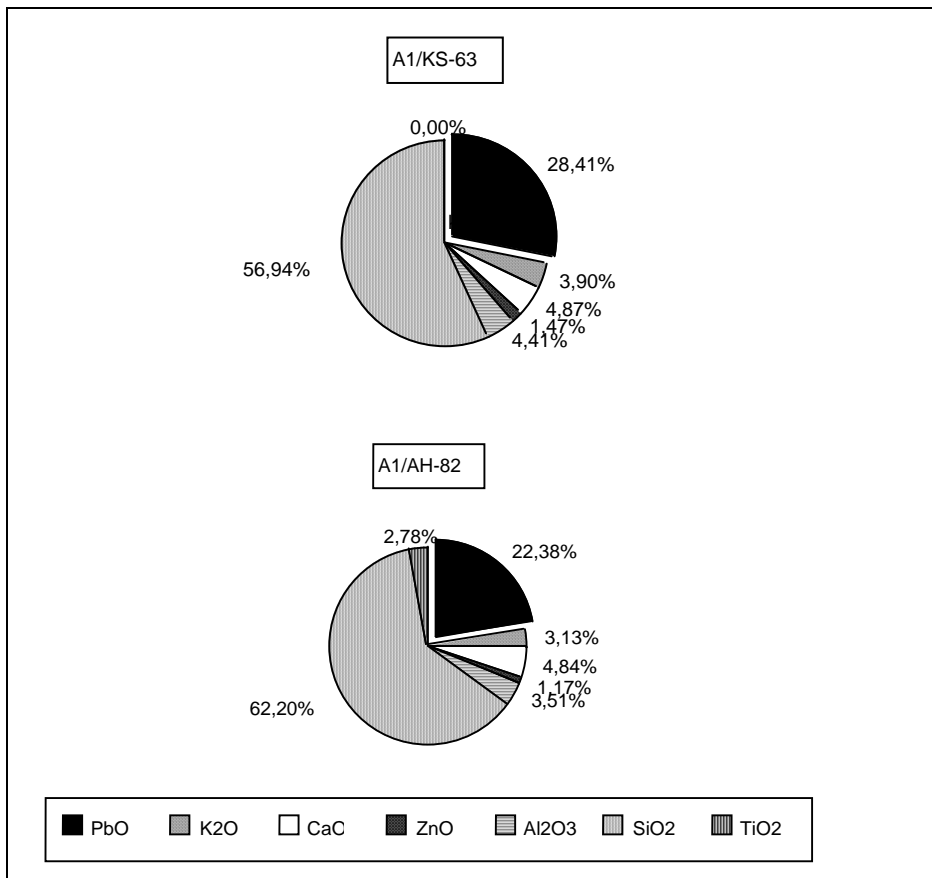
Empiiriset kaavat

LYIJYLAS	PbO	K ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
A1/KS-63	0,735	0,101	0,126	0,038	0,114	1,473	0
A1/AH-82	0,708	0,099	0,153	0,037	0,111	1,968	0,088



KUVIO 1: A1/KS-63-lasituksen PbO:n määrä on korvattu lasituksessa A1/AH-82 sulatteella, jonka kaava on 1 PbO, 0,125 TiO₂, 1,54 SiO₂. RO-ryhmän sisällä tapahtuu vähäisiä muutoksia. Sulatteen kaavassa 1 PbO vastaa 1,54 SiO₂, niin lasituksessa A1/AH-82 piin määrä kasvaa, jos säilytetään PbO:n ekvivalenttilukua 0,735 vastaava lyijyoksidin määrä. Titaanioksidin tulo lasitukseen on kaavoja vertailtaessa toinen huomattava muutos.

Kuviossa 2 on verrattu lasituksien A1/KS-63 JA A1/AH-82 analyysejä keskenään. Prosenttisuhteet osoittavat, että sulatteen käyttö lyijyoksidin lähtöaineena tuo kokonaiskuvaa tarkastellen pieniä muutoksia. Lasituksessa A1/AH-82 lyijyoksidin määrä vähenee ja piidioksidin määrä nousee.

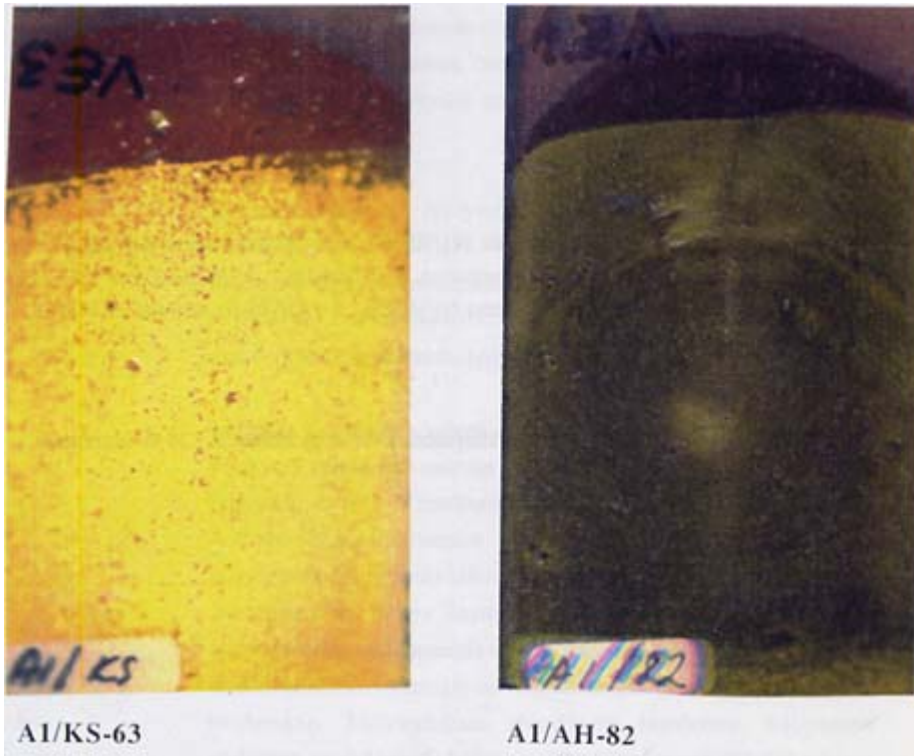


KUVIO 2: Lyijyvalkoinen korvaaminen A1/KS-63 lasituksessa lyijysulatteella P2951 vaikuttaa oksidien prosenttisuhteisiin hyvin vähän. PbO:n määrä on 28,42 % koko lasituksesta A1/KS-63:ssa ja 22,38% lasituksesta A1/AH-82. Lyijyoksidin % -luku on molemmissa lasituksissa likimain neljäsosa koko lasituksen oksidien määrästä.

5.1.3 I-sarjan värimuunnokset

Lasitukset A1/KS-63 ja A1/AH-82 värjättiin kromioksidilla (1%), poltetuissa tuloksissa oli suuri väriero. Raakalyijylasituksen A1/KS-63:n väri on sitruunan keltainen. Kromioksidin vaikutus näkyi sammalen vihreänä värinä lyijysulatelasituksessa A1/AH-82 (kuva 7).

Kuvassa 7 on molemmat lasitukset, A1/KS-63 ja A1/AH-82, kuvattu koepaloista värikopiokoneella. Kopioitaessa väri muuttuu vähän. Sävy on kuvassa hieman lämpimämpi keltainen kuin koepalassa. Koska molemmat koepalat on kuvattu rinnakkain, niin virhe toistuu samana. Keltaisen värisävyyn syntymiseen vaikuttaa se, että PbO liuottaa kromioksidia (Cr_2O_3) jo alhaisista lämpötiloista (300-400^oC) lähtien. Lyijy- ja kromioksidin reagoiessa yhdessä muodostuu keltaista lyijykromaattia, PbCrO_4 (kuva 7 ja 8). Tämä on mahdollista, kun lyijyvalkoista käytetään sulattajana.

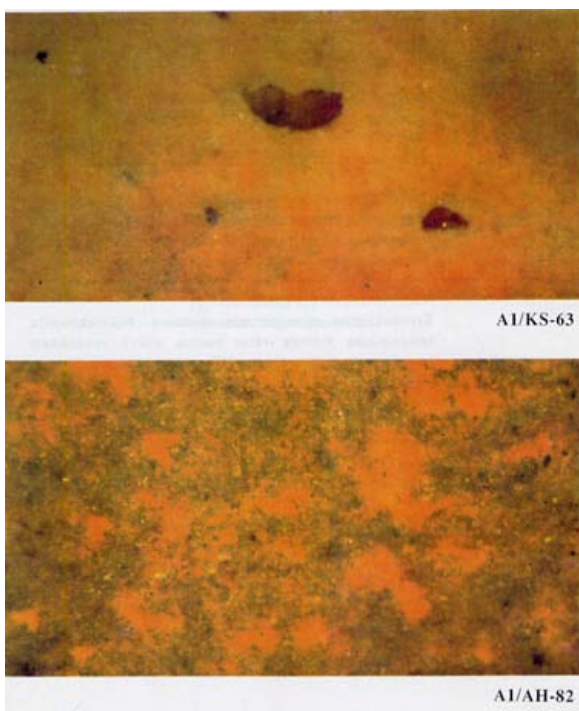


7 KUVA. Lyijylasitusten A1/KS-63 ja A1/AH-82 kromioksidilla (1%) värjättyt muunnokset. Lyijylasitus A1/KS-63 on väriltään keltainen, kun taas lyijylasitus A1/AH-82 on sammaleen vihreä. Kuvan koepalat on kopioitu värikopiokoneella.

Lämmin sammaleen vihreä väri kehittyi, kun kromioksidi (1%) värjättyy sulaessaan osittain vihreäksi ja osittain keltaisen

oranssiksi lyijykromaattiksi. Vihreäoranssi värisävy kehittyi lasituksessa A1/AH-82 sulamattoman vihreän kromioksidin ja keltaisen lyijykromaatin yhteisvaikutuksena. Mikroskoopin avulla 80 kertaa suurentamalla näkyy lasituksessa (kuva 8) keltaoranssista lyijykromaatin aikaansaamaa aluetta, ne sijaitsevat krominvihreässä lasikentässä. Kromaateille on ominaista muodostaa yhteenliittyviä keskenään. Sulateyhdiste muodostaa lasifaasin, happaman yhdisteen, minkä kanssa kolmiarvoinen kromioksidi säilyttää vihreän väriä, lisäksi titaanioksidilla on vihreää väriä edistävä vaikutus. Lasituksen yleisvaikutelma on vihreä.

Kuvassa 8 on verrattu keskenään A1/KS-63:n ja A1/AH-82:n kromilla värjättyjä muunnoksia. Lasituksessa A1/KS-63:ssa lyijykromaatin oranssin keltainen väri erottuu hiukkasina 80 kertaa suurennettuna valkoisen engoben taustaa vasten. Kromi värjää koko lasituksen kellertäväksi. Kuvan tummat väriläiskät johtuvat engoben epätasaisuudesta kuoppaisessa pinnassa.



8 KUVA. Ylh.: Yksityiskohta, kuvan 7 näytteestä, mikroskooppikuvan suurennos 50. A1/KS-63 on värjätty, 1 % kromioksidia. Kromioksidin keltainen väri näkyy pilkkuina valkoisen engoben päällä. Kuvan punaruskeat aukot ovat punasavea, joka näkyy reikinä valkoisessa engobessa.

Alh.: Yksityiskohta, kuvan 7 näytteestä, mikroskooppikuvan suurennos 50. A1/AH-82 on värjätty, 1 % kromioksidia. Kromioksidista tulee vihreän keltainen. Mikroskoopilla tarkasteltuna vihreän värin raoista näkyy voimakasta krominkeltaista, lyijykromaattia. Mikroskooppikuvat dioista Airi Hortling, 1991.

Opetuksen harjoitustöissä pitkään käytetyn A1 lasituksen tradition syistä, ei lyijysulatteella sulatettua lasitusta A1/AH-82 hyväksytty opetukseen. Oli sitouduttu A1/KS-63 lasitukseen ja totuttu sen sitruunankeltaiseen väriin, joten A1/AH-82:n sammalen vihreää värimuunnosta pidettiin "rumana". Kromioksidilla värjätty lyijysulatteella sulatettu A1 lasituksen muunnos oli aikaisempaan käytäntöön nähden täysin erilainen.

5.1.4 I-sarjan päätelmät

Sulatteen P2951 käytöstä luovuttiin läpinäkyvän ja kiiltäväpintaisen lasituksen raaka-aineena kolmesta syystä:

- Aiheutuu kiteinen, "pölyinen" pinta.
- Lasittamisominaisuus on heikko.
- Kromioksidin värimuunnos on "väärä", totuttu traditio huomioiden.



9 KUVA

Kuva on koostettu kolmesta mikroskooppikuvasta, jotka on otettu koelevyn (kuva 6) lyijysulatteista, seskvisilikaatista (P2951) ja monosilikaatista (Ferro 3527).

Taustalla on lyijysulate, seskvisilikaatti (P2951). Se on keltainen ja kuplainen lasimassa. mikroskooppikuva suurennos 50.

Vasemmassa yläkulmassa on seskvisilikaatista mikroskooppikuva suurennos 25 ja sama suurennos lyijymonosilikaatista oikeassa alakulmassa.

Mikroskooppikuvat dioista. Airi Hortling, 1990.

5.2 Iia- sarjan koelasitukset

II-sarjan lasitukset jakautuvat kahteen ryhmään Iia ja Iib. Lasitusryhmiä yhdistävänä tekijänä on niiden suunnitteluhistoria, ne voidaan katsoa raaka-aineiden käytön mukaan A1/KS-63:n muunnoksiksi. Ensimmäisen ryhmän lyijylasitukset A1/AH-85 ja A2 ovat samankaltaisia käytettyjen raaka-aineiden perusteella. Lasituksissa on käytetty kolmea erilaista sulatetta, lyijy-, alkali- ja booraksisulatetta. Ne muodostavat Iia- sarjan. Toisen ryhmän lasituksissa A3-A42 on käytetty ainoastaan yhtä sulatetta, lyijymonosilikaattia. Lasitukset muodostavat Iib- sarjan.

5.2.1 Iia- sarjan raaka-ainekaavat, A1/AH-85 ja A2

Lasituksien suunnittelussa käytettiin kolmea eri sulatetta. Alkali- ja boorisulatteet aiheuttavat punasaven päällä sinipunaista maitomaista huntua, ja lyijysulatteella haluttiin kirkastaa lasimaisuutta ja välttää maitomaisuutta. Lasituksien polttolämpötilan tavoitteena pidettiin 980°C.

Tasaisen lasituskerroksen aikaan saaminen kastamalla oli ongelma. Lasituksia suunniteltaessa tavoitteena oli myös hyvä lasittamisominaisuus. Lasituksen tulee muodostaa tasainen pinta, eikä se saa laskeutua säilytysastian pohjaan nopeasti.

Lasitus A1/AH-85 johdettiin A1/AH-82:sta. Uudessa lasituksessa korvattiin seskvisilikaatti, lyijysulate, kolmella eri sulatteella. Tavoitteena oli sulava lasitus, jonka pinta ei kiteydy, ja näytä ”pölymäiseltä” kuten lasitus A1/AH-82. Laitoksen opetuksessa käytetyt vanhat Wenglerin sulatteet korvattiin uusilla sulatteilla kolmen vuoden aikana ja käyttöön hankittiin voimakkaasti sulattava lyijymonosilikaatti, jotta onnistutaan saamaan matalanpolton lasitus, joka sulaa hyvin alhaisessa lämpötilassa, alle 1000°C.

Lasitukset A1/AH-85 ja A2. Polttolämpötila n. 980°C

<u>Raaka-aine</u>	<u>A1/AH-85</u>	<u>A2</u>
Lyijysulate F3527	40	40
Alk.sulate F3783	20	20
Boor.sulate F37025	10	5
Kalimaasälpä	17	20
Liitu	5	5
Kaoliini	3	5
Kvartsi	5	5
Lasittamis- ominaisuus	0	0
Merkit:		
hyvä +		
kohtal. 0		
huono -		

Lasitus A1/AH-85 suli liikaa 980°C:n lämpötilassa sulattaen itseensä myös alla olevan valkoisen engoben. Lasituksessa A2 vähennettiin boorisulatetta ja lisättiin alumiinia ja piitä kalimaasälvän muodossa. Lasitus A2 suli myös liian paljon sulattaen alla olevan valkoisen engoben, mutta vähemmän kuin A1/AH-85. Lasituskoepala A2 näkyy kuvassa 13 vasemmalla ylhäällä.

Väriemallioksidien viirujen värit muuttuvat alkalilasitukseksi tyypillisiksi värinantokyvyltään tehokkaiksi ja voimakkaiksi sävyiksi. Kuparioksidi muuttuu turkoosin vihreäksi (vrt. kuvat 1 ja 10). Lasitus säröilee herkästi.

Molemmat lasitukset olivat lasittamisominaisuuksiltaan huonot. Raskaat sulatteen sedimentoituvat ja paakkuuntuivat säilytysastian pohjaan.

5.2.2 Iia- sarjan lasituskaavojen vertailu

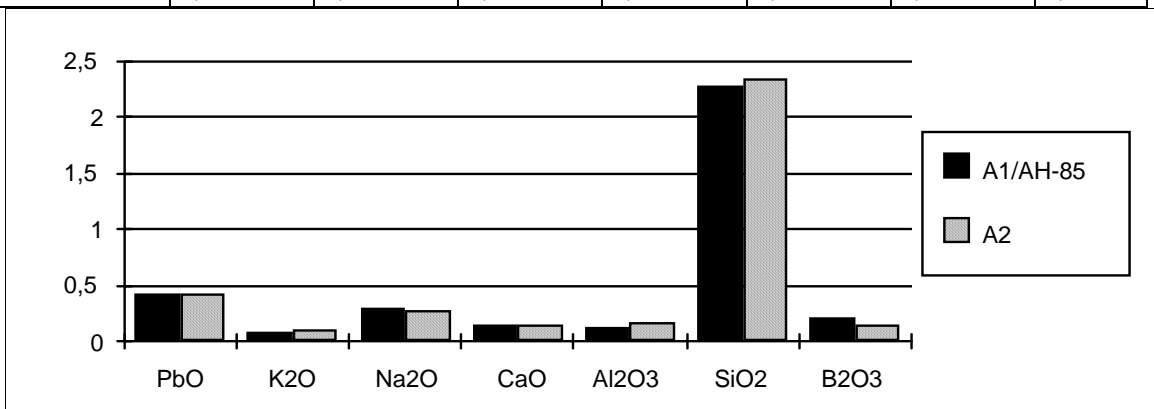
Lasitus A1/AH-85 on luonteeltaan alkalinen, se voidaan luokitella lyijyalkalilasitukseksi.

A2- lasituksessa lisättiin alumiinioksidin ja piidioksidin suhteellista osuutta kalimaasälvän lisäyksellä. Lasituksella A2 on vähän korkeampi viskositeetti näistä kahdesta lasituksesta.

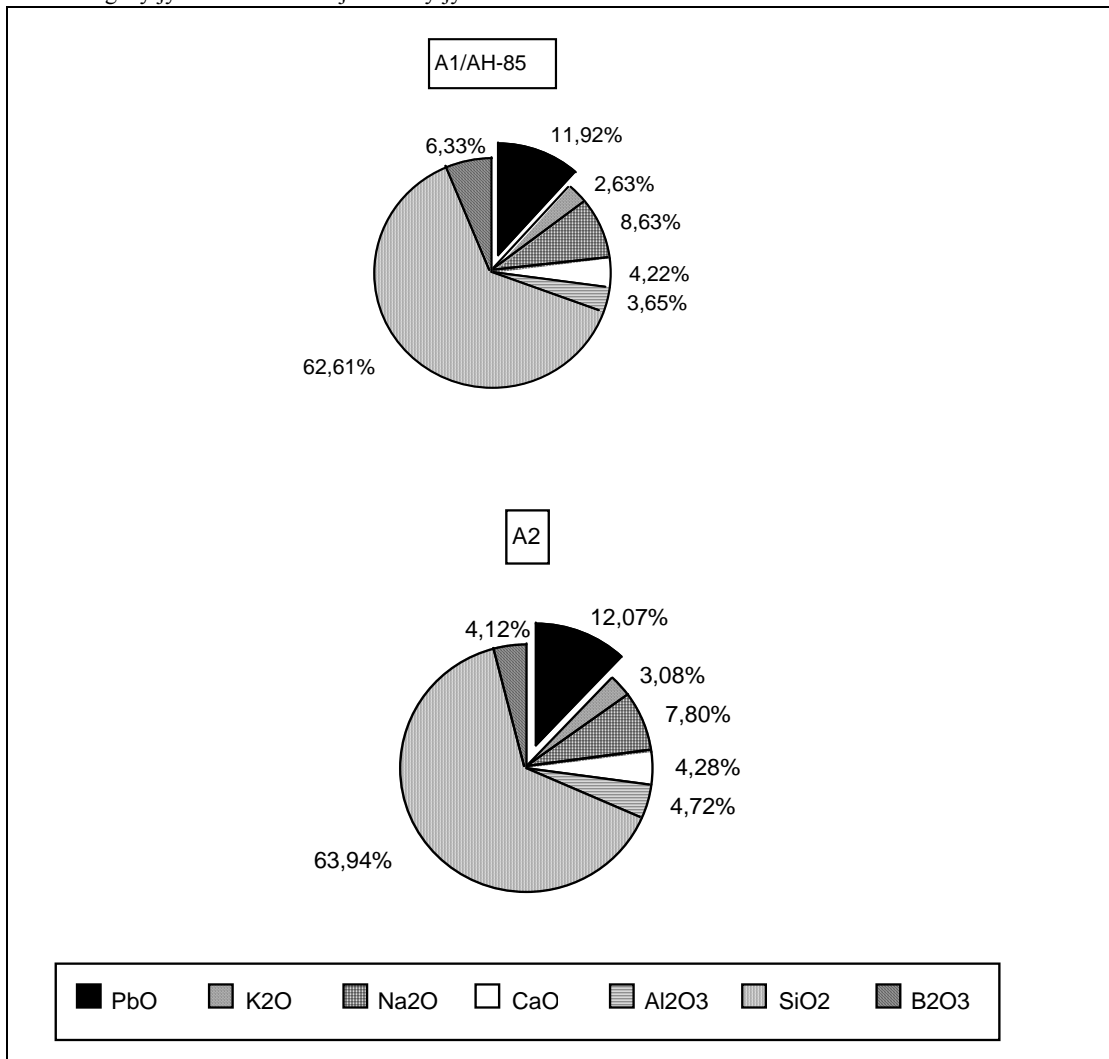
Lasituksia on verrattu keskenään empiirisen kaavan suhdelukuina kuviossa 3. Kuviossa 4 on verrattu lasitusten oksidien prosenttimääriä lasitusten analyysien avulla.

