

KIERRÄTYSLASIJAUHEEN KÄYTTÖ KERAMIKASSA

Matalanpoltonlasite punasavivalumassalle



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Visamäki, Muotoilun koulutusohjelma

Kevät, 2017

Merja Castrén

Muotoilun koulutusohjelma
Visamäki

Tekijä	Merja Castrén	Vuosi 2017
Työn nimi	Kierrätyslasijauheen käyttö keramiikassa Matalanpoltonlasite punasavivalumassalle	

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyössä tutkittiin kierrätyslasijauheen soveltuvuutta matalanpoltonlasitteen raaka-aineeksi ja sen käyttäytymistä kierrätyslasijauhetta sisältävän punasavivalumassan pinnalla. Tavoitteena oli selvittää, millainen matalanpolton lasite saadaan, kun raaka-aineena käytetään kierrätyslasijauhetta. Tarkoituksena oli saada kirkas ja kiiltävä lasite, jonka raaka-aineet olisivat mahdollisuuksien mukaan kotimaisia ja osin kierrätyslasia sekä polttolämpötila mahdollisimman alhainen. Lasitteen tuli soveltua käyttöesineiden lasittamiseen ja pientuotantoon.

Työn taustalla ovat aiemmat kierrätyslasijauheesta tehdyt opinnäytetyöt, joiden pohjalta lähdettiin selvittämään lasitteen ja punasavimassan kierrätyslasijauheen määrää. Näiden lisäksi taustatietoa kerättiin kansainvälistä julkaisuista ja alan kirjallisuudesta.

Työ sisältää tiiviin katsauksen tämän päivän kierrätyslasijauheen käyttöön lasitteissa, engobeissa ja savimassoissa. Työssä käydään läpi lasitekemiaa ja selvitetään lasitekaavojen laskemista lasitekokeisiin liittyen. Lisäksi työssä kerrotaan lyhyesti umpivalumuotin valmistamisesta ja sen testauksesta lasijauhetta sisältävän punasavimassan valamisessa. Kehitettyjä lasitteita testattiin koepaloilla ja kulhomallisen valuesineen pinnalla.

Tutkimuksen tuloksena saatiin kiiltävä, kestävä ja ekologinen lasite. Lasite sisälsi suurelta osin kotimaista kierrätyslasia ja polttolämpötilat olivat normaalia alhaisemmat yhdessä kierrätyslasia sisältävän punasavivalumassan kanssa. Lasite vaatii jatkokehitystä poltto-olosuhteiden ja lasitteen koostumuksen optimoimiseksi.

Avainsanat Kierrätyslasi, keramiikka, punasavi, lasite, kestävä muotoilu

Sivut 51 sivua, joista liitteitä 5 sivua

Degree Programme in Design
Visamäki

Author	Merja Castrén	Year 2017
Subject	Recycled Glass in Ceramics Low Fired Glaze for Red Clay Casting Slip	

ABSTRACT

The thesis investigates the use of recycled glass in low fired glaze for red clay casting slip containing recycled glass. The aim is to find clear and shiny glaze, which will suite the chosen red clay body. Raw materials are chosen mainly based on their production site (Finland) such as red clay powder and recycled glass powder. The firing temperature is aimed to be as low as possible for this kind of clay body. The glaze should be appropriate for utensil articles and minor production purposes.

In the background of this study are theses using recycled glass as a part of ceramic raw materials. Based on these the amount of recycled glass in glaze and red clay casting slip is determined as the starting point of this research. In addition background research in written sources included international articles and literature on ceramics are presented.

The thesis includes up-to-date overview on recycled glass in glazes, engobes and different clay bodies. Glaze chemistry is reviewed and glaze recipes are calculated for glaze testing. Also mould making and its testing with glass powder containing casting slip is shortly evaluated. Glazes were tested on test pieces and slip casted bowls.

The result of this study was a shiny, durable and ecological glaze. The glaze contained mostly recycled glass powder and firing temperatures were lower than normal due to recycled glass powder in red clay casting slip. The firing temperature and composition of the glaze still need optimization.

Keywords Recycled glass, ceramics, red clay, glaze, sustainable design

Pages 51 pages including appendices 5 pages

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
1.1	Aiheen rajaaminen ja tavoitteet	1
1.2	Prosessikaavio	3
1.3	Kysymysten asettelu ja tiedonhankinta	5
2	LASIJAUHEEN KÄYTTÖ KERAMIKASSA	7
2.1	Lasijauhe lasitteissa ja engobeissa	7
2.2	Lasijauhe savessa	8
3	MATALANPOLTON LASITE	9
3.1	Lasitekemiaa	9
3.2	Sulattajat matalanpolton lasitteissa	12
4	LASITTEEN SUUNNITTELUN LÄHTÖKOHDAT	15
4.1	Lasitteen materiaalit	15
4.2	Valusaven materiaalit	18
4.3	Polttolämpötilat	20
5	PUNASAVIVALUMASSA	21
5.1	Valumassan valmistus	21
5.2	Umpivalumuotin valmistus ja testaus	22
5.3	Esineiden valaminen ja valumassan säätö	24
5.4	Valumassan soveltuvuus umpivaluun	24
6	LASITEKOKEET	25
6.1	Lasitteiden valinta	25
6.2	Lasitteiden valmistus ja testaus koepaloilla	27
6.3	Lasitteen testaus kulhomallissa	33
6.4	Lasitteen ominaisuuksien testaus	36
7	TULOKSET	37
7.1	Lasitteen ominaisuudet ja lasitustekniikka	38
7.2	Soveltuvuus käyttöesineen pintaan ja pientuotantoon	40
8	POHDINTA JA OPINNÄYTETYÖN ARVIOINTI	41
8.1	Tulosten hyödyllisyys	41
8.2	Kehitysehdotukset	42
8.3	Opinnäytetyön prosessin arviointi	43
	LÄHTEET	44

LIITTEET

Liite 1	Kierrätyslasijauheen Segerinkaavan laskeminen
Liite 2/1	Lasitteiden K1–K3 oksidikaavat
Liite 2/2	Lasitteiden K4–K7 oksidikaavat
Liite 2/3	Lasitteiden K8–K10 oksidikaavat
Liite 3	Frittitaulukko (Varnia)

1 JOHDANTO

Jättemateriaalin kierrätys on ollut pinnalla useita vuosikymmeniä. Jätteeksi katsottujen materiaalien kierrätys uusiksi tuotteiksi tai niiden raaka-aineiksi on merkittävä osa kiertotaloutta. Kiertotalouteen kuuluu myös lasin kierrätys ja sen käyttö uudestaan tai raaka-aineena uusien tuotteiden suunnittelussa. Opinnäytetyössä keskityn tähän kiertotalouden osaan eli kierrätyslasin käyttöön keramiikan raaka-aineena. Tarkoituksena on tutkia kierrätyslasista tehdyn lasijauheen käyttömahdollisuuksia matalanpolton lasitteen raaka-aineena punasavijauheesta ja samaisesta lasijauheesta tehdyn valumassan pinnalla. Matalapolttoisuus säästää energiaa ja on siten ekologisempaa korkeapolttoisiin tuotteisiin verrattuna.

Kiinnostukseni ympäristönsuojeluun ja kierrätykseen ovat innostaneet aiheen valinnassa. Olin mukana EU:n rahoittamassa Ecoceramics-projektin kolmannessa osiossa Latviassa Riikassa 2014. Projekti tehtiin yhteistyössä Suomen, Viron ja Latvian kesken. Sen puitteissa sain ensimmäiset kokemukseni lasijauheen käytöstä keramiikan raaka-aineena. Myös aikaisempi koulutukseni (kemian DI) antaa hyvät puitteet lasitekemian tutkimiselle ja lasitteen kehittämiseksi.

Opinnäytetyössä tutkin kierrätyslasijauheen käyttömahdollisuuksia keräamisen esineen lasitteen osana, kun esine on kierrätyslasijauhetta sisältävää punasavivalumassaa. Tavoitteena on tuote, jossa käytetään mahdollisimman paljon kotimaisia raaka-aineita kuten Someron punasavea ja kierrätyslasijauhetta. Lasitteen tulee olla kiiltävä, kirkas ja soveltua käyttöesineelle. Tavoitteena on myös saavuttaa valitulle valusavelle soveltuva mahdollisimman alhainen polttolämpötila.

Tutkimuksella pyrin saamaan vastauksen siihen, millainen on matalanpolton (950–1000 °C) kierrätyslasijauheesta valmistettu lasite. Samalla selvitan millainen yhdistelmä syntyy, kun sekä lasitteessa että valumassassa käytetään kierrätyslasijauhetta. Haluan myös selvittää, voidaanko tällaisella lasitteella lasittaa käyttöesineitä ja soveltuuko se keramiikan pientuotantoon.

1.1 Aiheen rajaus ja tavoitteet

Opinnäytetyöhön kuuluu matalanpolton lasitteen materiaalitutkimus ja testaus umpivalumuotilla valetulla käyttöesineellä. Umpivalu tarkoittaa esineen valamista umpinaisessa muotissa, jonka pinnat muodostavat valukappaleen kaikki seinämät. Tuloksena saadaan lisätietoa punasavivalumasalle soveltuvasta matalanpolton lasitteesta, joissa molemmilla sekä pu-

nasavivalumassassa että lasitteessa on käytetty kierrätyslasijauhetta. Tämän opinnäytetyöhön ei kuulu tuotesarjan tai valmiin kaupallisen tuotteen suunnittelu ja valmistus eikä punasavivalumassan kehitys.

Tutkimuksen tavoitteena on saada mahdollisimman kirkas, kiiltävä ja tasainen lasite mahdollisimman alhaisessa polttolämpötilassa. Matalanpolton lasitteen tutkimisen lähtökohtana on pientuotantoon sopivan menetelmän kehittäminen, joten testipoltoissa käytän todellisia tuotteita vastaavia muotoja, valumenetelmiä ja polttoja. Valut toteutan pienellä umpivalumuotilla, jonka muoto on kulhomainen. Ongelmaksi tässä saattaa muodostua umpivalumuotti, sillä Ylitalon (2012) opinnäytetyössä todettiin umpivalujen olevan avovaluja haastavampia. Avovalulla tarkoitetaan esineen valua avovalumuotissa, jonka seinämät muodostavat ainoastaan valettavan esineen ulkoseinämän. Umpivalussa esine saattoi tarttua muottiin, repeytyä ja umpivalun sisäosat saattoivat jäädä juokseviksi. Optimoin käytettävää valumassaa sen verran, että saan aikaan toimivan umpivalun. Pääkohde on kuitenkin lasitteen kehittäminen lasijauhetta sisältävälle valumassalle, joka vaikuttaa lasitteen sulamiseen sen pinnalla.

Ekokeramiikkaprojektissa vuonna 2014 tein muutamia kokeita, joihin valitsin Ylitalon (2012) opinnäytetyössään tekemien kokeiden perusteella valumassan, joka sisälsi 50 % punasavijauhetta ja 50 % lasijauhetta. Avovalu onnistui teknisesti hyvin, mutta sisäpinta oli ulkopintaan selvästi rosoisempi. Umpivalu tuo siten paremman tuloksen myös sisäpinnalle.

Tavoitteena on kehittää tälle massalle sopiva matalanpolton lasite, joka sisältää lasijauhetta sulattajana. Aikaisempia kokeita tästä on tehty (Hämäläinen 2008; Siikamäki 2004), mutta polttolämpötilat ovat niissä olleet korkeita verrattuna lasijauhetta sisältävän punasavivalumassan optimipolttolämpötilaan, joka on noin 950 °C astetta (Ylitalo 2012). Kierrätyslasijauhetta sisältävän punasavivalumassan polttolämpötila on tavallista punasavea alhaisempi, sillä lasijauhe sulattaa myös massaa.

Työn keskeiset käsitteet ovat kierrätyslasijauhe, umpivalu, kotimainen punasavi, valumassa, matalanpolton lasite, lasitekemia ja käyttöesine. Kierrätyslasijauhe on kierrätyksestä saadusta lasista kuulamylyssä murskattu lasijauhe, jonka on HAMKille toimittanut Uusioaines Oy. Umpivalulla tarkoitetaan valua, joka tehdään umpivalumuotissa. Opinnäytetyön umpivalumuotiksi tein kolmiosaisen pienen kulhomuotin, joka toimi käyttöesineen prototyyppinä. Kotimainen punasavi on Someron hienoa punasavijauhetta, josta tehdään valumassaa sekoittamalla siihen Dispex N -deflokkulanttia, vettä ja kierrätyslasijauhetta. Valumassalla tarkoitetaan massaa, jolla voidaan valaa saviesine joko avo- tai umpivalumuottiin. Matalanpolton lasitteella tässä tarkoitetaan 950–1000 °C asteessa sulavaa lasitetta. Lasitekemia on lasitteen kemiallisen koostumuksen laskemista ja sitä kautta lasitteen ominaisuuksien arviointia. Käyttöesineellä tässä tarkoitetaan jokapäiväisessä käytössä olevaa esinettä, jonka ei tarvitse täyttää

elintarvikekelpoisuutta. Elintarvikekelpoisella tarkoitetaan kosteiden elintarvikkeiden säilyttämiseen tai ruokailuun soveltuvia esineitä.

1.2 Prosessikaavio

Opinnäytetyön prosessi (kuva 1) lähti liikkeelle taustatutkimuksesta, jossa perehdyin aikaisempiin tutkimuksiin ja niiden tuloksiin. Taustatutkimuksen aineiston keräsin HAMKin opinnäytetöistä, kansainvälisistä artikkeleista ja alan kirjallisuudesta. Lisäksi otin huomioon aikaisemmin tekemäni kokeet kierrätyslasijauhetta sisältävästä punasavivalumassasta (Ecoceramics 2014). Työn kirjallisessa osiossa käsittelen 2000-luvulla tehtyjä tutkimuksia kierrätyslasin käytöstä lasitteessa, engobessa ja savessa. Engobe on värjättyä savilietettä. Samalla tutkin kirjallisista lähteistä matalanpolton lasitteen sulattajia, eutektisia seoksia ja oksidisuhteita. Eutektinen seos on kahden tai useamman aineen seos, jolla saavutetaan mahdollisimman alhainen sulamispiste.

Näiden tutkimusten pohjalta valitsin käytettävät materiaalit. Lasitteessa käytin kierrätyslasijauheen lisäksi erilaisia lasitteen raaka-aineita sekä savimassassa deflokkulanttia ja kotimaista Someron punasavijauhetta. Deflokkulantti on aine, joka saa savihiukkaset hylkimään toisiaan ja siten saviliete saadaan juoksevammaksi (Jylhä-Vuorio 2003, 63). Lähtökohtana ovat käytettävien materiaalien ominaisuudet ja polttolämpötilat. Polttolämpötilan valinnassa huomioin käytettävän savimateriaalin ominaisuudet ja Ylitalon (2012) opinnäytetyöstään saamat tulokset.

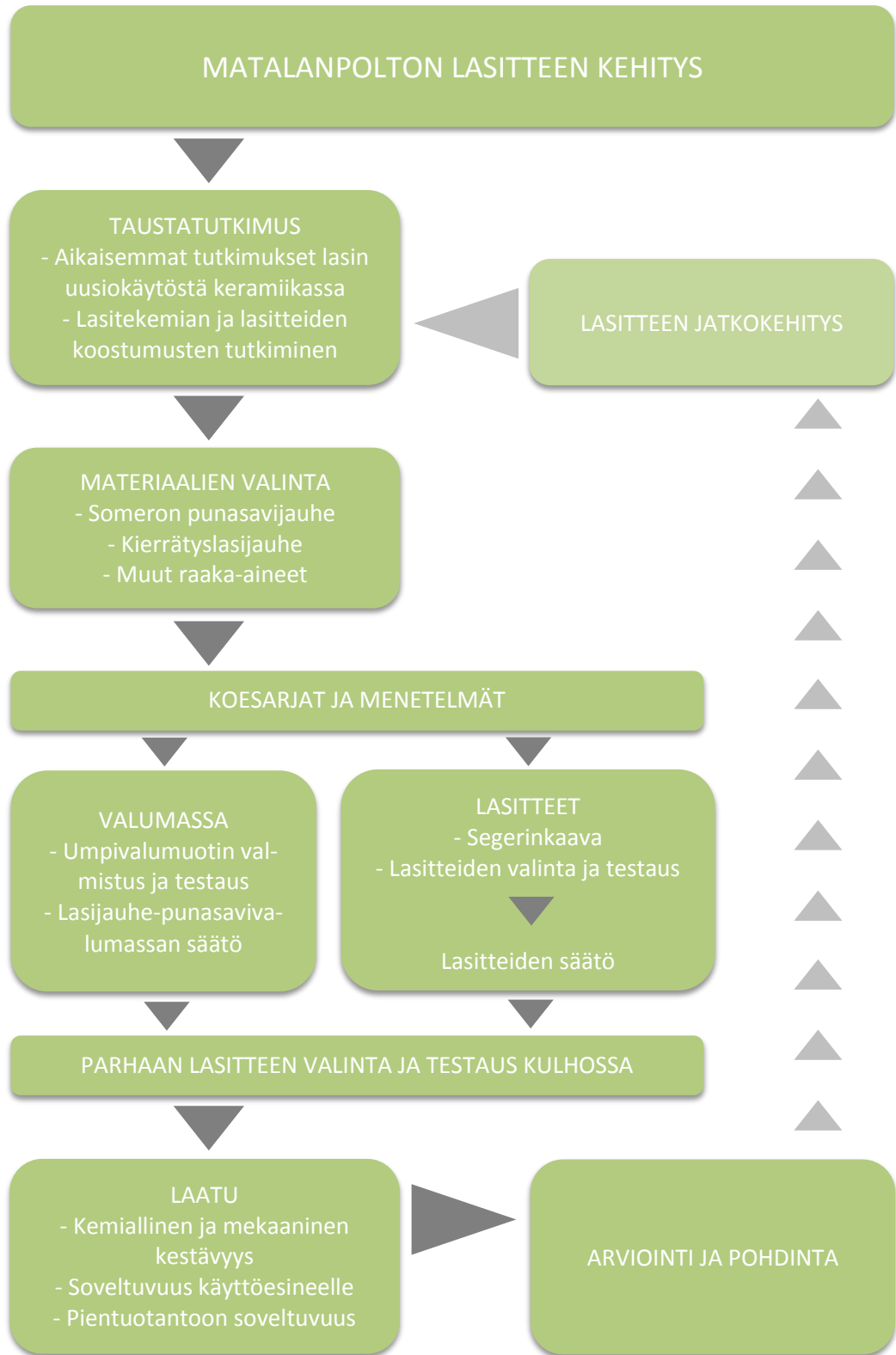
Alustavien tutkimusten ja materiaalivalintojen jälkeen tein lasitekoesarjoja. Ennen lasitekokeita tein punasavivalumassalle umpivalumuotin, jonka toimivuutta testasin lasijauhetta sisältävällä punasavivalumassalla. Valumassaan tein tarvittavat muutokset, joilla pyrin saamaan hyvin muotista irtoavan esineen. Punasavivalumassan umpivalua käsittelen pääpiirteittäin muotin valmistuksesta massan säätöön.

