

Keramiikan värit, pigmentit



Pigmentti on keraaminen väri, joka on valmistettu keramiikan raaka-aineista ja oksideista. Ne ovat epäorgaanisia yhdisteitä, joilla on kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Pigmenttejä käytetään keramiikan valmistuksessa väriaineena. Pigmenttivärit muodostuvat monimutkaisista kiderakenteista ja valmistus vaatii huolellisesti suoritettua teknologiaa, jotta saadaan eri lämpötiloissa pysyvä tuote. Värivalmisteissa pyritään mahdollisimman korkealuokkaisiin ja tasalaatuisiin tuotteisiin. Keramiikan suurteollisuus pitää valinta- ja laatukriteerinä värin pysyvyyttä, sekä joustavaa ja nopeaa saantia. Monen teknisen valmistusvaiheen lopputuloksena pigmentit ovat kalliita, ja niiden käytön tulee olla mahdollisimman tarkoituksenmukaista. Lasitteiden on sovellettava värien kanssa kemiallisesti ja fysikaalisesti ja oltava optisilta ominaisuuksiltaan pysyviä poltoissa.

Pigmenttien valmistus

Raaka-aineiden laadun tarkistus

Pigmenttien lähtöaineita valittaessa tarkistetaan raaka-aineiden kaikki epäpuhtaudet. Valmistukseen kelpuutetaan ainoastaan parhaimmat raaka-aineet. Värimetallioksidoista valitaan puhtaimmat oksidit, sellaiset joihin ei sisälly epäpuhtauksina eri mineraaleja. Epäpuhtauksista vapaiden raaka-aineiden tarkastus vaikuttavat hintaan. Pigmenttien hinta on suoraan verrannollinen sekä lähtöraaka-aineiden hankintaan että väriyhdisteen valmistuskustannuksiin.

Raaka-aineiden punnitus

Pigmenttiväri on raaka-aineiden ja metallioksidien seos. Värimetallioksidit punnitaan ja lisäksi valitaan muita raaka-aineita, jotka muokkaavat pigmentin värisävyä tai lämmönkestokykyä. Tällaisia oksideja ovat esimerkiksi piidioksidi (kvartsi), kalsiumoksidi (liitu), sinkkioksidi (sinkkioksidi) jne.. Piidioksidi vaikuttaa polttolämpötilan korkeuteen, kalsium- ja sinkkioksidi vaikuttavat muiden ominaisuuksien lisäksi pigmenttien värisävyyteen. Taulukossa on esimerkkejä pigmenttien raaka-aineista.

Raaka-aineiden sekoitus

Raaka-aineet sekoitetaan kuivana pulverina tehosekoittimissa. Kaikkien pienten hiukkasten on oltava irtonaisia, jotta ne muodostavat keskenään homogeenisen seoksen sulaessaan poltossa. Joillakin väreillä on märkasekoitus ja kuivaus. Raaka-aineiden täydellisestä sekoittumisesta riippuu tulevan pigmentin kiderakenteen onnistuminen poltossa.

Raaka-aineiden polttaminen

Homogeeninen raaka-aineseos muodostaa polton aikana stabiilin värin, jolla on tietty kiderakenne. Seos poltetaan (kalsinoidaan) 700- 1400°C suljetuissa kaseteissa, jotka valmistetaan tulenkestävästä massasta. Polttolämpötila vaihtelee eri pigmenttiseoksilla, ja polttaminen oikeaan lämpötilaan on kaikkein tärkein vaihe kiderakenteen muodostumiselle ja värisävyyn syntymiselle. Poltto suoritetaan kaasu- tai öljypolttouunissa tai sähköuunissa. Poltto voi olla hapettava tai pelkistävä tai siltä väliltä. Seosten reagoinnissa käytetään apuaineita katalyytteinä, esimerkiksi suoloja, joilla aikaan saadaan atomien siirtyminen kidehilan. Kontrolloidun polton aikana sulaa seos stabiiliksi pigmentiksi.

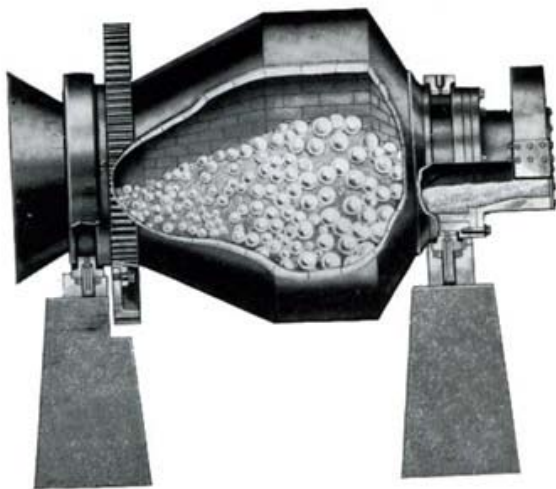
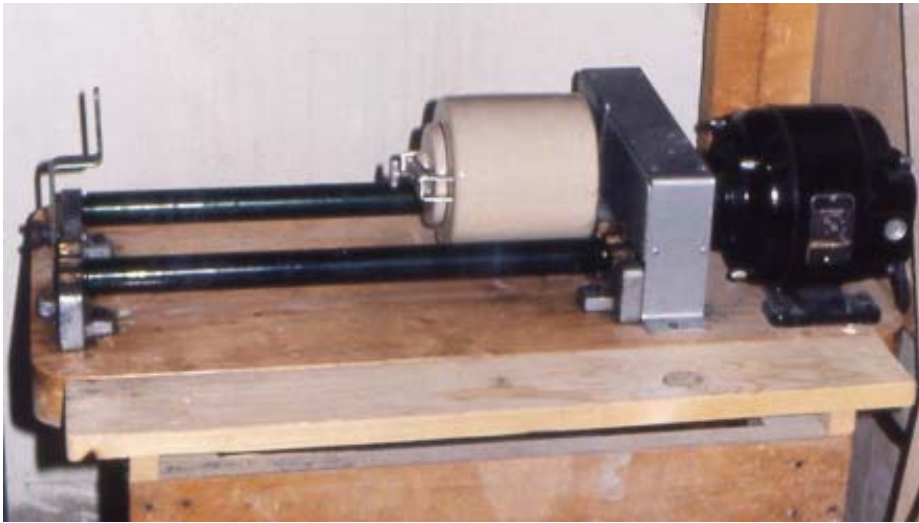


Fig. 41. Mulino a sfere biconico continuo a secco (International mills)

Kuva. Tehdastuotannossa käytetty kansainvälinen kuulamyllymalli. Myllyn sisäpinta on vuorattu kovaksi poltetuilla piidioksidipitoisilla levyillä. T. Emiliani, E. Emiliani; Tecnologia dei processi ceramici.



Kuva. Studiokäyttöön soveltuva kuulamyly. Keramiikan opetustilat Ateneum 1972.

Pigmentin murskaaminen ja jauhaminen

Pigmentti jauhetaan veden kanssa kuulamylyssä. Jokaiselta pigmentiltä vaaditaan sille ominainen hienousaste. Pigmentin jauhatuksen raekoko määrää värin intensiivisyys asteen. Jauhaminen voi kestää 80 tunnista 150 tuntiin. Jauhatuksella voidaan vaikuttaa värin voimakkuuteen ja raekokoa on tarkkailtava jauhamisen aikana. Väri sävy voidaan vahingoittaa liiallisella hienontamisella. Pigmenttivalmistetta ei pidä jauhaa kuulamylyssä, vaan sekoittaa.

Pigmentin peseminen

Jauhatuksen jälkeen pigmentit pestään, koska halutaan kaikki veteen liukenevat aineyhdisteet pois (esim. metallisuolat). Pigmenttejä huuhdotaan useita kertoja väriaineesta riippuen. Pesuvaihe on tärkeä puhdistusvaihe. Ellei sitä suoriteta, voi pigmentin värisävy muuttua lasitteisiin sekoitettaessa raaka-aineista johtuen.

Pigmentin tyhjiöpuristus

Pesuvaiheen jälkeen märkä pigmenttimassa puristetaan tyhjiöpuristimessa (filter press) kakuiksi, jotta ylimääräinen vesi saadaan pois.

Pigmentin kuivaus

Tyhjiöpuristetut pigmenttikakut kuivataan ilma-kuivureissa, ilmaa puhaltava kuivaus. Saadaan hyvin sekoittuvia pigmenttejä.

Pigmentin murskaus ja pigmentin seulonta

Tyhjiöpuristetut kuivat kakut murskataan ja jauhetaan hienoksi pulveriksi. Värien jauhamisen yhteydessä voi valmisteeseen jäädä karkeita värihiukkasia. Ne seulotaan pois.

Hienoista hiukkasista lajitellaan kovat ja karkeat rakeet pois, niitä käytetään karkeiden massojen värjäykseen (body stain).

Pigmenttien laaduntarkistus

Suurteollisuus arvostaa pysyvää laatua ja pigmenttien valmistajat tarkkailevat jatkuvasti pigmenttien reagointia eri polttolämpötiloissa. Pigmenteistä tehdään testejä ja polttokokeita, jotta värisävyt säilyvät mahdollisimman tarkasti toistettavina. Näytteitä verrataan standardeihin, jotka määrittävät pigmentin raekoon, värimittarin arvot, L-arvon, a- ja b-koordinaatit.



Kuva. Värimittarilla kontrolloidaan poltettujen pigmenttien tasalaatuisuutta. Värimittari laboratoriokäytössä 1992 alkaen Taideteollinen korkeakoulu.

Pigmenttien haitallisuus ja myrkyllisyys

Keramiikan tehdastuotannon alkuaikoina, 1800-luvulla alkoi pigmenttien kehitys. Koristamiseen tarkoitettuja matalanpolton värejä oli runsas valikoima, ja niitä valmistettiin useassa eri maassa Euroopassa. Kun röntgendifraktospektrometri (X-ray) otettiin kidekemian käyttöön tutkimusvälineeksi, pystyttiin tunnistamaan aikaisempaa enemmän värien kidemuotoja. Uusi tutkimus vaikutti zirkoniusilikaattien kehittämiseen 1940-luvulla ja jatkui 1960-luvun puoleen väliin. Korkeanpolton lämpötiloja kestävät pigmentit lisääntyivät keramiikkapigmenttien värikartoissa ja värien sekoittaminen keskenään monipuolistui.

Euroopassa Ranskan, Saksan ja Hollannin ohella on Englanti ollut yksi suurimpia värien valmistajia. Yhtenä syynä suurelle muutokselle pigmenttien kehitykselle on ollut 1980-luvun lopulla tapahtunut työterveyslainsäädännön tarkistus Englannissa. Siinä yhteydessä havaittiin väriteollisuudessa useita matalanpolton pigmentin oksidiyhdisteitä, jotka olivat terveydelle haitallisia ja ne poistettiin markkinoilta.

Seuraavien vuosien aikana valmistajien tuoteluetteloihin ilmestyi merkinnät haitallisiksi luokitelluista pigmenteistä. Merkinnät lisääntyivät vuosittain uudemmissa tuoteluetteloissa, kun pigmenttien haitallisuutta oli tarkistettu, lopulta merkittyjen tuotteiden saanti päättyi kokonaan 1990-luvulla. Värien käytössä on oltava tietoinen yhdisteiden terveydellisistä haittavaikutuksista ja kuluttajasuoja lainsäädännöstä, joka koskee Suomessa ja EU:n alueella lyijy- ja kadmiumyhdisteiden metallien siirtymistä astioista elintarvikkeisiin.

Kuva. Keramiikan pigmenttien valmistus kukoisti eri puolilla Eurooppaa 1900-luvun alun vuosina. Pigmenttien myyntimainos syyskuussa 1931 englantilaisessa teollisuusalan lehdessä The Pottery Gazette and Glass Trade Review.