Empiiriset kaavat

LYIJYLAS	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
A1/AH-85	0,435	0,096	0,315	0,154	0,133	2,284	0,231
A2	0,443	0,113	0,286	0,157	0,173	2,346	0,151



KUVIO 3: Lasituksesta A2 on vähennetty boorisulatetta F37025. Muutos korvattiin lisäämällä kalimaasälpää ja kaoliinia. Tehty korjaus muuttaa alkaliin, kaliumin ja natriumin vaikutusta vähän. Boorioksidin vähennys vaikuttaa lasimaisuuden vähenemiseen. Alumiinin ja piin lisääntyminen tuovat kovuutta pehmeään lyijyalkalilasitukseen. Alumiinin ja piin sekä boorioksidin muutokset ovat niin suuria, että ne ovat merkityksellisiä.



KUVIO 4: Lasitusten A1/AH-85:n ja A2:n oksidien prosenttiluvut osoittavat, että lasitukset ovat hyvin samankaltaiset. Vähäiset muutokset ovat piin ja alumiinin kasvu sekä boorioksidin pieni lisääntyminen.

5.2.3 Iia- sarjan päätelmät

- Alumiinioksidia on liian vähän suhteessa RO- ryhmän sulattavien oksidien sulatuskykyyn. Lasitukset sulavat liikaa sulattaen myös sen alla olevan valkoisen engoben (ks. kuva 13 vas. ylh.).
- Boorioksidi lisää lasitukseen lasimaisuutta.

5.3 Iib- sarjan koelasitukset

Iib- sarjan lyijylasitusten A3-A42 suunnitteluun käytettiin ainoastaan yhtä sulatetta, lyijymonosilikaattia, mikä oli opetukseen valittu uusi lyijysulate. Sen reaktioista muiden raaka-aineiden kanssa tiedettiin hyvin vähän. Monosilikaatin sulamisreaktioita tutkittiin empiirisesti vanhojen totuttujen raaka-aineiden kanssa.

5.3.1 Iib- sarjan raaka-ainekaavat

Edellisistä lasituksista saatujen koetulosten perusteella päätettiin vähentää kaikkien sulatteiden yhteistä määrää (70-65%). Monosilikaattisulatteiden määrät ovat 57% ja 55%. Lasituksissa lisättiin kalimaasälpää. Lasituskokeiden A41 ja A42 jälkeen päätettiin pitää raaka-aineiden prosenttimäärät vakiona.

Lasitukset A3, A4, A41 ja A42. Polttolämpötila n. 1000 °C

Raaka-aine	A3	A4	A41	A42
LyijysulateF3527	57	57	55	55
Maasälpä FFF	20	20	22	22
Liitu	4	4	4	4
Sinkkioksidi	1	1	1	1
Kaoliini	6	6	6	6
Kvartsi	12	-	12	-
Wollastoniitti	-	12	-	12
Lasittamis- ominaisuus	+	0	+	0
Merkit:				
hyvä	+			
kohtal.	0			
huono	-			

Lasituksien suunnittelussa tapahtuivat seuraavat muutokset IIA- sarjan lasitusten polttotulosten arvioinnin jälkeen. Lasituksessa A3 päätettiin lyijymonosilikaatilla korvata edelliset kolme sulatetta. Sinkkioksidi valittiin uudeksi raaka-aineeksi. Matalassa lämpötilassa sinkkioksidi ei ole yhtä tehokas sulattaja kuin korkeammassa, mutta pieninä prosenttimäärinä se osallistuu sulattamiseen, lisää kiiltoa ja vähentää lyijysulatteen tarvetta.

Kalsiumoksidi muodostaa kovia, kulutusta kestäviä silikaatteja, mutta se voi myös estää sulamista matalassa poltossa ja sen määrää vähennettiin. Lasituksissa A3 ja A4 päätettiin kokeilla suomalaisen wollastoniitin käyttöä. Raaka-aineiden erilaisuudesta huolimatta wollastoniitilla korvattiin kvartsi ja sitä käytettiin vastaavia määriä. Vaihdoksen tarkoituksena oli selvittää, miten kalsiumoksidin lisääntyminen vaikuttaisi lasituksen eutektiaan ja empiirisen kaavan piidioksidin vaihteluihin. Lasitusominaisuutta parannettiin nostamalla kaoliinin käyttömäärä 6%:in. Wollastoniitin käyttö aiheutti lasituksen sedimentoitumista enemmän kuin vastaavasti sama määrä kvartsia. Voidaan olettaa että sen jauhatus oli karkeampaa kuin käytetyn kvartsin.

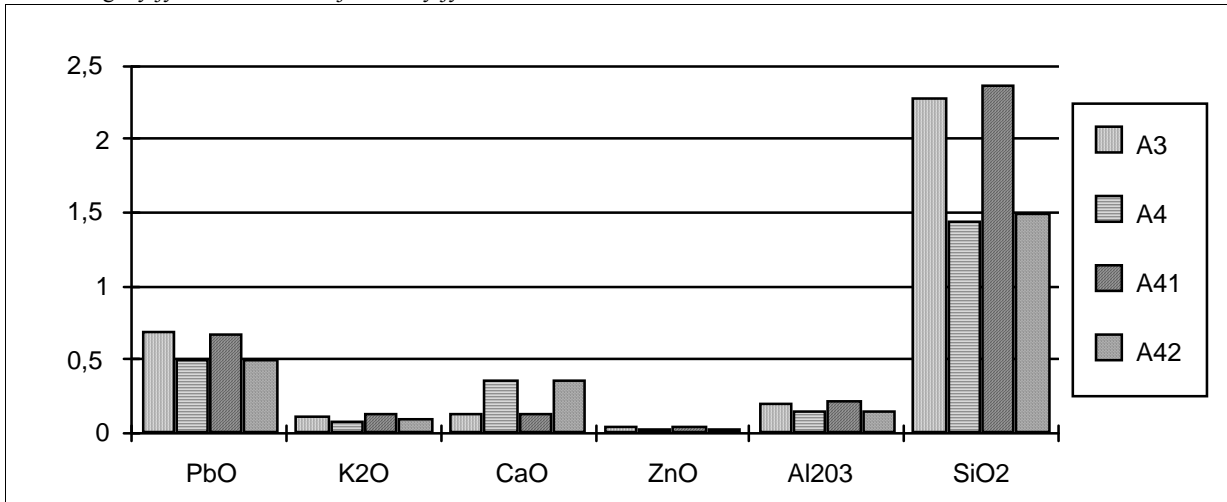
5.3.2 IIB- sarjan lasituskaavojen vertailu

Lasituksissa A4 ja A42 wollastoniitti oli uusi raaka-aine. Sen vaikutus näkyi kalsiumoksidin kasvuna RO-ryhmässä. A41- ja A42-lasituksissa vähennettiin lyijymonosilikaatin määrää 2%:a ja lisättiin kalimaasälpää. Muutoksesta seurasi, että PbO:n vähentyminen lisäsi K₂O:ta RO-ryhmässä.

Lasituksessa A42 CaO:n lisäys vähensi PbO:ta. Kuviossa 5 on verrattu lasitusten A3, A4, A41 ja A42 empiirisiä kaavoja keskenään. Kuviossa 6 on verrattu IIB- sarjan lasituksista A3:n ja A42:n RO-ryhmien oksidien prosenttimääriä keskenään.

Empiiriset kaavat

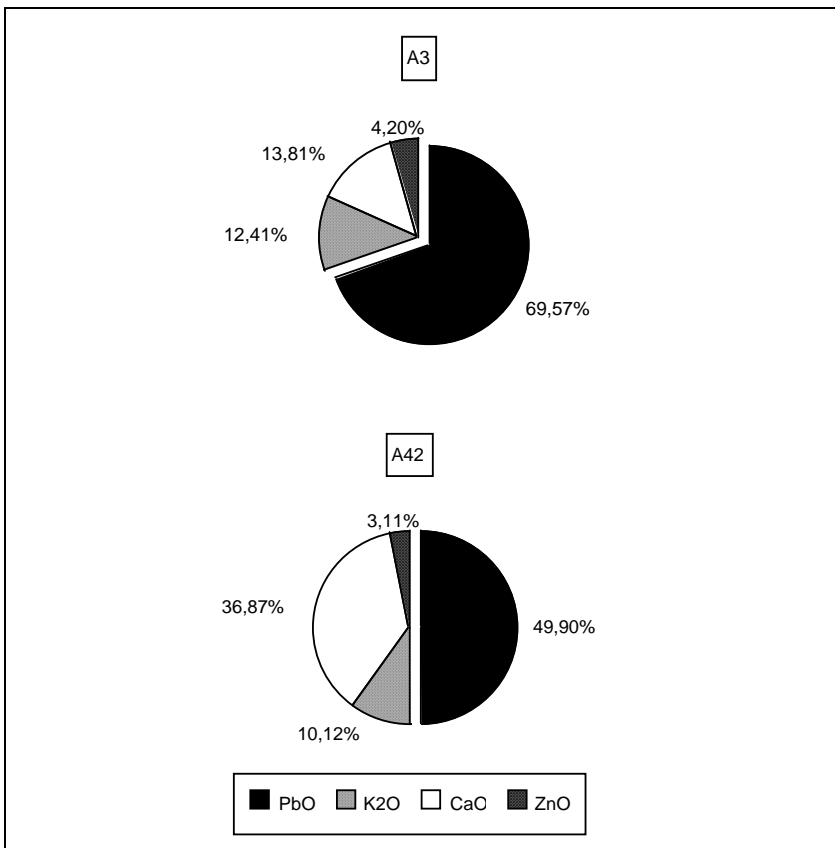
LYIJYLAS.	PbO	K ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A3	0,695	0,124	0,138	0,042	0,204	2,29
A4	0,512	0,091	0,364	0,031	0,15	1,442
A41	0,678	0,138	0,139	0,043	0,219	2,369
A42	0,498	0,101	0,368	0,031	0,161	1,492



KUVIO 5: Lasituksissa A3-A42 on tutkittu wollastoniitin ja kvartsin keskinäistä vuorovaikutusta. Tästä on seurauksena kalsiumoksidin kasvu RO-ryhmässä, mikä pienentää lyijyoksidin ekvivalenttilukua. Kalium- ja sinkkioksidin kohdalla muutokset ovat vähäisiä. Wollastoniitin käyttö alentaa merkittävästi piidioksidin osuutta ja pienentää myös alumiinioksidin määrää.

5.3.3 A3:n ja A42:n RO-ryhmien oksidien vertailu

Iib-sarjan koelasituksista valittiin A3 ja A42, joissa lyijyoksidin ekvivalenttiluku on suurin (A3) ja pienin (A42). RO-ryhmien oksidien prosenttisuhteiden muutoksia verrataan kuviossa 6.



KUVIO 6: Iib-sarjan lasituksista on suurin määrä lyijyoksidia A3:n RO-ryhmässä ja pienin määrä A42:n RO-ryhmässä. A3:ssa on käytetty kvartssia. A42:ssa on wollastoniittia, jolloin kalsiumoksidi valtaa suuren alueen sulattajista vaikuttaen lyijyn määrän vähentämiseen.

5.3.4 Iib-sarjan päätelmät

• Wollastoniitin käyttö monosilikaatin kanssa kvartssia korvaavana raaka-aineena vaikuttaa siten, että alumiinioksidi ja piidioksidi vähentyvät lasituksessa. RO-ryhmässä PbO vähenee ja

korvaavaksi tulee CaO:n lisääntyminen. Wollastoniitti ei osallistu lasitteessa sulattamiseen alle 1100°C ja se heikentää lasituksen sulamista matalissa lämpötiloissa.

- A41 on lyijyinen (PbO 0,678 ekv.), myös alumiinin (Al₂O₃ 0,219 ekv.) ja piin (SiO₂ 2,369 ekv.) määrät ovat korkeat.

- A42 on vähälyijyinen (PbO 0,498 ekv.), mutta kalkkipitoinen (CaO 0,368 ekv.), myös vähän alumiinia (Al₂O₃ 0,161 ekv.) ja piitä (SiO₂ 1,492 ekv.).

5.4 III- sarjan koelasitukset

Koesarjassa valittiin kaksi booraksisulatetta, P2953 ja P2964, lyijymonosilikaatin kanssa sulattajiksi. Booraksisulatteiden kanssa syntyy herkästi peittävä maitomainen ja hiukan vaalean sinertävä värisävy punasaven päällä. Lyijymonosilikaattia lisäämällä yritettiin lieventää tai poistaa kokonaan maitomainen haittavaikutus. Lasituksille annettiin tunnus AB. Merkki A on jäänne opetuksen historiaan liittyvän lyijylasituksen tunnuksesta, ja B on booraksisulatteiden tunnus. Hyvän lasittamisominaisuuden tutkimustavoitteesta luovuttiin tässä vaiheessa, koska keramiikan teknologian alueella on saatavilla tähän tarkoitukseen suunniteltuja apuaineita, joita käytetään lisäaineina lasitusseoksen teknisten ja mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi.

5.4.1 III-sarjan raaka-ainekaavat

III-sarjan lasituksissa sulatteita yhdistämällä haluttiin kokeellisesti tutkia kahden erilaisen booraksisulatteiden vaikutusta yhdessä lyijymonosilikaatin kanssa. Booraksisulate P2964 on natriumpitoinen ja lisää alkalisuutta. Se on sulavampi ja soveltuvampi matalanpolton lämpötiloihin paremmin kuin booraksisulate P2953. Booraksisulate P2953 on monimutkaisempi yhdiste, joka lisää lasitukseen 0,556 kalsiumoksidia ja 0,506 alumiinioksidia. Se vaikuttaa siten lasituksen viskositeettiin. Booraksisulate P2953 lisää kalsiumoksidin määrää lasituksissa, joissa raaka-aineena on käytetty myös wollastoniittia.

Lasitukset AB10, AB11, AB12 ja AB13. Polttolämpötila n. 1000 °C

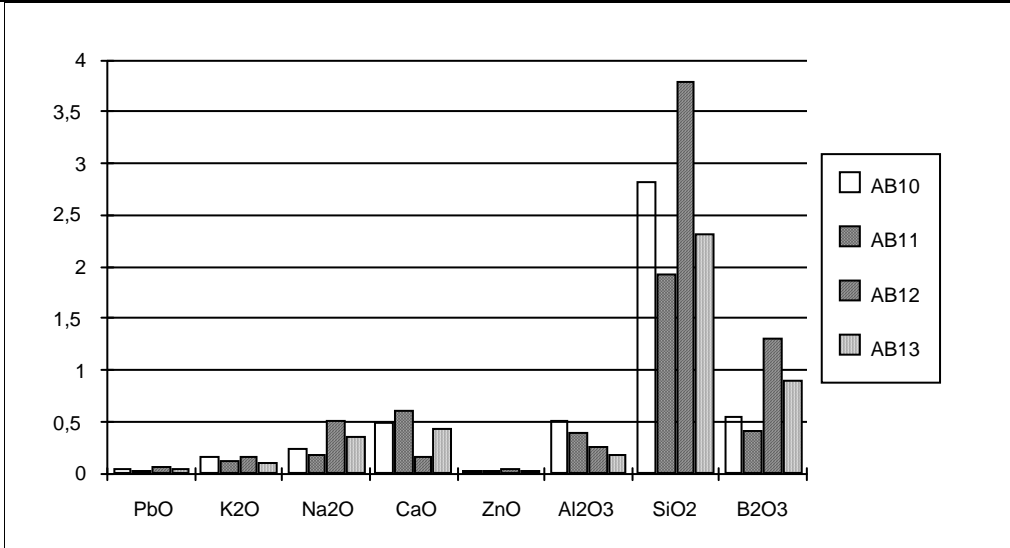
<u>Raaka-aine</u>	<u>AB10</u>	<u>AB11</u>	<u>AB12</u>	<u>AB13</u>
Booraksisulate				
P2953	50	50	-	-
P2964	-	-	50	50
Lyijysul.F3527	5	5	5	5
Maasälpä FFF	22	22	22	22
Liitu	4	4	4	4
Sinkkioksidi	1	1	1	1
Kaoliini	6	6	6	6
Kvartsi	12	-	12	-
Wollastoniitti	-	12	-	12

5.4.2 III- sarjan lasituskaavojen vertailu

III-koelasitussarjan lasituksissa AB10-13 pääsulattaja on natriumoksidi. Suurin Na₂O:n ekvivalenttiluku (0,518) on lasituksessa AB12. Lyijyoksidia on alle 0,1 RO- ryhmässä, PbO:n ekvivalenttiluvut vaihtelevat 0,041:n ja 0,077:n välillä. Lasitukset voidaan luokitella alkalilyijylasituksiksi. Empiirisiä kaavoja on verrattu keskenään kuviossa 7.

Empiiriset kaavat

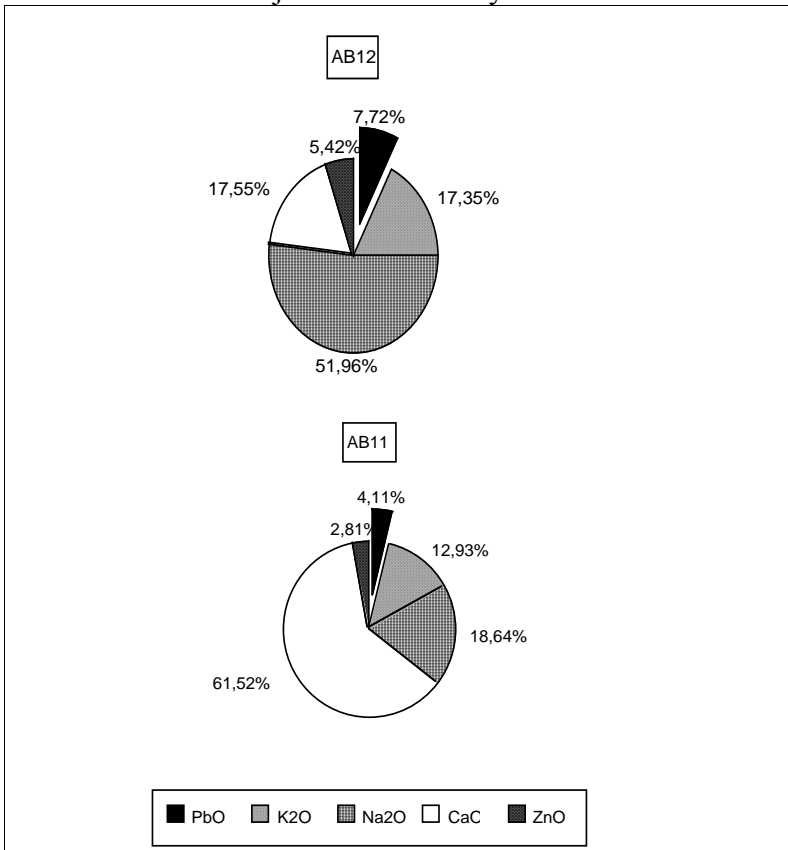
LASITUS	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
AB10	0,054	0,17	0,245	0,492	0,037	0,528	2,836	0,563
AB11	0,041	0,129	0,186	0,614	0,028	0,401	1,929	0,428
AB12	0,077	0,173	0,518	0,175	0,054	0,276	3,798	1,316
AB13	0,053	0,119	0,356	0,433	0,037	0,189	2,319	0,905



KUVIO 7: Lasituksissa AB10-AB13 on käytetty kahta eri booraksisulatetta, ja 5% lyijysulatetta. Kvartsin ja wollastonitiin käyttö toisiansa korvaavina jatkuu. Kuvasta voi tulkita Na₂O:n ja CaO:n suuren kasvun ja niiden keskinäisten suhteiden vaihtelut verrattuna muihin RO-ryhmän oksideihin. AB12-lasituksen korkea piipilari herättää huomiota, ekvivalenttiluku 3,798. Lasitukseen AB12 sisältyy lasia muodostavaa boorioksidia eniten neljästä koelasituksesta.

5.4.3 Lasitusten AB11 ja AB12 RO- ryhmien vertailu

Lasitusten AB12:n ja AB11:n RO- ryhmät on valittu lähemmin tarkasteltavaksi kuviossa 8.



KUVIO 8: III-sarjan suurin lyijyoksidin ekvivalenttiluku on 0,077 AB12-lasituksen RO- ryhmässä ja pienin 0,041 AB11-lasituksessa. RO- ryhmien sulatteen poikkeavat keskenään huomattavasti. Booraksisulatteen erilaisuus

yhdistettynä kvartsin ja wollastoniitin tuomiin muutoksiin vaikuttaa kalsiumoksidin lisääntymiseen AB11- lasituksessa. AB12-lasituksen dominoiva sulattaja on natriumoksidi (51,90%).

5.4.4 III-sarjan päätelmät

- III-sarjan lasitukset ovat erittäin vähälyijyisiä, koska monosilikaattia käytettiin raaka-aineena vain 5%:a. Lasitusten PbO:n ekvivalenttiluvut vaihtelevat 0,041 ja 0,077 välillä. Lasitukset saavat erikoispiirteitä muiden käytettyjen raaka-aineiden yhteisvaikutuksesta.
- AB11 on kalkkipitoinen, booraksisulatteen P2953:n ja wollastoniitin keskinäisestä vaikutuksesta. Se on huonosti sulava.
- AB12 on alkaliboorilasitus, booraksisulatteen P2964:n ja kvartsin vaikutuksesta. AB12 on käyttökelpoinen matalanpolton alkalilasitus. Se on erittäin lasimainen korkean pii- ja booripitoisuuden ansiosta.

5.5 IV- sarjan koelasitukset

Koelasitussarjassa kasvatettiin lyijymonosilikaatin osuutta sulattajana ja vastaavasti vähennettiin booraksisulatteiden käyttöä.

5.5.1 IV- sarjan raaka-ainekaavat

Edellisen III-sarjan lasitukset ovat selvästi vähälyijyisiä lasituksia. Niitä tulisi nimittää mieluummin alkalilyijylasituksiksi erotuksena varsinaisiin lyijylasituksiin, joiden pääsulattaja on lyijyoksidi.

Lasitukset AB20, AB21, AB22 ja AB23. Polttolämpötila 1000 °C.

Raaka-aine	AB20	AB21	AB22	AB23
Booraksisulatte:				
P2953	40	40	-	-
P2964	-	-	40	40
Lyijysul. F3527	15	15	15	15
Maasälpä FFF	22	22	22	22
Liitu	4	4	4	4
Sinkkioksidi	1	1	1	1
Kaoliini	6	6	6	6
Kvartsi	12	-	12	-
Wollastoniitti	-	12	-	12

IV- sarjan lasituksia suunniteltaessa haettiin alkalien ja lyijyoksidin käytössä välialuetta, missä olisi molemmilla sulatteilla oma osuutensa ja lisäksi vaikutus värisävyjen tavoitteisiin. Vähentämällä booraksisulatteiden osuutta ja lisäämällä lyijysulatteita muutettiin III-sarjan lasitusten alkalipitoisuutta. Booraksisulatteita käytettiin 40%:a ja lyijymonosilikaattia 15%:a muiden raaka-aineiden pysyessä vakiona, kuten muissakin koelasitussarjoissa.