Samaan aikaan tutkin lasitekemiaa ja erilaisia lasitteita, joiden pohjalta rakensin uusia lasitteita lähtökohtana kierrätyslasijauheen käyttö. Lasitekehityksessä käsittelen lasitteen raaka-aineiden valintaa sekä lasitteiden valmistusta ja niiden testausta koepaloilla ja kulhomallisella esineellä. Apuna käytän Segerinkaavaa, joka ilmaisee poltetun lasitteen koostumuksen oksidikaavana ja siten helpottaa lasitteiden ominaisuuksien vertailua (Jylhä-Vuorio 2003, 102). Segerinkaavaan palaan tarkemmin luvussa 3.1.

Lasitetta muokkasin saatujen tulosten perusteella ja lopuksi tein parhaasta lasitteesta sen laatua mittaavia kokeita, kuten kemiallinen ja mekaaninen kestävyys, umpi- ja avovaletuilla kulhoilla. Näillä kokeilla tutkin lasitteen soveltuvuutta käyttöesineen pintaan.

Lopuksi arvioin opinnäytetyötäni kokonaisuutena ja pohdin saavutetun tuloksen soveltuvuutta pientuotantoon, jossa keskityin lähinnä työtekniisiin

asioihin, sujuvaan työskentelyyn ja toistettavuuteen. Käyn lisäksi läpi havaintoja lasitteen ominaisuuksista, ongelmakohdista ja jatkotutkimuksen kohteista.



Kuva 1. Opinnäytetyön prosessikaavio.

1.3 Kysymysten asettelu ja tiedonhankinta

Opinnäytetyössä haetaan asetetuille kysymyksille vastausta käyttäen määrällisiin, laadullisiin ja laskennallisiin tietoihin perustuvia menetelmiä. Työ on kokeellinen tutkimus, joka perustuu sekä mitattavien että visuaalisten ominaisuuksien määrittelyyn. Muuttujia ovat lasitteen koostumus, polttolämpötilat ja -ohjelmat sekä valusaven koostumus. Lasitteen koostumuksen osalta merkittävin osuus on lasijauheen määrän ja muiden lasitteen raaka-aineiden suhteissa, joita selvitetään laskennallisilla menetelmin. Valusaven koostumuksen tutkiminen on rajattu pois tästä opinnäytetyöstä ja pohjana on käytetty Ylitalon (2012) opinnäytetyössään saamia tuloksia.

OPINNÄYTETYÖN PÄÄKYSYMYS

- Millainen on kierrätyslasijauheesta valmistettu matalanpolton (950–1000 °C) lasite?

ALAKYSYMYKSIÄ

- Mikä on matalanpolton lasite?
- Millainen yhdistelmä syntyy kun sekä lasitteessa että valumasassa käytetään kierrätyslasijauhetta?
- Voidaanko tällaisella lasitteella lasittaa käyttöesineitä?
- Soveltuuko valuprosessi ja lasite pientuotantoon?

Kuva 2. Opinnäytetyön kysymysten asettelu.

Opinnäytetyön pääkysymykseen (kuva 2) saadaan vastaus tehdystä prosessista, joissa tärkeimmät kohdat ovat lasitteen koostumuksen tutkiminen ja sen määrittäminen matalanpoltonlasitteeksi. Muihin alakysymyksiin saadaan vastaukset työstä saaduista tuloksista. Nämä kysymykset ovat tärkeitä lasitteen käyttömahdollisuuksia määriteltäessä.

Tiedonhankintamenetelminä lasitteen suunnittelussa käytin kirjallisuuslähteitä, artikkeleita sekä kokemukseeni ja aikaisempaan koulutukseeni perustuvia tietoja. Artikkelit etsin käyttämällä HAMKIn www-sivustojen kautta avautuvaa kansainvälisten e-aineistojen tietokantahakua.

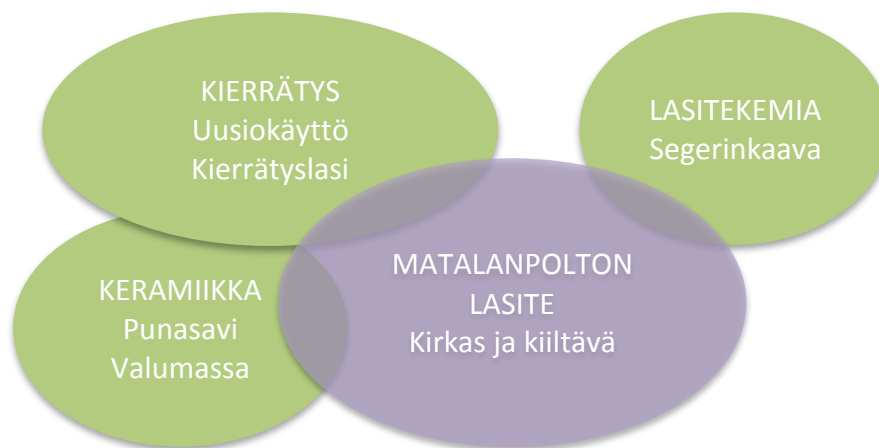
Perustietoa keramiikan materiaaleista ja lasitekemiasta on haettu oppikirjoina käytetyistä teoksista. Näitä ovat Heikki Jylhä-Vuorion vuonna 2003 painettu *Keramiikan materiaalit* ja Kyllikki Salmenhaaran vuonna 1983 ilmestynyt *Keramiikka: Massat, Lasitukset, Työtavat* sekä Paul Radon perusteos *An introduction to the technology of pottery* vuodelta 1988.

Kierrätyslasijauhetta sisältävän punasavivalumassan valmistukseen haettiin tietoa Tanja Ylitalon HAMKIn opinnäytetyöstä vuodelta 2012, joka oli osa RIFOLASI-projektia (Niemelä 2014). RIFOLASI-projektista saatiin tietoa

myös lasijauheen käytöstä korkeanpolton lasitteen osana. Punasavivalumassasta saatiin lisätietoa Jari Vesterisen vuonna 1994 julkaistusta Kuopion käsi- ja kuvataideakatemiaan keramiikka-alan lopputyöstä.

2000-luvulla tehdyistä tutkimuksista on kerätty tietoa kierrätyslasin käytöstä keramiikan lasitteessa, massassa ja engobeissa. Tietoa tällaisista lasitteista saatiin esimerkiksi lida Härmäläisen vuonna 2008 valmistuneesta HAMKin opinnäytetyöstä ja Raija Siikamäen vuonna 2004 julkaistusta artikkelista *Glaze for low-fired ceramics from end-of-life cathode ray tube glass*. Tutkimuksia lasijauheen käytöstä keramiikan massassa löydettiin useista kansainvälisistä artikkeleista kuten Andreolan, Barbierin, Lancellottin, Leonellin ja Manfredinin tutkimuksesta vuodelta 2016 sekä Linin, Leen ja Hwangin julkaisusta vuodelta 2015. Pääosin tutkimukset oli tehty korkeanpolton massoille. Engoben osana lasijauheen käyttöä löytyi Dal Bón, Bernardin ja Hotsan tutkimuksesta vuodelta 2014 sekä Nandin, Raupp-Peiriran, Montendon ja Oliveiran vuoden 2015 artikkelista.

Erilaisista lasiteresepteistä haettiin tietoa esimerkiksi Maynardin kirjasta *Ceramic glazes* vuodelta 1980 sekä Chappellin *The potter's complete book of clay and glazes* vuodelta 1991.



Kuva 3. Opinnäytetyön viitekehys.

Näiden pohjalta on tehty kuvan 3 opinnäytetyön viitekehys, jossa on kolme ilmiötä tutkimuksen taustalla: kierrätys, lasitekemia ja keramiikka. Nämä kaikki vaikuttavat siihen, millainen on punasavivaluvalle kehitettävä matalanpolton lasite. Kierrätysosiossa kierrätyslasista valmistettu lasijauhe on otettu uusiokäyttöön sekä lasitteen että valumassan raaka-aineena. Tämän ilmiön ympärillä tarkastellaan millaisia käyttökohteita kierrätyslasilla on keramiikan alalla. Lasitekemiassa käsitellään kemiallisten yhdisteiden vaikutuksia lasitteen ominaisuuksiin kuten kiiltoon, kirkkauteen ja sulavuuteen. Kirjallisuuslähteistä löytyvien tietojen ja Segerinkaavan avulla määritetään alustavat lähtökohdat matalanpolton lasitteelle. Lasitteen käyttökohteena on punasavijauheesta ja kierrätyslasijauheesta valmistettu valumassa, josta tehdään koekappaleita ja esineitä lasitekokeita varten.

2 LASIJAUHEEN KÄYTTÖ KERAMIKASSA

Kierrätyslasijauheen käyttö keramiikan raaka-aineena on yleisintä löydettyjen artikkeleiden ja kirjallisuuden perusteella lasitteissa ja savimassoissa. Tietoa lasijauheen käytöstä valusavessa löytyi vähemmän. Muita käyttökohteita kierrätyslasille löytyi esimerkiksi lasimurskana betonissa ja laatoissa.

2.1 Lasijauhe lasitteissa ja engobeissa

Lasitteissa kierrätyslasijauhetta on yleensä käytetty korvaamaan frittejä. Varsinkin matalanpoltonlasitteissa siitä on saatu hyviä tuloksia. Siikamäki, Döring ja Manninen (2002) tutkivat kierrätetyn TV- ja tietokonemonitorilasin hyötykäyttöä keramiikan lasitteen raaka-aineena. Tutkimuksen tulokset olivat lupaavia. Testaukset he tekivät 1020 °C:n lämpötilassa ja käyttivät 95–97 % lasijauhetta. Vuonna 2004 Siikamäki julkaisi uuden tutkimuksen matalanpolton lasitteista, joissa käytettiin sekoituksia erilaisia CRT-laseja (PC, TV ja näiden sekoitus). Näissä tutkimuksissa käytettiin 86–96 % puhdistettua ja murskattua lasia. Lasitteita testattiin erilaisille punasaville polttolämpötilassa 1020 °C. Tulosten mukaan CRT-lasi soveltuu erittäin hyvin matalanpolton lasitteisiin.

Siikamäki ja Hupa (2001) käyttivät tutkimuksessaan kierrätettyjä värikuvaputkia (CRT = Cathode Ray Tube) lasitteessa korvaamaan maasälvää. Värikuvaputkilasin koostumus on hyvin lähellä maasälvän koostumusta sisältäen alkali- ja maa-alkalioksideja sekä barium-, strontium- ja zirkoniumoksidia, joita usein lisätään lasitteeseen sen laatua parantamaan. He käyttivät lasia ainoastaan 4,5–14,5 paino-% lasitteen koostumuksesta. Tulosten mukaan CRT-lasi soveltui lasitteen raaka-aineeksi myös lasitteisiin, joita käytetään astioiden lasittamiseen.

Da Silva, Pianaro ja Tebcherani (2012, 2725–2731) testasivat lasitetta, jossa käytettiin kierrätettyä tasolasia nk. float-lasia, joka korvasi osittain kalkin ja maasälvän lasitteissa. Testilasitteeseen sitä lisättiin 10 paino-%. Tulokset olivat lupaavia valitulle käyttökohteelle eli seinälaatoille.

Hämäläisen (2008) tekemässä opinnäytetyössä tutkittiin lasijauheen käytömahdollisuuksia lasitteen raaka-aineena. Työssä tehtiin lasitereseptejä, joissa oli 30–50 % talouslasimurskaa tai CRT-monitorilasimurskaa. Lasitteita testattiin lämpötila-alueella 950–1100 °C ja testit tehtiin useille erilaisille savilaadoille. Nämä lasitteet olivat liian pehmeitä kovaan kulutukseen, mutta koristelasitteina toimivat hyvin.

RIFOLASI-projektin (2014) tuloksena saatiin lisätietoa lasijauheen käytöstä osana engobea ja lasitetta korkeanpolton polttolämpötiloissa (1200–1240 °C). RIFOLASI-projekti on Riihimäki-Forssa-lasiprojekti, joka kesti neljä

vuotta 2010–2014 välisenä aikana. Aiheena oli lasijalostamisen edistäminen, kierrätyslasimateriaalin hyödyntäminen ja kierrätyslasijalosteiden innovoiminen lasi- ja keramiikka-alan näkökulmista (Niemelä 2014, 7). Tässäkin tutkimuksessa lasijauhetta käytettiin korvaamaan maasälpää. Lasijauhe sulatti engoben lasitemaiseksi, kun sitä lisättiin savilietteeseen 60 %. Lasijauheen karheus tuotti kuitenkin ongelmia sekä engoben että lasitteen käytössä. Myös lasijauheen epäpuhtaudet jättivät lasitteen hennon viheräväksi ja pinnaltaan ne olivat mattamaisia. Parhaat tulokset RIFOLASI-projektin puitteissa saatiin lasijauheen käytöstä reliefimäisellä pinnalla värioksidien kanssa.

Dal Bó, Bernardin ja Hotza (2014, 243–249) käyttivät kierrätyslasia korvaamaan engobessa käytettäviä frittejä perinteisessä keraamisessa laattojen valmistuksessa. Apunaan he käyttivät matemaattisia malleja ja ohjelmistoja optimaalisen engoben valmistamiseksi. Tulosten mukaan kierrätyslasi on varteenotettava ja luontoystävällinen vaihtoehto engoben frittien eli sulattajien korvaajana. Kierrätyslasia on testattu myös kertapolttoisten laattojen engobeissa ja saatu erittäin lupaavia tuloksia.

2.2 Lasijauhe savessa

Kansainvälisistä artikkeleista löytyi runsaasti kokeiluja kierrätyslasin käytöstä osana laattojen ja tiilien massaa. Valusaviapplikaatioita ei niistä löytynyt. Ainoa tieto kierrätyslasin käytöstä valusavessa löytyi HAMK:n RIFOLASI-projektin osana tehdystä opinnäytetyöstä (Ylitalo 2012).

Keraamisiin laattoihin on lisätty lasimurskaa jopa 70 paino-%. Tällaisen laatan valmistukseen tarvitaan korkeaa painetta polttolämpötilan ollessa 1000 °C, joka on noin 200 °C alhaisempi kuin vastaavan keraamisen tuotteen polttolämpötila ilman lasin lisäystä. Keraamisessa teollisuudessa raaka-ainevaatimukset vaihtelevat tuotteen ja prosessin mukaan. Vaalean keraamisen tuotteen raaka-aineen puhtausvaatimus on huomattavasti suurempi kuin punasavella. (Siikamäki 2006, 25–26.)

Erilaisia kierrätyslaseja kuten soodakalkkisilika- (Rambaldi, Carty, Tucci & Esposito 2007, 727–733), aurinkopaneeli- (Lin, Lee & Hwang 2015, 194–200), TV/PC-kuvaputki- (Andreola, Barbieri, Karamanova, Lancellotti & Pelino 2008, 1289–1295; Raimondo, Zanelli, Matteucci, Guarini, Dondi & Labrincha 2007, 615–623) ja pakkauslaseja (Andreola, Barbieri, Lancellotti, Leonelli & Manfredini 2016, 13333–13338) on testattu laattojen valmistuksessa lähinnä korkeanpolton massoilla. Andreola ym. (2016) testasivat jopa yli 60 paino-% lasia laattojen massassa. Tämä tosin vaatisi sekä massan että lasitteen uudelleen kehittämistä, jotta tuotteet saavuttaisivat markkinoiden niille asettamat tekniset vaatimukset.

Tiilissä kierrätyslasia on käytetty parantamaan fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia sekä samalla madaltamaan polttolämpötilaa (Phonphuak, Kanyakam & Chindapasirt 2016, 3057–3062; Andreola ym. 2016, 13333–

13338). Näissä tutkimuksissa lasia käytettiin 5–20 paino-% tiilen massasta ja tulokset olivat molemmissa tutkimuksissa lupaavia. Polttolämpötiloja saatiin yleisesti laskettua noin 100–200 °C lasimäärästä riippuen.

RIFOLASI-projektin tutkimuksissa testattiin lasijauheen vaikutuksia tiili-massaan, kivitavaran suulakepuristukseen ja punasavivalumassaan. Näissä tutkimuksissa todettiin, että jo alle 10 paino-% lasijauhetta tiilen massassa heikensi sen plastisuutta ja siten vaikeutti tiilen ja laattojen suulakepuristusta. Valusavessa lasijauhe aiheutti deflokkuloitumisen ja voimakkaan tiksotropian eli saviliete hyytyi paikallaan olleessaan, mitkä vaikeuttivat muodonantoa. Valaminen onnistui parhaiten noin 50 paino-% lasijauhemäärällä. (Niemelä 2014, 45–46.)

3 MATALANPOLTTON LASITE

Lasite on ohut lasinen kerros keraamisen tuotteen pinnalla ja se voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään: matalan- ja korkeanpolton lasitteisiin. Matalanpolton lasitteiden lämpötila-alue on noin 980–1100 °C ja korkeanpolton lasitteet siitä ylöspäin jopa yli 1300 °C:een. Lasitteen polttolämpötila määräytyy käytetyn saven polttolämpötilan mukaan, mikä esimerkiksi punasaven tapauksessa on noin 1000 °C. (Niemelä 2014, 60.)