Värien oksidiyhdisteet ovat haitallisia pigmenteissä tietyissä olosuhteissa.

- Lyijykromaatti (keltaiset pigmentit)
- Antimonioksidi (keltaiset pigmentit)
- Lyijyantimoni tai antimonilyijy yhdisteet (keltaiset pigmentit)
- Arsenikkioksidi (valkaisija, tai peittävä yhdiste, harvinainen)
- Kadmiumoksidi (mat. polton punaiset pigmentit)
- Seleeniooksidi (mat. polton punaiset pigmentit)
- Kromioksidi (vaaleanpunaiset, vihreät, ruskeat)
- Kaliumdikromaatti (keltaiset pigmentit)
- Praseodyymioksidi (keltaiset pigmentit)



Luettelossa mainitaan värioksidihdisteitä, joiden käyttöturvallisuudesta tulee huolehtia erityisen hyvin tai välttää niiden käyttöä. Keramiikan valmistuksessa esiintyy eri tavoin haitallisia ja terveydelle vaarallisia raaka-aineita ja oksidiyhdisteitä, jotka aiheuttavat ongelmia työntekijälle ja kuluttajalle. Käyttöturvallisuustiedotteet ovat lailla säädetty käytäntö, joista löytyy tuotekohtaiset tiedot. Tiedotteissa on sellaista tietoa, johon täytyy tutustua, jos on vastuussa kouluttajana jostakin ryhmästä tai jakaa kumppanin kanssa saman työtilan. Keramiikka-alan työntekijää koskee työympäristössä oleva pöly ja ilmastoon poltoista kehittyvät kaasut. Raakapolttojen yhteydessä savesta palavat pois sulfidit, kloridit, fluoridit ja lisäksi syntyy häkää. Lasite- ja koristepolttojen yhteydessä jotkut oksidit poistuvat yhdisteistä jo matalissa lämpötiloissa. Lyijy-, antimoni-, kadmium-, seleeni-, kuparioksidi haihtuvat noin 900- 1200°C:ssa. Samoin kromioksidi liikkuvat polttoilmassa uunitilassa. Vaarallisten aineiden käyttö työskentelyssä muodostavat silikaattipölyä työympäristössä ja kulkeutuvat työpöydiltä vaatteisiin. Hyvä siisteys ja tuuletus auttaa!

Pigmenttilajit

Pigmenttejä käytetään massojen, savilietteiden (=engobien) värjäämiseen, värillisten lasitteiden valmistamiseen ja koristemaalaukseen. Karkeilla pigmenteillä (body stain) värjätään massoja. Hienoksi jauhettuja pigmenttejä käytetään monipuolisesti yleispigmenttinä värjätessä engobeja, lasitteita ja koristemaalauksessa.

Pigmentti värjäämiseen

- Massavärit - Body stains, slip stains
- Lasitevärit - Glaze stains

Pigmentti koristamiseen

- Alilasitevärit, underglaze colours
- Upotusvärit, in-glaze colours for pottery
- Emalivärit ja posliinin maalausvärit, on-glaze colours for pottery

Massan värjääminen

Massavärit, (Body stains, Masse Farbkörper) saven ja massan värjäys. Massojen värjäämisessä on huomioitava massan raekoko. Jos massa sisältää karkeaa samottia, se peittää hienoksi jauhetut pigmentin hiukkaset ja väri menettää tehokkuuttaan. Vaaleita hienojakoisia valumassoja värjätessä riittää 3-8 % pigmenttiä antamaan väriä. Yli 10 % pigmenttiä ei voimista värisävyä. On aiheellista selvittää massan värjäämiseksi tarvittava pigmentin määrä ja tehdä muutama poltettu näyte.



Kuva. Lasitteita värjätään sekä pigmenteillä että metallioksideilla. Majolika- ja fajanssilasitteet poltetaan 1000-1150°C ja kivitavara- ja posliinilasitteisiin sekoitetut pigmentit poltetaan 1180-1260°C.

Lasitteen värjääminen

Lasiteväreillä (Glaze stain, Glaze pigments, Farbkörper) värjätään lasitteita. Värjäämiseen käytetään yleisesti pigmenttejä, jotka soveltuvat sekä lasitteen värjäämiseen että alilasitekoristeluun. Värivalikoimassa on matalissa polttolämpötiloissa enemmän valinnanvaraa kuin korkeammissa. Useat keltaiset ja punaiset palavat pois jo ennen 1000°C:ta. Lämpötiloissa 700-800°C on enemmän keltaisia ja punaisia värisävyjä kuin kivitavaralämpötiloissa 1200-1400°C. Posliini poltetaan ensin korkeassa lämpötilassa ja lasitepoltto huomattavasti alemmassa. Näin voidaan hyödyntää matalan lämpötilan runsasta värivalikoimaa. Fajanssin raakapoltto voi vaihdella 1140- 1170°C ja lasitepoltto tapahtuu 1040-1080°C.



Kuva. Läpikuultavan lasitteen pigmenttinäytteet on poltettu suomalaisen matalanpolton punasaven (Lowfired red earthenware) päällä. Värisävyyn näkyvyys vaatii valkoisen savikerroksen (valkoinen engobe) taustaksi.

Pigmentillä värjätyn lasitekerroksen paksuudella on merkitystä värin antajana. Lasitteen on muodostettava riittävän paksu kerros lasimaista pintaa, jotta värisävyyn voimakkuus näkyy. Lasitteen vahvuus tulee testata poltetuilla näytteillä.

Kuva. Saman pigmentin väri vaihtelee eri lasitteissa ja sen tähden on testattava lasite ja kerroksen vahvuus. Alakkain asetetuissa kahden eri lasitteen näytteissä on vasemmalla ylhäällä paksuin lasitekerros ja oikealla ohuin. Kuvan näytteet on poltettu 1200°C.

Alilasitevärit ja upotusvärit, pigmentit

Alilasitepigmentit (underglaze colours) käytetään koristamiseen lasitteen alla soveltaen lasitteen ja massan mukaan. Alilasitevärit kestävät korkeita polttolämpötiloja 1200-1400°C ja niitä käytetään



yleispigmentteinä värjäämiseen. Lasitteen päällä käytetään sisään poltettavat upotusvärit (inglaze colours). Värit poltetaan 980-1100°C lasitteen pintaan. Värin tulee olla samassa tasossa lasitteen kanssa ja olla sama kiilto kuin lasitteen polton jälkeen. Vanhimpia lasitteen päälle poltettavia värejä ovat posliinin maalausvärit ja emalivärit (onglaze colours). Lasitteen päälle tehty koristeet poltetaan 780-860°C. Uusimmat sovellukset ovat pigmenteistä valmistetut väriliidut ja värikynät sekä tussit, joilla koristellaan lasitteen alle.

Apuaineet värillisissä lasitteissa

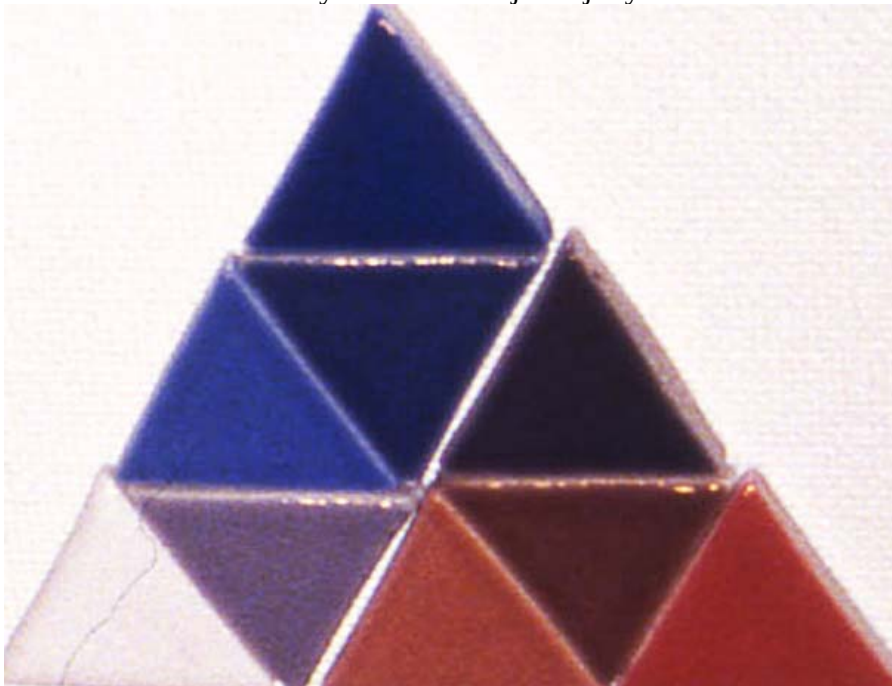
Apuaineista on huomattava etu teknisesti lasittamisessa ja pigmenteillä koristaessa. Apuaineilla jäykistetään vesiseosta ja estetään hiukkasten painuminen Lasitesäiliön pohjaan ja hiukkaset pidetään liikkeessä koko ajan. Lasittamistekniikka vaikuttaa värillisen lasitteen poltettuun väriin, mitä tasaisempi riittävän paksu lasitepinta on sitä kauniimpi poltetu lopputulos. Puhaltamalla ja kastamalla saa tasaisen vahvuuden ja värisävyn. Raaka-aineista lasitteita valmistettaessa on lasitteen koostumuksen homogeenisuuden säilyttäminen tärkeää koko lasittamisen ajan, jotta saadaan tasainen väri. Pohjaan painumisen estoaineita käytetään apuaineina esimerkiksi kalsiumkloridia, CMC tai Stellmittel (0,05 - 0,2% kuiva-aineesta). Runsaasti raaka-savea sisältävissä värjätyissä engobeissa voi käyttää kuten valusavessa vesilasiasia tai natriumkarbonaattia estämään väriaineen sakkautumista.

Pigmenttien sävytys, valkoiset pigmentit, valkaisijat

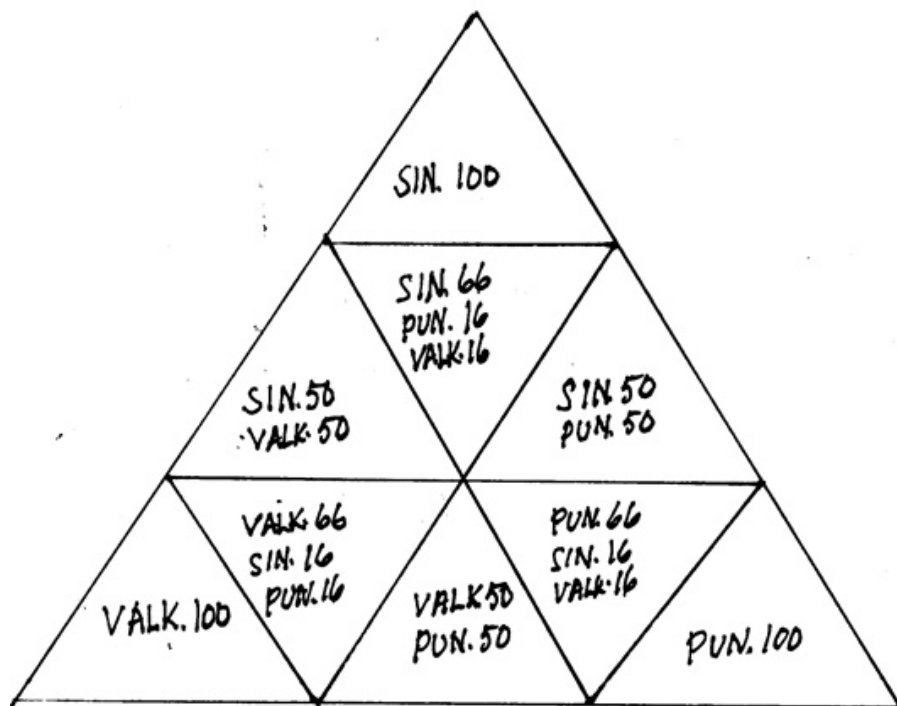
Pigmenttivärejä voidaan sekoittaa keskenään uusiksi väreiksi (Blends), kuitenkin kaikki pigmentit eivät sovellu sekoitettavaksi keskenään. Pigmenttejä muokataan eri lämpötiloihin sopiviksi lisäämällä sulatetta (fritti) tai lasitetta. Sävytetyn pigmentin voi ostaa värinvalmistajan tuotteena tai sekoittaa itse. Keskenään sekoittuvista zirkoniumsiliikaattiväreistä voi valmistaa itse omaan käyttöön useita värejä eri suhteissa.