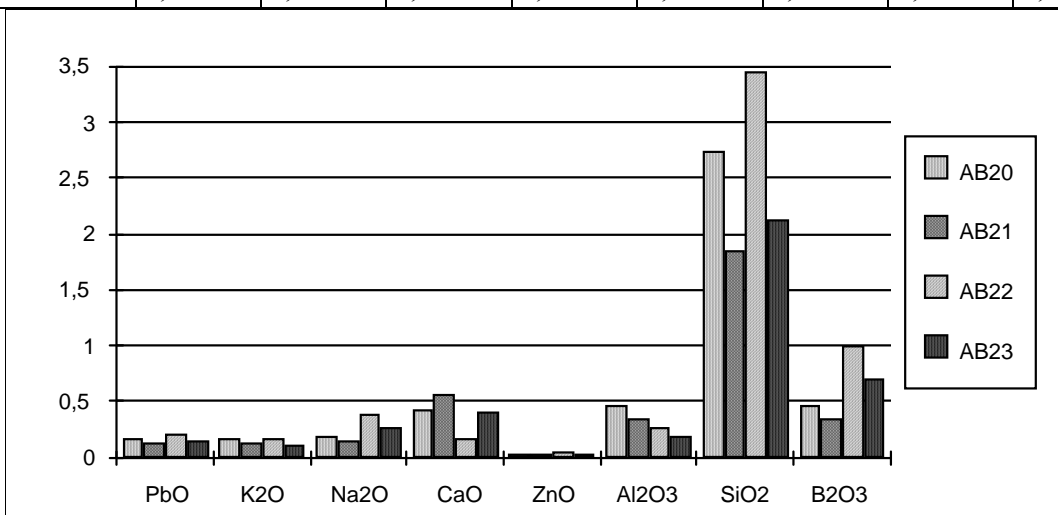
5.5.2 IV-sarjan lasituskaavojen vertailu

IVsarjan- koelasituksissa tapahtuneet muutokset selviää kuviosta 17. PbO:n kasvu aiheutti muiden oksidien vähentymisen RO- ryhmän sisällä. Kalium- ja lyijyoksidien määrät muodostuivat melkein yhtä suuriksi. Wollastoniitti aiheutti empiirisissä kaavoissa suuria muutoksia kalsiumin ja piin kohdalla. Boorin vaihtelut seurasivat alumiinin ja piin muutoksia.

Lasituksia keskenään verrattaessa on AB20 heikoimmin sulava. Kalsiumoksidilla (0,428 ekv.) on heikko sulatuskyky näin alhaisessa lämpötilassa. Lisäksi AB20:ssä on huomattavan korkea alumiinioksidin (0,473 ekv.) määrä. Se myös jarruttaa omalta osaltaan lasin muodostusta.

Empiiriset kaavat

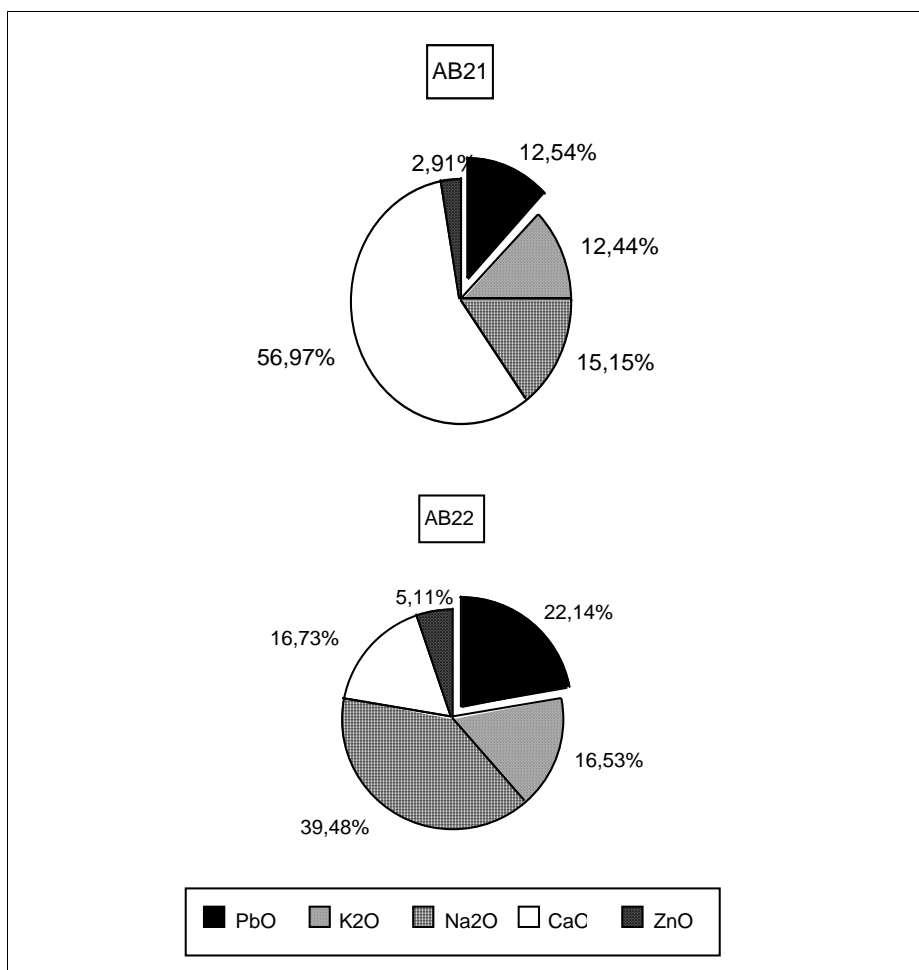
LASITUS	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
AB20	0,166	0,164	0,201	0,428	0,038	0,473	2,752	0,462
AB21	0,125	0,124	0,151	0,568	0,029	0,357	1,848	0,349
AB22	0,221	0,165	0,394	0,167	0,051	0,262	3,456	1,001
AB23	0,154	0,115	0,275	0,418	0,036	0,183	2,131	0,699



KUVIO 9: Lyijyoksidin osuus kasvaa RO- ryhmässä samalla muiden sulatteiden arvot pienenevät. Sulatteen vähentäminen aiheuttaa alumiinioksidin, piidioksidin ja boorioksidin pilaareiden alentumisen.

3.5.3 Lasituksien AB21 ja AB22 RO- ryhmien vertailu

Lasituksessa AB22 on PbO:n määrä suurin IV-sarjassa. Pienin ekvivalenttiluku on lasituksessa AB21. Näiden erilaisten lasituksien RO- ryhmän oksidien suhteita on verrattu keskenään kuviossa 10.



KUVIO 10: Koelasitussarja IV:n suurin PbO:n ekvivalenttiluku on 0,221 AB22-lasituksessa. Tässä lasituksessa alkalisten sulatteiden yhteenlaskettu osuus on vähän yli puolet. Lasitus on alkalinen kasvaneesta lyijyn määrästä huolimatta. Lasitus AB21 on kalkkipitoinen, kalsiumin osuus on yli puolet RO-ryhmän sulatteista. Lyijyoksidin ekvivalenttiluku on 0,125. Se on pienin määrä IV-sarjassa.

5.5.4 IV-sarjan päätelmät

Koesarjan lasitukset voi tulosten perusteella jakaa sekä alkalilyijylasituksiin ja kalkkipitoisiin lyijylasituksiin.

- Alkalinen lyijylasitus AB22, joka sisältää alkaleja (Na₂O 0,394 ekv.+ K₂O 0,165 ekv.) ja lyijyoksidia (PbO 0,221 ekv.).
- Kalkkipitoiset lyijylasitukset AB20 (CaO 0,428 ekv.), AB21 (CaO 0,568 ekv.) ja AB23 (CaO 0,418 ekv.).

5.6 V- Sarjan koelasitukset

Koelasitusten tavoitteena oli IV-sarjan alkalilyijylasitusten jälkeen tutkia lyijylasituksia, joissa käytettiin vähemmän booraksisulatteita ja enemmän lyijysulatteita. Lasituksissa käytettiin raaka-aineena monosilikaattia ja kahta eri booraksisulatteita. Booraksisulatteiden lisäyksellä yritettiin edelleen jatkaa lyijysulatteiden vähentämistä lasituksen pääsulattajana.

5.6.1 V-sarjan raaka-ainekaavat

V- sarjan koelasituksissa on käytetty lyijymonosilikaattia sama määrä kuin IV-koesarjassa booraksisulatetta.

Lasitukset AB30, AB31, AB32 ja AB33. Polttolämpötila 1000 °C.

Raaka-aine	AB30	AB31	AB32	AB33
Booraksisulate:				
P2953	15	15	-	-
P2964	-	-	15	15
Lyijysul. F3527	40	40	40	40
Kalimaasälpä	22	22	22	22
Liitu	4	4	4	4
Sinkkioksidi	1	1	1	1
Kaoliini	6	6	6	6
Kvartsi	12	-	12	-
Wollastoniitti	-	12	-	12

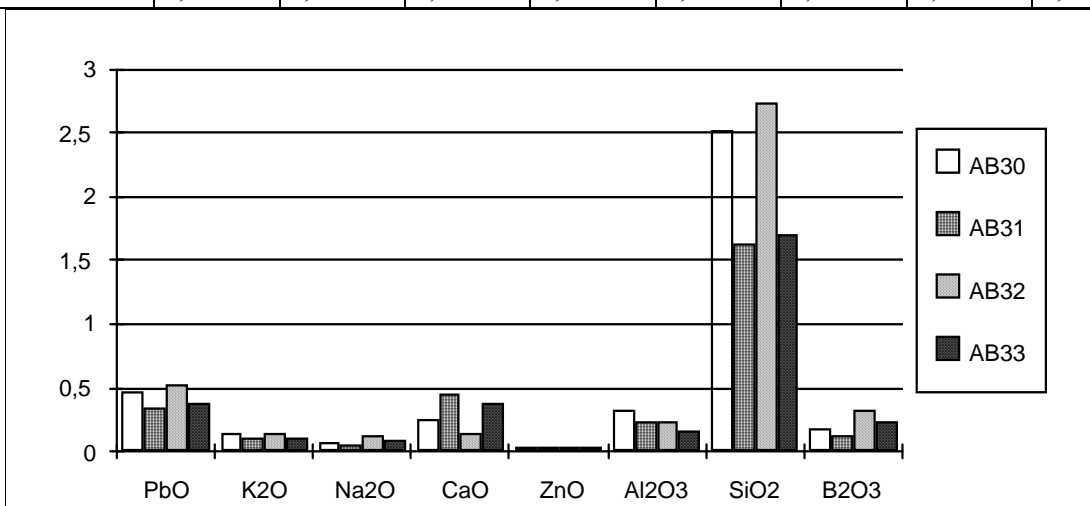
Koesarjan lasitukset muuttuvat pääsulattajan vaihtamisen jälkeen alkalilyijylasituksista lyijylasituksiksi, joissa on alkaleja. Muiden käytettyjen raaka-aineiden määrät pysyvät edelleen vakiona.

5.6.2 V-sarjan lasituskaavojen vertailu

Kuviossa 11 on tarkasteltu V-sarjassa tapahtuvia muutoksia. Lasituksessa AB31 on PbO:n ekvivalenttiluku (0,351) pienin ja samassa lasituksessa kalsiumoksidin (0,447) ekvivalenttiluku on suurin. Alkalien yhteenlaskettu osuus on 0,169 ekv. Suurin lyijyoksidin ekvivalenttiluku (0,526) on AB32-lasituksessa. Samassa lasituksessa alkaliin osuus (0,278 ekv.) on runsas neljäsos RO-ryhmän sulatteista.

Empiiriset kaavat

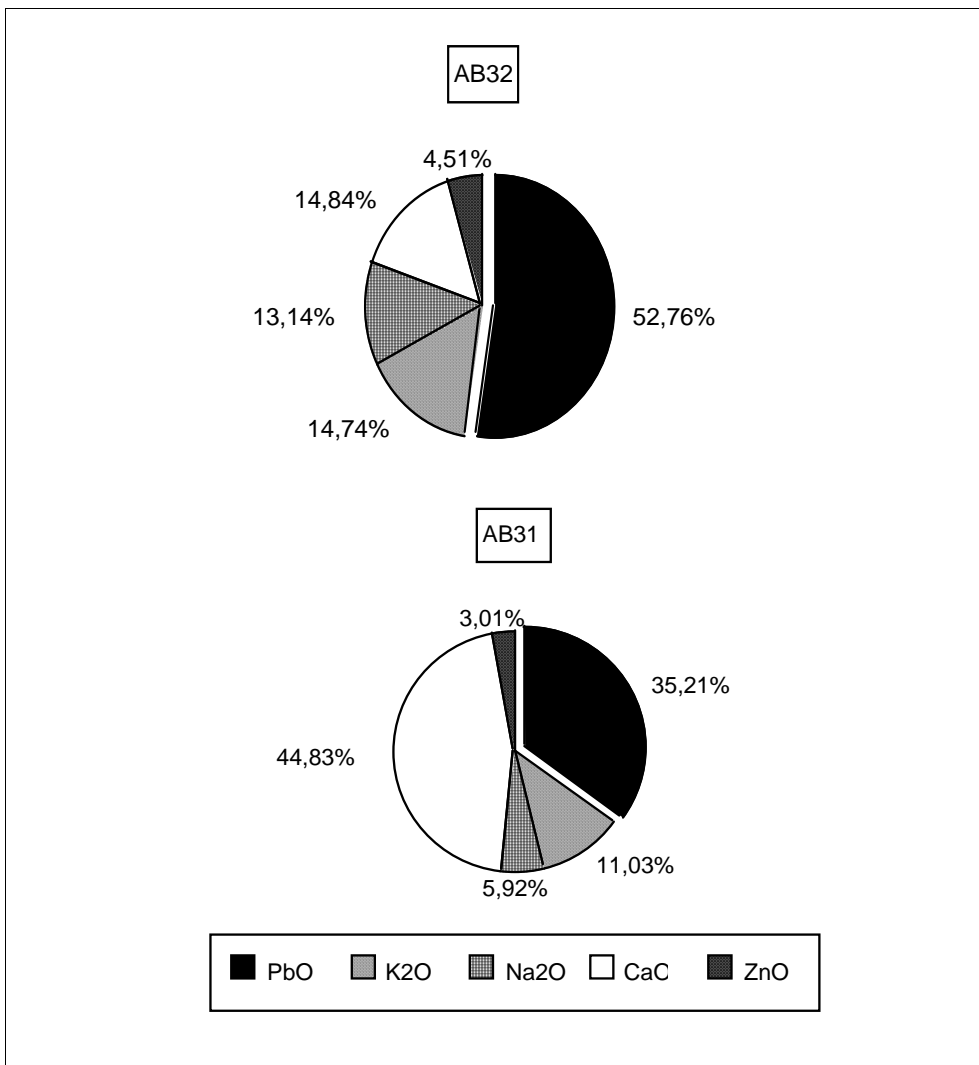
LASITUS	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
AB30	0,473	0,148	0,08	0,255	0,041	0,321	2,522	0,185
AB31	0,351	0,11	0,059	0,447	0,03	0,238	1,632	0,137
AB32	0,526	0,147	0,131	0,148	0,045	0,233	2,732	0,334
AB33	0,379	0,106	0,095	0,385	0,033	0,168	1,713	0,241



KUVIO 11: Koelasitussarjassa on käytetty lyijysulatetta 40% ja booraksisulatteita 15%. Lyijypitoisuus kasvaa suurimmaksi matalanpolton booraksisulattteen käytön kanssa. Lasitussarjasta koelasitus AB32 vaikuttaa sulavimmalta, lasimaisimmalta ja lyijypitoisimmalta. Lasituksessa AB31 on pienin piidioksidin määrä, mutta yhtä suuri alumiinin määrä kuin lasituksessa AB32.

5.6.3 Lasitusten AB31 ja AB32 RO- ryhmien vertailu

Kuviossa 12 on verrattu V-sarjan vähälyijyisintä ja lyijyisintä RO- ryhmän sisältöä. Suurin PbO:n (0.526 ekv.) määrä ja pienin PbO:n (AB31) määrä ovat suhteellisen lähekkäin toisiaan. Toisten muuttujien vaikutus on suurempi kuin PbO:n.



KUVIO 12: Koelasitusarjassa, jossa lyijysulatetta on käytetty pääsulattajana, on suurin PbO:n ekvivalenttiluku 0,526 lasituksessa AB32. Alkaliin osuus on neljäsosa AB32-lasituksessa. AB31-koelasituksessa on pienin PbO:n ekvivalenttiluku 0,351. Kalsiumoksidin osuus muodostuu kalsiumpitoisesta booraksisulatteesta, että wollastoniitista AB31 lasituksessa.

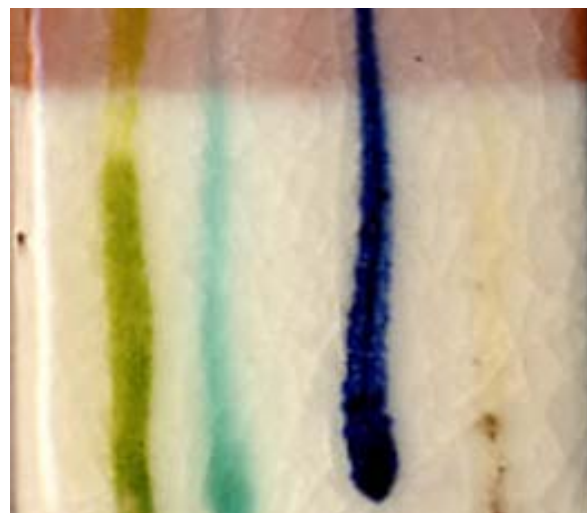
5.6.4 V-sarjan päätelmät

V-lasitusarjan lasituksissa on PbO:n (0,526 ekv.) enimmäismäärä noin puolet RO- ryhmän oksideista. Lasitukset voidaan luokitella lyijylasituksiksi sekä PbO:n käyttömäärän johdosta että värimetallioksidien värisävyen perusteella.

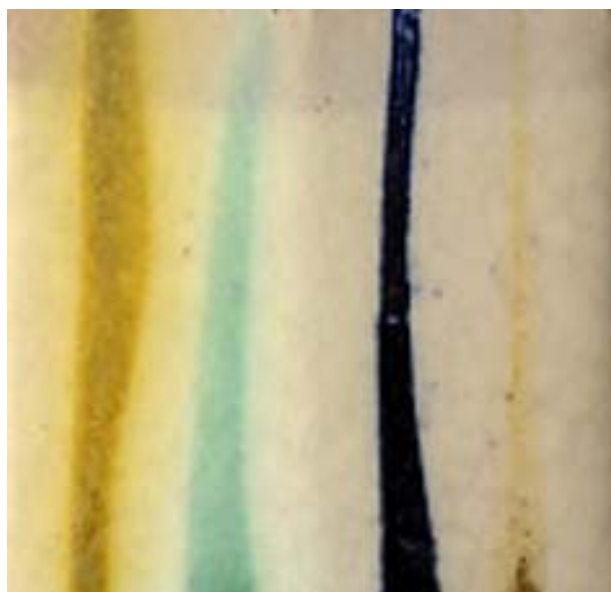
- AB31 on kalkkipitoinen lyijylasitus.
- AB32 on booripitoinen lyijylasitus.

6 Värimetallioksidin käyttö testausmenetelmänä

Tässä tutkimuksessa värimetallioksidiviiruja on käytetty testimenetelmänä eri lasitustyyppien tunnistamiseksi, koska lasitusten sulattavilla oksideilla on värimetallioksidien kanssa selkeästi toisistaan erottuvat värisävyt. Oksideista kehittyvien sävyjen perusteella voidaan lasitukset jakaa kahteen ryhmään: lyijy- ja alkalilyijylasituksiin.



Lasitus A3 ja Lasitus AB30



Lasitus AB42 viiruvärit

Polttotekniikkaan liittyvät lämpötilaerot, ladonta-, haudutus-, polttoaika ja jäähtymisnopeus vaikuttavat värisävy muutoksiin lasituksen sulamisen aikana. Tutkimuksen koepalamateriaalista voidaan todeta, että lasitusten värisävyt pysyvät samanlaisina suhteessa lasituksen oksidikoostumukseen.

6.1 Oksidiviirut testausmenetelmänä

Tutkimuksessa käytetyt värimetallioksidit ja niiden värisävyt

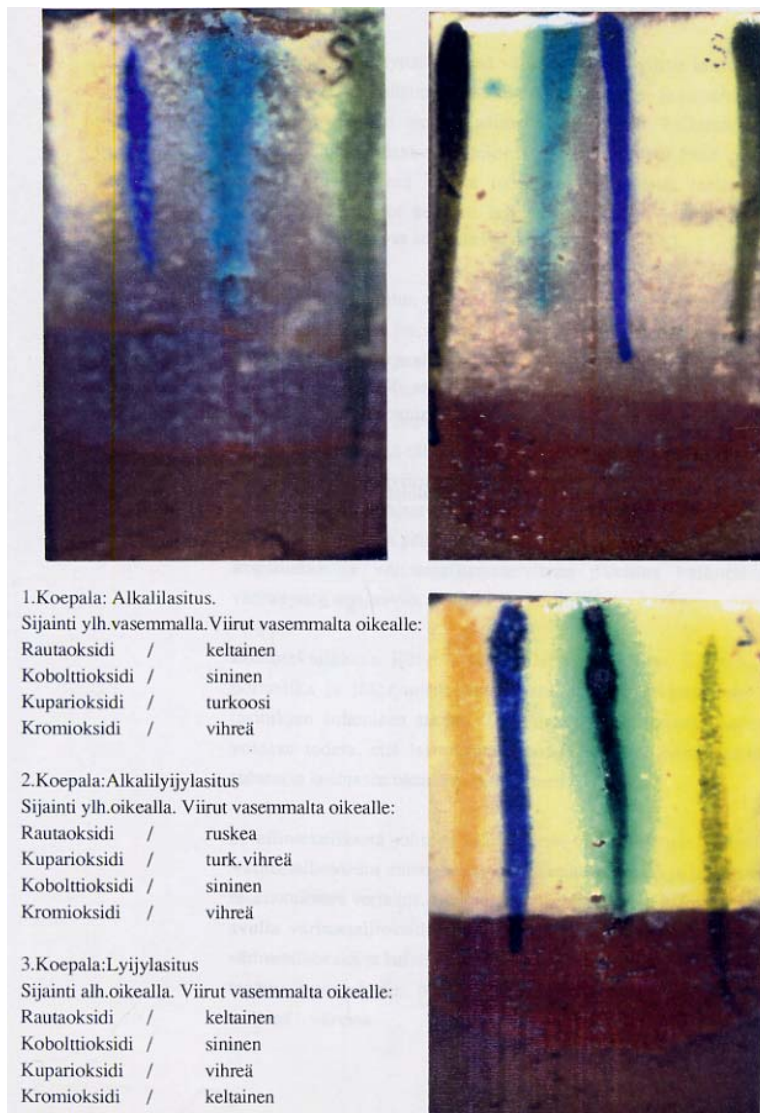
Värimetallioksidi		Värialue
• kuparioksidi,	CuO	- siniturkoosi, vihreä, sinivihreä
• kobolttioksidi,	CoO	- sininen, violetin sininen
• rautaoksidi,	Fe₂O₃	- ruskea, keltaruskea, keltainen
• kromioksidi,	Cr₂O₃	- keltainen, keltavihreä, vihreä

Yleisin tapa on käyttää kolmea värimetallioksidiviirua lasitusten testauksessa. Tavallisimmat oksidit, rauta-, koboltti- ja kuparioksidi antavat riittävästi tietoa lasituskoostumuksen vaikutuksesta

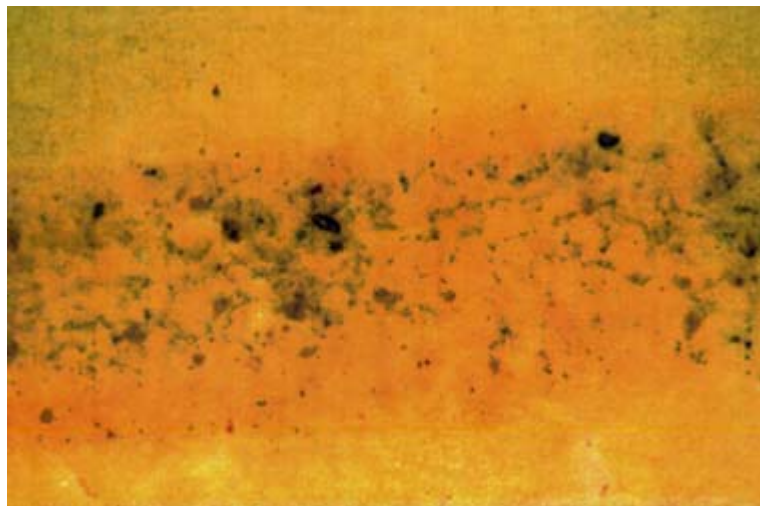
värimuutoksiin. Tässä tutkimuksessa on valittu myös kromioksidi mukaan testaukseen, koska tutkitaan lyijypitoisia lasituksia. Kromioksidi reagoi herkästi lyijyoksidin kanssa ja muodostaa helposti tunnistettavaa keltaista lyijykromaattia (PbCrO_4). Sivellintekniikasta johtuen oksidiviirun värin paksuus vaihteli. Värimetallioksidin muuttuva määrä vaikeutti oksidien ja lasituksen reaktiotulosten vertailua. Kun polton jälkeen tutkittiin mikroskoopin avulla värimetallioksidiviirujen reuna-alueita, missä värimetallioksidi ja lasitus kohtasivat, havaittiin että värimetallioksidi reagoi, liueten lasiin, pieninä määrinä helpommin kuin suurina määrinä eli viiruna.