3.1 Lasitekemiaa

Lasitteet koostuvat useista eri raaka-aineesta, joilla on kullakin oma erityinen vaikutuksensa lasitteen kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, ja siihen miten lasite käyttäytyy polton aikana. Saksalainen kemisti Hermann Seger esitteli 1800-luvulla, myöhemmin Segerinkaavaksi kutsutun, lasitteen kemiallisen kaavan, joka pyrkii selittämään aineiden suhteiden vaikutuksia lasitteen ominaisuuksiin. Segerinkaava ilmaisee lasitteen koostumuksen oksidikaavana, jossa oksidit on ryhmitelty kemiallisen luonteensa mukaan kolmeen ryhmään: alkaliset $RO(R_2O)$, neutraalit R_2O_3 ja happamat RO_2 . (Rado 1988, 130; Jylhä-Vuorio 2003, 95–97.) Taulukossa 1 on esitetty näiden keraamisessa valmistuksessa käytettävien oksidien luokittelu edellä mainittuihin ryhmiin.

$RO(R_2O)$ -ryhmään kuuluvat alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- ja värimetallioksidit, jotka on jaettu kahteen alaryhmään: RO ja R_2O . Alkalimetallioksidit, eli R_2O -ryhmä, toimivat lasitteen ja massan tehokkaina sulattajina. Maa-alkalioksidit (RO) puolestaan toimivat joko apusulattajina, pääsulattajina tai mattapinnan muodostajina, riippuen lisäystä määrästä. Tämän ryhmän värimetallioksidit (RO) sulavat lasitteisiin samalla sulattaen sitä. R_2O_3 -ryhmän neutraalit oksidit ovat amfoteerisia aineita eli ne voivat lisätä lasitteen happamuutta tai emäksisyyttä lasitepohjan ominaisuuksien mukaan. Lasitteen säätelyyn käytetään tästä ryhmästä lähinnä alumiinioksidia

Al_2O_3 muiden toimiessa pääasiassa värimetallioksideina. Al_2O_3 vaikuttaa lasitteeseen nostamalla selvästi lasitteen sulamislämpötilaa. Kolmannen eli RO_2 -ryhmän oksidit ovat ominaisuuksiltaan happamia ja toimivat pääasiallisesti lasinmuodostajina, joista tärkein on piioksidi SiO_2 . (Jylhä-Vuorio 2003, 97–98.)

Edellä esitetyn perusteella on tärkeä tietää oksidien ryhmittely, sillä jokaisella niistä on vaikutus lasitteen ominaisuuksiin. Tämän tiedon avulla pystytään arvioimaan tarvittavien oksidien määrät halutun polttolämpötilan ja lasitteelle määriteltyjen alustavien ominaisuuksien mukaan.

Taulukko 1. Oksidien luokittelu alkalisiin, neutraaleihin ja happamiin (Jylhä-Vuorio 2003, 97).

RO(R₂O)		R₂O₃		RO₂	
Alkalinen	-oksidi	Neutraali	-oksidi	Hapan	-oksidi
Na ₂ O	Natrium-	Al ₂ O ₃	Alumiini-	SiO ₂	Pii-
K ₂ O	Kalium-	Cr ₂ O ₃	Kromi-	TiO ₂	Titaani-
Li ₂ O	Litium-	Fe ₂ O ₃	Rauta-	ZrO ₂	Zirkonium-
CaO	Kalsium-	Mn ₂ O ₃	Mangaani-	SnO ₂	Tina-
MgO	Magnesium-	Bi ₂ O ₃	Vismutti-	MnO ₂	Mangaani-
BaO	Barium-	Sb ₂ O ₃	Antimoni-	SeO ₂	Seleen-
SrO	Strontium-	V ₂ O ₅	Vanadiini-	P ₂ O ₅	Fosfori-
BeO	Beryllium-			Sb ₂ O ₅	Antimoni-
ZnO	Sinkki-			As ₂ O ₅	Arseeni-
PbO	Lyijy-			B ₂ O ₃	Boori-
FeO	Rauta-				
CoO	Koboltti-				
CuO	Kupari-				
MnO	Mangaani-				
NiO	Nikkeli-				

Alkalimetallioksidit
 Maa-alkalimetallioksidit
 Värimetallioksidit

Keramiikan kirjallisuudessa raaka-aineen koostumus ilmoitetaan usein edellä esitetyn mukaisena oksidikaavana, jolloin lasitteeseen tulevat oksidit on helppo hahmottaa ja siten lasitteeseen tulevat raaka-aineet määrittää ja niiden suhteet laskea. Oksidikaava on varsinaista lasitereseptiä, jossa lasitteen raaka-aineiden seossuhteet ilmoitetaan painoprosentteina, tarkempi. Tämä johtuu siitä, että joidenkin raaka-aineiden kemiallinen koostumus saattaa vaihdella merkittävästi maapallon eri puolilla. Tällaisia raaka-aineita ovat mm. maasälvät, kaoliinit ja pallosavet. (Jylhä-Vuorio 2003, 99–102.)

Raaka-aineiden kemiallisen analyysin tulokset oksideittain ilmoitetaan siis painoprosentteina. Ne saadaan muutettua oksidikaavaksi jakamalla kukin oksidi sen omalla molekyyliainepainolla (g/mol). Molekyyliainepaino on kunkin oksidin kaavassa esiintyvien atomien painojen summa. Jotta kaavoja olisi helppo vertailla keskenään, niin alkalisen ryhmän (RO(R₂O)) yhteenlaske-
 tun summan tulee olla yksi. (Jylhä-Vuorio 2003, 100–102.)

Seuraavaksi lasketaan Segerinkaava, josta on alla esimerkkinä HAMKissa yleisesti käytössä oleva WKL 137 -kalsium-himmeälasite. Laskin kaavan Microsoft Excel -ohjelmalla keramiikan lehtori Kaijalta saamallani taulukkolaskentapohjalla. Kunkin raaka-aineen oksidikaavan tulee olla tiedossa ennen laskemista. Ensin laskin kunkin raaka-aineen moolimäärän ja suhteutin sen kunkin oksidin määrään (taulukko 2). Mooli on atomien, molekyylien ja ionien ainemäärän yksikkö, joka ilmaisee puhtaan aineen rakenneosien määrän. Yksi mooli ainetta saadaan, kun punnitaan sitä aineen oman molekyylipainon verran. Näin sain oksidikaavan, joka tulee jakaa siten, että alkaliryhmän yhteenlaskettu summa on yksi.

Taulukko 2. WKL 137 -kalsium-himmeälasitteen laskeminen Segerinkaavaksi.

Raaka-aineet		: g/mol = mol	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
paino-%			0,003	0,003	0,001		0,007		0,045
Maasälpä FFF K7	4	: 576,79 = 0,007							
Kaoliini Grolleg	40	: 283,44 = 0,141		0,008		0,003	0,141	0,002	0,326
Dolomiitti Microdol	7	: 92,52 = 0,076			0,038	0,038			
Liitu Queensfil	31	: 100,09 = 0,310			0,310				
Kvartsi FFQ	18	: 60,83 = 0,296					0,001		0,296
Yhteensä	100		0,003	0,011	0,349	0,041	0,149	0,002	0,667
Alkaliryhmä yhteensä			0,404						

Taulukossa 3 laskin lopulta Segerinkaavan valmiiksi jakamalla kaikkien aineiden moolimäärät alkaliryhmän yhteenlasketulla moolimäärällä eli 0,404:llä. Näin saatua kaavaa on helppo verrata muihin lasiteresepteihin.

Taulukko 3. WKL 137 -kalsium-himmeälasitteen valmis Segerinkaava.

Raaka-aineet paino-%		SEGERINKAAVA					
		RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Maasälpä FFF K7	4	Na ₂ O	0,007	Al ₂ O ₃	0,369	SiO ₂	1,651
		K ₂ O	0,027	Fe ₂ O ₃	0,005		
Kaoliini Grolleg	40	CaO	0,864				
		MgO	0,101				
Dolomiitti Microdol	7						
Liitu Queensfil	31						
Kvartsi FFQ	18						
	100		1,000				

Esimerkiksi SiO_2 :n ja Al_2O_3 :n suhteen avulla voidaan arvioida lasitteen kiiltoa. Suhteen ollessa 8–10 on lasite hyvin kiiltävä, 5–7 osittain matta ja 4 mattapintainen (Kaija 2014). Tässä esimerkissä suhdeluku on noin 4,5 eli kyseessä on mattalaseite. Lasitteen sulamista edistävät kaikki $\text{RO}(\text{R}_2\text{O})$ -ryhmän oksidit, joista eniten K_2O , Na_2O ja Li_2O . Nämä oksidit sulattavat yhdessä enemmän kuin yksinään.

Kirjallisuudessa on lasiteresepti ilmoitettu usein Segerinkaavalla, jolloin se tulee muuttaa raaka-aineiden seossuhteeksi. Ensin valitaan käytettävät raaka-aineet kaavassa esiintyvien oksidien mukaan, ja aloitetaan raaka-aineista, joissa on eniten oksideja. (Jylhä-Vuorio 2003, 104.) Taulukossa 4 laskin aikaisemmin muodostetun oksidikaavan takaisin raaka-aineiden seossuhteiksi. Tässä huomataan taulukkolaskentaohjelmiston tarkkuus, sillä tässä käytetyt pyöristykset tuovat pientä vaihtelua tuloksiin.

Taulukko 4. Segerinkaavasta raaka-ainesuhteiksi, WKL 137 -lasite.

Na_2O 0,007	K_2O 0,027	CaO 0,864	MgO 0,101	Al_2O_3 0,369	Fe_2O_3 0,005	SiO_2 1,651	Raaka- aine	mol·g/mol = g	paino -%
0,007	<u>0,007</u> 0,020 <u>0,020</u>	<u>0,002</u> 0,862		<u>0,017</u> 0,352		<u>0,111</u> 1,540	Maasälpä	0,007·576,79 = 4,04	1,7
			<u>0,007</u> 0,094	0,349 0,003	<u>0,005</u>	<u>0,807</u> 0,733	Kaoliini	0,349·283,44 = 98,92	40,9
		0,094 0,768 0,768	0,094				Dolomiitti	0,188·92,52 = 17,39	7,2
							Liitu	0,768·100,09 = 76,87	31,8
				<u>0,003</u>		0,733	Kvartsi	0,733·60,83 = 44,59	18,4
							Yhteensä	241,81	100

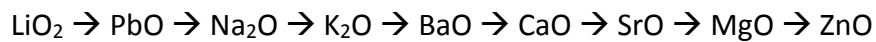
Segerinkaavan avulla sain helposti verrattua opinnäytetyön eri lasitteita toisiinsa ja arvioitua eri oksidien vaikutuksia lasitteen ominaisuuksiin kuten kiiltoon ja polttolämpötilaan. Esimerkiksi jos lasite ei sula testeissä tarpeeksi, niin silloin kasvatetaan sulattajien määrää Segerinkaavassa, josta se muutetaan jälleen lasitteen seossuhteiksi edellä kuvatulla tavalla.

3.2 Sulattajat matalanpolton lasitteessa

Matalanpolton lasitteessa tulee olla riittävä määrä sulattajia lasitteen raaka-aineiden sulattamiseen halutussa lämpötilassa. Lasitteiden sulamista edistävät eniten alikaliryhmän oksidit, joista varsinkin K_2O , Na_2O ja Li_2O ovat voimakkaita sulattajia. Perussääntö on että mitä enemmän alikaliryhmän eri oksideja lasite sisältää sitä tehokkaammin se sulaa. Sulamista puolestaan hidastavat lähinnä pii ja alumiini sekä muut neutraalin ryhmän oksidit. (Rado 1988, 131; Jylhä-Vuorio 2003, 122.)

Taulukossa 5 on esitetty oksidiryhmien suhteiden vaikutuksia lasitteen sulamislämpötilaan. Tämä on hyvin karkea jako, josta voi lähteä lasitesuunnittelussa liikkeelle. Lasitesuunnittelu on lasitteen raaka-aineiden seossuhteiden määrittelyä halutulle polttolämpötilalle, massalle ja lasitteen ominaisuuksille kuten esimerkiksi sille, onko lasite matta- vai kiiltäväpintainen, tuleeko sen kestää lämpötilan vaihteluja ja mikä on lasitteen käyttökohde. Taulukosta nähdään, että esimerkiksi lämpötilavälillä 900–1000 °C RO(R₂O)- ja RO₂-ryhmien oksidien määrien tulee olla suurin piirtein yhtä suuria kun taas R₂O₃-ryhmän osuus on vain kymmenesosa näiden ryhmien osuuksista.

Emästen sulattajavaikutus voidaan kuvata seuraavan linjan mukaisesti eniten sulattavasta vähiten sulattavaan oksidiin (Rado 1988, 131):



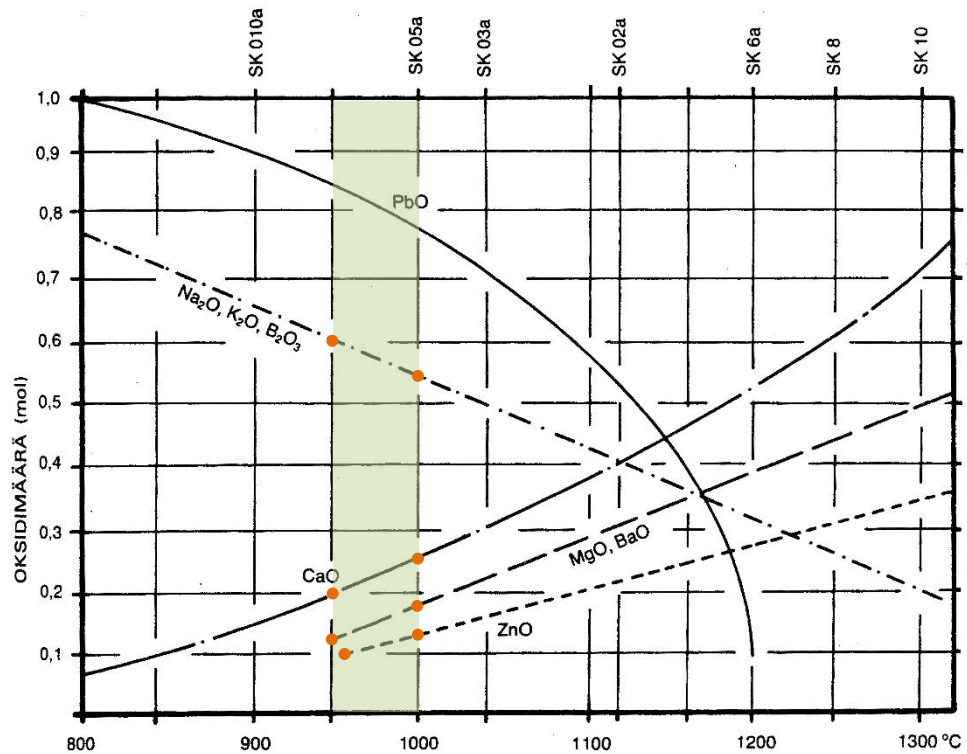
Taulukko 5. Oksidiryhmien suhteiden vaikutus lasitteen sulamislämpötilaan (Jylhä-Vuorio 2003, 122).

Sulamislämpötila 900–1000 °C			Sulamislämpötila 1350–1400 °C		
RO(R ₂ O)	R ₂ O ₃	RO ₂	RO(R ₂ O)	R ₂ O ₃	RO ₂
1	0,1	1	1	1	10

Aivan näin yksinkertaista tämä ei kuitenkaan ole, sillä varsinkin pii muodostaa runsaasti eutektisia seoksia muiden oksidien kanssa. Tällainen seos on kahden tai useamman aineen seos, jolla saavutetaan mahdollisimman alhainen sulamispiste. Tällaiselle seokselle on siten tyypillistä, että se sulaa matalamassa lämpötilassa mitä seoksen aineet yksinään sulaisivat. Kuvassa 4 on esitetty näiden sulattajaoksidien keskimääräisiä suhteita lämpötila-alueella 800–1325 °C. (Jylhä-Vuorio 2003, 123.)

Opinnäytetyössä tutkin matalanpolton lasitteita, jotka ovat välillä 950–1000 °C. Kuvasta 4 käy ilmi oksidisuhteet tällä lämpötila-alueella:

- Na₂O, K₂O ja B₂O₂ 0,6–0,54 mol
- CaO 0,2–0,25 mol
- MgO ja BaO 0,14–0,18 mol
- ZnO 0,1–0,13 mol



Kuva 4. Sulattajaoksidien keskimääräiset suhteet mooleina eri sulamislämpötiloissa (Jylhä-Vuorio 2003, 123).

Taulukossa 6 on matalan lämpötilan eutektisia seoksia. Taulukkoon en otanut mukaan lyijyoksidia sisältäviä seoksia niiden myrkyllisyyden takia.

Taulukko 6. Matalan lämpötilan eutektisia seoksia (Jylhä-Vuorio 2003, 125).

RO(R ₂ O)	R ₂ O ₃	RO ₂	Sulamislämpötila °C
K ₂ O	1,143 Al ₂ O ₃	8,379 SiO ₂	985
K ₂ O	1,133 Al ₂ O ₃	2,2 SiO ₂	695
Na ₂ O	0,462 Al ₂ O ₃	2,385 SiO ₂	732
Na ₂ O		1,8 SiO ₂ 1,2 B ₂ O ₃	530
0,808 Na ₂ O 0,192 Li ₂ O ₃		2,846 SiO ₂	680
CaO		0,789 SiO ₂ 0,842 B ₂ O ₃	977

Salmenhaara (1983, 108) mainitsee kirjassaan muutamia esimerkkejä matalanpolton lasitteiden ekvivalenteista eli moolisuhteista:

- CaO 0,1–0,3 Jos enemmän, niin lisää sulamattomuutta.
- K₂O } 0,15–0,3 Jos enemmän, niin aiheuttaa lasitteen säröilyä.
- Na₂O }
- Al₂O₃ 0,1–0,35 Jos enemmän, niin lasitus ei sula.