Valkoinen pigmentti valmistetaan tinaoksidista, joka on kalliimpaa raaka-ainetta kuin zirkoniumsiliikaatti. Pigmenttivärin valkoisuutta lisättäessä käytetään valmistuksessa zirkoniumsiliikaattia. Värien valmistajat myyvät valmiiksi sekoitettuja pastellisävyjä (pastel color), jotka on sekoitettu pigmenttiväreistä ja valkoisesta keskenään. Pastellisekoiteväri sisältää 80 % valkoista ja 20 % värillistä pigmenttiä tai usean värillisen seosta. Hyvin vaaleissa sävyissä väripigmenttiä käytetään ainoastaan 5%.

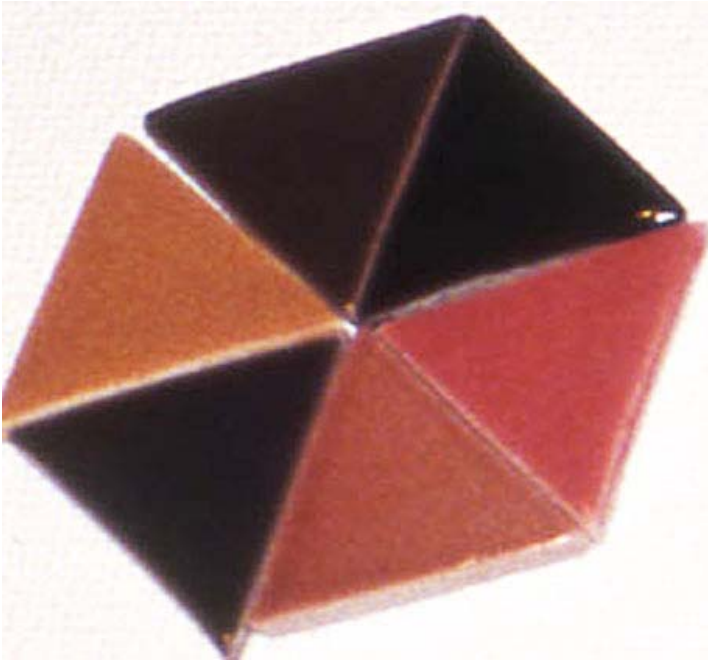
Kolmion kärkivärit ovat zirkoniumsilikaatteja, valkoinen, punainen ja sininen. Niitä on sekoitettu keskenään tietyssä suhteessa ja värjätty kiiltäväksi sulava lasite, kuva alempana.



Kuva. Sininen, punainen ja valkoinen pigmentti ovat kolmion kärkivärit (100%). Kolmella värillä saa useita sävyjä, joita voi käyttää keramiikan valmistuksessa.

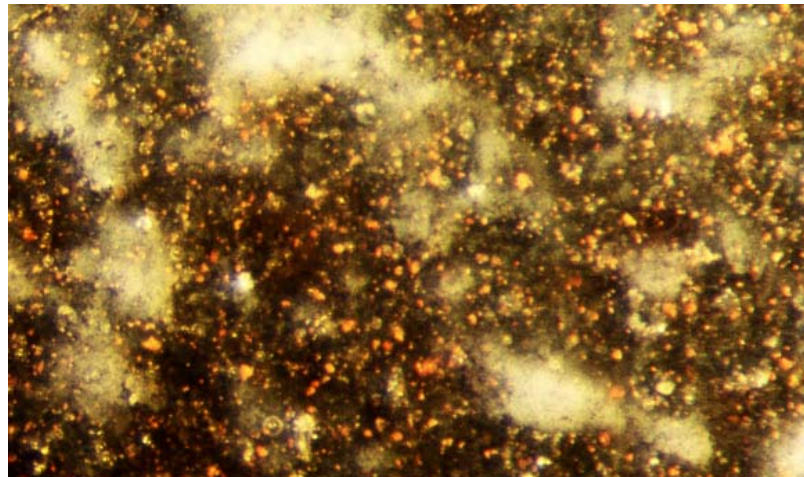


Kuva. Sinisen, valkoisen ja punaisen värikolmion seossuhteet paino-%.



Kuva. Mustaa pigmenttiä ja punaista pigmenttiä, joka kestää 1400°C polttolämpötilan, on sekoitettu keskenään eri suhteissa. Väriseos on lisätty lasitteeseen ja poltettu 1200°C sähköuunissa.

Kuva.
Mikroskooppisuurenno
mustan ja punaisen
pigmentin värjäämässä
lasitteessa näkyvät punaiset
pigmenttihiukkaset mustan
kanssa.



Pigmenttien yleisimmät värimetallioksidit

Pigmenttivärit koostuvat metallioksideista oksideista, jotka polttovaiheessa muuttuvat värjääviksi oksideiksi. Metallioksidit pyrkivät liukenemaan lasitteeseen ja poltetut pigmentit ovat stabiileja, eivätkä reagoi lasitteen raaka-aineiden oksidien kanssa. Metallioksideista muokatut pigmentit ovat monimutkaisia kiderakenteita ja kidekemian ymmärtäminen on tärkeää teollisessa valmistuksessa. Värimetallioksidien lisäksi pigmentit koostuvat muista raaka-aineista ja oksideista, jotka muokkaavat värisävyjä.

Taulukossa on esimerkkejä eri väreistä ja niiden raaka-aineista pigmentin valmistuksessa. Pigmenteistä on valmistettu näytteet, kalsinoitu 1200°C ja jauhettu. Värejä sovellettiin koristamiseen lasitteen alle ja värjättiin lasitetta.

Taulukko: Pigmenttien raaka-aineseoksia*

Raaka-aine	Sininen	Vihreä	Mustaruske a	Keltainen
Kaoliini	40	-	70	-
Kvartsi	50	8	-	14
Liitu	-	21	-	-
Tinaoksidi	-	70	-	83
Kobolttioksidi	10	-	9	-
Kromioksidi	-	1	5	-
Rautaoksidi	-	-	16	0,5
Vanadiinioksidi	-	-	-	2
Titaanioksidi	-	-	-	1

*Taulukon värit on sovellettu amerikkalaisen Nortonin teollisuusvärien mukaan

Teollisesti valmistettujen värien valmistuksessa käytetään koboltti-, kromi-, rauta-, mangaani-, antimoni- ja tinaoksidia. Edellisten lisäksi valmistetaan vanadiinista useita eri pigmenttivärejä. Poikkeuksena on vihreäksi värjäävä kuparioksidi, CuO , jota ei käytetä teollisuudessa, koska se höyrystyy lämpötilan kohotessa yli 1000°C:ta ja värjää vihreäksi polttoympäristöä.

KOBOLTTIOKSIDI, CoO

Siniset ja violetit värit. Kobolttioksidi on poltettuna CoO :ta

Kobolttioksidi, Co_2O_3

Kobolttioksidi, Co_3O_4

Koboltikarbonaatti, CoCO_3

Kobolttioksidia käytetään sinisten violettien, harmaiden ja mustien pigmenttien valmistukseen.

RAUTAOKSIDI, Fe_2O_3

Punaiset, punaruskeat ja harmaat värit. Poltettuna hapettavassa atmosfäärissä Fe_2O_3

Rautaoksidi, hematitiitti, Fe_2O_3

Ferro-oksidi, musta, FeO , hapettavassa polttoatmosfäärissä Fe_2O_3 .

Ferro-ferrioksidi, magnetiitti, Fe_2O_4

Rautakarbonaatti, FeCO_3

Rautakromaatti (harmaa), FeCrO_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)

Rautaoksidista valmistetaan ruskean värin eri sävyjä, erityisesti sinkkioksidia ja tinaoksidia käytetään ruskean pigmentin sävyttämiseen.

MANGAANIOKSIDI, MnO_2

Punertava violetinruskea (purple) ja ruskeat sävyt. Poltettuna MnO

Mangaanidioksidi, MnO_2 (musta)

Mangaanioksidi, Mn_2O_3 (ruskea), Mn_3O_4 (punaruskea)

Mangaanikarbonaatti, MnCO_3 (pink, vaaleanpunainen)

Mangaanioksidia käytetään matalanpolton alueella vaaleanpunaisissa sävyissä, mangaani- ja alumiinioksidiyhdisteinä.

KROMIOKSIDI, Cr_2O_3

Vihreät, vaaleanpunaiset (pink) ja tummat viininpunaiset. Poltettuna Cr_2O_3
Kromioksidi, Cr_2O_3 (vihreä)

Vihreä

Kromioksidia käytetään pigmenttivärien valmistuksessa hyvin monissa väreissä.
Kromioksidista valmistetaan suurin osa vihreistä sävyistä. Huom. ei käytetä kuparioksidia!

Pink ja viininpunainen

Kromioksidista valmistetaan tinaoksidin kanssa viininpunaiset ja vaaleanpunaiset värisävyt, joita käytetään erisävyisten violettien peruspigmentteinä. Vaaleanpunaiseen lisätään kobolttioksidia ja saadaan violettiä. Kromioksidia käytetään mustien pigmenttien sävyttämiseen, aikaansaamaan mustuutta. Mustaa pigmenttiä voidaan myös muokata nikkeli- ja mangaanioksidilla.

NIKKELIOKSIDI, NiO

Harmaat ja vaalean ruskeat (beige) sävyt. Poltettuna NiO

Nikkelioksidi, NiO , (vihreä, musta)

Nikkelioksidi, Ni_2O_3 , (musta)

Nikkelihydroksidi, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, (vihreä)

Nikkelioksidia käytetään sävyttäjänä ja värin muokkaajana mustassa sekä harmaassa pigmentissä, koboltti-nikkeliharmaa.

VANADIINIOKSIDI, V_2O_3

Keltaiset sävyt. Ei käytetä oksidina yksinään vaan poltettuna yhdisteenä. Poltettaessa kehittyy terveydelle haitallisia, myrkyllisiä kaasuja V_2O_3

Vanadiinioksidi, V_2O_3 , (keltaoranssi)

Vanadiiniyhdiste, $\text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$, (keltainen)

Vanadiinipentoksidi on keltaisten väripigmenttien yhdisteessä mukana.

Vanadiinipentoksidi ja tinaoksidi muodostavat keltaisen pigmentin.

Vanhemmat keltaisen värialueen sävyt ovat olleet matalanpolton vanadiini - ja antimonioksidivärejä, ja ovat palaneet kokonaan poltossa pois korkeissa polttolämpötiloissa. Ne eivät sovellu savilietteiden (engobien) ja massojen värjäykseen.

Kuva. Punaisesta keltaiseen sävytetty engobet on värjätty zirkoniumsilikaattipigmenteistä valmistetuista seoksista.



ANTIMONIOKSIDI, Sb_2O_3

Keltaiset värit, antimonioksidi, Sb_2O_3 (valkoinen)

Lyijyantimoniaatti, $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$, PbO SbO_2 (keltainen).

Keltainen väri on myrkyllinen, haitallinen.