Koelasituksia ja niihin vedettyjä värimetallioksidiviiruja tarkasteltiin neljästä koepalasta, joissa oli sama lasitus. Kaksi koepalaa poltettiin hapettavassa poltossa sähköuunissa ja toiset kaksi poltettiin pelkistävässä poltossa puu-uunissa. Koska puu-uunin loppupolton aikana atmosfääri hapetettiin, niin värisävyjen muutokset ovat vähäiset hapettavaan sähköuunipolttoon verrattuna. Lasituspinnalle maalattujen oksidiviirujen sävyjen perusteella ei voida erottaa polttoatmosfäärin pelkistävää vaikutusta. Ainoastaan koepalamassasta voi tunnistaa polton pelkistysatmosfäärin vaikutuksen. Lasitusten koostumus ja värimetallioksidiviirun paksuus vaikuttavat värisävyissä tapahtuviin vivahdemuutoksiin.

Viirun reuna-alueilla sekä kupari- että kromioksidi reagoivat huomattavasti herkemmin lasituksen muiden oksidien kanssa kuin muut värimetallioksidit. Molemmat oksidit levittäytyivät lyijylasituksessa laajalle alueelle väriviirun ulkopuolelle muodostaen ns. hunnun. Sävyttöneiden raja-alueiden värien perusteella voi päätellä, onko kyseessä lyijy- vai alkalilyijylasitus (kuva 10).



10 KUVA. Kuvassa on kolme koepalaa, jotka edustavat eri matalanpolton lasituksen osa-alueita. Ne on nimetty sulatukseen osallistuvien oksidien mukaan. Lasitukset ovat: Alkalilasitus, alkalilyijylasitus ja lyijylasitus. A.Hortling, Lyijymonosilikaatista johtuva lyijyliukoisuus. 1992



11 KUVA. Kromioksidiviirusta on otettu yksityiskohta mikroskoopilla 50 x suurennoksena. Kromioksidi ei sulaa lasituksessa, se värjää lyijylasituksen keltaiseksi. Oksidiviirun alueella kromioksidi on oranssin keltainen. Lyijyn kanssa reagoidessaan se värjää ympäristön ja muodostaa keltaista lyijykromaattia. Kuva: Airi Hortling, 1992.

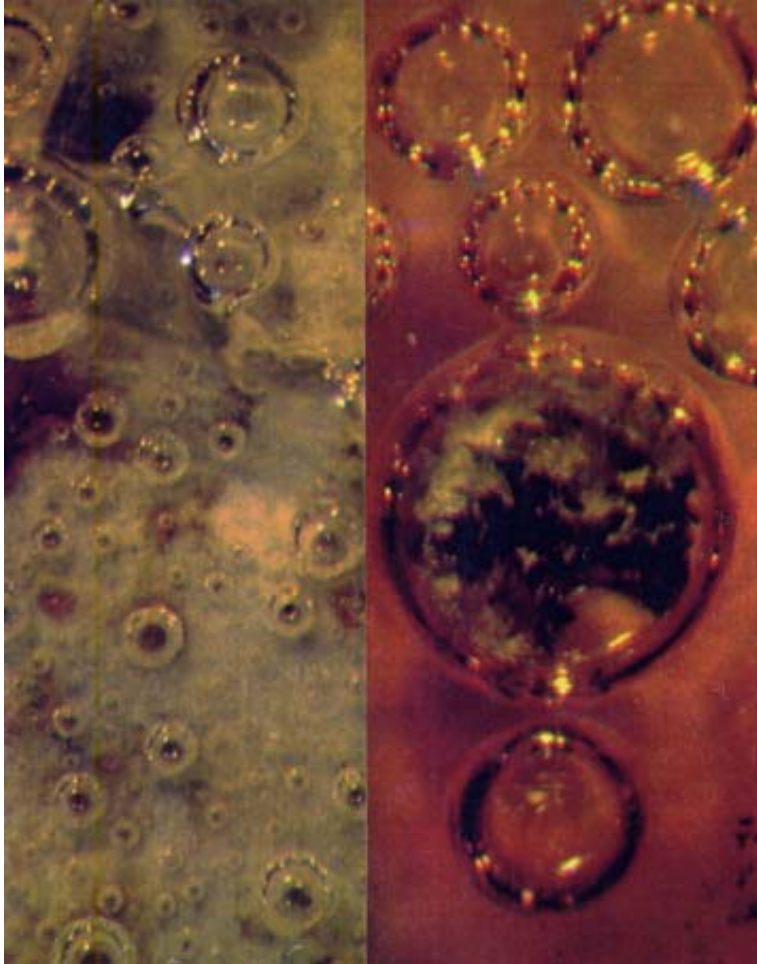
Kupari- ja kromioksidin viirujen ympärille syntyvät värilliset liukuma-alueet muodostuvat eri syistä. Metallin höyrystyminen alhaisessa lämpötilassa aiheuttaa kuparin hunnun matalasta sulamislämpötilasta johtuen. Kuparin hunnun muodostumiseen ei RO-ryhmän oksidit vaikuta, mutta kuparista kehittyvään värisävyyn ne vaikuttavat (vrt. kuvia 10 ja 14).

Lyijylasituksessa kromioksidista syntyvä keltainen huntu johtuu lasituksen pintajännityksestä, joka on alhainen (kuva 11). Lyijykationin Pb^{++} ja kromaattianionin CrO_4^{--} välinen sidos on heikko, mikä vaikuttaa alhaiseen pintajännitykseen lasituksissa, jotka muodostavat keltaista lyijykromaattia ($PbCrO_4$). Lyijylasituksessa kromaattianionit CrO_4^{--} alentavat pintajännitystä ja syntynyt kromaatti-tila myötävaikuttaa alentuvaan tiheyteen ja kaasuuntumiseen, joten keltaisen värin liikkuminen mahdollistuu laajalla alueella (Parmelee 1973: 383).

6.2 Värimetallioksidien vaikutus lasitukseen

Kupari-, koboltti-, rauta- ja kromioksideilla voidaan värjätä peruslasituksia koepaloista tutkittujen viirujen ennusteen mukaan (liite II). Matalanpolton lyijy- ja alkalilyijylasituksien värjäämiseen voidaan käyttää myös muita värimetallioksidgeja, joita tässä yhteydessä ei ole käsitelty. Käytettävien värimetallioksidien tulee muodostaa väriä silikaattien kanssa sulautessaan. Esimerkiksi kromioksidia ei voi käyttää vihreän lasituksen värjäämiseen alle 1000 °C, koska sillä on liian pieni liukenevuus lasitukseen sulassa tilassa näin alhaisessa lämpötilassa (Parmelee 1973: 383).

Värimetallioksidgeja käytetään lasituksessa 0,5-8%, riippuen oksidien sulavuudesta ja värinantokyvystä. Läpikuultavat lyijyalkali- ja alkalilyijylasitukset ovat värittömiä valkoisen engoben päällä tai valkoisen saven päällä. Lyijyoksidi aiheuttaa vähäisen keltaisuuden n.1000 °C:n lämpötila-alueella lyijylasituksessa, missä sitä on käytetty sulattajana 60-90%:a. Kuvassa 12 on esitetty kaksi eri tapausta matalanpolton alkalilyijylasituksesta (AB 30). Vasemman puoleinen kuva-alue esittää lasituksen normaalitilaa ja oikean puoleisessa kuvassa on näkyvissä saman lasituksen rautaoksidilla värjätty muunnos. Muutos tapahtuu sulamisessa ja värissä.



12 KUVA. Vasen puoli: Lyijylasitus AB30, jossa on käytetty lyijyoksidin korvaajana alkaleja ja boorioksidia. Kuva on otettu lasituksesta valkoisen engoben päällä mikroskoopin kautta 80 x suurennoksella.

Oikea puoli: Peruslasitusta AB30:tä on värjätty rautaoksidilla (2%). Kuva: Airi Hortling, 1990.

Lähemmin tarkasteltuna kuvan 12:n mikroskooppisuurenoksia AB 30 lasituksista huomaa, että lyijyalkalilasitus on sulanut läpikuultavaksi lasiksi, kastellen hyvin valkoisen engoben pinnan punasaven päällä. Poltetun punasaven punaisuus näkyy valkoisen engoben läpi (vasen kuva 12). Lasituksessa kehittyvän kuplaisuuden perusteella voidaan arvioida RO- ryhmän, piidioksidin ja alumiinioksidin välillä tapahtuvaa sulamista. Kuplat kasvavat lasituksen pintaa kohden. Mitä täydellisimmin lasisula on kehittynyt niin sitä

suurempia ja harvemmassa kuplat ovat. Stereomikroskoopilla voidaan nähdä lasikerroksen läpi ja havaita että kuplaisuus muuttuu lasitekerroksen ylä- ja alapinnassa. Suuret kuplat ovat pinnassa ja ne pienenevät ja tihenevät lähellä engoben ja lasin rajapintaa. Lasitus reagoi engoben oksidien kanssa ja siten sulaa pinnassa ja engoben raja-alueella eri tavalla (vrt. 7.1). Lasituksen hyvin sulanut normaalitila on sekoitus pieniä ja suuria kuplia.

Alkaliylilylasituksessa (AB30) syntyvien kuplien määrä vähenee ja koko kasvaa, kun lasitukseen lisätään 2%:a rautaoksidia. Lisäyksen ansiosta lasikerros sulaa enemmän ja samalla se värjäytyy keltaruskeaksi. Suuret, harvaan muodostuvat kuplat ovat osoituksena liian sulavasta lasituksesta, joka on altis valumiselle (oikean p. kuva 12).

Koska värimetallioksidit sulattavat peruslasitusta niille ominaiseen eutektiaan perustuvan sulamislämpötilan mukaan, niin värillinen lasitus voi lisääntyneen sulamiskyvyn vaikutuksesta muuttua normaalitilasta valuvaksi. Liian suuret värimetallioksidin määrät vaikuttavat päinvastoin ja estävät sulamista aikaansaaden himmeäpintaisen lasituksen. Testiviirujen merkitys on auttaa luomaan mielikuva värisävystä ja värimetallioksidien käyttötarpeesta. Värien sävy muutokset on kontrolloitava usealla koepalalla ja tasapainotettava liiallinen sulaminen piidioksidin tai alumiinioksidin lisäyksellä.

7 Lasitukseen vaikuttavat tekijät

Muissa maissa kuin Suomessa lyijylasituksia käytetään keramiikkateollisuudessa taloustavaralasuksena. Amerikkalaiset ja englantilaiset ovat olleet erityisen kiinnostuneita tutkimaan lyijylasituksia ja lyijysulatteiden vaikutusta, näissä maissa matalanpolton keramiikkateollisuutta on paljon. Amerikkalaisen tutkimuksen mukaan lyijyn liukoisuus muuttuu eri työvaiheiden vaikutuksesta koostumuksen pysyessä vakiona (ILZRO Manual 1: 69-91).

Lasituksen koostumuksen ollessa vakio, niin empiirisessä tutkimuksessa muuttujia ovat:

- **Lasituksen paksuus**
- **Polttoaika**
- **Haudutusaika/jäähtymisnopeus**
- **Polttoatmosfääri: hapettava / pelkistävä**

7.1 Lasituksen paksuus

Tutkimuksen koepalat lasitettiin kaatamalla samaa lasitusta kaksi kerrosta päällekkäin. Lasituskerroksen paksuutta ei mitattu, mutta seoksen vahvuus ja valumisnopeus pyrittiin pitämään samana. Tutkimuksen koepaloista ei ole tehty liukoisuusmittauksia eri lasituspaksuuksista. Havainnot lasitusten sulamisesta perustuvat mikroskooppitutkimukseen ja lasitusten empiirisen kaavassa tapahtuneiden muutoksien seurantaan.

Polton jälkeen erottuvat kaksi päällekkäistä lasituskerrosta viskoosisissa koelasituksissa. Lämpikuultavaksi lasiksi sulaneissa lasituksissa kerroksien paksuuserot tasaantuivat yhtenäiseksi pinnaksi. Koepaloista havaitti, että hyvin sulavan lasituksen sulatuskyky tehostui kaksinkertaisena ja sulatti itseensä koelasituksen alla olevan valkoisen engoben.

Koepaloista lasitukset A1/AH-85 ja A2 reagoivat valkoisen engobekerroksen kanssa, jolloin valkoinen peittävä savikerros oheni. Yksinkertainen, normaalia lasitusvahvuutta oleva, lasituskerros toimi ohuena kiiltävänä pintana hyvin, mutta paksu, kaksinkertainen lasitus oli liian sulattava sulattaen alla olevan engoben osittain päällä olevaan silikaattiin. Lasituskerroksen paksuus vaikutti lasituksessa olevien sulatteiden reagoimiskykyyn saviaineksien kanssa sellaisissa tapauksissa, missä RO- ryhmä koostui alkalilyijysulatteista. Koelasituksia voi verrata kuvassa 13 keskenään, ja havaita valkoisuuden heikkenemisen koepalassa A2.

Amerikkalainen lasituskerroksien paksuutta koskeva tutkimus on selvittänyt lyijyliukoisuuden muuttumista hyvin sulavissa lasituksissa (Green 1979: 79). Testaus osoittaa, että paksussa sulavassa lasituskerroksessa on mahdollista suurempi lyijyliukoisuus kuin ohuemmassa. Liukoisuus muuttuu lasituskerroksen alueella, missä savi ja lasitus kohtaavat toisensa. Lasituksen sulattajat reagoivat piin ja alumiinin kanssa kastellessaan massan pintaa (vasen kuva 13). Lasituskompositiossa tapahtuva vähäinen piin ja alumiinin lisääntyminen vaikuttavat edullisesti ja vähentävät liukoisuutta. Raja-alueella tapahtuvissa reaktioissa on kysymys niin pienistä määrällisistä muutoksista, että niitä ei ole helppo toteuttaa raaka-ainelisäyksien muodossa muuttamatta lasituksen sulavuutta. Ohuessa lasituksessa rajapinnassa sekoittunut kerros valtaa suhteellisen suuren määrän lasituskerroksen kokonaisvahvuudesta. Se antaa lujutta koko lasituskerrokselle ja vaikutus lopputulokseen on lyijyliukoisuuden pienenemiseen nähden hyödyllinen.

Esimerkiksi voidaan valita amerikkalaisten selvittämän lämpikuultavan lasituskerroksen paksuuden vaikutus lyijyliukoisuuden muutoksiin. Paksusta (0,15mm) kerroksesta mitattu liukoisuus oli 0,44 ppm, kun samasta aineesta ohuemmasta (0,1mm) kerroksesta mitattu liukoisuus oli 0,10 ppm (ILZRO Manual 1). Tarkka tutkimus lasituksen paksuudesta on tärkeää, jos halutaan optimoida lasituskerroksen vahvuus ja sulavuus.

Kaikki koelasitukset sulivat, mutta sulamattomimmat rajatapaukset olivat kiillottomia (AB21 ja AB31). Näissä tapauksissa lasikoostumukset olivat niin viskoosisia 1000 °C:ssa lämpötilassa, että

ne jähmettyivät paikalleen. Pinta tasoittui kerrokselliseksi lasimassaksi, missä kerrokset erottuivat selvästi. Jos lasituksen pinta jää sulamattomaksi ja silikaatin muodostusreaktio ei tapahdu loppuun asti, niin sulamattomuus lisää lyijyliukoisuutta. Tällaiset rajatapaukset voivat aiheutua epätarkkuudesta uunien ladonnassa ja uunien osa-alueiden välisistä lämpötilaeroista polton aikana.

7.2 Polttoaika ja jäähtymisnopeus

Kokeet tehtiin sähköuunissa, hapettavassa poltossa, jolloin uunissa oli ns. normaali määrä muuta tavaraa. Pyrkimyksenä oli tehdä poltto-olosuhteista haudutuksen ja jäähtymisen osalta mahdollisimman käytännön läheisiä. Polttoaika oli n. 7 h tilavuudeltaan 110 l-uunissa. Polttolämpötila oli Sk.05a (1000 °C). Polton loppuvaiheessa ei haudutettu, koska uuniin ladotulla tavaran määrällä pyrittiin saamaan aikaan jälkihaudutuslämpö.

Koepalojen poltto-ohjelma:		
Vaihe	T °C	C°/h
1	200	60
2	600	60
3	1000	150

Polttoajan pituudella on vaikutus lyijyliukoisuuteen. Polttoaikaa pidentämällä voidaan alentaa lyijyliukoisuutta. Amerikkalaisen tutkimuksen mukaan samaa lasitusta poltettiin eri aikamääriä (esim. 4 h, 8h ja 12h). Testausmenetelmän tuloksena voitiin todeta, että polttoajan lisäys edisti lyijyoksidin ja piidioksidin reagoitokykyä ja vähensi lyijyliukoisuutta (ILZRO Manual 1: 7 ja 87).

7.3 Polttoatmosfääri

Pelkistävän atmosfäärin koepoltto suoritettiin puu-uunissa. Poltossa pyrittiin optimoimaan normaaliolosuhteet ja kokeet poltettiin täyteen ladotussa uunitilassa. Uunin koko vastasi tilavuudeltaan sähköuunia, mutta polttoaika oli yhtä tuntia lyhyempi kuin sähköuunissa. Lievää pelkistymistä tapahtui koko polton ajan. Polttolämpötila oli Sk.06a-05a (980 - 1000°C).

Kokeet osoittivat, että poltto oli jäähtynyt nopeasti ilman jälkilämmön haudutusvaihetta. Pelkistävä poltto poltettiin n. 20°C alemmaksi kuin hapettava. Sekä puu- että sähköuunissa poltetuissa lasituksissa voi sulavuudessa havaita vähäisiä muutoksia. Puu-uunin hiilen vaikutus kompensoi sulavuuden, joka oli saatu aikaan sähköuunissa korotetulla polttolämpötilalla. Parhaiten polttoatmosfäärien ero näkyy boorioksidin vaikutuksesta syntyneen maitomaisuuden häviämisenä. Amerikkalaisen tutkimuksen mukaan suoritetuissa kokeissa kaikki näyttekupit poltettiin kaasuuunissa pelkistävässä atmosfäärissä. Tutkimus ei antanut näyttöä siitä, että pelkkä pelkistys sellaisenaan vaikuttaisi lyijyliukoisuuteen.

8 Lyijyliukoisuustesti ja liukoisuusteoriat

Lyijyn liukenevuutta voidaan mitata etikkahappoliuoksesta atomiabsorptiospektrofotometrillä kansainvälisessä standardissa ISO 6486/1-2 (liite IV), esitetyllä menetelmällä. Tutkimuksessa mukana olevista koelasituksista vain muutamasta voitiin teettää tarkka liukoisuusmääritys, koska oman laitoksen ulkopuolelta ostettavat laboratoriopalvelut ovat kalliita.

Laboratoriotestien lisäksi on lyijylasituksien liukoisuuden määrittämistä varten kehitetty teorioita ja laskukaavoja, joiden avulla voidaan ilmoittaa lasituksen oletettu liukoisuus. Tutkimuksen lasituksia

tarkasteltiin teoreettisesti liukoisuusteorioita keskenään vertailemalla ja lisäksi verrattiin liukoisuusteorioiden paikkansa pitävyyttä laboratorion testaustuloksiin.

8.1 Lyijyliukoisuustesti

Kaikista mukana olevista koelasituksista valittiin kymmenen lyijyliukoisuuden mittausta varten. Valintaan vaikutti PbO:n suuri määrä RO- ryhmässä, sekä alkalioksidien että boorioksidin määrät suhteessa lyijyoksidin vähenemiseen. Laboratoriomittaukset suoritettiin Valtion teknillisessä tutkimuskeskuksessa kahden desilitran vetoisista kulhoista.

8.1.1 Lyijyn testausmenetelmä

Sisältä lasitettu kulho täytetään reunoja myöten 4% etikkahappoliuoksella ja sitä seisotetaan täysinäisenä 24 tuntia huoneen lämpötilassa. Etikkahappoliuoksesta mitataan liuenneen lyijyn määrä, minkä perusteella määritetään liukoisuus milligrammoina pinnan neliödesimetriä kohti. KTM365/85 -päätöksen (Kauppa- ja teollisuusministeriö) mukaan liuokseen saa siirtyä enintään 0,5 mg lyijyoksidia pinnan neliödesimetriä kohti. Lyijyn liuenneen määrä ilmoitetaan ppm-yksikköinä (parts per million, miljoonasosa), mikä on yksi milligramma litraa kohti. Vertailuksi voidaan mainita, että EEC:n ohjeellisen säännön (84/500/EEC) mukaan saa näytteen kaltaisista astioista liueta lyijyoksidia enintään neljä milligrammaa litraa kohden eli 4 ppm.