Piin suhde RO-ryhmään on matalanpolton lasitteissa keiloilla 010a–3a, eli 900–1140 °C, noin 1,5–3,0 (Salmenhaara 1983, 108).

Kuten Jylhä-Vuorio (2003, 102) kirjassaan mainitsee, niin Segerinkaava ei ole kovin tarkka. Eri massatyypeistä liukenee polton aikana lasitteeseen erilaisia aineita, minkä lisäksi epätarkkuutta aiheuttaa eräiden oksidien osittainen kaasuuntuminen polton aikana. Opinnäytetyössä pyrin käyttämään edellä esitettyjä oksidisuhteita suuntaa antavina lähtökohtina varsinkin ensimmäisiä lasitteita kehittäessäni. Kokeiden edetessä sain kuitenkin huomata juuri tämän Jylhä-Vuorion mainitseman seikan lasitteen käyttäytymisestä: lasite näytti sulavan alhaisemmassa lämpötilassa mitä alun perin olin näiden tietojen pohjalta olettanut.

4 LASITTEEN SUUNNITTELUN LÄHTÖKOHDAT

Lasitteen suunnittelun lähtökohtana on kierrätyslasijauhe, jonka lisäksi käytetään muita lasitteen ja valusaven raaka-aineita. Yhtenä raaka-aineiden valinnan kriteerinä on ollut kotimaisuus, jota edustavat valusavessa käytettävä Someron punasavijauhe, valusavessa ja lasitteessa käytettävä Uusioaines Oy:n jalostama kierrätyslasijauhe sekä maasälpä ja kvartsi. Jotta lasijauhe saadaan sulamaan alhaisessa lämpötilassa, niin siihen tarvitaan hyviä sulattajia luvun 3 mukaisesti. Näitä saadaan erilaisista friteistä sekä esimerkiksi liidusta (CaO) ja nefeliinisyeeniitistä (K₂O ja Na₂O). Lasitteessa käytetään usein painavampien raaka-aineiden kelluttajana bentoniittia, jota testasin myös näissä kokeissa. Pallosavi toimii bentoniitin tavoin kelluttajana sekä siitä saadaan lasitteeseen alumiinia ja piitä kuten nefeliinisyeeniitistäkin. Sinkkioksidia otin mukaan lähinnä lasitteen kovuuden lisäämiseen.

4.1 Lasitteen materiaalit

Lasitteen raaka-aineina käytin kierrätyslasijauheen lisäksi erilaisia frittejä, kotimaista maasälpää ja kvartsia sekä pallosavea, liitua, nefeliinisyeeniittia, bentoniittia ja sinkkioksidia.

Kierrätyslasijauhe on Uusioaines Oy:ltä saatua lasijauhetta HAMKin erilaisten projektien tarpeisiin. Sitä on käytetty mm. aikaisemmin mainitsemasani RIFOLASI-projektissa ja kahdessa HAMKin opinnäytetyössä.

Opinnäytetyössä käytän kierrätyslasijauhetta sekä valusavessa että lasitteessa. Valusavessa sen tarkoitus on madaltaa saven polttolämpötilaa eli savi sintraantuu alemmassa lämpötilassa mitä ilman lasijauhetta. Lopputuloksesta tulee tiivistä ja kestävää keramiikkaa. Sintraantuminen on sarja reaktioita, jotka tapahtuvat kiinteiden hiukkasten välillä kuumentamisen vaikutuksesta, ja parhaiten sitä kuvaa termi tiiviiksi polttaminen (Jylhä-

Vuorio 2003, 188). Näin ollen lasin käyttö vähentää myös energian tarvetta. Lisäksi lasi toimii sulattajana, jolloin se korvaa kalliita jalostettuja sulattajamateriaaleja eli frittejä.

Uusioaines Oy:ltä saadut lasijauheet olivat eri vuosilta ja siten myös sisälsivät hieman eri raekokoja. Kokeissani käytin vuosien 2012 ja 2013 lasijauhe-eriä, joissa raekoko oli noin 0–100 µm. Niemelän (2016) mukaan vuoden 2013 lasijauhe-erä oli hieman hienojakoisempaa mitä vuoden 2012 erä. Ylitalo (2012) käytti työssään valumassan osana hieman karkeampaa noin 150 µm:n raekoon lasijauhetta, joka jätti karkeamman pinnan esineeseen. Taulukossa 7 on kierrätyslasijauheen koostumuksen perusteella laskettu oksidikaava.

Taulukko 7. Kierrätyslasijauheen kemiallisen analyysin keskiarvot ja oksidikaava.

Oksidi	g/mol	Keskiarvo %	Oksidikaava*
SiO ₂	60	71,35	2,64
P ₂ O ₅	142	0,015	0,0002
TiO ₂	80	0,045	0,001
Al ₂ O ₃	102	1,19	0,03
Fe ₂ O ₃	160	0,24	0,003
MnO	72	0,015	-
MgO	40	2,695	0,14
CaO	56	9,635	0,38
K ₂ O	94	0,395	0,01
Na ₂ O	62	12,85	0,46
Yhteensä	867	98,43	-

*Ks Liite 1 Kierrätyslasijauheen oksidikaavan laskeminen.

Eräät matalanpolton lasitteissa tarvittavista sulattaja-aineista ovat vesiliukoisia. Tästä syystä tavallisilla menetelmillä lasitteen valmistaminen ei onnistuisi, sillä tällaiset aineet liukenisivat lasitteen valmistusmenetelmissä käytettäviin vesiin. Tästä syystä ne tehdään veteen liukenemattomiksi sekoittamalla kuivia materiaaleja keskenään, sulattamalla syntynyt seos lasintapaiseksi aineeksi eli fritiksi, jonka jälkeen se murskataan ja jauhetaan hienoksi. (Rado 1988, 137; Jylhä-Vuorio 2003, 59.)

Toinen syy tällaiselle käsittelylle on tehdä matalanpolton lasitteissa usein käytetty lyijy myrkyttömäksi. Lisäksi päästään matalampiin lämpötiloihin, kun tarvitaan vähemmän lämmitystehoa frittien sulattamiseksi, sillä ne on jo kertaalleen sulatettu lasiksi. (Rado 1988, 137; Jylhä-Vuorio 2003, 59.) Huono puoli frittien käytössä on niiden kalleus. Frittien hinnat liikkuvat välillä 5–30 €/kg. Usein matalanpolton lasitteissa on runsaasti frittejä sulattajina, jotta päästään massan vaatimiin alhaisiin polttolämpötiloihin.

Lasitteissa paljon käytetty maasälpä on kiteytynyt kivimineraali ja se on savien jälkeen keskeisin keramiikkateollisuuden raaka-aineista. Maasälpä sisältää keramiikan kannalta tärkeitä alkalioksiedeja, jotka ovat käytännössä veteen liukenemattomassa muodossa. (Jylhä-Vuorio 2003, 49.)

Yleisimmät keramiikassa käytettävät maasälvät ovat ortoklaasi $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ja albiitti $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Rado 1988, 29). Näistä kalimaasälpä eli ortoklaasi on yleisin. Kuumennettaessa kalimaasälpä pehmenee natronmaasälpää eli albiittia huomattavasti aikaisemmin, jo $1120\text{ }^\circ\text{C}$:ssa verrattuna natronmaasälpää, joka sulaa täysin vasta $1320\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Yhdessä nämä kaksi maasälpää muodostavat eutektisen seoksen ja sulavat natron/kalimaasälpä-suhteessa 35/65 jo $1070\text{ }^\circ\text{C}$ asteessa. (Jylhä-Vuorio 2003, 49–50.) Monet kali- ja natronmaasälvät sisältävät sekä natriumia että kaliumia hieman eri suhteissa. Nämä sekoitukset ovat siten sulamisen kannalta suotuisia. (Jylhä-Vuorio 2003, 49.)

Maankuoren sisältämistä alkuaineista yleisimmät ovat happi ja pii. Näiden yhdisteitä syntyy siten runsaasti, joista yleisin on kvartsi eli piidioksidi (SiO_2). Keramiikassa käytettävä kvartsi on kvartsihiekkasta, jota saadaan mm. maasälvän jalostuksen yhteydessä, jauhettua pulveria. (Jylhä-Vuorio 2003, 52.) Kvartsi nostaa lasitteen sulamislämpötilaa ja on lasitteissa tärkeä lasinmuodostaja. Yksinään kvartsi muodostaa kovaa lasia $1715\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, joten lasitteisiin joudutaan lisäämään sulattajia lämpötilan laskemiseksi. (Chappell 1991, 402; Salmenhaara 1983, 43.) Käytettäessä kvartsia alumiinin kanssa se muodostaa kovan ja kestävä pinnan. Lasiteresepteihin sitä lisätään saven tai maasälvän muodossa tai aivan sellaisenaan. (Chappell 1991, 402.)

Pallosavi on pääosin kaoliniittia, johon on sekoittunut savimineraalin kulkeutumisen mukana eri määriä orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia. Pallosavia käytetään keramiikkateollisuudessa perusraaka-aineena, sillä niistä saadaan savimassoihin tarvittavaa plastisuutta, sitkeyttä ja kuivalujuutta. (Jylhä-Vuorio 2330, 45.) Savet tuovat lasitteeseen siinä tarvittavan alumiinin sen oksidimuodossa (Al_2O_3) sekä kvartsia (SiO_2). Näiden lisäksi savet kelluttavat muita lasitteen raaka-aineita, jolloin lasitteen raaka-aineet eivät niin herkästi vajoa pohjaan. (Rhodes 1973, 106.)

Liidusta lasitteisiin saadaan kalsiumoksidia (CaO), joka muodostaa korkeassa poltossa kovia ja kestäviä silikaatteja. Vaikka CaO on yksi korkeanpoltton oksideista, niin se muodostaa eutektisia seoksia muiden raaka-aineiden kanssa madaltaen polttolämpötilaa. (Salmenhaara 1983, 44.) Esimerkiksi piin ja boorin kanssa oikeissa seossuhteissa sen sulamislämpötila on niinkin alhainen kuin $977\text{ }^\circ\text{C}$ (taulukko 6).

Nefeliinisyeniitti sisältää kali- ja soodamaasälpää sekä nefeliiniä $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$. Sen koostumus vaihtelee eri kaivosalueilla sen verran, että on hyvä pyytää toimittajalta kulloisenkin erän kemiallinen ana-

lyysi. (Rado 1988, 31; Jylhä-Vuorio 2003, 51.) Tämä mineraali on voimakkaampi sulattaja kuin maasälpä ja toimii siten sen korvaajana (Rado 1988, 31; Jylhä-Vuorio 2003, 51). Nefeliinisyeniittiä käytetään sulattajana sellaisissa massoissa ja lasitteissa, jotka täytyy saada sulamaan alhaisemmissa lämpötiloissa mitä kalimaasälpäpitoiset seokset (Jylhä-Vuorio 2003, 51).

Bentoniitti on vulkaanisesta tuhkasta syntynyt pääosin montmorilloniittisavimineraalia sisältävä aine. Se absorboi erittäin hyvin vettä, minkä johdosta se paisuu noin viisinkertaiseksi verrattuna kuivatilavuuteen. (Rado 1988, 21.) Lasitteet tarvitsevat näitä plastisia aineita. Jos niitä ei siinä ole, niin niitä on siihen lisättävä. Lasitteen koostumukseen vähiten vaikuttava aine on bentoniitti, jota tarvitaan vain 1–2 % lasitteen kuiva-ainemäärästä. Se tulee ensin sekoittaa hyvin kuiviin aineisiin liettymisen optimoimiseksi. (Jylhä-Vuorio 2003, 283.) Bentoniitin lisäyksellä pyritään estämään raskeampien raaka-aineiden laskeutumista astian pohjaan. Myös etikka sopii hyvin käytettäväksi yhdessä bentoniitin kanssa (Jylhä-Vuorio 2003, 283).

Sinkkioksidia käytetään sulattajana, opalisoijana ja värinmuodostajana. Sinkkioksidi sulattaa lasitusta, kun sitä käytetään pieniä määriä. Enemmän käytettäessä se tekee lasitteesta himmeän. Se on erittäin hyödyllinen juuri sulattajana, sillä se sulattaa lasitteita erittäin tehokkaasti yli 1100 °C:een lämpötiloissa sekä parantaa samalla lasitepinnan kovuutta ja kiiltoa. (Jylhä-Vuorio 2003, 118; Salmenhaara 1983, 59–60.)

4.2 Valusaven materiaalit

Valusaven raaka-aineina käytin Ylitalon (2012) mukaisesti Someron punasavea, kierrätyslasijauhetta, deflokkulanttia ja vettä. Someron punasavi on Kultelan Tiiliputken kaivamaa punasavea Kultelan kylästä. Yritys on Urho Kankareen 1952 perustama yhtiö, jonka alkuperäinen toiminta oli keskitynyt tiiliputkien valmistamiseen. Tämän päivän tuotteita ovat edelleenkin tiiliputket, minkä lisäksi punasavet ja sirut. (Kultelan Tiiliputki 2012.) Suomalaisessa punasavessa on rautaoksidia 5–9 %, joka antaa sille polton jälkeen punaisen värisävyn. Se soveltuu koostumuksensa ansiosta keramiikan matalanpolton lämpötila-alueelle. Someron punasavessa rautaoksidia on 9 % (taulukko 8). Someron punasaven oksidialyysi on tehty Helsingin Teknillisessä korkeakoulussa, jolloin siitä ei määritetty titaanidioksidia. (Hortling 1991; Jylhä-Vuorio 2003, 48.)

Kuten taulukosta 8 huomataan, niin punasavi sisältää suhteellisen paljon alkaleja. Tästä syystä se sulaa hyvin herkästi lyhyellä lämpötila-alueella lämpötilan noustessa yli 1100 °C. Polttolämpötila onkin punasavella yleensä 1020–1080 °C. (Jylhä-Vuorio 2003, 48.)

Taulukko 8. Someron saven oksidianalyysi verrattuna suomalaisen tiilisaveen.

Oksidi / %	Someron punasavi ¹	Suomalainen tiilisavi ²
SiO ₂	50,00	58,67
Al ₂ O ₃	17,10	16,60
Fe ₂ O ₃	9,00	5,42
FeO	-	2,95
CaO	1,51	2,17
MgO	3,32	2,81
K ₂ O	4,22	3,27
Na ₂ O	1,97	2,56
TiO ₂	-	0,69
MnO	-	0,11
P ₂ O ₅	-	0,36
Cl	-	0,01
SO ₂	-	0,19
H ₂ O	-	3,31
C	3,70	0,87

¹ (Hortling 1991, 7; Ylitalo 2012, 8)

² (Jylhä-Vuorio 2003, 49)

Opinnäytetyössä käytin sekä raakaa että kalsinoitua hienoksi jauhettua Someron punasavea. Kalsinointi tarkoittaa kideveden poistamista kuumentamalla raakaa punasavea, jolloin se menettää kaiken plastisuutensa eli muovautuvuutensa (Vesterinen 1994, 13). Punasaven valitsin tähän tutkimukseen sen kotimaisuuden sekä pienemmän puhtausvaatimuksensa takia esimerkiksi posliiniin verrattuna. Lisäksi sillä on matalampi polttolämpötila kuin kivitavaralla ja posliinilla, jolloin syntyvät tuotteet ovat energia- tehokkaampia.

Valusaven apuaineena toimiva deflokkulantti saa savihiukkaset hylkimään toisiaan ja siten saviliete pysyy juoksevana pienilläkin vesimäärillä. Pääasiallisin käyttökohde keramiikassa on valusavien valmistus. Deflokkulantin annostus on tarkkaa, sillä liiallinen määrä saattaa jopa toimia päinvastoin tekemällä savilietteestä paksumpaa ja sedimentoimalla hiukkasia astian pohjalle kivikovaksi kerrokseksi. Kun deflokkulantin määrä on optimialueellaan, niin saviliete hyytyy paikallaan olleessaan. Tämä ominaisuus eli tiksotropia nopeuttaa valukappaleen seinämän jähmettymistä valuprosessin aikana. (Jylhä-Vuorio 2003, 63–64.) Tässä työssä deflokkulanttina käytin Dispex N40-elektrolyyttiä, joka on kaupallinen akryylihapon natriumsuola. Käytettäväksi määräksi valitsin yleisen suosituksen mukaisesti 0,2 % massan kuivapainosta.

Aikaisemmissa kokeissani (Ecoceramics 2014) huomasin tällaisen punasavesta ja lasijauheesta tehdyn valumassan valautuvan helpommin, kun

annoin sen seisoa kannellisessa muoviasiassa noin neljän viikon ajan. Tällöin valumassan pystyi helposti kaatamaan pois valumuotista avoaluja vallettaessa. Jos yritti valaa seuraavana päivänä massan valmistuksen jälkeen, niin valumassaa joutui sekoittamaan ennen kaatamista ja lopun massan kaapimaan pois muotista. Tämä ei niinkään olisi ongelma umpivaluissa, muuten kuin valumassan kaatovaiheessa, jolloin se saattaa jäähmettyä liian nopeasti tukkien valuaukon.

4.3 Polttolämpötilat

Punasaven polttolämpötila on yleensä 1020–1080 °C (Jylhä-Vuorio 2003, 48). Tässä tutkimuksessa pyrin huomattavasti alhaisempaan lämpötilaan, sillä punasavivalumassa sisältää noin puolet kierrätyslasijauhetta, joka laskee saven polttolämpötilaa lähes sadalla asteella (Ylitalo 2012, 17–20).

Polttolämpötila-alueeksi valitsin 950–1000 °C, joka perustui Ylitalon (2012) saamiin tuloksiin ja havaintoihin lämpötilan vaikutuksesta lasijauhetta sisältäviin punasavivalumassoihin. Lämpötiloja seurasin keraamisella testirenkaalla (Ferro ETH 064), jonka lämpötila-alue on 850–1100 °C. Lämpötilan määritin mittaamalla testirenkaan polttokutistuman mikrometriruuvilla millin tuhannesosan tarkkuudella (kuva 5). Mittauksen tein kustakin testirenkaasta eri kohdista viisi kertaa, jonka jälkeen laskin keskiarvon ja vertasin saatua tulosta Ferron taulukkoon. Tulokset voi lukea taulukosta asteen tarkkuudella.