Antimonioksidia käytetään matalanpolton pigmentteihin. Se palaa korkeammissa kivitavaralämpötiloissa pois. Aikaisemmin antimonipitoisia pigmenttejä on ollut valmistuksessa runsaammin kuin nykyään.

TINAOKSIDI, SnO_2

Valkaisija, peittävä, sulamaton, poltettuna SnO_2

Tinaoksidi, SnO_2 , (valkoinen)

Tinaoksidia käytetään vaaleanpunaisten ja keltaisten pigmenttien valmistukseen.

Tinaoksidista valmistetaan antimonin ja vanadiinin kanssa harmaita ja ruskeita sävyjä.

ZIRKONIUMOKSIDI, ZrO_2

Valkaisija, piittävä

Zirkoniumoksidi, ZrO_2 , (valkoinen)

Zirkoniumsilikaatti, ZrSiO_4 ($\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$)

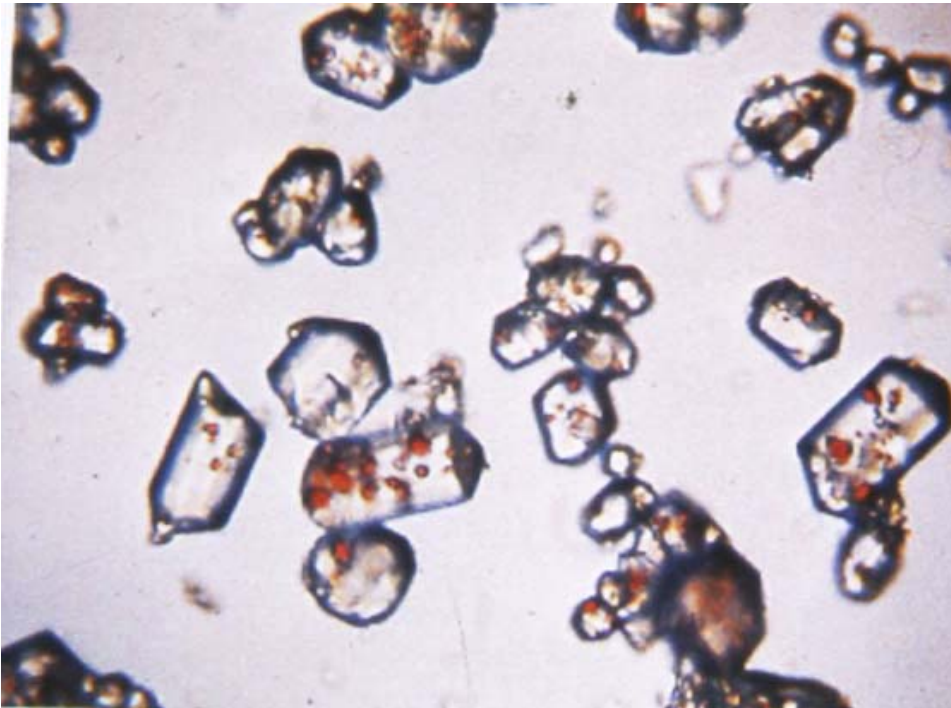
Zirkoniumoksidi on tärkeä perusta zirkoniumsilikaattiväreille, jotka muodostavat keskenään sekoitettavien pigmenttien ryhmän. Zirkonium-praseodymisisilikaatti (Zr,PrSiO_2) on keltainen väri, zirkonium-rautasilikaatti (Zr,FeSiO_2) on punainen väri ja zirkonium-vanadiinisilikaatti (Zr,VSiO_2) on turkoosi väri

KADMIUMOKSIDI, CdO

Keltainen ja punainen väri

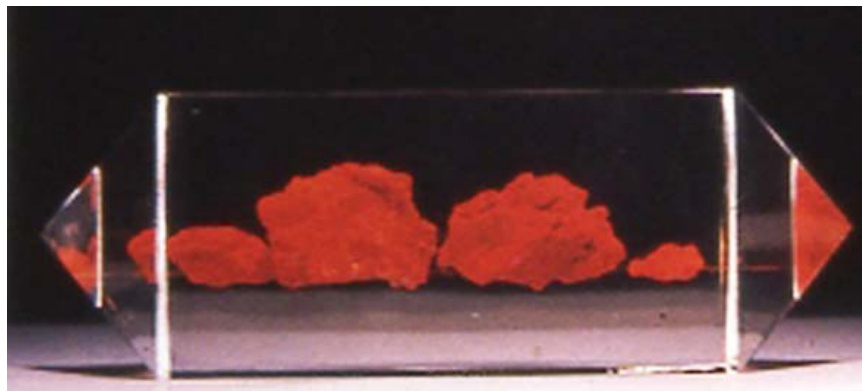
Myrkyllinen, haitallinen, liukeneva.

Kadmiumoksidia käytetään keltaisten ja kirkkaan punaisten pigmenttien valmistuksessa. Kadmiumin liukoisuuden raja-arvo keramiikkatuotteista on lailla säädetty samoin kuin lyijyn. Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvia keramiikkavalmisteita, ja niistä liukenevia aineita kontrolloidaan jatkuvasti yhteisesti hyväksytyillä säädöksillä EU:ssa.



Kuva. Kadmium on uusimman teknologian myötä pystytty kapseloimaan siten, että pigmentin keskusta muodostuu kadmiumsulfoselenistä (Cd Se S) ja sen ympärillä oleva kuori zirkoniumsilikaatista (ZrSiO_4). Valmistaja (Degussa) tiedottaa, että pigmentissä oleva kadmium on liukenematon.

Kuva. Pienoismalli kapseloidusta kadmumpigmentistä, joka kestää hajoamatta 1400°C poltossa ja on liukenematon.



Pigmenttien ryhmittely

Värimetallioksidivalmisteet, pigmentit jaetaan ryhmiin kolmella perusteella.

- DCMA, kiderakenteen mukaan (Dry Color Manufacturers' Association)
- VÄRIPERHE, valmistuksessa käytettyjen värimetallioksidien mukaan
- VÄRISÄVY, värin sävyjen mukaan.

DCMA-ryhmittely

DCMA- lyhennys tarkoittaa Dry Color Manufacturers' Association, mikä perustettiin vuonna 1977. Pigmentit jaettiin 14 eri kiderakenneluokkaan perustuen kansainväliseen sopimukseen. Kiderakenteen mukaan jaetuissa ryhmissä tunnetaan yli 50 eri väriä, jotka on valmistettu metallioksidoista. Keramiikkapigmenttien kiderakenteet ovat: 1. Baddeleyiitti, 2. Boraatti, 3. Corundum-hematiitti, 4. Granaatti, 5. Oliiviini, 6. Periklaasi, 7. Fenasiitti, 8. Fosfaatti, 9. Prideriitti, 10. Pyrokloori, 11. Rutiili-kassiteriitti, 12. Titaniitti, 13. Spinelli, 14. Zirkoni.

DCMA- järjestelmässä pigmentti merkitään kolmella eri numerolla, ensimmäinen numero ilmoittaa kiderakenteen, toinen värisarjan ja viimeinen numero, minkä värisestä pigmentistä on kyse. Esimerkiksi pigmentin 5-08-2 numerosarjassa ensimmäinen numero 5 tarkoittaa oliiviinin kiderakennetta, 8 on DCMA värin järjestysnumero ja 2 sinisen värin koodinumero. Toinen esimerkki väristä, jonka DCMA koodi on 13-29-2. Numero 13 tarkoittaa spinelli. Väriseoksen järjestysnumero on 29, joka on kobolttikromiitti ja värin luokitus 2, sininen (sinivihreä kobolttikromiväri).

Väriperheet

Väriperheissä pigmenttien jaottelu perustuu metallioksidien käyttöön pigmentin valmistuksessa. Zirkoniumoksidi muodostaa väriperheen, johon sisältyy turkoosit, keltaiset, ja vaaleanpunaiset värisävyt. Kromista valmistetut värit muodostavat yhden ryhmän, vaikka ryhmän sisällä on useita eri värejä, kuten vihreä, musta ja vaaleanpunainen. Väriperheitä on 10.

Väriperheet

1. Zr -zirkoniumperhe
2. Sn -tinaperhe
3. Cr -kromiperhe
4. Co -kobolttiperhe
5. Cr-Sn -kromi-tinaperhe
6. Cr-Fe -kromirautaperhe
7. Ti -titaaniperhe
8. Pb-Sb -lyijyantimoniperhe
9. Mn -mangaaniperhe
10. Cr-Al kromialumiiniperhe

1. Zr-zirkoniumperhe

- (Zr-V) SiO₄, Vanadiinizirkoniumsilikaatti, siniturkoosi (v.1944*)
 - (Zr-Pr) SiO₄, Praseodyymizirkoniumsilikaatti, keltainen (v.1960*)
 - (Zr-Fe) SiO₄, Rautazirkoniumsilikaatti, korallin punainen, Coral Red (v.1965*)
- .*Vuosisiluvut suluissa on pigmentin rakenteen kehittämisvuosi

(Zr-V-TiO₂-Y) SiO₄, Vanadiinititaanizirkoniumsilikaatti, keltainen, oranssi (1400°C)
Zirkoniumperheeseen kuuluu keltaisia väripigmenttejä, jotka koostuvat kahdesta eri vanadiinista V⁺⁵ (oranssi) ja V⁺³ vihreä.

(Cd-Se-S-Zr) SiO₄, punainen, (1400°C)

Zirkoniumoksidi ja piidioksidi (ZrO₂ + SiO₂), Zirkoniumsilikaatti ZrSiO₄) ovat tärkeä perusta zirkoniumsilikaattipigmentteille. Värin valmistajien tuotannosta kuuluu 90 % Zirkoniumperheeseen, ne kestävät hyvin korkeita polttolämpötiloja.



Kuva. Siniturkoosi, Turquoise, VZrSi, 1300°C.



Kuva. Praseodyymin keltainen, Citrus, PrZrSi, 1300°C ja oranssi, Mandarin, CdSeSZrSiPr, 1300°C. ZrO₂-pohjaiset keltaiset värit kestävät korkeita lämpötiloja.

Kuva. Mikroskooppisuurenno, Zr-V perheen oranssipigmentti poltettu lasitteen alla 1200°C.



Punainen

Rautaoksidista valmistetun punaisen zirkoniumsiliikaattivärin tuotenimi on Coral Red, jota voidaan sekoittaa rajattomasti muiden zr-perheen värien kanssa. Sen ominaisuuksia on hyödynnetty laajasti, erityisesti saniteettiteollisuudessa. Coral Red väriä suositellaan, että se soveltuu muita punaisia pigmenttejä värejä paremmin sekoitusväriksi. Se on hyvin dominoiva värisävy sekoituksissa.



Kuva. Ylhäällä ovat näytteet, punainen Coral Red, FeZrSi , 1300°C ja alhaalla punainen Strong Red, CdSeSZrSi , 1400°C . Punaisia pigmenttejä Coral Red ja Strong Red on testattu alilasitevärinä eri lasitteiden alle maalattuna ja poltettu 1200°C sähköuunissa. Värien sävyt pysyvät muuttumattomina. Pintojen värivaihtelut syntyvät siveltimen värin paksuuseroista ja lasitteen läpikuultavuudesta.