8.2 Thorpen ja Mellorin teoriat

Lyijylasituksen käyttöä taloustavaroissa ja keramiikkatehtaiden työntekijöiden terveyttä koskevia tutkimuksia oli meneillään 1800-luvulla eri maissa, joissa teollisesti valmistettiin suuria määriä matalanpolton tuotteita (fajanssi- ja majolikalasitukset). Professori Thorpe ja tohtori Oliver keskittyivät yhdessä tutkimaan lyijyliukoisuutta 1890-luvulla Englannissa. Heidän tutkimustaan edisti huomattavasti saksalaisen tutkijan kehittämä empiirinen kaava. Tutkija Seger oli saanut valmiiksi vuonna 1886 kehittämänsä metodin, miten lasituksen raaka-ainekoostumus saadaan hajotettua oksideiksi kohtalaisen tarkoin kemiallisin perustein. Tutkimalla satoja sairaskertomuksia Thorpe teki lyijyn vaarallisuudesta ennakoivat johtopäätöksensä vuonna 1899. Kvartsipölyn aiheuttaman sairauden lisäksi oli olemassa toinen vaara, lyijypöly, mikä aiheutti sairauksia keramiikka-alan työntekijöille.

Professori Thorpe ja tohtori Oliver suosittelivat että lyijyoksidi tuli sulattaa kvartsin kanssa ennen kuin se lisättäisiin lasitukseen. Thorpe havaitsi, että kun lyijyoksidia ja kvartsia sulatettiin eri suhteissa, niin yhdisteet vaikuttivat eri tavalla vatsanesteisiin ja verisuoniin. Hän huomasi esimerkiksi, että yhdisteestä, jossa on yhtä monta molekyyliä lyijyoksidia kuin kvartsia (lyijymonosilikaatti), liukeni vielä huomattavassa määrin lyijyä. Thorpen lyijyliukoisuustutkimus selvitti myös, että jos kvartsin osuus kaksinkertaistettiin (lyijybisilikaatti) niin liukoisuus väheni paljon enemmän kuin puolet edellisestä. Lyijy-yhdisteiden tutkimiseksi Thorpe kehitti apulaisensa kanssa lyijyliukoisuuden laskemisperiaatteen, mikä on vanhin teoreettinen tutkimusmenetelmä (Green 1979: 72-75, Lawrence et al.1982: 253).

Thorpen mukaan tuli laskea yhteen lasituksen empiirisestä kaavasta sekä sulattavat oksidit että alumiinioksidi ja sitten kertoa se 223:lla (PbO:n molekyylipaino). Tämän jälkeen edellinen jaetaan kaavan piin ekvivalenttiluvulla, joka on kerrottu 60:llä (SiO₂:n molekyylipaino). Laskutoimituksen vastauksen ei tulisi olla suurempi kuin 2, jotta sulatteen liukoisuus vatsanesteisiin olisi turvallisuuden rajoissa.

(1) Thorpen liukoisuuslaskukaava

$$\frac{RO + Al_2O_3}{RO_2} \times \frac{223}{60} = 2$$

Englantilainen keraamikko ja kemisti J. W. Mellor yksinkertaisti Thorpen laskukaavaa 1930 -luvulla ja jätti pois kertoimen $\frac{223}{60}$

Jos liukoisuuslaskukaavaa käyttäen lasituksen oksideista laskettu suhdeluku on yhtä suuri tai pienempi kuin 0,5, niin Mellorin teorian mukaan sulatteen liukoisuus on hyväksyttävän alhainen (ILZRO Manual 1: 95, Salmenhaara 1975: 1-3, Lawrence et al.1982: 253).

8.2.1 Koelasituksien Thorpen liukoisuusarvot

Taulukossa 1 on esitetty tulokset, jotka on saatu Thorpen laskukaavaa käyttämällä. Koelasituksien empiirisistä kaavoista on laskettu niiden liukoisuusarvot. Tuloksia on verrattu Thorpen liukoisuuden rajaavaan lukuun 2. Lasitukset on järjestetty liukoisiin (merkki -) ja ei liukoisiin (merkki +) Thorpen raja-arvon mukaan.

TAULUKKO 1: Tutkimuksen koelasituksien Thorpen raja-arvot

<u>Lasitus</u> ¹⁾	<u>Thorpe-luku</u> ²⁾	<u>Liukoisuus</u> ³⁾
A4	2,95	-
A42	2,87	-
AB31	2,8	-
A1/KS-63	2,79	-
AB21	2,7	-
AB11	2,68	-
AB33	2,52	-
A1/AH-82	2,09	-
AB23	2,05	-
AB10	1,99	+
AB13	1,98	+
AB20	1,98	+
A3	1,94	+
AB30	1,93	+
A41	1,9	+
A2	1,86	+
A1/AH-85	1,84	+
AB32	1,66	+
AB22	1,35	+
AB12	1,24	+

1) Koelasituksien nimet (ks.luku 5)

2) Thorpen luku saadaan kaavasta (1)

3)

- = liukoinen lasitus (huono)

+ = ei-liukoinen lasitus (hyvä)

Tarkastelemalla koelasituksien Thorpen arvoja huomattiin, että lasituksien liukoisuus oli yleensä pienempi käytettäessä kvartsia kuin käytettäessä wollastoniittia raaka-aineena. Wollastoniittia lähtöaineena käytettäessä koelasituksista ainoastaan AB13 (Thorpe-lukuarvo 1,98) on vähäliukoinen. Teoria antaa epätäydellisen arvion lyijyliukoisuudesta. Jotta saataisiin todellisempi kuva liukoisuustilanteesta, tulisi Al_2O_3 :n olla nimittäjässä ja laskea yhteen RO_2 :n kanssa.

8.3 Epplerin teoria

Englannissa Podmoren tehtaan tutkijat jatkoivat lyijysulatteiden kehittämistä ja tutkimusta. Vuosisadan alussa lyijy-yhdisteiden käyttäytymisen selvitystyöstä oli tullut laaja kansainvälinen kiinnostuksen kohde. Amerikkaan oli perustettu The Lead Industries Association, The United States Potters Association ja vähän myöhemmin kansainvälinen yhdistys ILZRO (The International Lead Zink Research Organization, Inc).

Amerikkalainen tutkija Eppler esitti 1970 -luvun puolessa välissä uuden teorian lyijyn liukoisuuteen vaikuttavista tekijöistä. Suuren lyijytutkimustyön jälkeen Eppler päätyi esittämään teorian, jonka mukaan lasituskoostumus sisältää hyviä, liukoisuutta alentavia tekijöitä, ja huonoja liukoisuutta lisääviä tekijöitä.

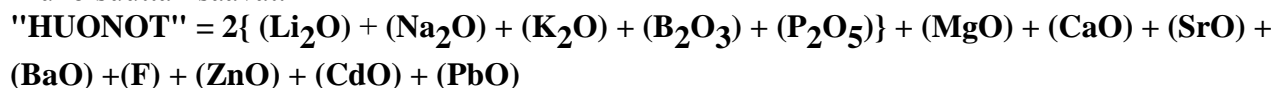
Voitiin osoittaa, että pii, alumiini, zirkonium ja muut samankaltaiset aineet, kuten titaani ja tina ovat tehokkaita vaikuttajia lasituksen lyijyliukoisuuden alentumisessa.

Liukoisuutta vähentävät:



Samoin osoitettiin tutkimalla teollisuudessa käytettyjä matalanpolton lasituksia, että alkalit, maa-alkalit, boorioksidi, fluoridi, fosfaatti, sinkkioksidi, kadmium, ja lyijyoksidi vaikuttavat melko tehokkaasti lasituksen lyijyliukoisuutta lisäävästi. On huomioitava, että huonoihin vaikuttajiin kuuluvat sellaiset kuten, liukoisen verkkorakenteen muodostaja B_2O_3 ja fluoridi, joka katkaisee silikaatin verkkorakenteen. Edellä mainitut toimivat yhdessä kaikkien verkkorakenteen muokkaajien kanssa.

Liukoisuutta lisäävät:



Epplerin teorian mukaan lasketaan lasituksien ekvivalenttiluvuista liukoisuutta VÄHENTÄVÄT = "HYVÄT" ja liukoisuutta LISÄÄVÄT = "HUONOT" erikseen yhteen, teoria-arvon suhdeluku saadaan ottamalla neliöjuuri "huonoista", ja saadulla luvulla jaetaan "hyvät". Eppler kutsuu saatua lukuarvoa "Figure of Merit".

$$(2) \text{ Epplerin liukoisuusluku (Figure of Merit) } = \frac{\text{"HYVÄT"}}{\sqrt{\text{"HUONOT"}}}$$

Epplerin teorian mukaan lyijylasitus on liukoista, kun "hyvä-huono" -suhdeluku hänen kaavallaan laskettuna on suurempi kuin 2,05. Teoriaan liittyi raja-alue, joka on arvojen 2,05 - 1,80 välissä. Näiden lukujen välisellä alueella liukoisuus on epävarma. Lasitukset, joiden suhdeluku on pienempi kuin 1,8, ovat todennäköisesti lyijyliukoisia (Lawrence et al. 1982: 254, Nordyke 1984: 103-104).

8.3.1 Koelasituksien Epplerin liukoisuusarvot

Taulukossa 2 on lasitukset järjestetty Epplerin mukaan liukoisuus järjestykseen. Ylimpänä on (arvo yli 2,05) teoreettisesti vähäliukoiset lasitukset ja keskellä on epävarma liukoisuusalue (2,05-1,80) ja alinna negatiiviset liukoisuustulokset, luku alle 1,8.

TAULUKKO 2: Koelasituksien Epplerin liukoisuusarvo

Lasitus ¹⁾	Eppler-L ²⁾	2 ³⁾	2,05-1,80 ⁴⁾	1,8 ⁵⁾
AB12	2,861	+		
A41	2,633	+		
AB30	2,505	+		
AB20	2,447	+		
AB10	2,44	+		
A3	2,352	+		
AB32	2,295	+		
A1/AH-82	2,176	+		
AB31	2,153	+		
AB22	2,112	+		
A2	2,066	+		
A1/AH-85	1,864		+-	
AB11	1,855		+-	
AB21	1,826		+-	
A42	1,729			-
A4	1,668			-
AB13	1,624			-
A1/KS-63	1,621			-
AB33	1,581			-
AB23	1,496			-

1) Koelasituksien nimet (ks.luku 5)

2) Epplerin luku saadaan kaavasta (2)

3) + = ei-liukoinen lasitus (hyvä), Epplerin arvo >2

4) +- = epävarma-alue 2,05-1,8

5) - = liukoinen lasitus (huono), Epplerin arvo <1,8

9 Tulokset ja päätelmät

Tutkimukseen kuuluvista lasituksista on laskettu eri teoriakaavoilla liukoisuusarvot sekä Thorpen että Epplerin teorian mukaan. Liukoisuusarvoja verrattaessa keskenään voidaan todeta, että tulokset ovat osittain yhteneväiset, ja osittain toisistaan poikkeavat. Koelasituksien liukoisuustuloksia on tarkasteltu lyijyoksidin suhteena alumiinioksidiin ja piidioksidiin, koska ne ovat lyijyliukoisuutta vähentäviä tekijöitä.

Todennäköistä on, että lyijyn liukoisuuteen vaikuttavat lasin pehmenemislämpötilassa tapahtuvat useat yhtäaikaisten reaktioiden, jotka aiheutuvat muiden lasitusta muokkaavien oksidien reagoinnista piin kanssa tai keskenään. Kemiallisten liukoisuustekijöiden lisäksi on aikaisemmin luvussa 7 käsitelty muita teknisiä vaikuttajia, jotka liittyvät lasituksen käyttöön. Teoreettisen pohdinnan merkitys on suuntaa antava lasituksen liukoisuusarviota tehtäessä. Laboratoriotesteissä saadut mittaustulokset ovat varsinaista luotettavaa tietoa lyijyliukoisuudesta, koska ainoastaan näissä käytännössä suoritetuissa testeissä pystytään kerralla selvittämään kaikkien lasituksen sulamisreaktiossa osallisina olevien tekijöiden yhteisvaikutus. Tutkimukseen liittyvistä lasituksista valittiin kymmenen näytettä, joiden lyijypitoisuus selvitettiin ISO 6486/1 standardin mukaan. Näitä tuloksia on vertailtu teoreettisiin liukoisuusarvoihin.

9.1 Lasitusten liukoisuuslukujen vertailu

Sekä Thorpen että Epplerin liukoisuusteorioita käsittelevien taulukoiden 1 ja 2 tiedot on yhdistetty taulukossa 3, jotta eri teorioiden antaman informaation vertailu olisi helpompaa. Taulukossa 3 lasitusten liukoisuusarvot on järjestetty uusimman lyijytutkimuksen, Epplerin teorian mukaan vähäliukoisista lyijylasituksista runsasliukoisiin. Tulokset osoittavat, että eri teorioita käyttäen koelasitukset jakautuvat kolmeen ryhmään. Osa lasituksista on molempien teorioiden arvioimina hyviä, vähäliukoisia, mikä tarkoittaa käytännössä, että lyijyä liukenee, mutta ei terveydelle vaarallisia määriä. Toisen ryhmän muodostavat lasitukset, joiden kohdalla teorioiden tulokset poikkeavat toisistaan. Se on epävarma tulosalue johtuen teorioiden lähtökohtien erilaisuudesta. Kolmannen ryhmän muodostavat ne lasitukset, joista molemmat teoriat antavat negatiiviset tulokset.

TAULUKKO 3: Tutkimuksen koelasitusten Epplerin ja Thorpen liukoisuuslukujen vertailu

Lasitus ¹⁾	Eppler-L ²⁾	Thorpe-L ³⁾	Ep-L / Th-L ⁴⁾
AB12	2,861	1,24	+/+
A41	2,633	1,9	+/+
AB30	2,505	1,93	+/+
AB20	2,447	1,98	+/+
AB10	2,440	1,99	+/+
A3	2,352	1,94	+/+
AB32	2,295	1,66	+/+
A1/AH-82	2,176	2,09	+/-
AB31	2,153	2,80	+/-
AB22	2,112	1,35	+/+
A2	2,066	1,86	+/+
A1/AH-85	1,864	1,84	+/-
AB11	1,855	2,68	+/-
AB21	1,826	2,70	+/-
A42	1,729	2,87	-/-
A4	1,668	2,95	-/-
AB13	1,624	1,98	-/+
A1/KS-63	1,621	2,79	-/-
AB33	1,581	1,98	-/+
AB23	1,496	2,05	-/+

1) Koelasitusten nimet (ks.luku5)

2) Epplerin luku saadaan kaavasta (2)

3) Thorpen luku saadaan kaavasta (1)

4)

+ = ei-liukoinen lasitus (hyvä)

- = liukoinen lasitus (huono)

+/- = epävarmaliukoisuus (raja-alue)

9.2 Teoria-arvojen suhde lyijyoksidin, alumiinioksidin ja piidioksidin

Teoreettisia liukoisuustuloksia on arvioitu vertaamalla Epplerin ja Thorpen positiivi-negatiivituloksia eri koelasitusten lyijy-, alumiini- ja piidioksidin ekvivalenttilukuihin. Koska liukoisuuden väheneminen edellyttää lyijyoksidin sitoutumista silikaatiksi, on se riippuvainen piin ja alumiinin ainemäärien riittävydestä.

9.2.1 Teoreettisesti vähälyijyiset lasitukset

Ryhmän kaikilla koelasituksilla on molemmat teoria-arvot positiiviset ja lasitukset ovat vähäliukoisia. Ryhmässä on eri määriä lyijyoksidia, vaihtelut ovat 0,054 ekv. ja 0,695 ekv. välillä. Vastaavasti alumiinioksidin määrä vaihtelee lasituksissa enemmän kuin piidioksidin.

Taulukossa 4 on verrattu keskenään eri koelasituksia, jotka teoreettisesti arvioiden ovat vähäliukoisia hyväksytyjen raja-arvojen puitteissa. Vähäliukoisuus voi näissä lasituksissa johtua vähäisestä lyijymäärästä (esim. AB10) yhtä hyvin kuin suuresta alumiinin (esim. AB20) tai piin (esim. AB12) määrästä, tai mahdollisesti kaikista kolmesta edellä mainituista syistä (esim. AB30).

Koelasituksista A3 sisältää suurimman PbO:n määrän, 0,695 ekvivalenttia, mikä ylittää liukoisuusteorioiden sallimat liukoisuuksien turvallisuusrajat, mikäli alumiinioksidia on 0,204 ekvivalenttia ja piidioksidia 2,290 ekvivalenttia.

TAULUKKO 4: Epplerin ja Thorpen liukoisuusarvion mukaan teoreettisesti vähälyijyiset koelasitukset

Lasitus ¹⁾	Ep/ Th ²⁾	PbO ³⁾	Al ₂ O ₃ ³⁾	SiO ₂ ³⁾
A2	+/+	0,443	0,173	2,346
A3	+/+	0,695	0,204	2,290
A41	+/+	0,678	0,219	2,369
AB10	+/+	0,054	0,528	2,836
AB12	+/+	0,077	0,276	3,798
AB20	+/+	0,166	0,473	2,752
AB22	+/+	0,221	0,262	3,456
AB30	+/+	0,473	0,321	2,522
AB32	+/+	0,526	0,233	2,732

1) Koelasituksien nimet (ks.luku 5)

2) Epplerin kaavan (2) ja Thorpen kaavan (1) hyvät arvot

3) Koelasituksien empiiristen kaavojen ekvivalenttiluvut (ks.luku 5)

9.2.2 Lyijyliukoisuuden raja-alue

Ryhmän lasitukset ovat epävarmoja lyijyliukoisuuden suhteen, koska toisen teorian mukaan, ne ovat liukoisia ja toisen mukaan vähäliukoisia. Osa lasituksista kuuluu Epplerin teorian epävarmalle alueelle, missä liukoisuutta ei voi tarkasti määrittää. Thorpe ei tunne teoriassaan raja-alueita, vaan kaikki lasitukset, jotka ylittävät teoria-arvon 2 ovat liukoisia. Lasitukset A1/AH-82 (Th. kaava-arvo 2,09) ja AB23 (Th. kaava-arvo 2,05) ylittävät niin niukasti liukoisuusrajan, että laboratoriotutkimus on tarpeellinen asian varmistamiseksi.

TAULUKKO 5: Epplerin ja Thorpen teorioiden liukoisuuden ja vähäliukoisuuden raja-alue koelasituksissa

Lasitus ¹⁾	Ep / Th ²⁾	PbO ³⁾	Al ₂ O ₃ ³⁾	SiO ₂ ³⁾
A1/AH-82	+/-	0,708	0,111	1,968
A1/AH-85	+/-	0,435	0,133	2,284
AB31	+/-	0,351	0,238	1,632
AB13	-/+	0,053	0,189	2,319
AB33	-/+	0,379	0,168	1,713
AB11	+/-	0,041	0,401	1,929
AB21	+/-	0,125	0,357	1,848
AB23	-/+	0,154	0,183	2,131

1) Koelasituksien nimet (ks.luku 5)

2) Epplerin kaavan (2) ja Thorpen kaavan (1) hyvät arvot

3) Koelasituksien empiiristen kaavojen ekvivalenttiluvut (ks.luku 5)

Lyijyoksidin suhde alumiinioksidin ja piidioksidin ekvivalenttilukuihin on hyvin moniselitteinen epävarmalla liukoisuusalueella. Lasituksien kohdalla, missä molemmat teoriat ovat negatiivisia tai epävarmoja on alhainen lyijypitoisuus, mikä tarkoittaa sitä, että lasituksessa muut RO-ryhmän

oksidit vaikuttavat liukoisuuden lisääntymiseen. Lasitus A1/AH-82 on Epplerin mukaan vähäliukoinen ja Thorpen mukaan liukoisuusrajaa lähestyvä (2,09), sen voisi luokitella myös taulukkoon 4 kuuluvaksi. Tässä tapauksessa alumiinioksidin ja piidioksidin määrien täytyy muodostaa sellainen ideaalinen suhde, mikä kykenee vastaantamaan lyijyn ja sulamaan hyvin silikaatiksi.

9.2.3 Teorian mukaan lyijyliukoiset lasitukset

Kolmanteen ryhmään kuuluvat lyijyliukoiset lasitukset, joiden liukoisuutta tukevat molemmat teoriat. Koelasituksista niitä on ainoastaan kolme. Lasituksia on verrattu keskenään taulukossa 6. Yhteistä näille lasituksille on, että kaikissa on vähemmän piitä kuin vähäliukoisissa ja epävarmoissa liukoisuustapauksissa. Kvartsin oikealla määrällä suhteessa lyijyoksiidiin on merkitystä, jotta muodostuisi tarpeeksi kestävä ja ei-liukoinen silikaatti.

TAULUKKO 6: Epplerin ja Thorpen teorioihin perustuvat lyijyliukoiset koelasitukset

Lasitus ¹⁾	Ep/ Th ²⁾	PbO ³⁾	Al ₂ O ₃ ³⁾	SiO ₂ ³⁾
A1/KS-63	-/-	0,735	0,114	1,473
A4	-/-	0,512	0,15	1,442
A42	-/-	0,498	0,161	1,492

1) Koelasituksien nimet (ks.kappale 5)

2) Epplerin kaavan (2) ja Thorpen kaavan (1) hyvät arvot

3) Koelasituksien empiiristen kaavojen ekvivalenttiluvut (ks. luku 5)

9.3 Lyijyteorioiden arviointi

Jos verrataan eri teorioiden tulosten pohjalta ryhmiteltyjä lasituksia taulukoissa 4, 5 ja 6, niin voidaan todeta, että vähäliukoisissa lasituksissa alumiinioksidia ja piidioksidia on enemmän kuin liukoisissa ja liukoisuuden raja-alueella olevissa lasituksissa. Epävarmalla liukoisuusalueella piidioksidin määrä pienenee. Koelasituksista olivat muutamat teoreettisesti liukoisia, mutta niihin kuuluvan jokaisen lasituksen alumiini-pii-suhde on alhaisempi verrattuna edellisiin.

Eri liukoisuusryhmissä, jotka on esitetty taulukoissa 4, 5 ja 6 alumiinin ja piin suhde pysyvät vakiona, koska jos lasituksissa alumiinin käyttö kasvaa, vastaavasti piidioksidin osuus vähenee ja päinvastoin, jotta lasitus sulaisi tietyllä polttomarginaalilla matalan polton lämpötila-alueella. Molemmat eivät voi kasvaa tai vähentyä yhtä aikaa muuttamatta sulamislämpötilaa.

9.4 Lasituksien laboratoriotutkimus

Teoreettisen tarkastelun avulla voi selvittää suuren määrän liukoisuuteen vaikuttavista osatekijöistä. Erityisesti oksidien yhteisten reaktioiden arviointi ilman laboratoriomittauksia on lähes mahdotonta johtuen raaka-aineiden eri pehmenemislämpötiloista. Koelasituksien teoreettinen tutkimus tarvitsisi käytännössä mittalaitteilla osoitettuja vertailulukuja, jotta eri liukoisuustekijät saataisiin huomioiduksi. Tässä vaiheessa päätettiin teetättää liukoisuusmääritykset kymmenestä koelasituksesta Valtion teknillisessä tutkimuskeskuksessa (VTT).