Kuva 5. Testirenkaan mittaus.

Koepalojen ja kulhojen poltot tein Rohteen 30-litraisessa pyöreässä arkku-mallisessa keramiikkauunissa (kuva 6). Jokaisessa poltossa ladoin tavarat

ainoastaan alimmalle uunilevyille, jonka kanneksi laitoin toisen uunilevyn aina samalle korkeudelle alimmasta uunilevystä. Keraamisen testirenkaan asetin alimman uunilevyn keskiosaan.



Kuva 6. Uunin lastaus.

5 PUNASAVIVALUMASSA

Punasavivalumassaa tein lasitekokeissa käytettävien koepalojen ja esineiden valmistukseen. Valumassan osana käytin lasitteen tapaan kierrätyslasijauhetta polttolämpötilaa alentamaan. Koepalat olivat pyöreitä kipsimuotilla valmistettuja matalia kiekkoja, joiden keskusta oli reunusta syvemmällä. Esineeksi valitsin kulhomaisen muodon, joka toimi kokeissa käyttöesineen prototyypinä ja siten siitä sain tietoa sekä lasitteen että valumassan toimivuudesta pientuotannossa. Pienestä kulhosta tein umpivalumuotin, sillä aikaisempien kokemuksieni (Ecoceramics 2014) perusteella havaitsin avovalumuotissa valettujen esineiden sisäpinnan jäävän epätaiseksi.

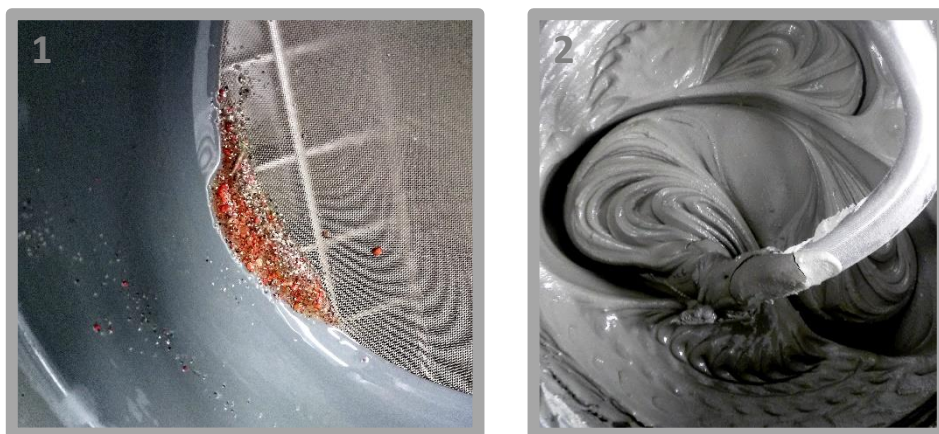
5.1 Valumassan valmistus

Valumassan valmistukseen käytin Someron raakaa ja kalsinoitua punasavijauhetta sekä Uusioaines Oy:n kierrätyslasijauhetta. Muita raaka-aineita

olivat vesi ja Dispex N40 -deflokkulantti. Aluksi käytin valumassassa ainoastaan raakaa punasavijauhetta, johon myöhemmin lisäsin kalsinoitua punasavea valuominaisuuksia parantamaan.

Valumassan valmistusohjeena käytin Ylitalon (2012) opinnäytetyössään noudattamaa ohjetta, jota hieman muuntelin aikaisempiin kokemuksiini perustuen. Raaka-aineet sekoitin lämpimään veteen, johon lisäsin ensin plastiset aineet eli punasavijauheen ja sen jälkeen Dispex N40 -deflokkulantin ja lopuksi epäplastiset aineet kuten lasijauheen ja kalsinoidun punasaven.

Valumassan valmistuksessa käytin sekä pienempää Kenwoodin taikinakonetta että isoa Metos Karhu -taikinakonetta valmistettavan massan tilavuuden mukaan. Massaa sekoitin noin tunnin, jonka jälkeen siivilöin sen 50 meshin seulalla. Seulaan jäi hieman kiintoainetta, mutta sillä en katsonut olevan suurta merkitystä massan koostumukseen (kuva 7). Sekoitin massan heti ilman vuorokauden liettymistä, sillä aikaisempien kokeiden mukaan (Ecoceramics 2014) seisottamisella ei ollut tässä vaiheessa merkitystä. Kuten kuvasta 7 nähdään, massa oli sekoituksen jälkeen hyvin jähmeää.



Kuva 7. 1. Seulaan jäänyttä kiintoainetta. 2. Massa sekoituksen jälkeen.

Jätin valumassan muoviasiaan seisomaan eli iästymään noin neljäksi viikoksi. Iästymisen aikana massa jähmettyi astiaan ja vasta sekoitettaessa siitä tuli juoksevaa. Jos massa ei saanut rauhassa iästyä, niin se oli liian jähmeää valamiseen eikä muotti täytynyt kokonaan.

5.2 Umpivalumuotin valmistus ja testaus

Opinnäytetyössä ei syvennytä umpivalumuotin valmistukseen. Valutekniikkaa käsittelen pääkohdittain ilman teknisiä yksityiskohtia. Umpivalumuotin tein Supraduro-kipsistä kipsidreijaa käyttäen. Alla olevassa taulukossa 9 on listattu umpivalun pääkohdat työjärjestyksessä.

Taulukko 9. Kolmiosaisen umpivalumuotin valmistus.

Nro	Työvaiheet
1	Kahden vetopellin valmistus: <ul style="list-style-type: none"> • Kulhon sisäpuoli • Kulhon ulkopuoli
2	Sisäosan valaminen ja muotoilu vetopellin avulla.
3	Väliaikaisen sarjarenkaan valaminen.
4	Ulkopuolen valaminen ja muotoilu vetopellin avulla sekä jalkareenkaan sorvaus.
5	Valu- ja ilma-aukon osien lisääminen ja ulko-osan valaminen.
6	Varsinaisen sarjarenkaan valaminen. <ul style="list-style-type: none"> • Muotti käännetään toisin päin ja poistetaan väliaikainen sarjarengas ja muotin sisäosa. • Muotin reunan tasoitus ja sorvaus. • Sarjarenkaan valaminen, kun sisäosa on muotissa paikoillaan.
7	Varsinaisen sarjarenkaan tasoitus.
8	Muotin ulkoreenkaan madallus, jotta roskat eivät haittaa muotin ja sarjarenkaan välissä.



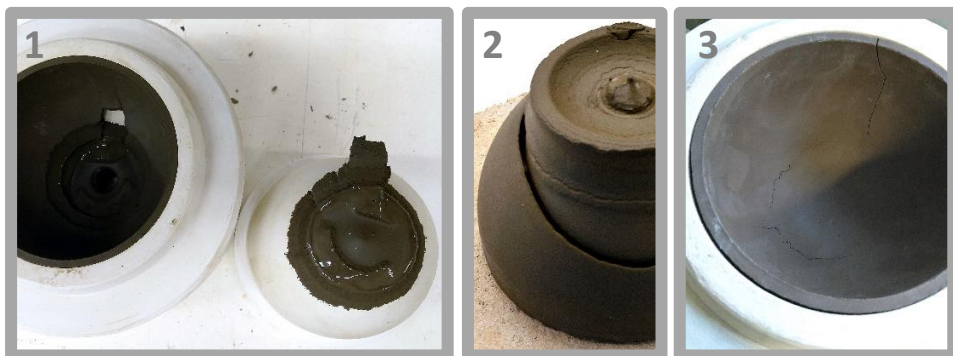
Kuva 8. Valmis kipsimuotti ensimmäisen punasavivalun jälkeen.

Testasin umpivalumuottia (kuva 8) myös korkeamman polton valumassalla ja siinä onnistuin hyvin. Valettu esine irtosi hyvin muotista ja oli tasalaatuinen. Vertailun vuoksi valmistin myöhemmin avovalumuotin käyttäen apunani umpivalumuotista saatua mallinetta. Tarkoituksena oli verrata valautuvuutta ja sisäpintojen estetiikkaa: miten valettu esine irtosi muotista ja

oliko avovalun sisäpinta samanlainen lopputulokseltaan verrattuna umpivaluihin.

5.3 Esineiden valaminen ja valumassan säätö

Ensimmäiset valut testasin massalla, jossa oli 50 paino-% lasijauhetta ja 50 paino-% Someron raakaa punasavijauhetta. Vettä lisäsin massaan 35 paino-% ja Dispex N40 -deflokkulanttia 0,2 paino-%. Tällä massalla esine jäi usein kiinni muottiin ja jalkarenkaiden kohdalta valu jäi sisältä löysäksi, mikä aiheutti esineen repeytymisen kyseisestä kohdasta (kuva 9). Valuaika vaihteli 30–60 min välillä.



Kuva 9. Valuongelmia: 1. Esine repeytyi jalkarenkaiden kohdalta. 2. Vajaa täyttö. 3. Halkeamia esineessä.

Kalsinoidun punasaven on todettu helpottavan punasaven valuja (Vesterinen 1994), joten lähdin etsimään sopivaa kalsinoidun punasaven osuutta valumassassa. Aluksi lisäsin kalsinoitua punasavea 10 paino-% ja kun se ei näyttänyt auttavan ongelmaan, niin lisäsin sitä lopulta 15 paino-%. Lasijauheen osuus näissä massoissa oli 40 paino-% ja käsittelemättömän punasavijauheen 45–50 paino-%. Esineiden lopullinen valuaika oli noin 35–45 min.

Esineet raakapoltin 850 °C asteessa seuraavalla uuniohjelmalla:

1. 70 °C/h → 500 °C

2. 150 °C/h → 850 °C

5.4 Valumassan soveltuvuus umpivaluun

Valusavi ei jähmettynyt tasaisesti valuesineen sisällä. Valuesineet jäivät myös hyvin herkästi muottiin kiinni ja halkeilivat reunoiltaan. Kalsinoidun punasavijauheen lisäys hieman auttoi tilanteeseen, mutta silti esineet saattoivat halkeilla reunoiltaan. Yleensä ensimmäinen valu onnistui hyvin, mutta seuraavissa valuissa alkoi esiintyä ongelmia. Mitä märempi muotti,

sitä tiukemmin tuntui punasavi jäävän siihen kiinni. Välillä ripottelin ja hieroin talkkia muotin pintoihin, mikä hieman auttoi esineen irtoamiseen muotista.

Valumassaa olisi pitänyt säätää enemmän. Jätin sen tästä opinnäytetyöstä pois, jotta pääsin aloittamaan varsinaiset lasitekokeet. Saattaa olla ettei valuesineen muoto ollut ihanteellinen punasaven umpivaluun jalkarenskaan ollessa paikoitellen melko paksu. Jalkarenskaan kohdalla suunnitteluvaiheessa lisäsin seinämän paksuutta, jotta jalkarenskaaseen suunnittelemani valuaukko ei heti tukkiutuisi valumassan muottiin kaadon aikana. Tästä syystä testasin myös avovalua, johon tein oman muotin käyttäen umpivalumuotin valmistuksessa syntynyttä mallinetta. Avovalut onnistuivat nyt paremmin kuin Ecoceramics-projektissa (2014) tekemissäni testeissä.

6 LASITEKOKKEET

Lasitteen kehittämisellä tavoittelin kierrätyslasijauhetta sisältävää kirkasta, kiiltävää ja raaka-aineiltaan kotimaista lasitetta. Lasitteen tuli sulaa yhtä alhaisessa polttolämpötilassa kuin käytettävän valumassan optimipolttolämpötila. Segerinkaavaa määritellessäni käytin apuna löytämiäni tietoja matalanpolton lasitteen sulattajista. Kuten olen aikaisemmin luvussa 3 maininnut, niin kirjallisuudesta saatavat tiedot ovat suuntaa antavia, sillä lasitteen sulamiseen vaikuttavat käytettävän savimassan ominaisuudet ja poltossa kaasuuntuvat oksidit. Nämä ominaisuudet tekevät puolestaan Segerinkaavasta epätarkan, mutta silti suuntaa antavan oivallisen työkalun.

6.1 Lasitteiden valinta

Lasitteen valintaan vaikuttavat sen käyttökohteet: saniteettituotteet, astiat, laatat, sähkökäyttöön tarkoitettu posliini, koristeet tai viemäristöt. (Maynard 1980, 52–54.) Opinnäytetyössä etsin lasitetta lähinnä astioille, jotka eivät ole kosketuksissa nestemäisiin elintarvikkeisiin. Tarkoituksena on kehittää lasite, joka ei sisällä terveydelle haitallisia yhdisteitä ja on lopputulokseltaan kiiltävä ja kirkas sekä valmistukseltaan energiataloudellinen.

Seuraavassa esittelen muutamia kirjallisuudesta hakemiani lasitekaavoja alhaisen polttolämpötilan lasitteille. Näiden ja kirjallisuudesta löytyvien yleistietojen avulla etsin suuntaa kierrätyslasijauhetta sisältävän ekologisen lasitteen kehittämiseen. Oleellinen apukeino lasitteen valinnassa on lasitteen oksidikaava. Oksidikaavoja laskin Microsoft Excel -ohjelmistossa Segerinkaavaan perustuen. Seegerinkaavasta ja sen käytöstä on enemmän luvussa 3.1.

Maynardin (1980, 37) lasitekirja antaa lyijyttömälle zirkonium-opaalilasiteelle taulukossa 10 oksidikaavan, jonka sulamislämpötila on noin 950 °C.

Taulukko 10. Lyijytön Zirkonium-opaalilasite (Maynard 1980, 37).

Oksidikaava					
K ₂ O	0,15	Al ₂ O ₃	0,2	SiO ₂	3,6
Na ₂ O	0,35			B ₂ O ₃	0,8
CaO	0,40			ZrO ₂	0,4
MgO	0,06				
ZnO	0,04				

Tämän tyyppin lasite on vaikea saada onnistumaan, sillä laajenemisominaisuuksien, sulamislämpötilan, opasiteetin ja liukoisuuden tulee olla tarkasti tasapainossa. Lisäksi lämpötila-alue on erittäin haastava lyijyttömälle lasiteelle. Tällainen lasite ilman zirkoniumia tai sen kanssa voidaan pehmentää kasvattamalla alkaali/silika-suhdetta ja/tai lisäämällä boorioksidia. Tosin alkaali lisää lämpölaajenemista ja siten lasitteen halkeilua. (Maynard 1980, 37.) Taulukossa 11 on Maynardin (1980) reseptejä lyijyttömälle lasitteelle 960 °C:een lämpötilassa.

Taulukko 11. Lyijyttömät lasitteet 1–6, keila 07a = 960 °C (Maynard 1980, 87).

Nro	Osuus	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	MF*	0,25	0,25	-	-	0,50	0,50	0,25	2,20
	%	5,0	7,6	-	-	24,8	11,3	8,3	43,0
2	MF*	0,30	0,25	-	0,45	-	0,60	0,30	2,30
	%	6,7	8,4	-	9,1	-	15,1	11,0	49,7
3	MF*	0,23	0,30	-	0,27	<u>SrO</u>	0,46	0,30	3,0
	%	4,3	8,5	-	4,5	0,30	9,7	9,2	54,4
4	MF*	0,21	0,38	-	0,20	0,21	0,34	0,41	3,34
	%	3,6	10,0	-	3,1	9,0	6,6	11,6	56,1
5	MF*	0,16	0,17	0,25	0,25	0,17	0,83	0,47	3,42
	%	2,6	4,1	2,6	3,6	6,7	14,9	12,4	53,1
6	MF*	0,60	0,40	-	-	-	1,00	0,50	5,00
	%	7,5	7,6	-	-	-	14,1	10,3	60,5

*MF = Molecular Formula = Molekyylikaava

Jokinen ja Hortling (2001) puolestaan kehittivät lyijyttömiä lasitteita, jotka sulivat 1020 °C:ssa. Heidän tutkimuksensa paras L2-lasite (taulukko 12) suli hyvin, eikä säröillyt ohuena kerroksena punasaven päällä. Lasite sisälsi hyvin paljon frittiä (72 paino-%), mikä on tyyppillistä alhaisen polttolämpötilan lasitteille.

Taulukko 12. Lasitteen L2 raaka-ainesuhteet ja oksidikaava.

Lasitteen L2 raaka-aineet		Paino-%	
Booraksifritti P2954		72 %	
Liitu/Strontiumkarbonaatti		3 %	
Pallosavi, Std Porcelain		10 %	
Maasälpä, FFF		15 %	
Lasitteen L2 oksidikaava			
K ₂ O	0,035	Al ₂ O ₃	0,238
Na ₂ O	0,028		
CaO	0,935		
Fe ₂ O ₃	0,001		
		SiO ₂	1,140
		B ₂ O ₃	1,285

6.2 Lasitteiden valmistus ja testaus koepaloilla

Kirjallisuudesta löytyvien yleistietojen (luku 3) ja edellä esitettyjen lasitekaavojen avulla etsin suuntaa kierrätyslasijauhetta sisältävän ekologisen lasitteen kehittämiseen. Tutkin kirjallisuudesta useita alhaisen polttolämpötilan lyijyttömiä lasitteita ja syötin arvoja taulukkolaskentaohjelmaan, jonka tuloksia vertasin kirjallisuuden esittämiin alhaisen polttolämpötilojen oksidikaavoihin. Löytämäni tietoa lähdin kokeilemaan käytännössä koepaloilla ja astioilla. Kaikkien testattujen lasitteiden oksidikaavat löytyvät liitteistä 2/1–2/3.

Lasitteisiin lisäsin vettä suhteessa kuiva-aineeseen 75/100, sillä lasitteen koostumus oli silloin mielestäni sopiva lasittamiseen. Kaikki lasitteet siivilöin 80 meshin seulalla ennen lasittamista. Seulaan jäi pieni määrä lasijauheen suurempia hiukkasia (kuva 10). Tein kaikki lasitteet samalla menetelmällä, joten en katsonut tämän vaikuttavan tuloksiin.