Keskenään sekoitettavat värit

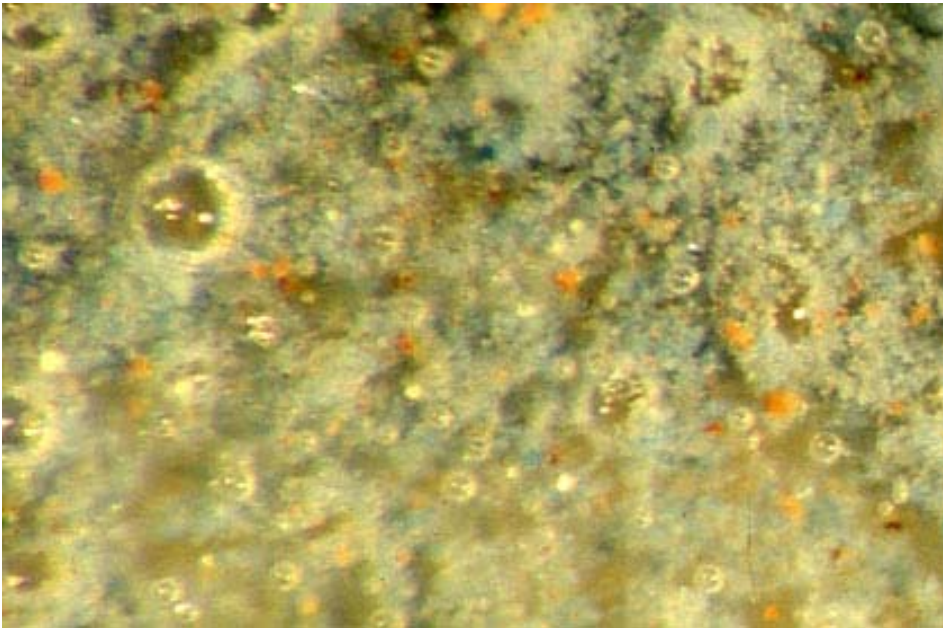
Zirkoniumsiliikaattipigmentit muodostavat keskenään sekoitettavien värien ryhmän ja kestävät korkeita lämpötiloja muuttumattomina. Kolmesta väristä voidaan sekoittaa 66 väriä, jonka kärkivärit ovat: Zr-V -turkoosi väri, Zr-Pr -keltainen väri ja Zr-Fe -koralli (raudanpunainen). Värit ovat poltettu 1200°C .



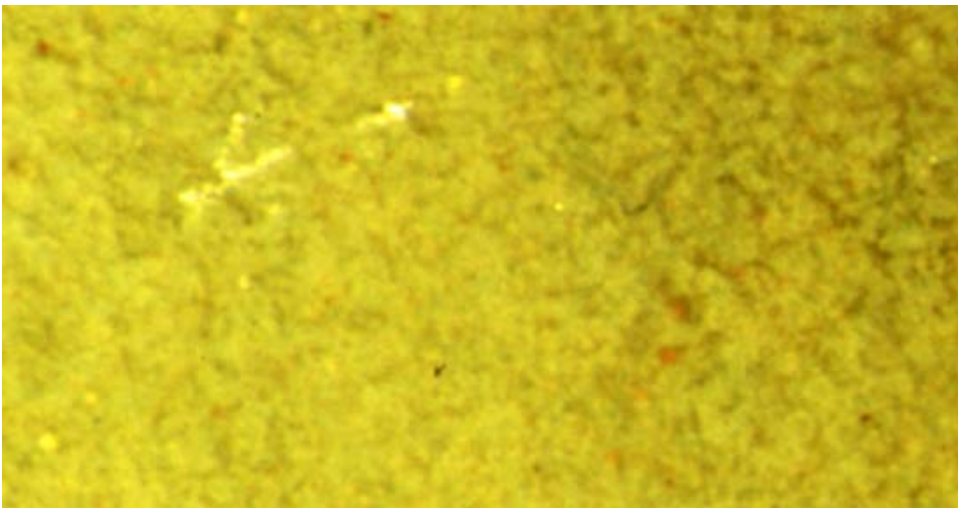
Kuva. Kolmella zirkoniumsilikaattipigmentillä on sekoitettu 66 eri värisävyä. Kuvassa on osa värikolmiosta, jossa ylin väri on Citrus, keltainen. Vasen puoli koostuu keltaisen ja turkoosin yhdisteistä. Oikea puoli koostuu Citrus keltaisen ja Coral Red pigmenteistä. Kolmion keskellä värisävyt koostuvat kaikista kolmesta pigmentistä.



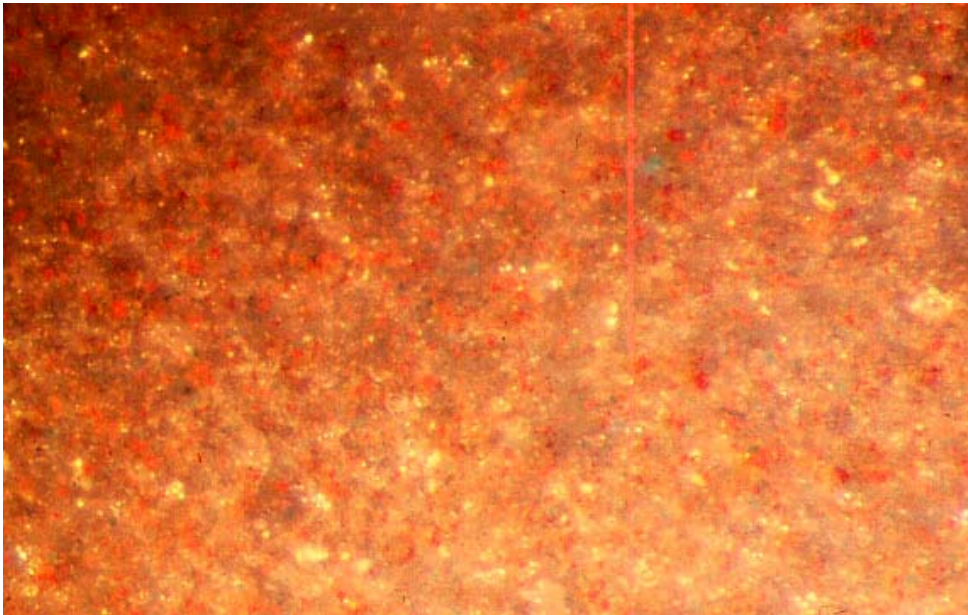
Kuva. Siniturkoosilla, Citrus keltaisella ja Coral Red punaisella on eri suhteissa sekoitettu värejä. Siniturkoosi on vasemman kärkikolmion pigmentti. Poltettujen näytteiden ylemmät värit ovat sinikeltaisia ja alemmat sinipunaisia. Kuva on yksityiskohta 66 värin kolmiosta.



Kuva. Turkoosi, Citrus ja Corad Red- sekoitusvärin hiukkasia näkyy läpikuultavan lasitteen alta mikroskooppisuurennoksessa. Kuva osoittaa että pigmenttien hiukkaset eivät liukene osaksi lasitetta 1200°C poltossa.



Kuva. Mikroskooppisuurennos Citrus, keltaisesta pigmentistä, johon on sekoitettu Coral Red pigmenttiä. Hiukkaset näkyvät punaisina pisteinä. Pienet määrät muuttavat sävyä.



Kuva. Mikroskooppisuurennos pigmenttiseoksesta, jossa on punaista, keltaista ja turkoosia.

2. Sn-tinaperhe

Sn-V-keltaiset värit, polttoalue (1200-1400°C)

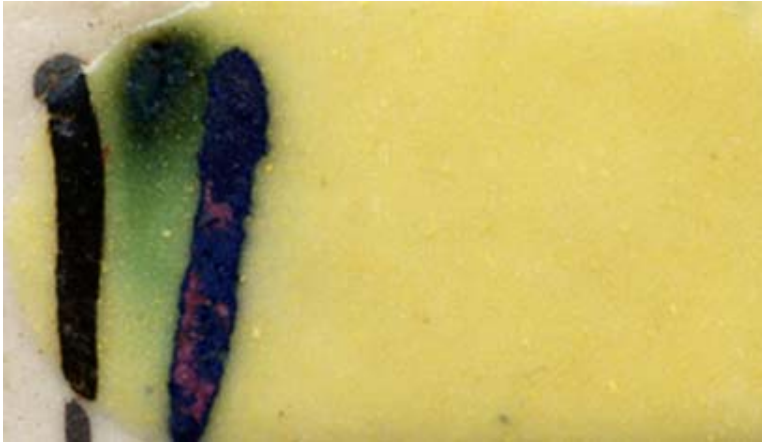
Sn-Sb-V-harmaat värit, polttoalue (1200-1400°C)

Sb-Sn-siniharmaat värit, polttoalue (1200-1400°C)

Sn-perheeseen kuuluvat tina-vanadiini sitruunan keltaiset värit ja harmaat tina-antimoni ja tina-antimoni-vanadiini värit

Keltaiset värit

Tinaoksidista valmistetaan vanadiinipentoksidin kanssa keltainen pigmentti. Kylmän sitruunan keltaisen sävyn muokkaajana käytetään titaani- ja rautaoksidia. Se ei sovellu massavärjäykseen, eikä engoben värjäämiseen. Tinavanadiinin keltaiset täytyy polttaa aina hapettavassa poltossa. Tinavanadiinin keltaista ei saa käyttää kromioksidia sisältävien lasitteiden kanssa. Tinaoksidi muuttaa kromioksidin sävyt punertaviksi.



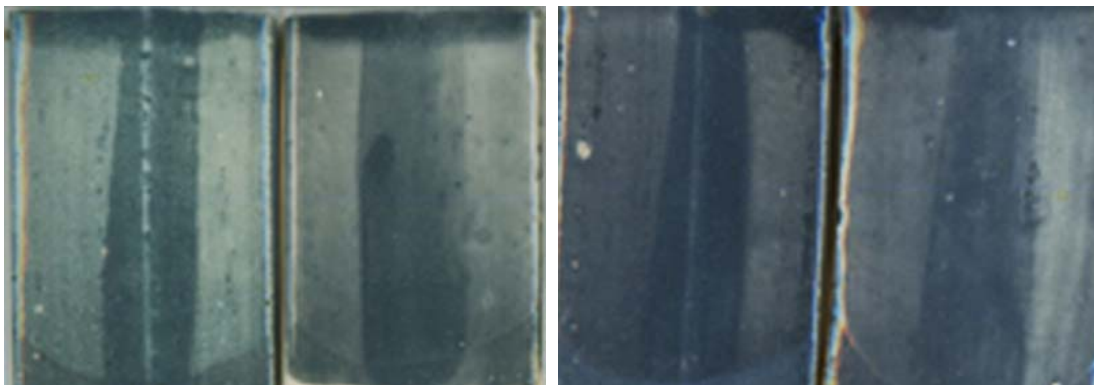
Kuva. Keramiikan studio-olosuhteissa valmistettiin keltainen pigmentti. Pigmentti jäi 1200°C poltossa karkeaksi, kovaksi rouheeksi, joka hierrettiin posliinimorttelissa hienoksi jauhoksi 80 tuntia. Näytteessä pigmentti on sekoitettu, läpikuultavaksi sulavaan lasitteeseen, poltettu sähköuunissa 1200°C. Käsien jauhaaminen näkyy pigmentin karkeutena, keltaisina pilkkuina. Keltaisuutta voi vahvistaa lisäämällä 0,25- 0,5% rautaoksidia.

Taulukko: Keltaisen pigmentin raaka-aineseos

Raaka-aine	Keltainen
Kvartsi	14
Tinaoksidi	83
Rautaoksidi	0,5
Vanadiinioksidi	2
Titaanioksidi	1

Harmaat värit

Harmaat ovat tina-antimoni-vanadiiniyhdisteitä sekä siniharmaita tina-antimoni yhdisteitä. Ne kestävät korkeita polttolämpötiloja.



Kuva. Sn-perheen harmaita pigmenttisävyjä on maalattu lasitteen alle. Väri on näytteissä testattu eri lasitteiden kanssa, poltto 1200°C.