9.4.1 Näytteiden valinta

Tutkimukseen valittiin näytteet Epplerin ja Thorpen teorioiden tulosten perusteella. Ensimmäinen valinta koski lasituksia, joiden molemmat teoria-arvot määrittelivät lasituksen vähäliukoiseksi. Valittiin lasitukset A41, AB30, AB20, AB10 ja A3. Seuraavaksi valittiin kaikki kolme näytettä, jotka olivat teoreettisesti selvästi liukoisia. Lasitukset olivat A42, A4 ja A1/KS-63. Viimeiseksi

valittiin kaksi lasitusta, A1/AH-82 ja AB33, joilla eri teorioiden antamat liukoisuusarvot olivat teorioiden poikkeavuusalueelta.

9.5 Liukoisuustutkimus ja tulokset

VTT:n tutkimus on suoritettu standardissa ISO 6486/1 esitettyllä menetelmällä. Kauppa- ja Teollisuusministeriön (KTM) päätöksen 365/85 mukaan saa enintään $0,5\text{mg}/\text{dm}^2$ lyijyä liueta astiasta. EEC:n (European Economical Community) ohjeellisen säännön 84/500/EEC mukaan saa näytteen kaltaisista astioista liueta lyijyä enintään $4\text{ mg}/\text{l}$. Koelasituksien laboratoriomittaukset lyijyliukoisuuksista on ilmoitettu taulukossa 7. Sarakkeet on nimetty tutkittujen lasitusnäytteiden määrityksen ja polttolämpötilan mukaan. Liukoisuus testattiin kahdessa eri lämpötilassa (960°C ja 1000°C) poltetuista lasituspinnoista, siksi että keramiikan polttolämpötilat vaihtelevat uuniin eri osissa jonkin verran riippuen esineiden ladonnasta ja uuniin koosta. VTT on ilmoittanut tuloksensa lisäksi kahdella eri tavalla KTM:n päätöksen mukaisesti milligrammoina neliödesimetriä kohden sekä EEC:n direktiivin mukaan milligrammoina litraa kohden.

Epplerin ja Thorpen teorioiden liukoisuusarvojen vertailun helpottamiseksi VTT:n tulosten kanssa, on lasitukset järjestetty taulukossa 7 todellisten liukoisuuksien mukaan vähäliukoisesta liukoiseen. Laboratoriotuloksien perusteella voi päätellä kaikista testatuista lasituksista, että poltettaessa korkeammalle lyijyoksidin liukenevuus vähenee. Polttolämpötilan nousu on 40°C . Lyijyoksidin alkaa haihtua lämpötilan kohotessa 1000°C :een tai siitä ylöspäin. Haihtumisen merkitys on vähäinen näin matalalla lämpötilan muutosalueella. Mutta voidaan olettaa, että lämpötilamuutos lisää lyijyn kykyä sitoutua lujemmin silikaatin verkkorakenteeseen ja että siinä mielessä lämpötilan nousulla on merkitystä liukoisuuden muutokseen.

TAULUKKO 7: Koelasituksien liukoisuusteorioiden tulosten VTT:n tulosten vertailu

Lasitus ¹⁾	Ep / Th ²⁾	KTM ³⁾	KTM ³⁾	EEC ⁴⁾	EEC ⁴⁾
		mg/dm^2 , 960°C	mg/dm^2 , 1000°C	mg/l , 960°C	mg/l , 1000°C
A1/AH-82	+/-	0,08	0,07	0,61	0,51
AB30	+/+	0,11	0,09	0,84	0,65
A3	+/+	0,10	0,09	0,75	0,72
A41	+/+	0,16	0,11	1,09	0,82
A42	-/-	0,22	0,12	1,65	0,92
AB10	+/+	0,25	0,14	1,89	1,06
A4	-/-	0,33	0,19	2,52	1,41
AB33	-/+	0,33	0,23	2,52	1,75
AB20	+/+	0,62	0,26	4,70	2,00
A1/KS-63	-/-	4,60	1,70	35,00	12,60
Merkki	Vähäliuk.+ Liukoinen - Epävarma +/-	max.0,5mg	max 0,5mg	max.4mg	max.4mg

1) Koelasituksien nimet (ks. luku 5)

2) Epplerin kaavan (2) ja Thorpen kaavan (1) arvot

3) Koelasituksien liukoisuus määritetty KTM:n päätöksen mukaan

4) Koelasituksien liukoisuus määritetty EEC:n päätöksen mukaan

9.5.1 Lyijylasitukset

VTT:n tutkimuksen mukaan valituista koelasituksista on vähäliukoisin A1/AH-82, minkä liukoisuusarvo on $0,08\text{ mg}/\text{dm}^2$ 960°C :ssa. Se eroaa muista tutkituista lasituksista siten, että ainoastaan siinä on käytetty muuta lyijysulattaa kuin monosilikaattia. Käytetyn sulatteen kaava on

1PbO. 0,125 TiO₂. 1,54 SiO₂. Epplerin teorian mukaan liukoisuutta vähentää sulatteen koostumukseen kuuluvat oksidit TiO₂ ja SiO₂.

Suurin lyijyliukoisuus (4,6 mg/dm² /960 °C) mitattiin lasituksesta A1/KS-63, missä lähtöraaka-aineena on käytetty lyijyvalkoista. Kuviossa 1 on esitetty edellä mainituista lasituksista empiiristen kaavojen vertailu, mistä ilmenee sulatteen käytön tuoma muutos lasituksen piidioksidin lisäyksenä.

Edellä esitetyn perusteella voidaan päätellä, että **sulateyhdisteen rakenteella on suuri merkitys Pb:n liukoisuuteen**. Kuvassa 9 on esitetty mikroskooppikuvana samassa lämpötilassa 960°C sulatettu lyijy-yhdiste, 1PbO. 0,125 TiO₂. 1,54 SiO₂ (lyijyseskvisilikaatti) ja toinen yhdiste 1PbO. 1 SiO₂. (monosilikaatti). Lyijymonosilikaatin pehmenemisreaktio alkaa jo 450°C:ssa ja lasin muodostus tapahtuu 700-765°C:en välillä (Singer 1969). Monosilikaattinäyte sulii täydellisesti lasiksi 960°C:en lämpötilassa, kun seskvisilikaatti reagoinnissaan hitaampana yhdisteenä muodosti runsaasti kuplia (kuva 9).

Lasituksen A1/AH-82 liukoisuusarvo on 0,08 mg/d m² 960°C ja vähenee poltettuna 40°C:tta korkeammalle 0,07 mg/dm² 1000°C. Vastaavasti lasituksen A3 liukoisuusarvo on 0,1 mg/d m² 960°C ja sen liukoisuus pienenee 0,09 mg/d m² 1000°C.

Lasitusten A1/AH-82 ja A3 empiiriset kaavat

Lasitus	PbO	K ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
A1/AH-82	0,708	0,099	0,153	0,037	0,111	1,968	0,088
A3	0,695	0,124	0,138	0,042	0,204	2,290	-

Lasitusten A1/AH-82 ja A3 empiirisiä kaavoja vertailemalla voi todeta, että vähempi liukoisessa lasituksessa A1/AH-82 on enemmän PbO:ta ja vähemmän SiO₂:ta. Vastaavasti liukoisemmassa lasituksessa A3:ssa on sekä alumiinia että piitä enemmän vastaanottamassa PbO:ta. Tästä voi päätellä, että **jos sulatteesta itsestään liukenee lyijyä enemmän niin se lisää lyijyn liukoisuutta lasituksessa. Lyijymonosilikaatista liukenee lyijyä helpommin kuin seskvisilikaatista.**

Lyijylasituksissa A3 ja A41 on käytetty lyijyoksidin lähtöraaka-aineena yksistään lyijysulatetta (monosilikaatti), eikä sekoitettu lyijy- ja booraksisulatteita keskenään kuten AB-lasituksissa.

Epplerin ja Thorpen mukaan A3 ja A41 ovat vähäliukoisia. Myös VTT:n tulokset ovat hyviä molemmilla lasituksilla. Niissä on lyijyn liukenevuus suuruusluokkaa 0,1. Eri polttokorkeuksissa sulatetuista näytteistä testattu liukoisuuden määrän pieneneminen osoittaa lyijylasituksen oikean polttolämpötilan merkityksen. Taulukossa 8 on esitetty lyijylasitusten liukoisuuden väheneminen prosentteina jos polttolämpötilaa kohotetaan 40°C.

TAULUKKO 8: Lasitusten A3, A41, A42 ja A4 liukoisuuden %- vähennys lämpötilan noustessa 40°C.

Lasitus ¹⁾	mg/dm ² /960 °C ²⁾	mg/dm ² /1000 °C ²⁾	vähennys-% ³⁾
A3	0,1	0,09	10,00
A41	0,16	0,11	31,25
A42	0,22	0,12	45,45
A4	0,33	0,19	42,42

1) Koelasitusten nimet (ks.luku 5).

2) Koelasitusten liukoisuus määritetty KTM:n päätöksen mukaan.

3) Liukoisuuden vähennys %, kun lämpötila nousee 960 °C:sta 1000 °C:een.

Lasituksilla A4 ja A42 ovat teoria-arvot negatiiviset johtuen piidioksidin ekvivalenttilukujen pienuudesta. Lasituksissa liukoisuuden väheneminen on prosenteissa suurempi kuin lasituksilla A3 ja A41. Lasituksissa A4 ja A42 lämpötilan nousu 40°C:tta vaikuttaa lasituksen sulamiskyvyn muutokseen ja huomattavaan liukoisuuden vähentymiseen.

Lasituksien A3, A4, A41 ja A42 empiiriset kaavat

Lasitus	PbO	K ₂ O	CaO	ZnO	A ₂ O ₃	SiO ₂
A3	0,695	0,124	0,138	0,042	0,204	2,290
A41	0,678	0,138	0,139	0,043	0,219	2,369
A4	0,512	0,091	0,364	0,031	0,15	1,442
A42	0,498	0,101	0,368	0,031	0,161	1,492

Lasitukset A3, A4, A41 ja A42 poikkeavat toisistaan, siten että lasituksissa A4 ja A42 on kalsiumin osuus kasvanut ja vastaavasti vähentynyt sekä alumiinioksidin että piidioksidin määrät. Lasituksissa A4 ja A42 lyijyoksidin ja piin suhde on pienempi kuin lasituksissa A3 ja A41. Lämpötilan nostaminen vähentää liukoisuutta tehokkaimmin lasituksessa A42.

Lasituksien empiirisistä kaavoista voi huomata, että suhteellisen vähäisillä tekijöillä on vaikutusta lyijyliukoisuuden pienentymiseen lämpötilan kohotessa. **Lyijylasituksen oikealla polttolämpötilalla on suuri merkitys lyijyliukoisuuteen. Lyijylasituksen tulee sulaa täysin läpikuultavaksi ja kiiltäväksi lasitepinnaksi.**

9.5.2 Alkalilyijylasitukset

Epplerin ja Thorpen liukoisuusteoria-arvot eivät huomioi lyijyn liukenevuutta alkali-booriyhdisteistä, eikä maa-alkalibooriyhdisteistä. Lasitukset AB10, AB20 ja AB30 ovat molempien teorioiden arvion mukaan ei-liukoisia. Lasitukset poikkeavat toisistaan ainoastaan monosilikaatin ja booraksisulatteen käyttömäärien suhteen, muilta osin ne ovat samankaltaisia. Lasituskaavoja on verrattu keskenään kuvioliitteessä 5 kuvioissa 13 a - d. Kuvioissa on esitetty samantyyppisten alkaliboori- ja maa-alkaliboorilasituksien empiiristen kaavojen eroavuudet. Lasitus AB10 sisältää näistä kolmesta tapauksesta vähiten PbO:ta (0,054 ekv.) ja AB 30 sisältää eniten (0,473 ekv.). Lasitus AB 20:ssä PbO:n osuus on tältä väliltä (0,166 ekv.).

Lasitus AB20 on eri teorioiden näkökulmasta vähäliukoinen, mutta todellisuudessa se on liukoinen. Liukoisuusluku on 0,62 mg/dm², 960°C, mikä ylittää vähän sallitun arvon. Liukeava lyijyn määrä vähenee 58%:a lämpötilan kohotessa 40°C:tta. Taulukossa 9 on esitetty lasituksien AB10, AB20 ja AB30 liukoisuuksissa tapahtuvat muutokset, kun lasitukset on poltettu kahdessa eri lämpötilassa.

TAULUKKO 9: Lasituksien AB10, AB20 ja AB30 liukoisuuden vähennys- % lämpötilan noustessa 40°C.

Lasitus ¹⁾	mg/dm ² /960 °C ²⁾	mg/dm ² /1000 °C ²⁾	vähennys-% ³⁾
AB10	0,25	0,14	40%
AB20	0,62	0,26	58%
AB30	0,11	0,09	18%

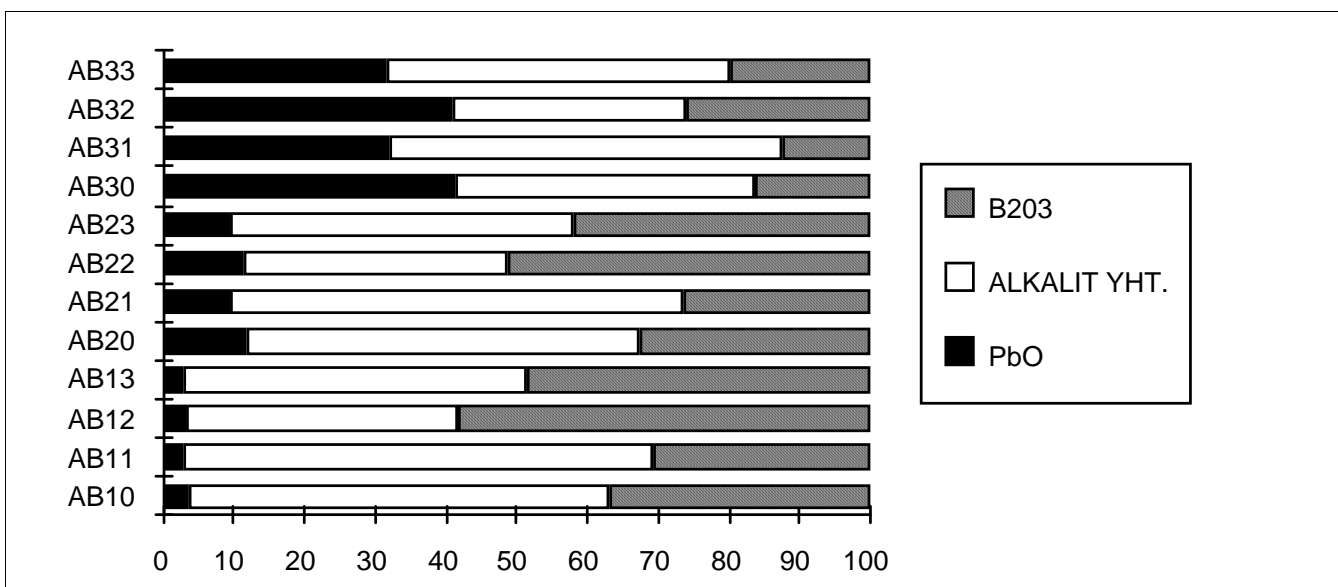
1) Koelasituksien nimet (ks.luku 5)

2) Koelasituksien liukoisuus määritetty KTM:n päätöksen mukaan

3) Liukoisuuden vähennys-%, kun lämpötila nousee 960°C:sta 1000°C:een

Lasituksessa AB20 on alkalien ja maa-alkalien yhteenlaskettu arvo 0,793 ja boorioksidin määrä 0,462, lyijyoksidia on 0,166. Lasitus muodostaa pehmeää boori-alkalilasia, mistä lyijy liukenee. Tämä tutkimus osoittaa, että **jos lyijymonosilikaattia on käytetty 10 - 20 % lisäsulatteena pääasiassa booraksisulatteella sulatetussa lasituksessa, muuttuu vähäinenskin lyijyn määrä aktiivisemmaksi pehmeässä alkaliboorilasitteessa. Erityisesti huomioitava että lasitus muuttuu vähäisestä lyijylisäyksestä lyijyliukoiseksi.**

Jos verrataan koelasitusten lyijyoksidin suhdetta alkalien yhteenlaskettuun määrään ja boorioksideihin, niin lasituksissa AB20, AB21, AB22 ja AB23 on PbO:n määrä liian suuri boori- ja alkalioksideihin nähden tutkitun lasituksen AB20 liukoisuuden perusteella. AB-koelasituksista, joissa on käytetty yhdessä lähtöraaka-aineina sekä monosilikaattia että booraksisulatteita, on esitetty yhteenvedo kuviossa 13.



KUVIO 13: Lasitukset AB10-AB23 ovat alkali- ja boorilasituksia, missä PbO:ta on prosentuaalisesti vähän ja AB30-AB33 ovat lyijyalkalilasituksia, missä boorioksidin osuus on vähäisin verrattuna muihin koelasituksiin.

Kuviossa 13 on esitetty pylväskaaviona lyijyoksidin suhde alkaleihin ja boorioksideihin. Lasituksia AB 10, 11, 12 ja 13 voidaan nimittää alkalilyijylasituksiksi. Ne sisältävät vähän PbO:ta, minkä vaikutus lasitusten sulatukseen ja lyijyliukoisuuteen muuttuu herkästi lämpötilan vaihteluiden mukaan (vrt. taulukko 9).

Keskimmäiset lasitukset AB20, 21, 22 ja 23 ovat lyijysuhteeltaan ongelmallisin alue. **Alkalisten ja booripitoisten lyijylasitusten varmaa lyijyliukoisuutta ei voi määrittellä teorioiden avulla, vaan ainoastaan laboratoriomittauksina.**

Lasitukset AB30, 31 32 ja 33 ovat lyijyalkalilasituksia. Niissä on eniten saavutettu lyijyoksidin käytön korvaamista tavoitelluissa esteettisissä vaatimuksissa värimetallioksidien värisävyt huomioonottaen.

Lasitus AB 30

Lasitus AB30:n tulos vastaa parhaiten tavoitteita pyrittäessä korvaamaan lyijyoksidin käyttöä maa-alkali- ja alkalibooraksisulatteilla. VTT:n tutkimuksessa AB30 lasituksesta liukenee PbO:ta 0,11 mg/dm² 960°C:ssa ja lämpötilaa nostamalla 1000°C:een liukenevuus vähentyy 18% ja lyijyä liukenee 0,09 mg/dm².

Lasitus AB30, empiirinen kaava

PbO	0,473		
K ₂ O	0,148		
Na ₂ O	0,080	A ₂ O ₃ 0,321	SiO ₂ 2,522
CaO	0,255		B ₂ O ₃ 0,185
ZnO	0,041		

Lasituksessa AB30 on alkaleja (0,228ekv) ja maa-alkaleja (0,255 ekv.) lähes yhtä paljon sekä lyijyoksidia (0,473 ekv.) yhtä paljon kuin kaikkia alkaleja (alk.yht. 0,483 ekv.) yhteensä. Lasituksessa on piitä (2,522 ekv.) niin paljon, että se kykenee riittävästi sitomaan PbO:ta ja muodostamaan lyijysilikaattia.



Lasitus AB30

Boorioksidin (0,185 ekv.) määrä on sopiva muodostaakseen alkaliboorilasia, mutta ei pehennä lyijysilikaattia. Kalsiumoksidin ekvivalenttiluku on neljäsosa muista RO-ryhmän oksideista. Määrä ei estä muiden RO-ryhmän oksidien keskinäisiä reaktioita piidioksidin ja boorioksidin kanssa, ja siten se vähentää lyijyliukoisuutta.

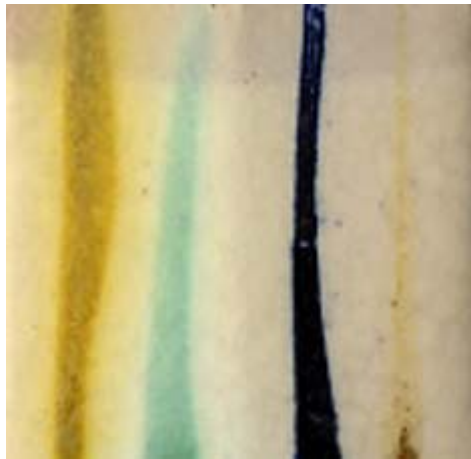
Lasituksen sulavuutta voisi parantaa alumiinioksidia vähentämällä, ja samalla oletettavasti lyijyoksidi pystyisi sulamaan silikaatiksi vielä enemmän ja AB30:n lyijyliukoisuus pienenesi entisestään.

9.5.3 Kalsiumoksidin käyttö lyijyä korvaavana

Tutkimuksessa tarkasteltujen lasituskaavojen suunnittelussa käytettiin wollastoniiattia kvartsin (12%) tilalla. Näissä lasituksissa kalsiumin määrä kasvaa enemmän kuin kaksinkertaiseksi kuin muissa lasituksissa, joissa käytettiin liitua (4%). Kalsiumoksidilla oli tarkoitus korvata RO-ryhmässä lyijyoksidia.

Kalsiumoksidilla on korkea sulamispiste ja sen tähden sen sulattamiskyky on heikko lämpötiloissa alle 1000°C:ta. Näin ollen kalsiumoksidin ylitarjonta RO-ryhmän oksidikoostumuksessa toimii päinvastoin, tehden vähälyijyisen lasitteen hauraaksi. Alipoltettuna himmeäpintainen, kalsiumpitoinen lyijylasitus muuttuu lyijyliukoisuudeltaan rajatapaukseksi. Vertaamalla heikoimmin sulavien lasituksien AB21 ja AB31 empiirisiä kaavoja keskenään, niin huomaa että

molemmissa lasituksissa on RO- ryhmästä lähes puolet kalsiumoksidia. Tämän tyyppisissä lasituksissa lyijyoksidin kyky muodostaa lyijysilikaattia vaikeutuu ja lyijyliukoisuus lisääntyy.



Lasitus A42

Lasituksien A4 ja A42 liukoisuuksien suuret vaihteluprosentit osoittavat lämpötilan vaikutuksen liukenevuuden herkkään muuttumiseen (vrt. taulukko 8).

9.6 Liukoisuuden suhde värimetallioksidiin

Tutkimuksen yhtenä tavoitteena oli selvittää värimetallioksidien värien muutokset koelasituksien kanssa. Matalanpolton lasitukselle oli asetettu tavoitteeksi tietyt T'ang kauden värimetallioksidien sävyihanteet (kuvat 2, 4 ja 15). Myöhemmin empiirisen tutkimuksen aikana käytettiin kromioksidin värien vaihteluita testimenetelmänä. Keltaisen lyijykromaatin värisävyn muutoksilla haluttiin selvittää, voiko kromioksidin käyttö toimia lyijyliukoisuudesta ilmoittavana testausmenetelmänä.

Taulukossa 10 on esitetty laboratoriossa testatuista koelasituksista sekä liukoisuusarvot että viiruväreinä käytettyjen värimetallioksidien värisävyt.

TAULUKKO 10: VTT:n liukoisuustulokset ja värimetallioksidien viiruvärit.