Kuva 10. Lasitteet seulottiin ennen lasittamista, jolloin seulaan jäi hieman karkeampaa lasijauhetta.

Koepalat lasitin kastamalla ne kaksi kertaa palan eri kohdista lasitteeseen. Näin sain koepalan, jonka lasitus oli jaettu neljään osaan: yksi osa oli ilman lasitetta, yksi osa lasitettu kahteen kertaan ja muut osat kertaalleen lasitettuja.

Ensimmäisiin alustaviin testeihin valitsin kolme erilaista lasitetta, joiden koostumukset ja uuniohjelma ovat taulukossa 13. Ensimmäisen K1-lasitteen koostumuksen suunnittelin soveltamalla kirjallisuudesta löytämiäni matalanpolton lasitereseptejä. Tarkoituksena oli kokeilla matalapolttoisen peruslasitteen sulamista lasijauhetta sisältävän valusaven pinnalla. Kahdessa muussa lasitteessa (K2 ja K3) testasin lasijauheen määrän kasvattamista ja muiden raaka-aineiden korvaamista nefeliinisyeniitillä sekä lopulta vielä nefeliinisyeniitin korvaamista fritillä. Sinkkioksidin valitsin näihin ensimmäisiin lasitteisiin mukaan, sillä se estää säröilyä ja saa aikaan kulutusta kestävämmän pinnan.

Taulukko 13. Lasitekoesarja K1–K3 ja uuniohjelma.

Raaka-aine / paino-%	K1	K2	K3	Uuniohjelma
Lasijauhe 2012	60	80	80	100 °C/h → 500 °C
Liitu	15			150 °C/h → 980 °C
Pallosavi (Hyplas 64)	10			Haudutus 20 min
Nefeliinisyeniitti	5	15		ETH 064 → 993 °C
Kvartsi (FFQ)	5			
Sinkkioksidi	5	5	5	
M6640 Alkalisinkkifritti			15	
Bentoniitti		2	2	

Parhaiten näistä lasitteista suli K3-lasite, jossa sulatustehoa lisäsi alkalisinkkifritti. K1-lasite oli karhea, valkoinen ja huonosti sulanut. K2-lasite oli puolestaan himmeä ja heikosti sulanut. Kaikki lasitteet painuivat hyvin nopeasti lasiteastian pohjalle, vaikka lisäsin K2- ja K3-lasitteisiin kokeeksi bentoniittia kelluttamaan lasitteen raaka-aineita. Tämä ongelma on havaittu muissakin tutkimuksissa (Niemelä 2014). Kaikkien lasitekokeiden polttoja seurasin Ferron ETH 064 -polttorenkaila.

Näiden alustavien tulosten perusteella jatkoin seuraavaan lasitekoesarjaan K4–K8 (taulukko 14), joissa käytin uudempaa kierrätyslasijauhe-erää (2013). Tämä erä oli Niemelän (2016) mukaan hiukkaskooltaan hienompijakoista kuin aikaisempi 2012 erä. Lisäksi testasin K2- ja K3-lasitteet uudelleen tällä hienompijakoisella lasijauheella. Näitä lasitteita on merkitty koodin K2/II ja K3/II. Fritin vaihdoin P2961-alkaliboorifrittiin, joka on hieman tehokkaampi sulattaja kuin M6640-alkalisinkkifritti (ks. frittitaulukko liitteessä 3). Siitä saatiin myös lisää boorioksidia, jota käytetään yleisesti matalanpolton lasitteissa korvaamaan lyijyä sulattajana (Jylhä-Vuorio 2003, 113). Poistin resepteistä sinkkioksidin, sillä se hieman nostaa sulamislämpötilaa.

Taulukko 14. Lasitekoesarja K4–K8 ja uuniohjelma.

Raaka-aine / paino-%	K4	K5	K6	K7	K8	Uuniohjelma
Lasijauhe 2013	80	90	90	90	80	100 °C/h → 500 °C
Nefeliinisyyeniitti			10		10	150 °C/h → 970 °C
P2961 Alkaliboorifritti	20	10			10	Haudutus 20 min
Kvartsi				10		ETH 064 → 976 °C
Bentoniitti	2	2	2	2	2	

Kuvassa 11 ovat lasitteet koodin osoittamassa numerojärjestyksessä. Huonoinen sulivat lasitteet K2/II ja K6 jättäen pinnan paksuksi ja maitomaiseksi. Seuraavaksi tulevat lasitteet K7 ja K8, joiden jälkeen K5. Nämä kolme lasitetta olivat mattamaisia, joista K5 oli jo hieman enemmän sulanut. Parhain kiilto oli lasitteella K4, jonka pinnassa oli havaittavissa pieniä kuplia ja paksummin lasitettaessa kuplat olivat jääneet suurempina lasitteen sisään. Lasitteessa K3/II kuplia oli enemmän mitä lasitteessa K4. Kirkkaimmissa lasitteissa oli havaittavissa erilaisia värilikkuja, jotka todennäköisesti ovat sulamatonta lasia tai muita epäpuhtauksia. Lasitteiden ominaisväri oli vaalean vihertävä, mikä johtuu kierrätyslasijauheen väristä ja siinä esiintyvistä värimetallioksidoista kuten raudasta.



Kuva 11. Lasitteet K2/II, K3/II, K4, K5, K6, K7 ja K8.

Näihin lasitteisiin lisäsin noin 1 tl etikkaa 100 grammaa kuiva-ainetta kohden, jotta lasite pysyisi lietemäisenä pidempään. Etikka hieman paransi tätä ominaisuutta, mutta jouduin silti sekoittamaan lasitteita lasitusten välissä.

Tämän jälkeen päätin testata kahta lasitetta K9 ja K10, joissa lasijauhetta olisi enemmän mitä lasitteessa K4, mutta vähemmän kuin huonosti sulaneessa lasitteessa K5. Lasijauheen lisäksi käytin ainoastaan frittiä (taulukko 15). Lisäksi testasin parhaimmaksi osoittautunutta lasitetta K4 ilman bentoniittia. Tämän uuden K4-lasitteen koodi on siten K4/II. Bentoniitin jätin pois, sillä se saattaa hieman nostaa polttolämpötilaa, eikä siitä ollut hyötyä

lasijauheen kelluttajana. Tätä lasitesarjaa testasin myös Someron plastiselle punasavelle, joka ei sisältänyt lasijauhetta.

Taulukko 15. Lasitekoesarja K4/II, K9 ja K10 sekä uuniohjelma.

Raaka-aine / paino-%	K4/II	K9	K10	Uuniohjelma
Lasijauhe 2013	80	85	87	100 °C/h → 500 °C
P2961 Alkaliboorifritti	20	15	13	150 °C/h → 970 °C
				Haudutus 40 min
				ETH 064 → 999 °C



Kuva 12. Lasitteet K4/II, K9 ja K10: ylärivissä lasijauhetta sisältävän valusaven ja alarivissä tavallisen plastisen punasaven pinnalla.

Molemmat lasitteet K9 ja K10 jäivät mattapintaisemmiksi kuin lasite K4/II (kuva 12 yläriivi). Tästä voi päätellä, että ideaali lasijauheen määrä on 80 paino-% tai vähemmän. Opinnäytetyössä pyrin käyttämään mahdollisimman paljon lasijauhetta lasitteen osana, joten testit alhaisemmilla lasijauhemäärillä jätin pois. Plastisella savella testatut lasitteet jäivät hyvin karheiksi sulamattomiksi pinnoiksi (kuva 12 alarivi). Tämä osoittaa, miten valusavimassassa oleva lasijauhe edistää myös lasitteen sulamista massan sulamisen lisäksi.

Tein lasitteella K4/II muutamia väritestejä lisäämällä lasitteeseen eri värimetallioksideja. Tällä halusin selvittää visuaalisuuden lisäksi värimetallioksidien vaikutusta lasitteen sulamiseen. Taulukossa 16 on lasitteen värioksidikoostumukset ja kuvassa 13 lasitekoen visuaaliset tulokset.

Taulukko 16. Oksidikokeen värimetallioksidikoostumukset prosentteina lasitteen K4/II kuivapainosta ja uuniohjelma.

Nro	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	Uuniohjelma
1	1 %			100 °C/h → 500 °C
2		3 %	2 %	150 °C/h → 970 °C
3		3 %		Haudutus 30 min
4			6 %	ETH 064 → 994 °C
5	0,5 %		3 %	



Kuva 13. Värilliset lasitekokeet, joissa käytettiin värimetallioksideina CoO, CuO ja Fe₂O₃.

Kuten kuvasta 13 huomataan, niin kuparioksidi antoi hyvin hennon vihertävän sävyn (3), kobolttioksidi puolestaan vahvan tumman sinisen sävyn (1), joka oli lähes musta, ja punainen rautaoksidi tyypillisen rusehtavan sävyn (4). Kaikissa lasitteissa väripilkut olivat hävinneet ja lasite oli sulanut huomattavasti paremmin. Tämä tulos oli odotettavissa, sillä teorian mukaan värimetallioksidit toimivat pieninä määrinä käytettäessä myös lasitteen sulattajina (Jylhä-Vuorio 2003, 97). Koepalassa numero 4 käytetyn rautaoksidin pitoisuus oli 6 %, mikä jo hieman jarruttaa lasitteen sulamista (Hortling n.d., 10).

Testasin myös lasijauheen seulontaa hienompijakoiseksi ennen lasitteiden valmistusta (lasite K4/III), millä halusin parantaa lasin sulamista. Seulomiseen käytin 100 meshin seula, jolloin seulaan jäi melko paljon eriväristä materiaalia. Lisäksi seuloin lasitteen normaaliin tapaan frittilisäyksen jälkeen 80 meshin seulalla, jolloin mitään ylimääräistä jaetta ei jäänyt seulaan. Lasitteeseen lisäsin myös 2 tl etikkaa 100 grammaa kuiva-ainetta kohden, jolla testasin etikkamäärän kasvattamisen vaikutusta raaka-aineiden

kelluttamiseen. Etikkalisäys ei edistänyt raaka-aineiden kelluvuutta lasitteessa. Lasite sulii hieman tasaisemmin ja kuplat olivat pienempiä kuin lasitteessa K4/II.

Lisäksi halusin testata, mikä vaikutus olisi väripigmenttilisäyksellä, kun lasite sisältäisi sen lisäksi rautaoksidia Fe_2O_3 lisäsulattajana. Tein kaksi koe-palaa: 2 paino-% Fe_2O_3 ja 2 paino-% Fe_2O_3 + 5 paino-% K2278 kirsikanpunaista pigmenttiä (taulukko 17). Kirsikanpunaisen pigmentin, jonka kemiallinen koostumus on valmistajan mukaan Sn-Ca-Si-Cr, valitsin tähän koe-mielessä. Rautaoksidin määrän valitsin Hortlingin lasitemonisteen (n.d., 10) perusteella, jossa 2 %:n rautaoksidilisäys sulatti enemmän lasitetta verrattuna 6 %:n lisäykseen. Eniten lasite sulii 4 %:n rautalisäyksellä, mutta halusin testata sulamista pienemmällä rautaoksidimäärällä.

Taulukko 17. Väripigmenttikokeen koostumukset ja uuniohjelma.

Nro	Fe_2O_3	K2278	Uuniohjelma
1	2 %		100 °C /h → 500 °C
2	2 %	5 %	150 °C /h → 970 °C Haudutus 5 min Rengas: ETH 064 → 953 °C



Kuva 14. Väripigmentin vaikutus lasitteeseen: 1. 2 paino-% Fe_2O_3 ja 2. 2 paino-% Fe_2O_3 + 5 paino-% K2278 kirsikanpunainen pigmentti.

Kuten kuvasta 14 käy ilmi, niin lasite ei ollut sulanut tarpeeksi tällä haudutusajalla (5 min), mutta pigmentin väri tuli esille (2), eikä kuplia jäänyt lasitteen sisään. Haudutusaikaa lyhensin sillä halusin nähdä, onko sillä vaikutusta kuplan muodostukseen. Lasite jäi mattapintaiseksi ja paksultti jäädesään muodosti vihertäviä alueita.

6.3 Lasitteen testaus kulhomallissa

Tein lähtökohdiltaan kokeiden perusteella kiiltävimmästä, kirkkaimmasta ja parhaiten sulaneesta lasitteesta K4/II-testaukset umpivalumuotilla valetuilla pienillä kulhoilla. K4/II-lasitteen valitsin sen täyttäessä parhaiten lasitteelle asettamani kriteerit: se oli pinnaltaan kiiltävin ja tasaisin, muttei kuitenkaan täysin kirkas, sillä se sisälsi sulamatonta ainesta erivärisinä pilkkuina. Tällä lasitteella halusin kuitenkin testata, miten se käyttäytyy kaarevilla pinnoilla ja soveltuuko se piensarjatuotantoon.

Kulhojen lasitekokeet tein seuraavalla uuniohjelmalla, ellei toisin mainita:

3. 100 °C/h → 500 °C

4. 150 °C/h → 970 °C + 30 min haudutus

Tällöin keskimääräinen lämpökuorma ETH064-testirenkaalla oli 988 °C.

Ensimmäisten kulhojen lasittamisen tein kaatamalla lasitteen kulhoon ja sieltä pois. Lasite jäi osittain paksuiksi, enkä lasittanut kulhon ulkopintaa. Paksummaksi jäänyt lasite sulii huonosti jättäen selvät rajat lasitteen pintaan, minkä lisäksi se sisälsi runsaasti isoja kuplia ja pinnasta tuli epämiellyttävän näköinen (kuva 15).



Kuva 15. Paksuksi jäänyt lasite sisälsi runsaasti isoja kuplia.

Toisella lasituskerralla pyrin kaatamaan lasitteen kulhosta kahden sekunnin kuluessa pois ja kulhon ulkopinnalle tulleet lasitusjäljet hieroin ohuelti kulhon pintaan (kuva 16). Lasite näytti paremmalta, mutta silti siihen jäi paksumpia valumisjälkiä. Ulkopinta sai mukavan tasaisen kiillon ilman lasitteen tuntua.



Kuva 16. 1. Lasitteen valumisjälkiä. 2. Ulkopintaan hierottua lasitetta.

Kolmannella kerralla lisäsin lasitteeseen vettä, jotta saisin ohuemman ja siten myös tasaisemman kerroksen lasitetta esineen pintaan. Veden ja kuiva-aineen suhde oli lopullisessa lasitteessa 1:1. Testasin lasittamista sekä kastamalla kahdessa osassa että kaatamalla. Kastamisen olisin voinut tehdä yhdellä kerralla, mutta lasitetta ei ollut siihen riittävästi. Kastetun kulhon ulkopinnan jätin lasitetuksi. Samalla kertaa testasin myös alhaisemman raaka-poltton (800 °C) vaikutusta lasittamiseen ja avovalumuoteissa valettujen kulhojen sisäpintojen vaikutusta lopputulokseen. Tällä kertaa jätin poltosta haudutuksen kokonaan pois, jotta näkisin sen vaikutuksen kuplanmuodostukseen. Lämpökuorma oli nyt ainoastaan 930 °C. Lämpökuormalla tarkoitetaan polttoprosessin aikana esineeseen imeytyneitä lämmön määriä, joka on suoraan verrannollinen polttolämpötilaan ja -aikaan. Parhaiten onnistui kastamalla lasitettu kulho, jonka ulkopinnan lasite oli myös kauniin kiiltävä (kuva 17). Avovalumuotilla valettujen kulhojen sisäpinta vastasi suurilta osin umpivalumuotilla valettujen kulhoja pinnan kuitenkin ollessa hieman epätasaisempi.



Kuva 17. Laimeammalla lasitteella lasitetut kulhot ilman haudutusta. Kuvassa umpivalu- (1) ja avovalukulhot (2).

Kuvan 17 vasemmanpuoleisen kulhon tein umpivalulla ja lasitin sen kastamalla kahdessa osassa, jolloin myös ulkopuoli jäi lasitetuksi. Oikeanpuoleisen kulhon tein avovalulla ja sisäpuolen lasitin nopeasti kaatamalla. Jos anoin lasitteen olla kulhossa 2–3 s, niin siitä jäi paksuja valumajälkiä (kuva 18) ja lasijauhe vajosi kulhon pohjalle jättäen sen paksummin lasitetuksi. Alhaisemmalla raakapolttolämpötilalla ei ollut vaikutusta lasitteen imeytymiseen lasitettavaan pintaan.



Kuva 18. Laimeammalla lasitteella kaataen lasitetun kulhon sisäpinnan valumajälkiä.

Kaikki lasitteet olivat edelleen väripilkullisia kuten koepaloissakin. Lasitteen ollessa ohuempi, saatiin kauniimpi ja tasaisempi vaikutelma. Lasitteeseen jäi edelleen kuplia sen ollessa paksua. Tämä saattaa johtua myös siitä, että lasite oli jo alkanut kiehua haudutuksen aikana. Tästä syystä päätin testata lasitteita ilman haudutusta, joka näyttikin vähentävän ja pienentävän kuplia. Lasite jäi kuitenkin hieman mattapintaisemmaksi kuin haudutetut lasitteet, joten seuraavaksi tehdyllä pigmenttikokeilla lisäsin haudutusta viiteen minuuttiin. Lasittaminen onnistui parhaiten kastamalla kulho laimeampaan lasitteeseen (kuva 19, kulho nro 2). Silloin lasitteen pinnasta tuli tasaisempi ja kiiltävämpi. Avovalumuotissa valetut kulhot saivat vaihtelevan raidallisen ulkopinnan (kulho nro 3).



Kuva 19. 1. Lasitetta hierottu ulkopintaan, 2. kastamalla lasitettu ulkopinta ja 3. lasittamaton avovalukulhon ulkopinta.

Kuvassa 20 on lasitettu sekä avovalettu (vasemmalla) että umpivalettu kulho pigmenttikokeen lasitteella, jossa oli 2 paino-% Fe_2O_3 :a ja 5 paino-% K2278 kirsikanpunaista pigmenttiä. Tämä lasite olisi vaatinut pidemmän haudutusajan, jotta lasite olisi sulanut kiiltävämmäksi. Tässä kokeessa haudutusaika oli vain 5 min. Lasite jäi siten mattapintaiseksi ja paksultsi jäädesään muodosti vihertäviä alueita. Lämpökuorma oli hieman hauduttamaton lasitetta korkeampi jääden kuitenkin vain $953\text{ }^\circ\text{C}$ asteeseen.