3.Cr-kromiperhe

Cr- oksidi (Cr_2O_3) vihreä väri. Höyrystyy. Poltettava pysyväksi (kalsinoitava) yhdessä joko SiO_2 tai Al_2O_3 kanssa

Cr- SiO_2 , vihreä, polttoalue (1000-1300°C)

Cr-Al- SiO_2 , vihreä, polttoalue (1000-1300°C)

Cr- SiO_2 -Ca, vihreä (Victoria Green), polttoalue (1000-1300°C)

Cr-Co, sinivihreä (Peacock), polttoalue (1000-1200°C)

Cr-Fe-Co, musta, polttoalue (1000-1300°C), sävyä muutetaan nikkeli- tai mangaanioksidilla

Vihreät

Kromioksidia käytetään hyvin monen väripigmentin valmistukseen. Kromioksidi, Cr_2O_3 höyrystyy herkästi lämpötilan kohotessa yli 1100°C ja se on muutettava eri lämpötiloissa pysyväksi väriksi (stabiiliksi) polttamalla yhdessä joko SiO_2 tai Al_2O_3 kanssa.

Kromipohjaiset vihreät värit reagoivat sinkkioksidia sisältävien lasitteiden kanssa ja yhteisreaktio muuntaa vihreän punaruskeaksi. Sinkkioksidilla voidaan joitakin vihreitä muuntaa ruskeaksi ja pienetkin määrät aikaansaavat muutoksen. Vihreät kromioksidiyhdisteet suosivat kalsiumpitoisten lasitteiden (high lime glazes) käyttöä. Vihreästä käytetään nimeä Victorian Green, joka on Englannin Victoria kuningattaren mukaan nimetty. Värit ovat voimakkaita sävyjä.



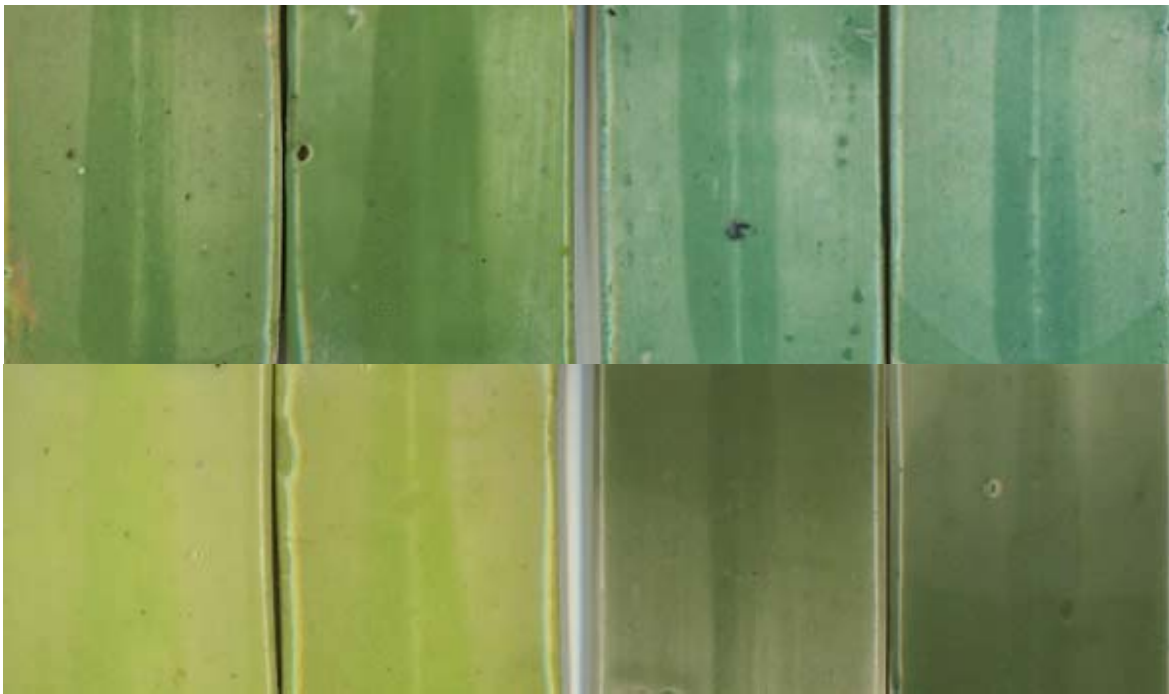
Kuva. Cr- SiO_2 -Ca yhdiste, Victorian Green



Kuva. Vihreäpigmentti on lasitettu usealla sinkkioksidia sisältävällä lasitteella ja ainoastaan sinkittömien lasitteiden alla säilyy pigmentin oikea vihreä väri, mitä enemmän sinkkioksidia on lasitteessa sitä ruskeampi sävy. Näytteet on poltettu 1200°C sähköuunissa.



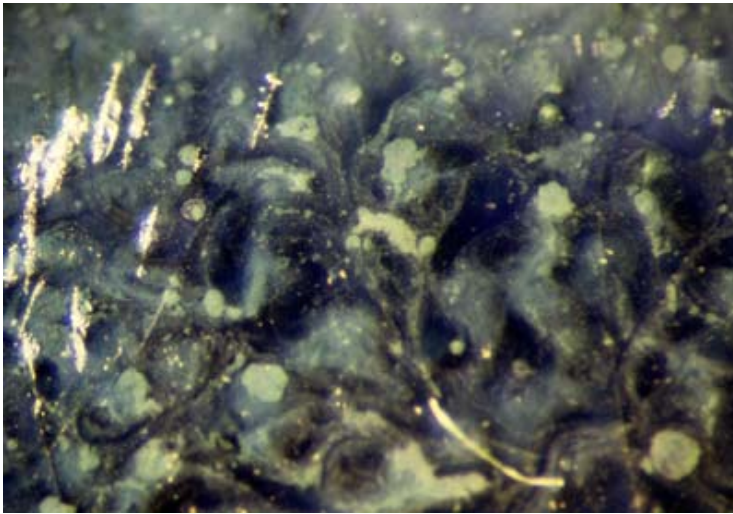
Kuva. Cr- SiO_2 , vihreä, polttoalue (1000-1300°C). Vihreä pigmentti on stabiili useiden eri lasitteiden alla testattuna.



Kuva. Cr-Al- SiO_2 , vihreä, polttoalue (1000-1300°C). Vaaleat vihreät pigmentit säilyttävät värisävynsä useiden eri lasitteiden alla testattuna, myös sinkkioksidia sisältävien. Näytteet on poltettu 1200°C sähköuunissa.



Kuva. Cr-Co- sinivihreä pigmentti. Kaupalliset nimikkeet ”Peacock – sinivihreät” ovat kromioksidista valmistettuja vihreitä, joita on sävytetty kobolttioksidilla. Peacock-pigmenteistä saatuihin sävyihin voi vaikuttaa sinkkipitoisilla lasitteilla, ja edesauttaa vihreän sinisyyttä.



Kuva. Mikroskooppisuurennos on otettu lasitteen alle maalatusta sinivihreästä Peacock-pigmentistä. Näyte on poltettu 1200°C sähköuunissa.

Mustat pigmentit

Cr-Fe-Co, kromi-rauta-koboltti-musta

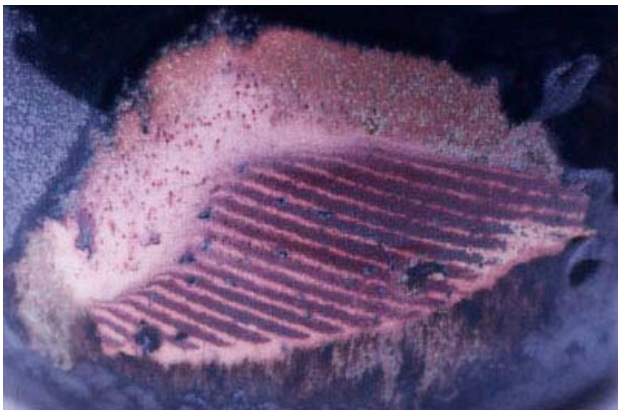
Cr-Mn-Fe, kromi-mangaani-ferriitti- musta

Cr-Fe-Ni, kromi- rauta- nikkeli- musta

Mustat pigmentit on valmistettu useista eri oksideista, ja ne ovat vertailtaessa hintoja kalliimpia kuin muut pigmentit. Musta väri valmistetaan kalsinoimalla (polttamalla) useita oksideja spinelliksi, kideryhmä 13. Mustuussävyt riippuu käytetystä oksidiyhdistelmästä. Mustaa pigmenttiä muokataan nikkeli- ja mangaanioksidilla.



Kuva. Mustat pigmentit sävyttyvät lasitteen oksidien vaikutuksesta korkeissa lämpötiloissa poltettaessa. Ne ovat polton jälkeen ruskean, vihreän, sinisen sävyisiä riippuen pigmentin metallioksidiyhdistelmästä. Lasitteen sisältämä sinkki-, kalsium- tai magnesiumoksidi voi houkutella esiin eri mustan sävyjä. Musta on harvoin täysin musta. Mustuus riippuu myös lasitteen paksuudesta.



Kuva. Musta raitakuvio muuttuu viininpunaiseksi ja värjää valkoisen tinalasitteen vaalean punaiseksi hapettavassa polttoatmosfäärissä 1200°C. Kromioksidia käytetään mustien pigmenttien ja lasitteiden sävyttämiseen, lisäämään mustuutta. Mustan pigmentin kromioksidi muuntaa poltossa höyrystyen tinaoksidin vaalean tai viininpunaiseksi.

4.Co-kobolttiperhe

Co-SiO₂-sininen, polttoalue (1200-1400°C)

Co-Al -sininen, polttoalue (1200-1400°C), sopii myös pelkistävään polttoatmosfääriin.

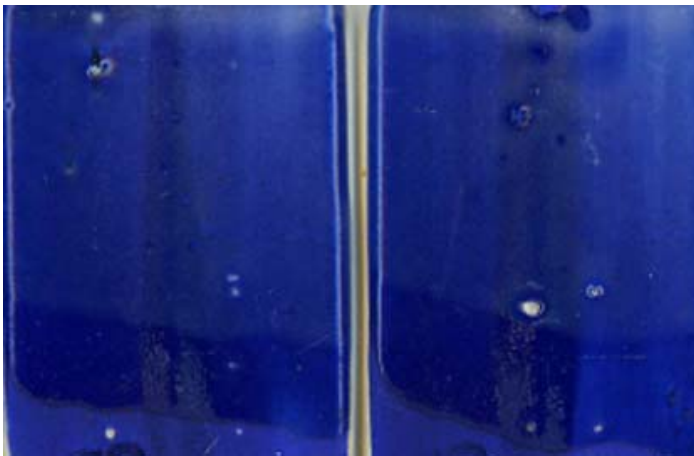
Siniset koboltti- alumiini -spinellit, jotka sisältävät alumiinia, voivat olla myös kovia ja jättävät karkean pinnan, mikäli pigmenttiä ei ole kyetty jauhamaan riittävän hienoksi. Alumiinioksidi tekee pigmentistä hyvin pysyvän eri poltto-olosuhteissa, sitä voidaan polttaa pelkistävässä atmosfäärissä.



Kuva. Siniset pigmentit ovat hyvin riittoisia värinantajia ja voivat olla erittäin korkeapolttoisia. Pienikin koristeessa käytetty värin määrä näkyy. Mitä korkeampi lasitteen polttolämpötila on sitä tehokkaampi sininen väri on. Siniset pigmentit ovat olleet hyvin suosittuja koristevärejä teollisuudessa soveltuen eri polttoatmosfääreihin ja lämpötiloihin.