LASITUS ¹⁾	mg/dm ² _{960°2)}	mg/dm ² _{1000°2)}	Rautaoks. ³⁾	Kuparioks. ³⁾	Kobolttioks. ³⁾	Kromioks. ³⁾
A1/AH-82	0,08	0,07	kelt	vihr	sin	vihr.kelt
AB30	0,11	0,09	rusk.kelt	sin.vihr	sin	vihr.kelt
A3	0,10	0,09	kelt.rusk	vihr	sin	vihr.kelt
A41	0,16	0,11	kelt.rusk	vihr	sin	kelt
A42	0,22	0,12	kelt	vihr	sin	kelt
AB10	0,25	0,14	rusk.	turk.	viol.sin	vihr.
A4	0,33	0,19	kelt.rusk	vihr	sin	kelt.
AB33	0,33	0,23	rusk.kelt.	sin.vihr	sin	vihr.kelt
AB20	0,62	0,26	kelt.rusk	vihr.turk	kirk.sin	kelt.vihr
A1/KS-63	4,60	1,70	kelt	vihr	sin.	kelt.

1) Koelasituksien nimet (ks. luku 5).

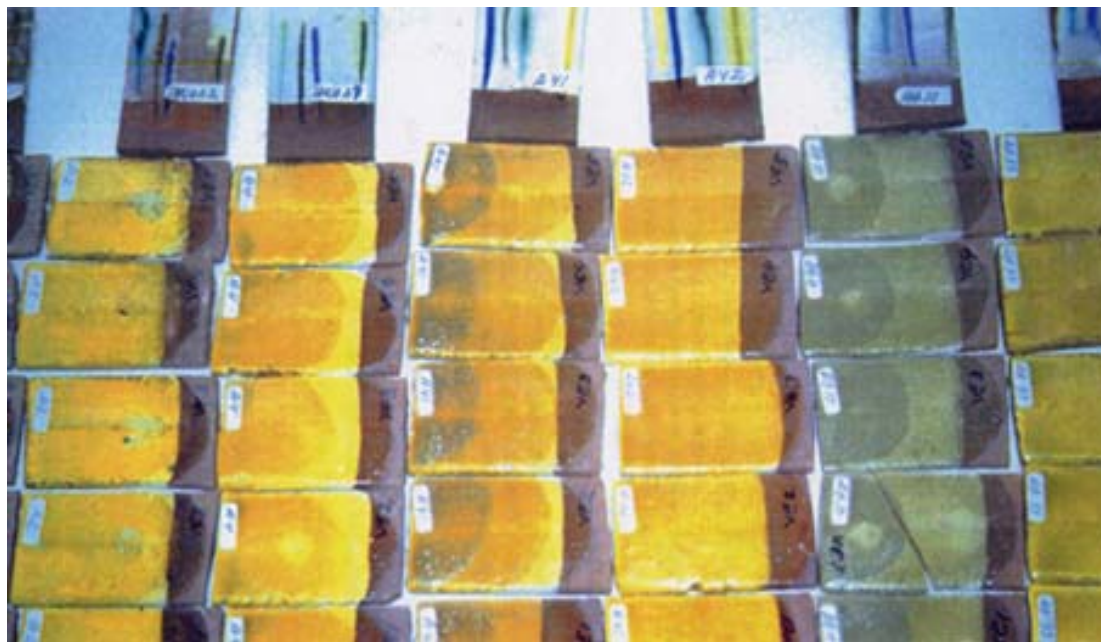
2) Koelasituksien liukoisuus määritetty KTM:n päätöksen mukaan.

3) Värimetallioksidit, jotka on käytetty viiruina koelasituksissa.

Kromioksidin värisävyn muutokset ovat merkittävimmät taulukossa 10 lyijyliukoisuuden kannalta. Koelasituksissa, missä lyijyoksidia on suurin osa RO-ryhmän oksideista, on kromin väri keltainen. Lasituksissa, joissa lyijyä on korvattu muilla sulattavilla oksideilla, keltaisuus muuttuu vihreän keltaiseksi. **Kromioksidin viirun keltaisuus testaa lyijyn määrää lasituksessa, mutta ei sen liukenevuutta.**

Pehmeissä alkalilyijylasituksissa viirun väri on vihreäkeltavivahteinen. Edellisen perusteella voidaan päätellä, että jos lyijyoksidin muodostaa keltaista lyijykromaattia tai lyijykromaatin vaikutus näkyy keltaisuutena vihreän kromiviirun ympärillä, on syytä tutkia kaikki sekä kemialliset että fysikaaliset tekijät (luku 7), jotka vaikuttavat lyijyliukoisuuteen.

Koelasituksista valittiin muutamia lasituksia, mitkä värjättiin 1% kromioksidilla, ja valmistettiin koepalat (kuva 13). Kromitestiiviirujen ympärille syntyneen keltaisen värialueen perusteella valittiin ne lasitukset, joissa PbO-CrO_4 -reaktio syntyi. Kromioksidilla värjättiin myös muutama koelasitus, joiden kromiviiru oli vihreä eikä kyennyt muodostamaan keltaista lyijykromaattia. Kuvassa 13 on esitetty osa kromioksidilla (1%) värjättyjä lasituksia valkoisten engobien VE1-VE5 päällä.



13 KUVA. Joitakin tutkimuksessa käsiteltyjä lasituksia on värjätty kromioksidilla (1%). Kuvan yläreunassa on koepalat, joissa on viiruvärit, joiden perusteella valittiin lasitukset kromioksidilla värjäystä varten. Koepaloissa tutkittiin valkoisten engobien VE1-5 vaikutusta kromiväriin lasituksissa. Valkoisten engobien koostumuserot eivät aiheuttaneet kovin suuria värimuutoksia. Joitakin hyvin pieniä sävyeroja voi havaita. Koska eri lasitukset ovat koostumukseltaan erilaisia, aiheuttavat ne huomattavia keltaisen ja vihreän värin vaihteluita. Kuva: Airi Hortling, 1990.

TAULUKKO 11: Koelasituksien keltaisen lyijykromaatin värin suhde lyijyliukoisuuteen ja PbO:n määrään.

Lasitus ¹⁾	VTT 960/1000°C ²⁾	PbO ekv. ³⁾	Cr ₂ O ₃ ⁴⁾
A41	0,16 / 0,11	0,678	kelt
A42	0,22 / 0,12	0,498	kelt
A4	0,33 / 0,19	0,512	kelt
AB10	0,25 / 0,14	0,054	vihr
AB33	0,33 / 0,23	0,379	vihr.kelt

1) Koelasituksien nimet (ks. luku 5).

2) Koelasituksien liukoisuus määritetty KTM:n päätöksen mukaan.

3) Koelasituksien lyijyoksidin ekvivalenttiluku (ks. luku 5).

4) Kromioksidilla (1%) värjätyn koelasituksen väri.

Taulukossa 11 on selvennetty niitä lasituksia, jotka ovat kuvassa 13, ja joista on laboratorioissa tutkitut (VTT) todelliset lyijyliukoisuusarvot. Taulukkoon on valittu kolme lyijylasitusta A4, 41 ja 42 sekä kaksi AB-koelasitusta. AB11 on alkalilyijylasitus ja AB33 on lyijyalkalilasitus RO-ryhmän sulattajien perusteella. sidin määrä on verrannollinen keltaiseen väriin. Lasituksessa AB 33

keltavihreä väri ilmoittaa liukoisuuden rajatapauksesta, missä on suuri liukoisuus suhteessa käytettyyn lyijyn määrään.

9.6.1 Kromioksidin värin muutokset

Kromioksidi on monipuolinen värien muodostaja. Herkästi syntyvien värimuutosten avulla voi tunnistaa lasituksissa käytetyt oksidit. Kromioksidi ei ole sulamiseen osallistuva 1100 °C:tta alemmissa lämpötiloissa. Kolmiarvoinen kromioksidi muodostaa yleensä vihreää väriä lasituksessa. Viereisten ionien luonteesta johtuen se muodostaa keltaisen hunnun. Kun olosuhteet ovat edulliset, niin kromioksidi saa aikaan keltaista väriä (Parmelee 1973: 376-79). Lyijyoksidin kanssa se muodostaa lyijykromaattia $PbCrO_4$, mikä on keltaista. Kuvassa 11 on mikroskoopilla suurennettu alue kromiviirun värivivahteista reagoidessaan lyijylasituksessa. Keskellä on kromioksidihiuksia paljon ja ne jäävät osittain sekä vihreiksi että ruskeiksi. Viirun raja-alueella on tausta voimakkaasti oranssin keltainen. Viirun ulkopuolinen alue ns. huntualue on värjäätynyt keltaiseksi laajalta alueelta riippuen kromin reagointikyvystä lasituksen kanssa.

PbO - Cr₂O₃

Koelasituksissa, joissa on runsaasti lyijyä, kromiviirun väri vaihtelee keltaisesta keltavihreään ja vihreään. Voidaan olettaa, että syntyy erilaisia lasifaaseja, missä lyijykromaatti vaikuttaa, ja mistä kyseinen värin muutos aiheutuu. Kromin keltaisuusilmiö ei ole yksiselitteinen lyijyliukoisuuteen nähden. Salmenhaara esittää, että kaikki ne keltaiset lyijylasitukset, jotka ovat natrium- ja kaliumpitoisia ovat myrkyllisiä (lyijyliukoisia), ja tulisi käyttää ainoastaan koriste-esineisiin (Arkisto 1983: 4.2.8).

PbO - TiO₂ - Cr₂O₃

Jos lyijylasituksissa on kromioksidia hyvin vähän (1% tai vähemmän), niin se kykenee reagoimaan sulassa lasituksessa ja värjää lasituksen keltavihreäksi. Lyijylasituksissa, joissa on PbO:ta paljon muuttaa titaanioksidi kromioksidin vihreäksi (esim. lasitus A1/AH-82, kuva 7).

Na₂O - K₂O - SiO₂ - Cr₂O₃

Vähälyijyisissä lasituksissa, jotka ovat emäksisiä ja piipitoisuus on pieni, kromioksidin väri on sävyltään vihreä. Kun kromiviiruja tarkastellaan mikroskoopilla alkalilyijylasituksissa niin jotkut viirut ovat sävyltään ruskean vihreitä. Heikko ruskeasävy syntyy kromioksidista lasituskoostumuksessa, olosuhteissa, jossa lasitus on alkalinen ja sisältää paljon piitä. Esimerkkinä voidaan käyttää lasitusta AB22. Siinä lyijyoksidin määrä on ainoastaan 0,221 ekvivalenttia ja alkalien (kalium- ja natriumoksidi) summa on 0,559 ekvivalenttia. Lasituksen AB22:n piin arvo on suhteellisen korkea (3,456 ekv.). Sen määrä on korkein IV-sarjan alkalilyijylasituksista.

CaO - PbO - Cr₂O₃

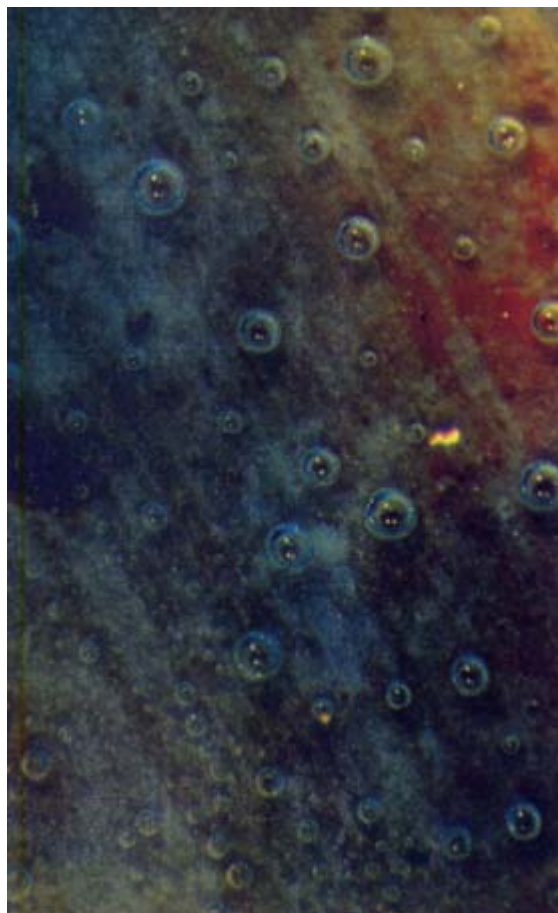
Kromioksidin väri muuttuu keltaiseksi vähälyijyisissä lasituksissa riippuen kalsiumin määrästä. Tarkasteltaessa kromia mikroskoopilla alkalilyijylasituksessa AB21 on kromiviiru keltavihreä. Lasituksessa on korkea kalsiumpitoisuus ja pieni piin määrä, molemmat tekijät vaikuttavat lasituksen sulamisprosessiin ja mahdollistavat kromin sulamisen lasituksessa. Alue pitäisi täsmentää uusien lasituskokeiden avulla.

ZnO - Al₂O₃ - PbO - Cr₂O₃

Kromin väri muuttuu ruskeaksi alumiinioksidin ja sinkkioksidin vaikutuksesta (Arkisto 1983: 4.2.8.). Lasitusten A41 ja A42 värimuunnokset näkyvät kuvassa 13. Kromioksidi värjää lasituksen A41 ruskean keltaiseksi, koska lasituskoostumuksessa on alumiinioksidia (0,219 ekv.) ja sinkkioksidia (0,043 ekv.). Lyijylasitus A41 on IIB- sarjan lasituksista sinkki- ja alumiinipitoisin.

9.6.2 Kuparioksidin väri

Vähälyijyisissä lasituksissa, joissa lyijyoksidin käyttöä on osittain korvattu booraksilla, kuparioksidi reagoi natrium- ja kaliumoksidin kanssa muodostaen voimakkaita sinivihreitä ja turkoosin sävyjä (kuva 16). Lyijylasituksissa kuparioksidi antaa kylmän vihreän värisävyä, mitä on vaikea saada aikaan lyijyttömissä lasituksissa (kuva 15).



14 KUVA. Lasituksen AB30 kuparioksidiviirusta on otettu mikroskooppikuva 50 x suurennoksena lasituksesta AB30. Kuparioksidin sulattavasta vaikutuksesta kuplat kasvavat suuremmiksi viirun keskellä, missä oksidia on määrällisesti enemmän. Viirun reuna-alueilla, erityisesti kuvan vasemman puoleisessa alalaidassa näkyy lasituksen AB30 normaalista sulamisesta syntyvä tiheä pikkukuplainen pinta. Kuva: Airi Hortling, 1991.

Kupari sulaa matalammalla kuin muut värimetallioksidit. Kuparin tavoiteltu väri on sidoksissa neutraalisti värjäävään lyijyoksiidiin. Tässä tutkimuksessa käsiteltyjen lasitusten yhtenä tavoitteena on ollut saavuttaa tietty T'ang dynastian kauden lyijylasituksen kuparinvihreä sävy vähälyijyisen lasituksen värinä. Valitut lähtöaineet jakavat koelasitukset selkeästi kahteen väri- ja lasitustyyppiin, vihreisiin lyijylasituksiin ja sinivihreisiin alkaliyijylasituksiin. Tutkimuksen lasitussuunnittelulle asetettu esteettinen tiettyjen lyijylasitusten värisävyjen tavoite on ristiriitainen haluttuun lasitustyyppiin nähden.

Alkalit (natrium- ja kaliumoksidi) värjäävät kuparioksidin turkoosin tai sinivihreän väriseksi. Lyijyalkalilasituksissa on alkaleilla vaikutusta vihreän värin sävy muutoksiin suhteessa alkalien ekvivalenttiluvun suuruuteen RO- ryhmässä. **Kuparioksidin lisäys lyijylasituksessa pehmentää lasitusta suurella sulattamiskyvyllään ja kymmenkertaa sen lyijyliukoisuutta (Lawrence et al.1982: 256).**

Kuvassa 14 on esitetty mikroskooppikuva kuparioksidilla vedetystä ohuesta testiviirusta koelasituksen päälle. Lasituksessa pienellä alueella kehittyvät suuret kuplat osoittavat lasituksen voimakasta sulamisreaktiota suhteessa ympäristöön. Kuvan kulma-alueilla näkyy lasituksen normaali koostumus ja tiheä pienten kuplien verkosto lähellä engoben pintaa. Suurentuva kuplaisuus on osoitus lasituksen herkästä reagoinnista kuparioksidin kanssa, ja sen voimakkaasta sulattamiskyvystä. Kuparioksidin aiheuttama lasin pehmeneminen vaikuttaa lyijyliukoisuuden lisääntymiseen.

9.6.3 Kobolttioksidin väri

Kobolttioksidin värialue on huomattavasti suppeampi kuin muilla oksideilla. Sininen sävy vaihtelee voimakkaasta, hehkuvasta sinisestä, siniseen ja violetin siniseen (kuvat 15 ja 16). Alkalisulatteiden kanssa sinisyys voimistuu. Lyijylasituksissa kobolttioksidi antaa sinisen värin riippumatta lyijyoksidin määrästä lasituksessa, onko lasitus lyijyinen tai vähälyijyinen.

9.6.4 Rautaoksidin väri

Lyijypitoisissa lasituksissa rautaoksidi perinteisesti antaa lämpimän keltaisen sävyn. Koelasituksista ainoastaan lasituksessa A42 raudan viiruvärillä oli tavoiteltu keltainen sävy. Rautaoksidi esiintyy koepaloissa jähmeänä ja metallimaisena ruskeana tai keltaruskeana. Syy voi olla myös testausmenetelmän epätarkkuudessa, viirujen kerrospaksuus vaihteli. Rautaviirua mikroskoopilla tarkasteltaessa huomaa metallimaisen massan reuna-alueilla keltaista lasin kanssa reagoivaa rautaoksidia.

Koelasituksissa, joissa sulatteiden oksidikoostumuksessa on kalsiumia ja lyijyä, on rautaviirun reuna-alueet keltaisemmat kuin boori-alkalisulatelasituksissa. Rautaoksidin värin kohdalla lisäkokeita vaatii wollastoniitin sisältämän kalsiumoksidin ja lyijyn yhteisvaikutus lasin muodostuksessa. Uusilla kokeilla tulisi täsmentää wollastoniitin kalsiumoksidin vaikutus saatuun keltaiseen väriin, vaikuttaako wollastoniitti luonnollisena mineraalina edullisesti rautaoksidin reagoitukykyyn.

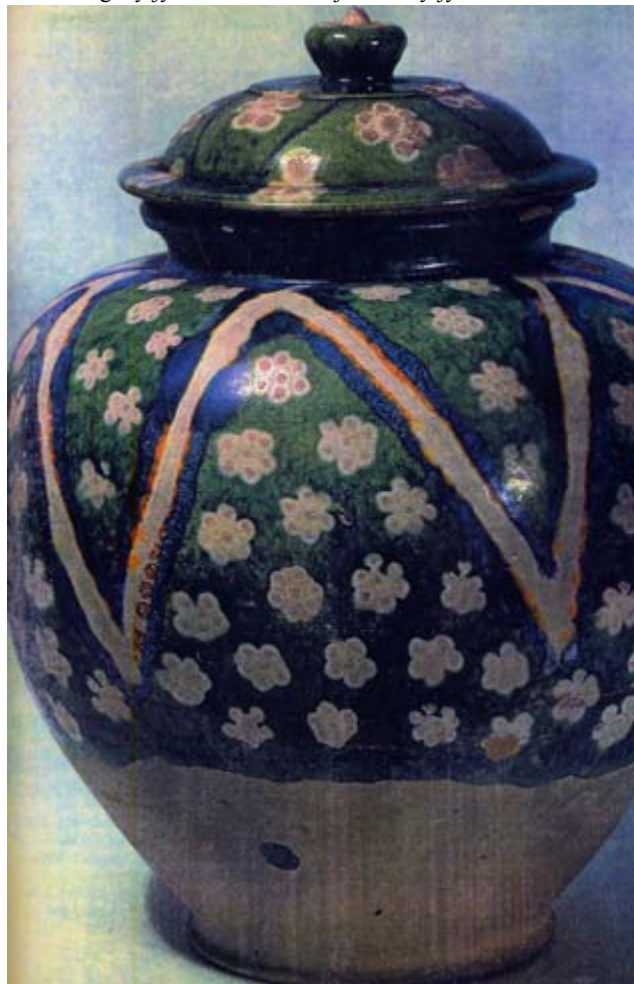
10 Yhteenveto

Tutkimuksessa selvitettiin lyijymonosilikaatin käyttöä eri lasitusraaka-aineiden kanssa. Monosilikaatti lyijylasituksen sulattajana on yksinään liukoisuuden kannalta turvallisempi kuin sen osittainen korvaaminen. Monosilikaattia käytettäessä täytyy olla hyvin perehtynyt lyijyliukoisuuden eri aiheuttajiin. Tämän tutkimuksen yhteydessä on selvitetty monosilikaatin liukoisuutta ainoastaan niiden materiaalien kanssa, jotka ovat olleet käytössä keramiikka- ja lasitaitteen laitoksella.

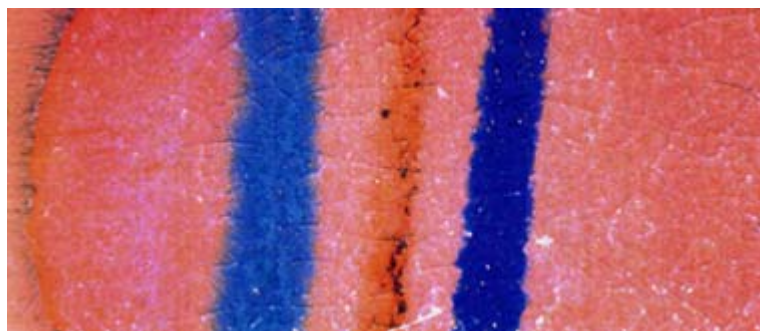
Koska lyijymonosilikaatista liukenee lyijyä 28%:a, on se lyijyliukoisempi kuin muut kaupalliset sulatteet, joiden liukenevuus on alle 5%:a. **Lyijymonosilikaattia ei koskaan pidä käyttää opetustilanteissa. Muita lyijy-yhdisteitä käytettäessä opetuksessa tulee tilanne harkita tarkoin ja tuntea lainsäädäntö.** Ammattikeraamikon, joka valitsee että hän käyttää lyijymonosilikaattia, tulee tarkoin tuntea työturvallisuuslaki ja lyijyliukoisuuteen vaikuttavat tekijät. **Käytettäessä lyijymonosilikaattia, altistuvat aina sekä työntekijät että kuluttajat lyijymyrkytykselle.** Laboratoriotesteissä voi testauttaa lyijylasituksensa ja todeta sen turvalliseksi ja ei-lyijyliukoiseksi, mutta aina lyijymonosilikaatin kanssa työskenneltäessä on alttiina lyijypölylle.

Tutkimuksen koelasitukset voidaan jakaa kahteen ryhmään sen perusteella, mikä lasituksessa käytetty oksidi voimakkaimmin osallistuu sulatukseen. Keramiikassa nimetään lasituksia yleisesti lasituksen sulattajan mukaan. Sulattava oksidi ilmaisee lasituksen luonnetta ja sellaista lasitusta, jossa lyijyä on vähennetty ja korvattu alkaleilla, kutsutaan alkalilyijylasitukseksi (kuviot 14 ja 15).