Kuva 20. Väripigmentin vaikutus lasitteeseen.

6.4 Lasitteen ominaisuuksien testaus

Opinnäytetyössä kehittämäni K4/II-lasitteen suunnittelin käyttöesineille ja testattavat ominaisuudet valitsin sen mukaan. Lasitteissa en käyttänyt myrkyllisiä raaka-aineita kuten lyijyoksidia, joten liukoisuustestejä en tehnyt. Tärkeimmiksi ominaisuuksiksi katsoin lasitteen emäksen ja hapon kestävyden, naarmuuntumisen ja äkillisten lämpötilanvaihteluiden sietämisen. Tuloksia arvioin silmämääräisesti 10-kertaisella luopilla ja sormin tunnustelemalla.

Mekaanista kestävyttä testasin käyttämällä normaalia ruokaveistä. Veistä vedin sata kertaa edestakaisin lasitteen pinnassa. Lasitteen pinnassa en huomannut muutoksia enkä pintaa tunnustelemalla havainnut naarmuuntumista. Lasite ei myöskään värjäätynyt naarmutuskohdastaan.

Kemiallisen kestävyden tein happamalla ja emäksisellä liuoksella, joiksi valitsin 10 paino-% väkiviinaetikan (etikkahappo $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$) ja Putkireiska-putkenavaajan (12 % NaOH , pH 13,5). Nämä valitsin Hämläläisen (2008) opinnäytetyön pohjalta. Kulhot olin lasittanut ainoastaan sisäpinnoiltaan. Nesteitä kaadoin kulhoihin sen verran, että pinta jäi noin 2 cm:n päähän astian reunasta. Kulhojen päälle asetin lautasen ja jätin ne hautumaan

huoneenlämpötilaan 24 tunniksi. Tutkin kulhoja silmämääräisesti, enkä havainnut niissä muutoksia, en lasitteessa enkä kulhon ulkopinnoilla. Neste ei ollut imeytynyt lasitteen läpi, enkä havainnut astian pinnassa hahtuvia tai muita muutoksia. Kulhoja tutkin uudestaan vuorokauden kuluttua ilman havaittavia muutoksia.

Lämpöshokkikokeessa tutkin esineen ja lasitteen kestävyyttä äkillisissä lämpötilan vaihteluissa. Mitä vähemmän lasite säröilee, sitä hygieenisempi ja kestävämpi se on käytössä. Lämpöshokkikokeen tein Hämäläisen (2008) tekemien kokeiden perusteella, jotka oli tehty WWB Ceramik Bodiesin ohjeita noudattaen. Nämä ohjeet suosittelivat lämmittämään testiastiat tiettyyn lämpötilaan, joka pidetään tasaisena yhden tunnin ajan. Tämän jälkeen testiastiat pudotetaan kylmään veteen. Koelämpötila oli 190 °C, jonka kestävä lasitteen tulisi olla käytössäkin pitkäikäinen. Käytännössä tämä tarkoittaa viiden vuoden kestoä säröilemättä. Tein kokeen sähköuunissa käyttäen kiertoilmatoimintoa. Tunnin jälkeen otin astian uunista ja pudotin kylmään veteen. Lasitteeseen ei tullut silmin havaittavaa säröilyä.

Peruslasitteessa (K4/II ilman värimetallioksiedeja) oli joitain lasitevirheitä. Lasitteen sisään jäi kuplia ja sulamatonta ainesta, joka esiintyi erivärisinä pilkkuina. Kuplista johtuen pinta oli paikoin pieniä kuoppia täynnä. Lasitteessa oli enemmän ja isompia kuplia, jos lasite jäi paksuksi. Kuplat vähenivät ja pienuivat ohuelti lasitettaessa. Lasitteessa esiintyneet väripilkut sain sulamaan, kun lisäsin lasitteeseen värimetallioksiedeja, jolloin lopputuloksena oli kaunis ja kiiltävä pinta, eikä lasitteen sisällä ollut enää silmin havaittavia kupliakaan.

7 TULOKSET

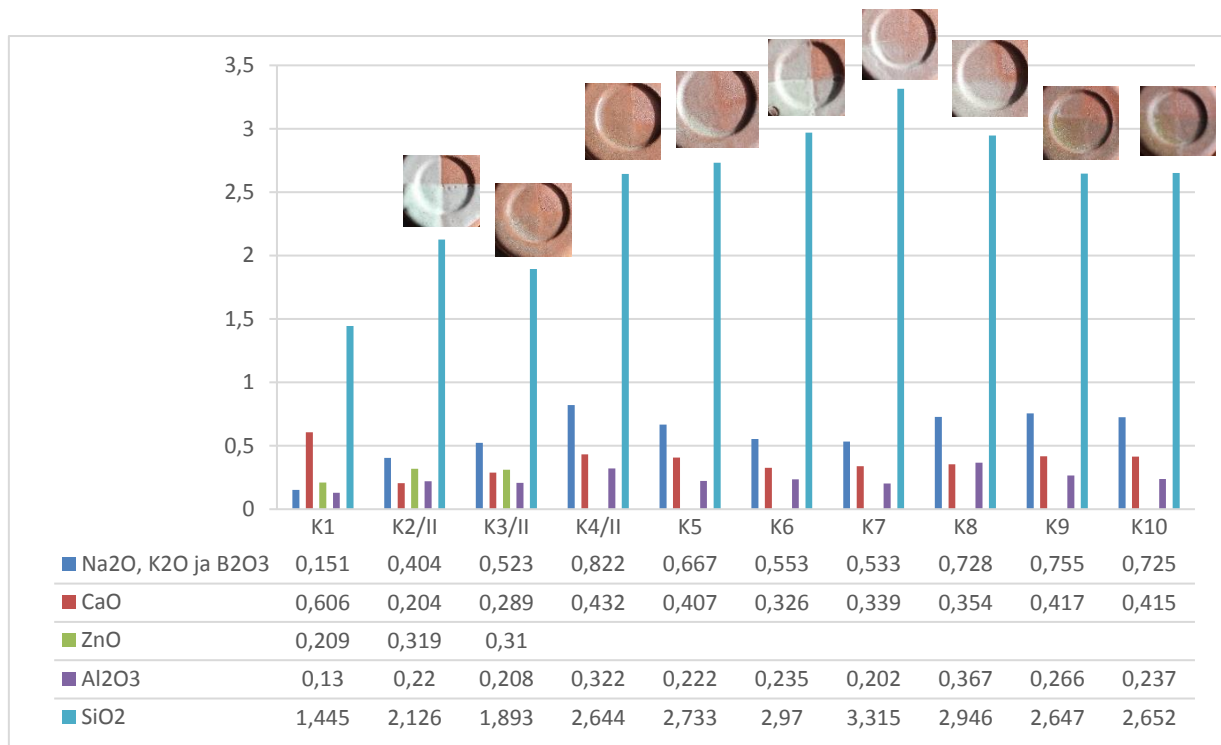
Opinnäytetyöstä saatujen tuloksien jaottelu on esitetty kuvassa 21. Lasitteita tein kymmenen kappaletta, joista parhaan ominaisuuden lasitetta testasin kulhomallissa. Lasitetestien kriteerit olivat lasitteen sulavuus alhaisessa lämpötilassa, kiilto, kirkkaus, pinnan rakenne ja väri. Kulhoilla tein erilaisia kemiallisia ja mekaanisia kokeita kuten mekaaninen ja kemiallinen kestävyys sekä lämpöshokkikoe. Näiden kokeiden tuloksien perusteella pohdin valitun lasitteen soveltuvuutta pientuotantoon ja käyttöesineen pintaan.



Kuva 21. Opinnäytetyön tulosten tarkastelu.

7.1 Lasitteen ominaisuudet ja lasitustekniikka

Opinnäytetyössä haettiin vastausta siihen, millainen on matalanpolton (950–1000 °C) kierrätyslasijauheesta valmistettu lasite, ja millainen yhdistelmä syntyy, kun sekä lasitteessa että valumassassa käytetään kierrätyslasijauhetta. Parhain lasite saatiin aikaan, kun lasitteessa oli 80 paino-% hienojakoiseksi seulottua kierrätyslasijauhetta ja 20 paino-% sulattajaa eli frittiä (K4/III). Lasite suloi tasaisesti ohuelti lasitettuna, mutta lasitteen sisään jäi väripilkkuja sekä hyvin pieniä kuplia. Lasitteen pilkullisuuteen todennäköisesti vaikuttivat lasijauheessa olevat erilaiset epäpuhtaudet ja erilailla sulavat lasit. Lisäämällä värimetallioksidea lasitteeseen saatiin nämä väripilkut sulamaan ja samalla myös kuplat poistumaan. Tällä koostumuksella polttolämpötila oli uuniohjelman mukaan 970 °C ja polttorenkkaan mukaan lämpökuorma oli noin 988 °C, kun haudutusaika oli 30 min. Haudutusta vähennettiin viiteen minuuttiin testattaessa värioksidia ja -pigmenttiä. Tällöin lämpökuorma oli polttorenkkaan mukaan vain 953 °C ja lasitteet jäivät mattapintaisiksi. Lisäksi väripigmentin lisäys näytti hidastavan lasitteen sulamista verrattaessa referenssilasitteeseen, joka ei sisältänyt väripigmenttiä.



Kuva 22. Lasitteiden oksidit ryhmiteltyinä.

Kuvassa 22 on testattujen lasitteiden oksidimäärät ryhmitelty sulattajaoksideihin Jylhä-Vuorion (2003, 123) esittämän kuvaajan mukaisesti (kuva 4 sivulla 14), minkä lisäksi on mukaan otettu alumiini ja pii. Tämä kuva havainnollistaa hyvin lasitekehityksen kulkua. Alussa mukana olleen sinkkioksidin (ZnO) pitoisuudet olivat liian korkeat alhaisen polttolämpötilan lasitteilla, minkä lisäksi varsinkin K1-lasitteessa oli liian paljon kalsiumoksidia (CaO), kun taas sulattajia (Na₂O, K₂O ja B₂O₃) oli liian vähän. Halusin kuitenkin lähteä näillä arvoilla liikkeelle, sillä valusavi sisälsi paljon kierrätyslasijauhetta, jonka oletin vaikuttavan myös lasitteen sulamiseen alhaisemmassa lämpötilassa mitä kirjallisuuden suuntaa antavilla arvoilla oli mahdollista. Kun lisäsin lasitteeseen sulattajia ja poistin sinkkioksidin, niin lasite sulii huomattavasti paremmin (K4/II). Yritin vielä lisätä lasijauheen määrää lasitteessa K5, mutta sulattajien määrän laskettua kalsiumoksidin pysyessä lähes samana lasite ei sulanut enää yhtä hyvin. Halusin kuitenkin vielä kokeilla lasitteissa K6 ja K7 frittien korvaamista nefeliinisyeeniitillä ja kvartseilla, mutta tuloksena syntyi vieläkin huonommin sulavia lasitteita. Pienikin muutos sulattajien määrässä vaikutti suuresti sulamiseen varsinkin silloin, kun ne tulivat muusta raaka-aineesta kuin fritistä. Lisäksi K7-lasitteen kvartsin määrä alkoi jo olla liian korkea. Samassa koesarjassa testasin lasitetta, jossa puolet fritistä oli nefeliinisyeeniittiä (K8). Vaikka sulattajien määrä nousi, niin sillä ei ollut positiivista vaikutusta lasitteen sulavuuteen. Fritillä on siten suurempi sulatusteho kuin muualta saaduilla RO(R₂O)-ryhmän oksideilla. Periaatteessa kirjallisuuden mukaan piioksidia (SiO₂) tulisi olla sama määrä mitä sulattajia ja alumiinioksidia (Al₂O₃) kymmenesosa piioksidin määrästä. Tähän melkein pääsin parhaimmissa lasitteissa. Saatainkin olla, että pieni fritin lisäys saisi aikaan paremmin sulavan lasitteen.

Halusin pitää kierrätyslasijauheen määrän mahdollisimmin suurena, joten en lähtenyt lisäämään frittiä. Lisäksi minun olisi tullut huomioida piin ja alumiinin muodostamat eutektiset seokset $RO(R_2O)$ -ryhmän oksidien kanssa, jotta olisin päässyt vielä tarkempaan analyysiin. Tämän jätin kuitenkin opinnäytetyöstä pois, sillä se ei olisi ollut järkevää.

Lasitetta testattiin kahden eri punasaven päällä. Testien varsinainen punasavi oli valusavea, joka sisälsi 45 paino-% kierrätyslasijauhetta. Tämän valusaven päällä lasite sulii huomattavasti paremmin kuin plastisen punasaven päällä, jota käytettiin kokeessa referenssinä. Valusavessa olevalla lasijauheella oli siten suuri vaikutus sekä massan että lasitteen sulamiseen. Tässä tapauksessa se tarkoitti lasitteen sulamista alhaisemmassa lämpötilassa mitä teorian mukaan oli mahdollista.

Parhaimmaksi lasitustekniikaksi osoittautui kastaminen ohuempaan lasitteeseen. Näin saatu lasite oli pinnaltaan tasainen ja kiiltävä. Myös lasitteen hierominen esineen pintaan sen kuivuessa sai aikaiseksi kauniin tasaisen ja hieman kiiltävän pinnan. Lasite painui herkästi lasiteastian pohjaan, joten se ei soveltunut ruiskulla lasittamiseen. Tämä oli ongelma, johon ei löydetty ratkaisua opinnäytetyön puitteissa.

7.2 Soveltuvuus käyttöesineen pintaan ja pientuotantoon

Tuotannon kannalta lasitteen tärkein ominaisuus on lämpölaajenemiskerroin (Rado 1988, 148). Lämpölaajenemiskerrointa tarvitaan, kun sovitaan lasite ja savimassa toisiinsa halutun lopputuloksen aikaansaamiseksi. Kaikkien materiaalien tilavuus kasvaa, kun lämpötila nousee, ja vastaavasti pienenee, kun lämpötila laskee. Tällaista lämpölaajenemista kuvataan lämpölaajenemiskertoimella, joka mitataan nk. dilatometrillä. Tällä laitteella mitataan siten lasitteen pituuden muutosta. (Jylhä-Vuorio 2002, 131.) Toinen tarkasteltava ominaisuus on lasitteen kuplanmuodostus. Lasitteessa on aina kaasunmuodostuksesta syntyviä kuplia. Niiden määrä ja koko määrittävät lasitteen laadun. (Rado 1988, 148.) Lämpölaajenemiskerrointa ei pystytty tämän työn puitteissa määrittämään ja kuplan muodostusta analysoitiin silmämääräisesti käyttämällä 10-kertaista luuppia. Lasitteeseen muodostui pieniä kuplia, jotka vähenivät lisättäessä siihen värimetallioksideja. Lasite kesti hyvin happo- ja emästestit eikä naarmutuskoekaan tuottanut ongelmia. Lasite pysyi ehjänä ilman havaittavia muutoksia lasitteen pinnassa tai pinnan alla. Lasite kesti halkeilematta lämpötilanvaihtelun kuumasta kylmään. Tulosten perusteella lasite soveltuisi näiltä osin käyttöesineen pintaan.

Lasittamisessa ongelmaksi muodostui lasitteen vajoaminen nopeasti lasiteastian pohjaan. Tätä pyrittiin estämään ja hidastamaan aluksi bentonitilla ja sen jälkeen etikkalisäyksellä. Bentonitilla ei tuntunut olevan vaikutusta, mutta etikka hieman hidasti lasitteen vajoamista. Muunlaisia kylläjä-aineita ei kokeiltu. Pientuotannon kannalta olisi hyvin tärkeää saada lasite sellaiseen muotoon, että lasittaminen on nopeaa ja vaivatonta.

Lasitteen ollessa ohuelti esineen pinnalla saatiin parempi tulos kuin paksumaksi jääneellä lasitteella. Lasitteeseen kannattaa siten lisätä enemmän vettä ja lasitus suorittaa kastamalla esine lasitteeseen. Lasittamista tulee myös harjoitella, jotta saataisiin pientuotannon vaatimat toistettavat tulokset.

Lasitteen seisoessa astiassa pidempiä aikoja (1–2 kk) siihen alkoi syntyä levämäistä kasvustoa. Siten lasitetta ei tulisi tehdä suuria määriä kerralla (enintään kuukaudeksi) tai siihen tulisi lisätä orgaanista kasvua estävää kemiallista ainetta. Kasvusto ei tosin näyttänyt vaikuttavan lasitteen laatuun. Tällainen kasvusto johtunee kierrätyslaseihin jääneistä orgaanisista materiaaleista.

Ongelmaksi saattaa muodostua myös lasijauheen erä- ja paikkakohtainen koostumuksen vaihtelu. Opinnäytetyössä pyrittiin ottamaan lasijauhetta 1000 litran säkin eri kohdista, jotta saataisiin mahdollisimman kattava otos. Pientuotannossa tulisi siten aina testata uusi erä koelasittamalla ja jos mahdollista verrata lasijauheen kemiallista koostumusta aikaisemman erän kemialliseen koostumukseen.

Edellä mainittujen havaintojen pohjalta lasite soveltuisi käyttöesineen pinnalle pientuotantoon tietyin rajoituksin: lasitteen käyttöaika on noin kuukausi valmistuksesta, uuden erän saapuessa se tulee testata lasitekokein, lasittaminen tulee tehdä kastamalla ja lasitteeseen tulisi lisätä muutakin kuin etikkaa lasijauheen kelluttamiseen.

8 POHDINTA JA OPINNÄYTETYÖN ARVIOINTI

Tässä luvussa pohdin saamieni tulosten hyödyllisyyttä, tavoitteisiin pääsemistä ja tulosten käytettävyyttä jatkotutkimuksien pohjana. Lisäksi arvioin opinnäytetyön tutkimusprosessia ja työskentelyäni siinä.