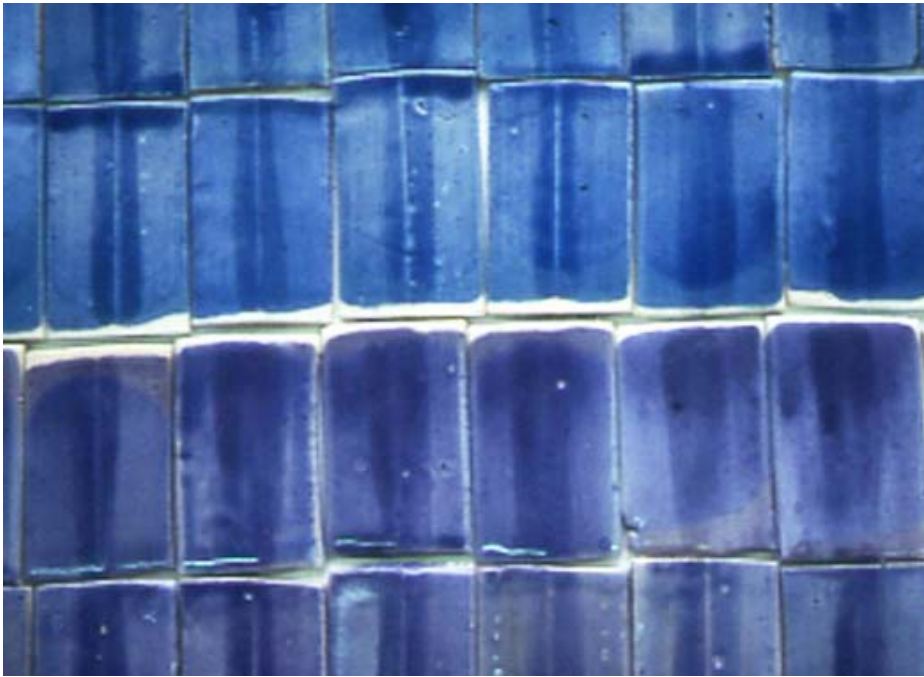


Kuva. Sininen (CoSi) kobolttikvartsipigmentti, Mazarine Blue, ja Royal Blue ovat tuotenimiä kobolttikvartsiyhdisteille

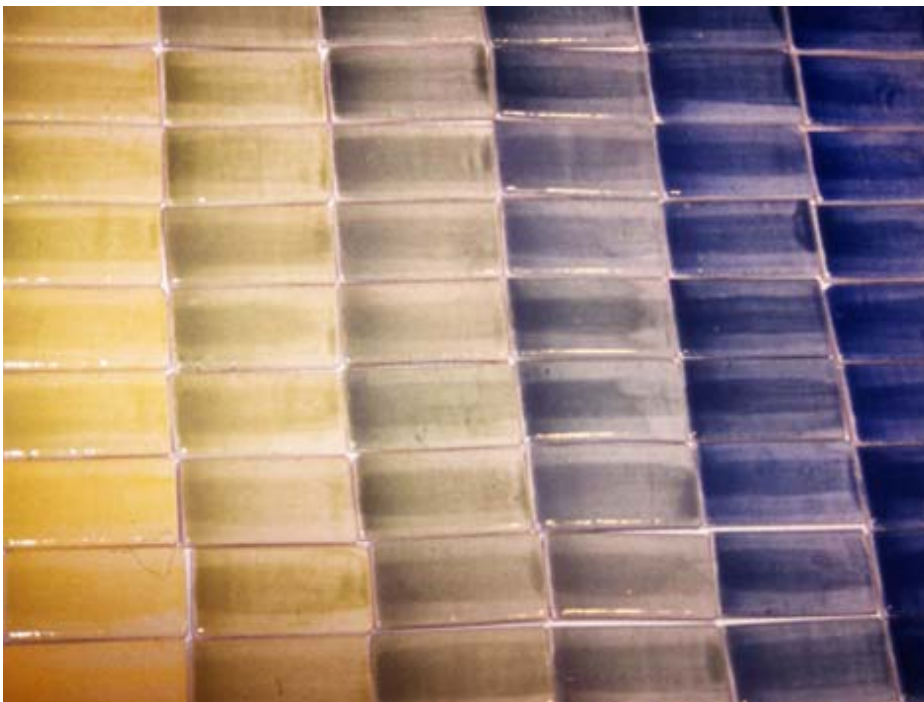


Kuva. Sininen (CoAl) kobolttialumiinipigmentti, Matt Blue on kobolttialumiini- spinelli, joka soveltuu pelkistävään polttoatmosfääriin.

Alumiinipitoiset siniset pigmenttivärit ovat korkeapolttoisia ja voivat vaikeuttaa päälle pantavan lasitteen sulamista. Jos käytetään lasitetta, jolla on korkea viskositeetti, voi lasite jäädä sulamattomaksi johtuen pigmentistä. Korkean polton lasite voi kuroutua pois alilasitevärin päältä.



Kuva. Kоболttioksidin kaupallisia pigmenttinimikkeitä ovat Royal Blue, Matt Blue (Co/Al), Mazarine Blue (Co/Si), ja Powder Blue jne. Tavoiteltaessa hyvin voimakasta sinistä sävyä, lasitteeseen sisältyvä sinkkioksidi parantaa sitä.



Kuva. Sininen ja keltainen pigmentti on sekoitettu väriksi eri suhteissa. Pigmentti on maalattu lasitteen alle ja poltettu sähköuunissa 1200°C .

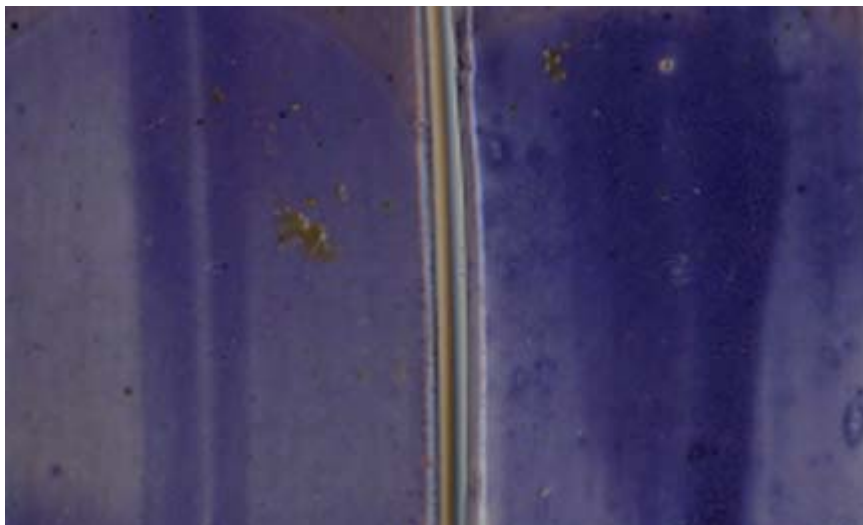
5.Cr-Sn kromi-tinaperhe

Cr-Sn-SiO₂-vaaleanpunainen, pink, eri punaiset värisävyt, violetit, polttoalue (1000-1300°C).

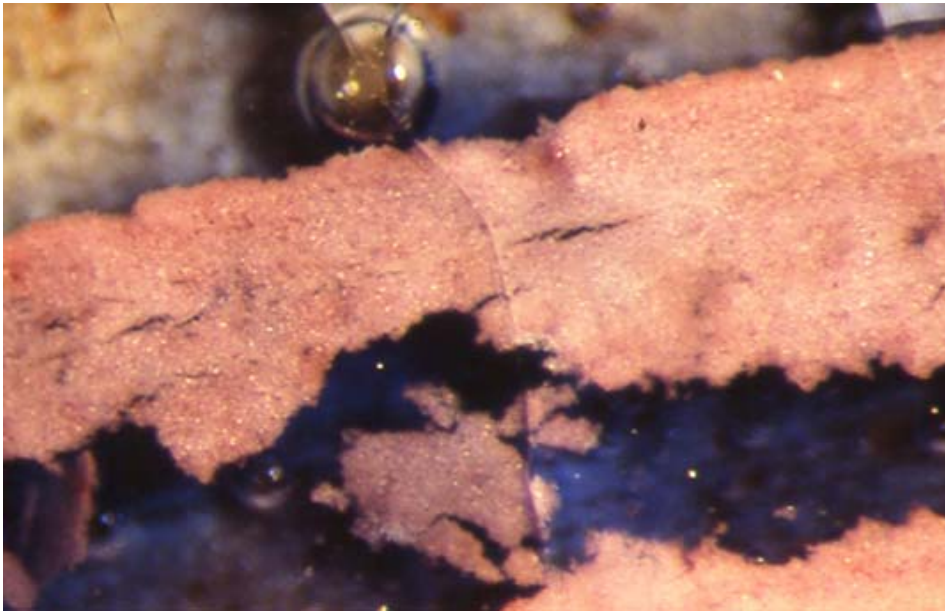
Ryhmä koostuu vaalean punaisista pigmenteistä, joita kutsutaan yleisnimikkeellä pink. Vaaleanpunaiseen pigmenttiin lisätään kobolttioksidia ja sävy muuttuu violetiksi, mitä enemmän kobolttioksidia on, sitä sinisempi violetti on. Vaalean punaista kromi-tinayhdistettä käytetään purppuran, viininpunaisen ja sireenin lilan pigmentin valmistukseen.

Tinaoksidi reagoi pelkistävässä polttoatmosfäärissä hiilen kanssa, mikä vahingoittaa väriä ja sen tähden kromi-tina yhdisteet soveltuvat ainoastaan hapettavaan polttoon. Pinkit ovat epästabiileja eri lämpötiloissa ja niihin vaikuttavat haitallisesti rauta (Fe), alumiini (Al) ja sinkki (Zn). Pastellisävyjä on vaikea kontrolloida poltoissa. Kalsiumkarbonaatin tai wollastoniitin lisääminen lasitteeseen, nostaa lasitteen viskositeettia ja vaalean punaisen värisävyn pysyvyyttä tavoitellussa lämpötilassa. Voimakkaasti sulavat lasitteet voivat erottaa violetin pigmentin vaaleanpunaiseen pigmenttiin ja kobolttioksidin, siten että peittävä vaaleanpunainen pigmenttiväri jää lasitteen pintaan ja sininen kobolttioksidi painuu pinnan alle lasitteen sisään.

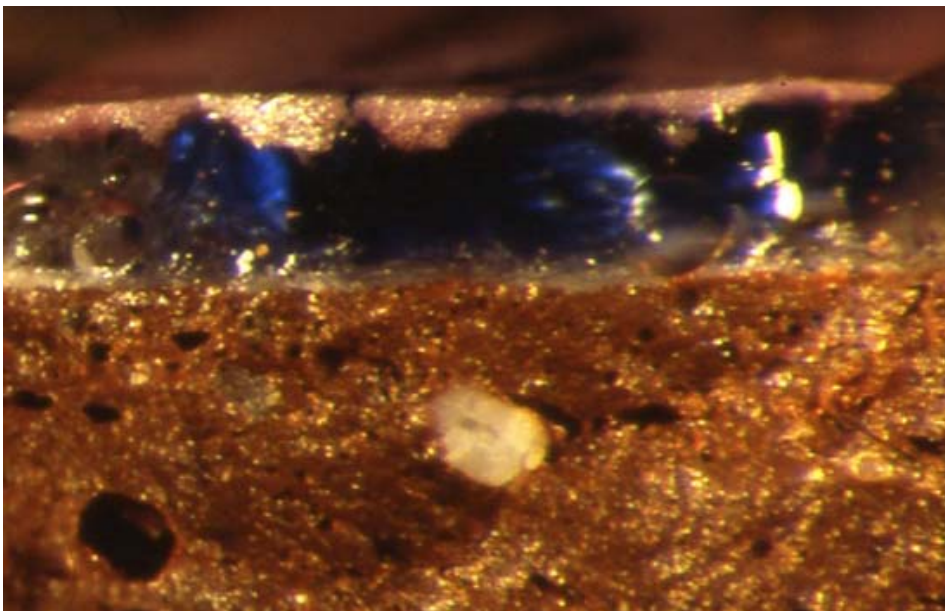
Kromi-tina-väriperheen värejä käytetään lasitteiden värjäämiseen ja alilasiteväreinä, mutta ne eivät sovellu massan ja engoben värjäämiseen.