Koelasitukset voidaan jakaa myös koepaloja tarkastelemalla viiruvärien mukaan. Koska lyijy- ja alkalilyijylasitukset kehittävät värimetallioksidien kanssa toisistaan poikkeavat ja helposti tunnistettavat värisävyt, voidaan syntyviä värejä käyttää myös lasitustyypin tunnistimena tietämättä ennalta RO- ryhmän sulattavia oksideja (kuvat 1, 2, 15 ja 16).



15 KUVA. Kannellinen ruukku, joka on valmistettu vaaleanpunaruskeaksi poltetusta savesta. Saven väri tulee esiin kukkamaisten koristeiden lasittamattomista ympyrän muotoisista pilkuista, sekä suuaukon reunan lohjenneista kohdista. Esine on T'ang dynastian kaudelta, kahdeksannelta vuosisadalta. Ruukun korkeus on 25 cm. Kun kupari lisätään lyijylasitukseen ja polttotapa on hapettava, saadaan kuparista vihreä värisävy. Tang-kaudella oli tyypillistä käyttää kolmea eri oksidiväriä yhdessä: kuparin vihreää, raudan keltaista ja koboltin sinistä. Esine kuuluu British Museumin kokoelmiin Lontoossa. Lähde: Willetts, William 1966: Kinesisk Konst. Stockholm. 426 s. Kuvat painettu Winterhur AG, Schweiz. Kuva 181 on kopioitu värikopiokoneella 1:1.

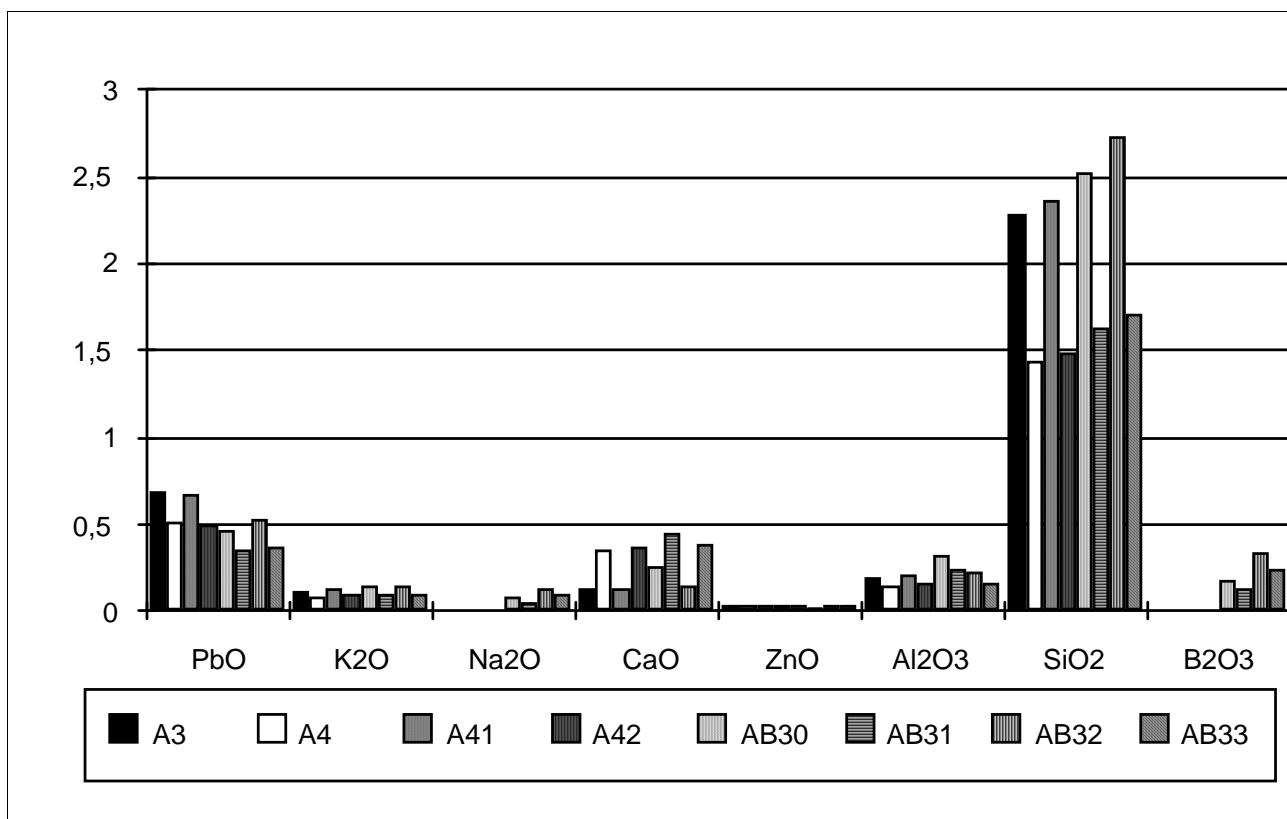


16 KUVA. Alkalilasituksen viiruvärit: Lasituskoepalassa on ylinä kobolttioksidista syntyvä hehkuva sininen väri. Viirujen keskellä on rautaoksidiviiru, minkä värisävyä ei alkalilasitus muuta poikkeuksellisen paljon lyijylasitukseen verrattuna. Alimmaisena on turkoosi viiru, joka on tyypillinen kuparioksidista syntyvä värisävy alkalisulattajien kanssa. Kuva: Airi Hortling, 1971.

10.1 Lyijylasitukset

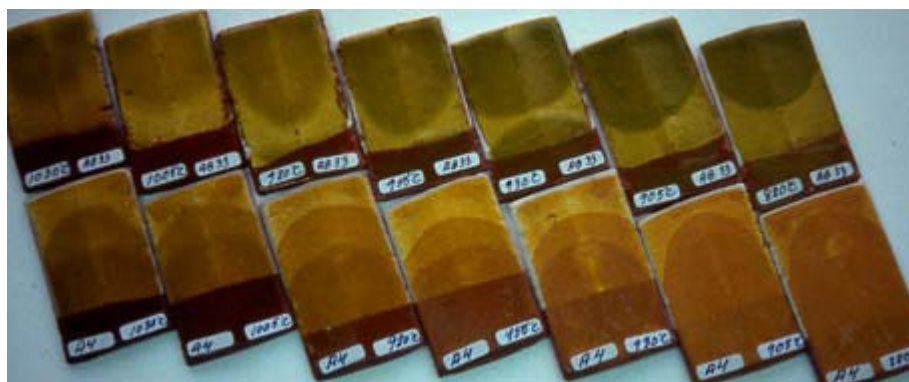
Kun tässä tutkimuksessa pyrittiin korvaamaan booraksisulatteella lyijyoksidin käyttöä, tuli lasitukseen kalium- ja natriumoksidia. Alkalit ja boori pehmensivät lasitusta ja lisäsivät lyijyliukoisuutta. **Pieni lyijymäärä on alkalipitoisessa lasituksessa liukenevampi kuin suurempi lyijymäärä vähän alkaleja sisältävässä lasituksessa.**

Kuviossa 14 on esitetty tutkimuksen koelasituksista kaikki lasitukset, jotka sisälsivät lyijyoksidia niin paljon, että lasitukset sulatettiin pääasiassa monosilikaatista saadulla lyijyoksidilla. Värisävyt kehittyivät lähellä lyijylasitukselle asetettuja tavoitteita, mutta myös alkalilisäys aiheutti oman vivahteensa (kuva 10).



KUVIO 14: Lyijy- ja lyijyalkalilasitukset. Pääasiainen sulattaja RO- ryhmässä on PbO. Wollastoniitin käyttö lähtöaineena näkyy CaO:n ja SiO₂:n pilarien keskinäisessä suhteessa.

Kun koelasituksissa käytettiin wollastoniittia kvartssia korvaavana raaka-aineena, se lisäsi maa-alkalien (CaO) vaikutusta lasituksessa. Liika kalsiumin käyttö vaikuttaa lyijyliukoisuutta edistävästi, koska wollastoniitti-koelasitukset ovat koelasituksista sulamattomampia kuin muut. **Kun lasituksen viskositeetti (sulamattomuus, himmeys) lisääntyy, lyijyn liukoisuus myös lisääntyy**, koska sen sulamista yhdessä piidioksidin kanssa on estetty kalsiumoksidilla.

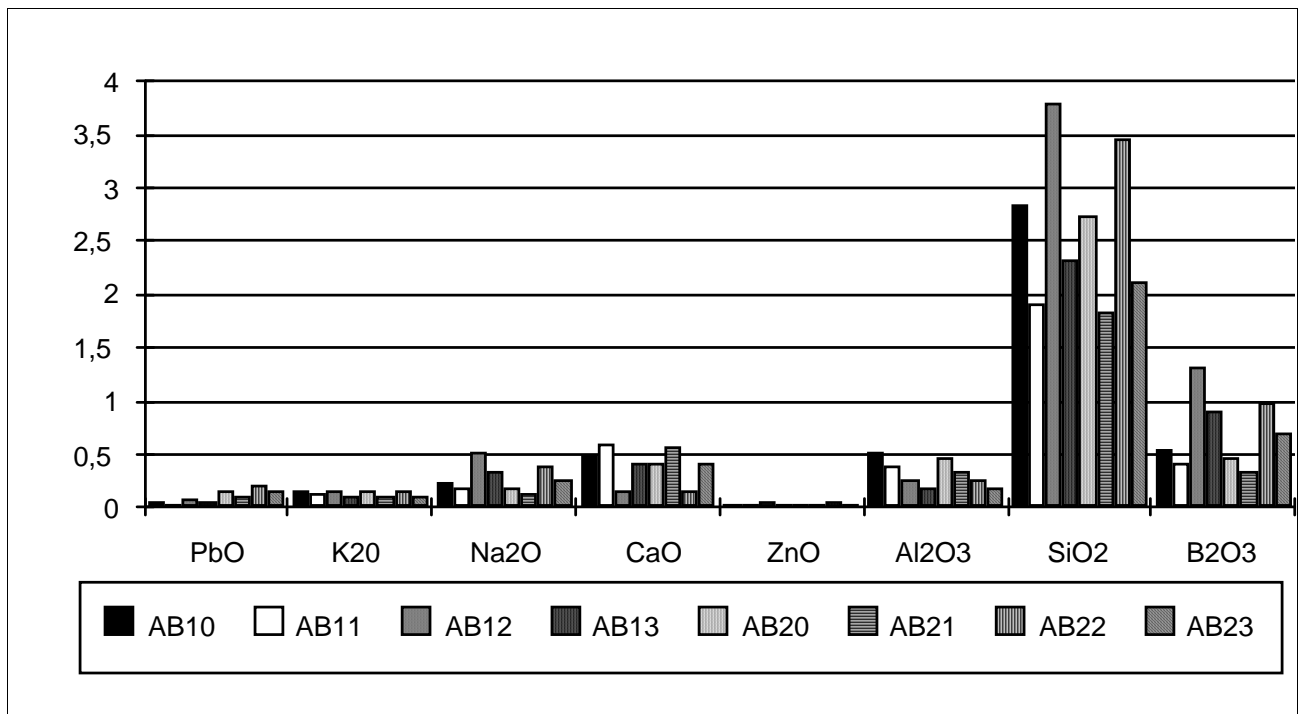


Poltettu kaksi gradienttia lasitukset A4 ja AB33. A4 sisältää lyijyoksidia enemmän kuin AB33, väri muuttuu kromioksidin vaikutuksesta keltaisesta vihreään. AB 33 värjäytyy vihreämmäksi kuin A4 lasitus (880 alin lämpötila ja korkein 1030°C). Lyijy alkaa haihtua pois lasituksesta voimakkaasti yli 1000°C poltettaessa. Muutos A4 lasituksen värissä, lyijyn haihtuessa vähenee lyijykromaatin keltainen värisävy.

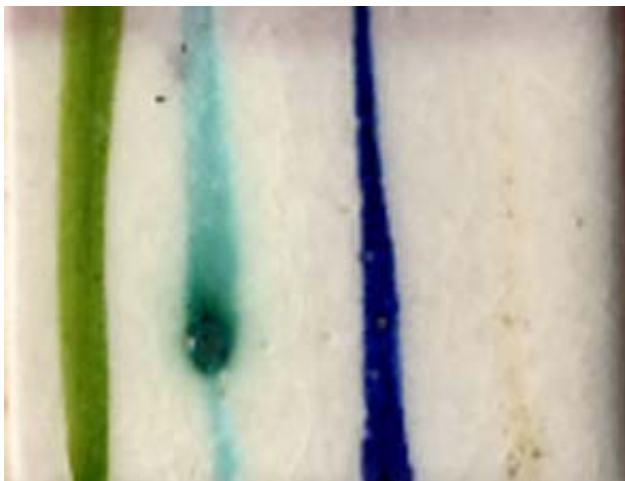
10.2 Alkalilyijylasitukset

Tutkimuksen koelasituksista osa ovat tyypillisiä alkalilyijylasituksia ja jotkut lasitukset sisältävät niin vähän lyijyä, että niitä voidaan kutsua pelkästään alkalilasituksiksi. Kuitenkin on hyvä lyijyliukoisuuden näkökulmasta katsottuna ilmoittaa lasituksen pääsulattajat lasituksen nimen yhteydessä, jos lasitus sisältää sekä alkalioksideja että lyijyoksidia. Alkalilyijylasituksen liukoisuuden aktivoiminen tapahtuu helposti eri keramiikan valmistuksen työmenetelmien välityksellä.

Kuviossa 15 on esitetty tämän tutkimuksen alkalilyijylasitukset, jotka ovat selvästi natrium-, kalium- ja kalsiumpitoisia. Lyijyoksidin osuus on huomattavan pieni. Nämä lasitukset ovat tyypiltään sellaisia, jotka voivat olla eri syistä lyijyliukoisempia kuin lyijylasitukset.



KUVIO 15: Alkalilyijylasitukset. Lasituksissa on pääasiallinen sulattaminen tapahtunut kalium- ja natriumoksideilla, myös boorioksidin osuus on huomattavasti suurempi kuin lyijylasituksissa. PbO:n pilaristo on matalin ja näin ollen myös värimetallioksideilla aikaansaadut lasitusvärit muuttuvat alkalilasituksen väreiksi, eikä vastaa lyijylasitukselle asetettuja tavoitteita.



Lasitus AB20 viiruvärit

Erityisesti monosilikaattia käytettäessä tulisi testauttaa laboratoriossa jokainen lasitus, mitä käytetään ruoka-astioiden lasituksena. Lyijyä vähennettäessä värimetallioksidaista saadut värisävyt muuttuvat (kuvat 1, 10 ja 16). Kokenut keraamikko pystyy tunnistamaan kuparin turkoosin alkalisessa lasituksessa.

Alkalilyijylasituksessa kromioksidiviirun keltainen lyijykromaattiväri toimii liukoisuusvaarasta ilmoittavana testausmenetelmänä niissä lasituksissa, missä kromioksidiviirun ympäristö värjäytyy keltaiseksi (keltainen huntu). Jos alkalilyijylasitus kromioksidilla (1%) värjättyinä on keltavihreä, on mahdollista, että lasitus on lyijyliukoinen, jos käytetään lyijyn lähtöaineena lyijymonosilikaattia.

Lyijysulatetta ei tule käyttää yhdessä alkalisulatteiden kanssa tarkoituksena vähentää lyijyoksidia lasituksessa. Sulatteiden yhteiskäyttö lisää liukoisuutta. Työmenetelmät, lasituksen paksuus, polttolämpötila, värimetallioksidit ja muut materiaalit, joiden kanssa lyijypitoinen lasitus joutuu kosketukseen vaikuttaa lyijyliukoisuuden lisääntymiseen. Teoreettinen pohdinta voi antaa oletettuja arvioita lyijyliukoisuudesta, mutta ainoastaan laboratoriotestimenetelmä ilmoittaa todellisen liukoisuuden.

Loppusanat

Opettajana ja keraamikkona olen ollut kiinnostunut lyijymonosilikaatin kansainvälisen tutkimuksen historiasta, miten suuret ihmisjoukot (keramiikkatehtaiden työntekijät, savenvalajat ja kuluttajat) ovat joutuneet lyijyaltistumisen kohteeksi ennen 1890- lukua. Vasta 1910 puututtiin lainsäädännöllä asiaan lyijymyrkyllisyyteen. Käsitykseni keramiikka-alan opettajan vastuusta ja keraamikon ammattitaidosta ovat muuttuneet kriittisemmiksi. Eri aikakausina vallitsevat keramiikkatehtaan esteettiset ihanteet ja tavoitteet eivät saa vaikuttaa käytettävien raaka-aineiden käyttöturvallisuuteen.

Tämän tutkimuksen avulla olen pyrkinyt keräämään tietoa lyijymonosilikaatin vaarallisuudesta keramiikkatyöskentelyssä ja keramiikan opetuksessa tapahtuvista materiaalivalintojen tärkeydestä. Lähtökohtana lyijymonosilikaatin vaarallisuuden selvitystyölle pidän tilannetta, mikä syntyi, kun keramiikka- ja lasitehtaan laitos valitsi opetuskäyttöön uuden lyijysulatteen, lyijymonosilikaatin vuosina 1986-88. Tuntiopettajana jouduin opetuksessani käyttämään lyijymonosilikaatilla sulatettua lasitusta. Koin opettajana että kukaan ei oikeastaan tiennyt tai välittänyt, miten vaarallinen raaka-aine oli valittu. Selvitin aluksi lyijylasitusten raaka-aineita eri vuosikymmeniltä eurooppalaisista ja amerikkalaisista keraamikkojen kirjoittamista kirjoista. Havaitsin, että useissa lähteissä mainittiin monosilikaatti (lead monosilicate), mutta kukaan ei käyttänyt sitä lasituksissa. Tämä vahvisti käsitystäni opetusraaka-aineen valinnan virheellisyydestä.

Keraamikkona olen käyttänyt punasavea sen värin ja polttolämpötilan takia. Koin matalanpolton lasituksen merkitykselliseksi omassa taiteellisessa ilmaisussa värien takia. Opettajan ja keraamikon huolet raaka-aineiden vaarallisuudesta yhdistyivät. Tein systemaattisesti tutkimusta eri raaka-aineyhdisteillä, joista tuli tämän tutkimustyön koelasituksia. Toivon että tutkimuksessa saavutettu tieto vaikuttaa siten, että lyijy-yhdisteiden käytöstä luovutaan kokonaan.

Airi Hortling

Keramiikka- ja lasitehtaan laitoksella, huhtikuussa 1992, päivitetty 2009

Lähdekirjallisuus

ATASOY,NURHAN - RABY,JULIAN 1989: Iznik, The Pottery of Ottoman Turkey. Alexandria Press .London.

ECC International Ltd,1989 : Raw Materals for the Ceramic Industry, John Keay House. St.Austell. Cornwall.England

EPPLER,RICHHARD A.1975: Formulation of Glazes for Low Pb Release,.Society Bulletin Vol.54 No.5, May.The American Ceramic Society.

GREEN, DAVID 1979: A Handbook of Pottery Glazes. Faber and Faber. Englanti.

HYVÖNEN, HEIKKI 1983: Suomalaista keramiikkaa. WSOY Porvoo.

SINGER , F.SINGER S, 1969: Industrielle Keramik. II Band.käännös saksankielelle K. Zimmermann.Springer-Verlag.Berlin

ILZRO MANUAL 1 Ceramics : Lead Glazes For Dinnerware, International Lead Zink Research Organization, Inc 292 Madison Avenue, New York, N.Y. USA 9/71

KIVINEN, ANTTI; MÄKINEN, OSMO 1988: Kemia..Otava 5p. Keuruu.

LAWRENCE W.G , WEST R.R.1982: Ceramic science for the potter.Chilton Book Company. Pennsylvania. 2.ed.

MEDLEY, MARGARET 1989 : The Chinese Potter,a Practical History of Chinese Ceramics. Phaidon. Oxford.Englanti

NORDYKE, JOHN S.1984: Lead in the World of Ceramics. The American Ceramic Society. USA

*O'CONOR, E.F. ,GILL, L.D , EPPLER, R.A.1984 : Recent Developments in Leadless Glazes. Pemco Products . Mobay Chemical Corp.

POTTERYCRAFTS Ltd,1990 : Cambell Road, Stoke-on-Trent ST4 4ET. Englanti

SALMENHAARA, KYLLIKKI 1983: Keramiikka, Massat, Lasitukset, Työtavat Otava. 2p. Keuruu .

WENGERS LIMITED 1972: January Tuoteluettelo, Etruria Stoke-on-Trent. Staffordshire ST4 7BQ. Englanti

WILLETTS, WILLIAM 1966: Kinesisk Konst. Texten tryckt hosVictor Pettersons Bokindustri AB,Stockholm. Planscharken tryckta hos Winterhur AG. Schweiz.

SINGER, FELIX.SINGER, SONJA 1969: Industrielle Keramik 2 p. Springer-Verlag. Berlin

PARMELEE, CULLEN W. 1973: Ceramic Glazes.3.p.Cahners Books. Boston. USA.

Painamattomat lähteet

ARKISTO 1983: Yliopettaja Kyllikki Salmenhaaran opetusmateriaali ajalta 1.8 1963-13.7.1981. Säilytteillä Keramiikka- ja lasiteiden laitos. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki

HORTLING, AIRI 1989: Esitutkimus lyijyn korvaamisesta matalanpolton lasituksissa. Keramiikka- ja lasitaiteen tutkimusraportti. kirjasto. Taideteollinen korkeakoulu.

HORTLING, AIRI 1992: Lyijymonosilikaatin käyttö lasituksessa ja siitä johtuva lyijyliukoisuus. Keramiikka- ja lasitaiteen laitos. Taideteollinen korkeakoulu.

RAJALA, MARKKU 1989: Lyijyoksidia ja sitä korvaavien oksidien fysikaaliset ominaisuudet matalanpolton lasitteissa. Laitosraportti. Keramiikka- ja lasitaiteenlaitos. Taideteollinen korkeakoulu.

SALMENHAARA, KYLLIKKI 1968: Savet ja lasitukset, tutkimusraportti. Arkisto. Keramiikkataiteen laitos. Taideteollinen korkeakoulu

SALMENHAARA, KYLLIKKI 1974: Materiaaliopin kurssi "Kolmas fritti" luentomonisteet 28.11. ja 29.11.1974 Arkisto. Keramiikkataiteen laitos. Taideteollinen korkeakoulu

SALMENHAARA, KYLLIKKI 1975: Lyijylasituksien myrkyllisyys luentomoniste Arkisto. Keramiikkataiteen laitos. Taideteollinen korkeakoulu

YLI-VIIKARI, TAPIO 1974: Teekannu, eli dreijausharjoituksia ja matalan polton lasituskokeita. Keramiikkasuunnittelu. Keramiikka- ja lasitaiteen laitoskirjasto. Taideteollinen korkeakoulu.

Haastattelut

NIEMINEN, RUNAR synt. 1923, perinnetutkija ja museoverstaan esittelijä, Savenvalajan verstaas, Stundaksen kotiseutumuseo, Sulva. Heinäkuu 1983.

HAAPALA, JORMA synt.1935, savenvalaja, savenvalajan verstaas Mellilä. Lokakuu 1991.