8.1 Tulosten hyödyllisyys

Aineiston hankinta kierrätyslasijauheen käytöstä keramiikassa oli työlästä. Aiheesta oli melko paljon tieteellisiä artikkeleita, mutta ne pohjautuivat suurelta osin korkeampiin lämpötiloihin, mihin tässä opinnäytetyössä tähdättiin. Ajankohtaista tutkimustietoa hain tietokannoista erilaisin kierrätykseen ja lasiin liittyvin hakusanoin. Lisäksi hain tietoa lasitteen kehittämisestä ja lasitteen ominaisuuksista alan kirjallisuudesta kuten oppi- ja lasitekirjoista. Lukemistani lähteistä sain hyvän käsityksen tämänhetkisestä tilanteesta sekä paljon lisätietoa lasitteen ominaisuuksista ja lasitekemiasta.

Tieteellisissä artikkeleissa tutkimuksen kohteina olivat kierrätyslasin käyttö lasitteissa, plastisissa massoissa ja engobeissa. Tietoa ei ollut opinnäytetyöni varsinaisesta aiheesta eli lasijauheen käytöstä samanaikaisesti sekä valumassassa että lasitteessa normaalia matalammissa polttolämpötiloissa. Tämä toi oman haasteen tutkimukseeni, mutta myös uutta näkökulmaa kierrätyslasin käytöstä matalissa polttolämpötiloissa.

Tehdyt lasitekokeet ja testit etenivät nopeasti kohti asetettuja tavoitteita. Lasite sulii lähes täydellisesti tavoitelämpötilavälillä, se oli kiiltävä ja väriltään lähes kirkas. Lasittaminen oli tosin hankalaa lasitteen ainesosien vajotessa nopeasti astian pohjalle. Lasite sulii huomattavasti paremmin lasijauhetta sisältävän punasavivalumassan päällä mitä plastisen punasaven päällä. Tällaista yhdistelmää ei liene aikaisemmin testattu, joten saadut tulokset ovat merkittävä askel eteenpäin tähdittäessä matalampiin polttolämpötiloihin keraamisten käyttöesineiden valmistuksessa sekä kierrätyslasin käytön lisäämiseen. Massan suhteen päästäisiin vieläkin matalampiin lämpötiloihin mitä tässä opinnäytetyössä saavutettiin. Tämä vaatii lasitteen jatkokehitystä.

Olen lopputulokseen tyytyväinen tämän opinnäytetyön puitteissa. Sain lasitteen sulamaan tavoitelämpötila-alueella ja lopputulos oli tasainen ja kiiltävä. Joitakin rajoitteita lasitteen käytössä tuli vastaan, mitkä vaativat lasitteen ominaisuuksien säätämistä. Lasitteessa on lasijauheen ja muiden raaka-aineiden ansiosta paljon erilaisia aineita, joiden eutektien vaikutus tulisi selvittää. Lasitteista tulisi tehdä enemmän testejä, jotta siitä saataisiin teollisen mittakaavan kaupallinen tuote. Tämä ei kuitenkaan ollut tämän opinnäytetyön puitteissa järkevää.

8.2 Kehitysehdotukset

Lasitteen jatkokehityksessä tulisi kiinnittää huomiota erityisesti lasitteen kelluttamiseen teollisin lisäainein ja testata lasittamista ruiskulla. Tosin keramiikkapajojen pientuotannossa käsin esineen lasitteeseen kastaminen on hyvin yleistä. Lasite tulisi kuitenkin saada sellaiseen muotoon, että sillä pystyisi lasittamaan useita astioita ilman sekoituksen tarvetta.

Jatkossa voisi testata erilaisia frittejä tässä työssä testattujen lisäksi. Fritin määrä lasitteessa tulisi optimoida mahdollisimman tarkasti, sillä se on melko kallis raaka-aine keramiikan mittakaavassa ja olisi myös ekologisempaa käyttää sitä mahdollisimman vähän.

Tässä työssä käytetty valumassa sintraantui erittäin hyvin, joten massalle riittäisi alhaisempikin lämpötila. Ylitalon (2012) opinnäytetyössä todettiin tämän kaltaiselle massalle riittävän 950 °C astetta, mutta siinä tapauksessa tulisi lasitteeseen lisätä enemmän frittiä tai muuta ainetta sulamisen edistämiseksi.

Lasitteen polttolämpötiloja ja -ohjelmia tulisi optimoida varsinkin lasitteessa esiintyvien kuplien poistamiseen. Tämä etenkin siinä tapauksessa, jos lasitteessa ei käytetä värimetallioksiedeja sulamista edistävinä ainesosina.

Värilasitteita suunniteltaessa kannattaisi testata valkoista engobeaa lasitteen alla. Näin saadaan värit kirkkaammiksi mitä punasavipinnalla on mahdollista ja siten vaihtelua esineiden koristeluun.

8.3 Opinnäytetyön prosessin arviointi

Aikataulun olin laatinut joustavaksi. Aloitin opinnäytetyön ajoissa kolmannella vuosikurssilla suunnitelmien laadinnalla ja kurssitöillä, joista jatkoin valumuotin tekoon ja valusaven optimointiin keväällä 2016. Varsinaiset lasitekokeet tein kesän aikana ja syksyllä aloitin kirjoittamisen muiden töiden ohella. Kesällä kokeellisen osan tekeminen oli haastavaa konsultaatioavun puuttuessa. Tavoitteena oli saada opinnäytetyö valmiiksi 2017 keväällä. Ongelmat umpivalujen kanssa hidastivat työtä ja söivät osaltaan motivaatiota, mutta onnistumiset lasitekokeissa puolestaan auttoivat jatkamaan. Kun työn aloittamisesta oli kulunut jo melkoisesti aikaa, oli kirjoittamisen aloittaminen työstä hyvistä muistiinpanoista huolimatta.

Lasitteen testaus onnistui yllättävän hyvin ja työ eteni loogisesti. Lasijauheen sulavuusongelmat saatiin ratkaistua oikealla lasijauhe/fritti-suhteella ja lisäämällä värimetallioksiedeja. Aluksi havaittu kuplan muodostus saatiin siten häviämään ja lasitteesta tuli kiiltävä ja tasainen. Olin yllättynyt siitä, että lopputulokseen päästiin näinkin nopeasti. Kirjallisuudesta saadut vinkit auttoivat suunnan hakemisessa ja lopulta oikeat seossuhteet löytyivät testaamalla.

Sain kokemusta lasijauhetta sisältävän lasitteen käyttäytymisestä samaa lasijauhetta sisältävän punasavivalumassan pinnalla. Tästä opin, että kirjallisuuden antamat oksidikoostumukset ovat vain suuntaa antavia ja saattavat poiketa huomattavastikin saaduista tuloksista. Lasitekehityksen prosessi tuli tutuksi ja sain huomata, että se vaatii pitkäjänteisyyttä, päättäväisyyttä ja lasitekemiaan syventymistä. Oksidikaavat kertovat minulle jo paljon enemmän kuin aikaisemmin sekä Segerinkaavan käyttö tuntuu järkevältä ja monipuoliselta.

Opinnäytetyöni on lasitteen kehitystyönä suppea, mutta tuo uusia ideoita kierrätyslasijauhetta sisältävien tuotteiden kehitykseen. Tutkimukseni on saavuttanut uutta ja merkityksellistä tietoa kierrätyslasijauheen käytöstä kierrätyslasijauhetta sisältävien keraamisten esineiden pinnalla. Tämä on ponnahduslauta uusille kokeille ja ideoille kierrätyslasin samanaikaiselle käytölle lasitteissa ja valumassoissa, millä saavutetaan matalia polttolämpötiloja.

LÄHTEET

KIRJALLISUUSLÄHTEET

Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti I. & Pelino, M. 2008. Recycling of CRT Panel Glass as Fluxing Agent in the Porcelain Stoneware Tile Production. *Ceramics International* 34, 1289–1295.

Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti I., Leonelli, C. & Manfredini, T. 2016. Recycling of Industrial Wastes in Ceramic Manufacturin: State of Art and Glass Case Study. *Ceramics International* 42, 13333–13338.

Chappell, J. 1991. *The Potter's Complete Book of Clay and Glazes. A comprehensive Guide to Formulating, Mixing, Applying, and Firing Clay Bodies and Glazes.* Revised edition. New York, USA: Watson-Guption Publications.

Dal Bó, M., Bernardin, A. M. ja Hotza D. 2014. Formulation of Ceramic Engobes with Recycled Glass Using Mixture Design. *Journal of Cleaner Production* 69, 243–249.

Da Silva, R. C., Pianaro, S. A. & Tebcherani S. M. 2012. Preparation and Characterization of Glazes from Combinations of Different Industrial Wastes. *Ceramics International* 38, 2725–2731.

Hortling A. 1991. Suomalaisen punasaven ja kalsiumoksidin aiheuttamat värimuutokset kivitavaralasiasteissa. Sähköinen julkaisu. Viitattu 17.1.2017. <http://airihortling.fi/Suomalaisen%20punasaven%20ja%20kalsiumin%20varimuutokset%20lasisteissa.pdf>.

Hortling, A. n.d. Lasite ja lasittaminen. Sähköinen julkaisu. Viitattu 26.3.2017. http://airihortling.fi/Lasite_ja_lasittaminen.pdf

Hämäläinen, I. 2008. *Kierrätyslasia keramiikkaan. Kierrätyslasimurskan käyttö matalan polttolämpötilan lasisteissa.* Opinnäytetyö. Muotoilun koulutusohjelma. Hämeen ammattikorkeakoulu.

Jokinen, E. & Hortling, A. 2001. Leadless Glazes for redware. Euro Ceramics VII, Brygge, Belgia. Publications, CSA, Cambridge Scientific Abstracts.

Jylhä-Vuorio, H. 2003. *Keramiikan materiaalit.* 2. painos. Kuopio: Kuopion muotoiluakatemia.

Kultelan Tiiliputki 2012. Kultelan Tiiliputki. Historiaa. Viitattu 2.11.2016. <http://www.kultelantiiliputki.com/>.

Lin, K-L., Lee, T-C. & Hwang, C-L. 2015. Effects of Sintering Temperature on the Characteristic of Solar Panel Waste Glass in the Production of Ceramic Tiles. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 17, 194–200.

Maynard D. 1980. *Ceramic Glazes*. London: Borax Holding Limited.

Nandi, V. S., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K. & Oliveira, A. P. N. 2015. The Use of Ceramic Sludge and Recycled Glass to Obtain Encobes for Manufacturing Ceramic Tiles. *Journal of Cleaner Production* 86, 461–470.

Niemelä, M. (toim.) 2014. *RIFOLASI – innovaatioita kierrätyslasista*. Hämeenlinna: Hämeen ammattikorkeakoulu.

Phonphuak, N., Kanyakam S. & Chindaprasirt, P. 2016. Utilization of Waste Glass to Enhance Physical-Mechanical Properties of Fired Clay Brick. *Journal of Cleaner Production* 112, 3057–3062.

Rado, P. 1988. *An introduction to the technology of pottery*, 2nd Edition. The Institute of Ceramics: Pergamon Press.

Rambaldi, E., Carty, W. M., Tucci, A. & Esposito, L. 2007. Using Waste Glass as a Partial Flux Substitution and Pyroplastic Deformation of a Porcelain Stoneware Tile Body. *Ceramics International* 33, 727–733.

Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M. & Labrincha, J. A. 2007. Effect of Waste Glass (TC/PC Cathodic Tube and Screen) on Technological Properties and Sintering Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles. *Ceramics International* 33, 615–623.

Rhodes, D. 1973. *Clay and Glazes for the Potter*. Revised 2nd edition. London: A&C Black.

Salmenhaara K. 1983. *Keramiikka - Massat Lasitukset Työtavat*. Keuruu: Otava.

Siikamäki, R. 2004. *Glaze for Low-Fired Ceramics from End-of-Life Cathode Ray Tube Glass*. Ed. M. C. Limbachiya & J. J. Roberts. London: Thomas Telford Publishing.

Siikamäki, R. & Hupa, L. 2001. *Utilisation of EOL CRT-Glass as a Glaze Raw Material, Recycling and Reuse of Glass Cullet*. Ed. R. K. Dhir, M. C. Limbachiya & T. D. Dyer. London: Thomas Telford Publishing.

Siikamäki, R., Döring, E. & Manninen, J. 2002. *Closed-loop and Open-loop Applications for End-of-Life Cathode Ray Tube Glass Recycling*. Vienna: Proceedings of "Going Green, CARE Innovation 2002".

Vesterinen, J. 1994. *Valumassa luonnonpunasavesta*. Lopputyö. Kuopion käsi- ja taideteollisuusakatemia.

Ylitalo, T. 2012. *Kierrätyslasijauheen käyttö punasavivalumassassa*. Opin- näytetyö. Muotoilun koulutusohjelma. Hämeen ammattikorkeakoulu.

HENKILÖKOHTAISET TIEDONANNOT

Kaija, E. 2014. Opettaja, Muotoilu. HAMK.

Niemelä, M. 2016. Yliopettaja, Muotoilu. HAMK.

KUVALÄHTEET

Kuvat 1–3. Merja Castrén 2017.

Kuva 4. Jylhä-Vuorio 2003, 123.

Kuvat 5–22. Merja Castrén 2017.

KIERRÄTYSLASIJAUHEEN SEGERINKAAVAN LASKEMINEN

Oksidi	g/mol	Keskiarvo % (g)	Mooli g : g/mol = mol	Alkaliryhmä RO(R ₂ O)	Segerinkaava mol : 0,45	
SiO ₂	60	71,35	1,189		2,642	
P ₂ O ₅	142	0,015	0,0001		0,0002	
TiO ₂	80	0,045	0,0006		0,001	
Al ₂ O ₃	102	1,19	0,012		0,027	
Fe ₂ O ₃	160	0,24	0,0015		0,003	
MnO	72	0,015	0,0002	0,45	0,0004	
MgO	40	2,695	0,067		0,149	
CaO	56	9,635	0,172		0,382	
K ₂ O	94	0,395	0,004		0,009	
Na ₂ O	62	12,85	0,207		0,460	
Yhteensä	867	98,43				

LASITTEIDEN K1–K3 OKSIDIKAAVAT

Lasite K1 Lasijauhe-erä 2012

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,130	Al ₂ O ₃	0,130	SiO ₂	1,445
K ₂ O	0,021				
CaO	0,606				
ZnO	0,209				
MgO	0,034				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 11,11$$

Lasite K2 Lasijauhe-erä 2012

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,325	Al ₂ O ₃	0,220	SiO ₂	2,126
K ₂ O	0,079				
CaO	0,204				
ZnO	0,319				
MgO	0,073				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,67$$

Lasite K2/II Kuten K2, mutta lasijauhe-erä 2013

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,325	Al ₂ O ₃	0,220	SiO ₂	2,126
K ₂ O	0,079				
CaO	0,204				
ZnO	0,319				
MgO	0,073				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,67$$

Lasite K3 Lasijauhe-erä 2012

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,253	Al ₂ O ₃	0,175	SiO ₂	1,788
K ₂ O	0,147			B ₂ O ₃	0,088
CaO	0,166				
ZnO	0,369				
MgO	0,065				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10,21$$

Lasite K3/II Kuten K3, mutta lasijauhe-erä 2013 ja fritti P 2961

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,325	Al ₂ O ₃	0,208	SiO ₂	1,893
K ₂ O	0,005			B ₂ O ₃	0,193
CaO	0,289				
ZnO	0,310				
MgO	0,071				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,10$$

LASITTEIDEN K4–K7 OKSIDIKAAVAT

Lasite K4

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,470	Al ₂ O ₃	0,342	SiO ₂	2,732
K ₂ O	0,007			B ₂ O ₃	0,336
CaO	0,430				
ZnO					
MgO	0,094				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,98$$

Lasite K4/II

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,473	Al ₂ O ₃	0,322	SiO ₂	2,644
K ₂ O	0,007			B ₂ O ₃	0,342
CaO	0,432				
ZnO					
MgO	0,089				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,21$$

Lasite K5

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,467	Al ₂ O ₃	0,222	SiO ₂	2,733
K ₂ O	0,007			B ₂ O ₃	0,193
CaO	0,407				
ZnO					
MgO	0,119				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12,30$$

Lasite K6

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,470	Al ₂ O ₃	0,235	SiO ₂	2,970
K ₂ O	0,083				
CaO	0,326				
ZnO					
MgO	0,121				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12,65$$

Lasite K7

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,468	Al ₂ O ₃	0,202	SiO ₂	3,315
K ₂ O	0,065				
CaO	0,339				
ZnO					
MgO	0,129				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 16,44$$

LASITTEIDEN K8–K10 OKSIDIKAAVAT

Lasite K8

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,476	Al ₂ O ₃	0,367	SiO ₂	2,946
K ₂ O	0,075			B ₂ O ₃	0,177
CaO	0,354				
ZnO					
MgO	0,095				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,02$$

Lasite K9

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,475	Al ₂ O ₃	0,266	SiO ₂	2,647
K ₂ O	0,007			B ₂ O ₃	0,273
CaO	0,417				
ZnO					
MgO	0,101				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,95$$

Lasite K10

RO(R ₂ O)		R ₂ O ₃		RO ₂	
Na ₂ O	0,474	Al ₂ O ₃	0,237	SiO ₂	2,652
K ₂ O	0,007			B ₂ O ₃	0,244
CaO	0,415				
ZnO					
MgO	0,104				
Yhteensä	1,000				

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 11,19$$

FRITTITÄULUKKO (VARNIA)

FRITTI	A	TP	DDP	MP	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
M 6640	10,8	530	582	236	0,24	0,48			0,28	0,19	1,82	0,34
P 2961, 900–1100 °C	6,9		496	360	0,82	0,15	0,02	0,01		0,30	3,54	1,52

A = Lämpölaajenemiskerroin $10 \text{ e}^{-6} / ^\circ\text{C}$, 20–400 °C

TP = Transformaatiopiste, jossa lasite muuttuu hauraasta hidasliikkeiseksi

DPP = Dilatometrinen pehmenemispiste

MP = Moolipaino