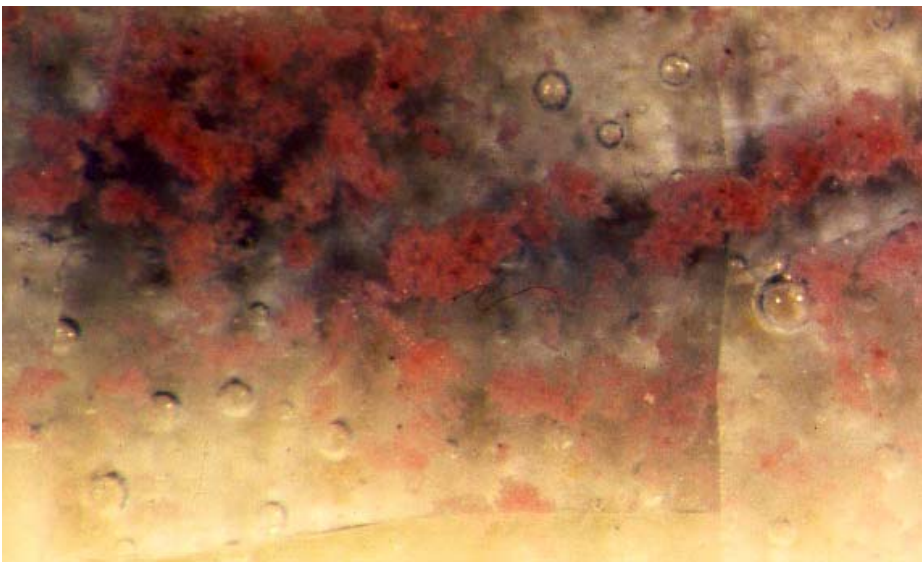
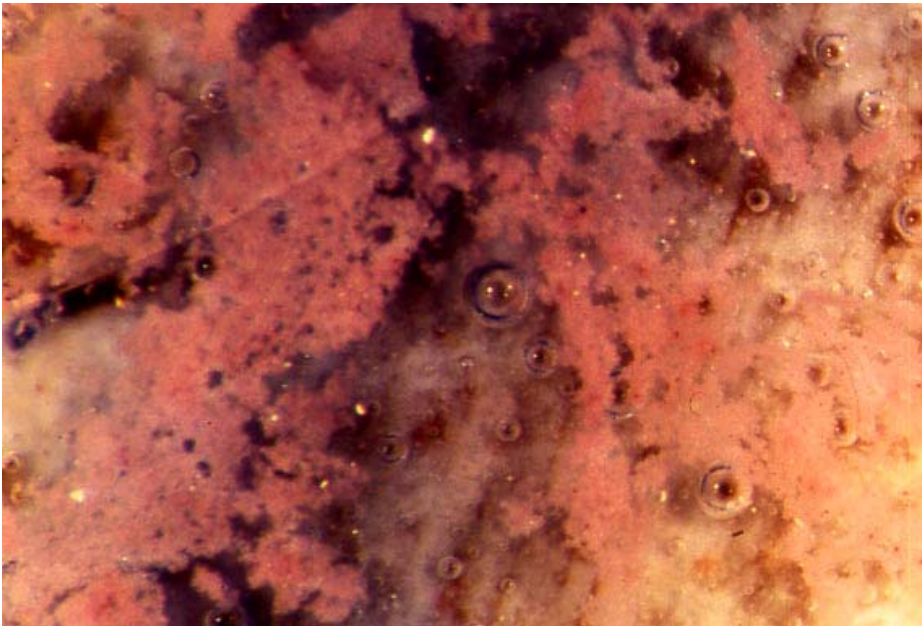
Kuva. Kobolttioksidilla muokataan violetit sävyt vaalean punaisesta pigmentistä, joka on kromi- ja tinaoksidiyhdiste.



Kuva. Mikroskooppisuurennos violetista sivellin vedosta, joka on hajonnut vaaleanpunaiseksi ja siniseksi liian korkeassa lämpötilassa poltettuna.



Kuva. Yllä olevasta näytteestä poikkileikkaus. Violetteja sinistetään kobolttioksidilla. Hyvin sulavissa lasitteissa, jotka valuvat, voi kobolttioksidi irtaantua peruspigmentistä ja lähteä valumaan sinisenä massan ja lasitteen rajapintaa kohti. Näyte on valmistettu suomalaisesta punasavesta ja poltettu 1000°C sähköuunissa.



Kuva. Mikroskooppikuvat vaaleanpunaisen pigmentin, pinkin ja kobolttioksidin jakautumisesta. Näyte on valmistettu suomalaisesta punasavesta, peitetty valkoisella savilietteellä (valkoinen engobe) ja poltettu 1000°C sähköuunissa.

6. Cr-Fe kromi-rautaperhe

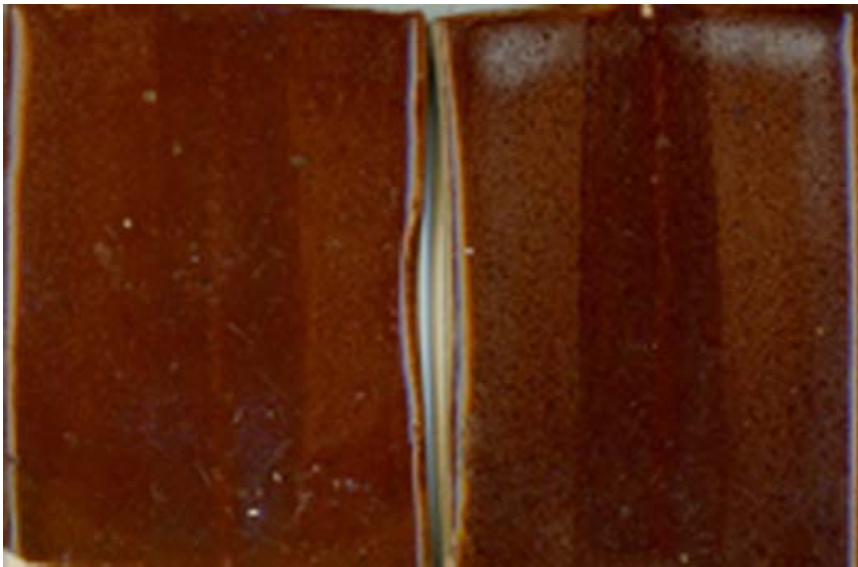
Cr-Fe-Zn -punaruskea, polttoalue (1100-1300°C)

Cr-Fe-Zn-Al -ruskea, polttoalue (1100-1300°C)

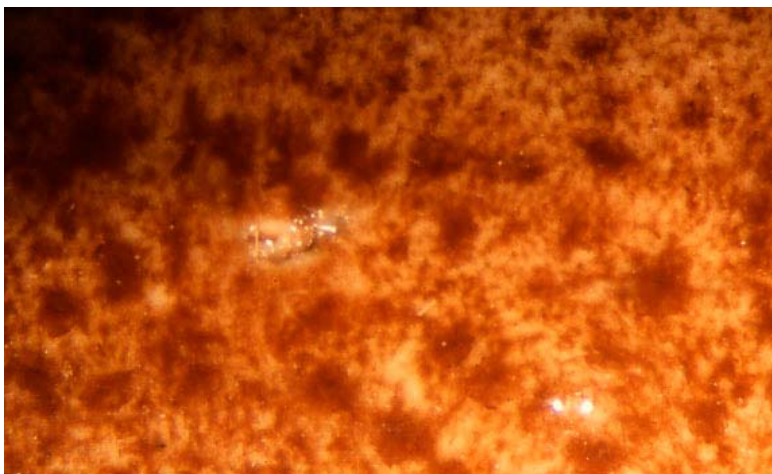
Cr-Fe-Sn -ruskea, polttoalue (1100-1300°C)

Perhe käsittää eri ruskean värisävyjä, jotka ovat stabiileja värejä.

Rautakromi yhdisteestä valmistetaan lukuisia ruskean sävyjä lisäämällä sinkkiä, alumiinia, tinaa, mangaania ja nikkeliä. Ruskeassa värissä kromin lisääminen ja sinkin vähentäminen sävyttää väriä vihreän harmaaksi. Tinaoksidi estää värin läpikuultavuutta. Mangaanioksidin ja sinkin yhteisvaikutuksesta väri on tumma sepian ruskea. Nikkelioksidin lisäys tummentaa ruskeaa sävyä. Alumiinioksidin käyttö vahvistaa värisävyä pysyvyyttä. Ruskeiden värien valmistuksen (kalsinointi) polttolämpötila vaihtelee 900-1300°C. Ruskean eri sävyjä on valmistettu suuria määriä 1800-luvun lopun ja 1900-luvun alkupuolen keramiikan teollista koristamista varten. Ruskeaksi värjättyssä kivitavaralasitteessa sinkkioksidi voimistaa punaruskeita pigmentin sävyjä, vaikka sinkkioksidi ei sovi lasitteessa yhdessä rautaoksidin kanssa. Sinkin käyttö rautaoksidin kanssa tehostaa ja muokkaa ruskeaa värisävyä.



Kuva. Ruskea pigmentti, joka on 1950-luvulla valmistettu. Jotkut vanhimmat ruskeat pigmentit ovat raekooltaan karkeita, ja sulaessaan muodostavat pilkullisia pintoja eivätkä tasaisia väripintoja.



Kuva. Mikroskooppisuurennoa yllä olevasta ruskean pigmentin karkeista hiukkasista, jotka sulaessaan muodostavat pilkullisia eivätkä tasaisia väripintoja.

7. Ti -titaaniperhe

Ti-Sb-Cr – titaani-antimoni-kromiyhdiste, okran, oranssin värit ja ruskeat värit, polttoalue (900-1100°C)

Oranssit ja ruskeat pigmentit, jotka sisältävät antimonioksidia vaativat hapettavan polttoatmosfääriin ja lisäksi ne on poltettava matalissa polttolämpötiloissa. Pelkistävässä poltossa värit mustuvat. Värien valmistukseen käytetään rutiilia, joka sisältää titaania ja rautaa. Mitä enemmän rautaoksidia sisältyy väriin, sen keltaruskeampi sävy on. Okran ja ruskean värit soveltuvat massojen ja engobien värjäämiseen. Värit säilyvät poltettaessa korkeintaan 1100°C lämpötilassa hapettavassa poltossa.

8. Pb-Sb Lyijy-antimoniperhe

Pb-Sb -keltainen, polttoalue (900-1200°C)

Aikaisemmin antimonipitoisia pigmenttejä on ollut valmistuksessa runsaammin kuin nykyään. Lyijy-antimoni-pigmentti on stabiili kirkkaan keltainen väri vain alle 1060°C polttoalueella. Se palaa kivitavaralämpötiloissa pois. Värin koostumuksessa sekä antimonioksidi että lyijyoksidi ovat helposti haihtuvia. Paras käyttö näille väreille on koristetekniikat, joissa koriste on joko lasitteen alla tai päällä. Antimonin keltaiset pigmentit tunnetaan nimellä Napolin-keltainen (Naples yellow) ja sävyjä on sitruunan keltaisesta oranssiin. Väri on epävaka, se höyrystyy ja palaa helposti pois. Tinaoksidilla voi vaikuttaa pysyvyyteen ja alumiinioksidi muuttaa sävyä keltavihreäksi.

9. Mn- mangaaniperhe

Mn-Al -vaaleanpunainen (pink), polttoalue (900-1200°C)

Mangaanioksidia käytetään matalanpolton alueella vaaleanpunaisissa sävyissä, mangaani- ja alumiinioksidiyhdisteinä. Kun mangaanialumiiniyhdiste poltetaan 1000-1200°C lämpötilassa hapettavassa poltossa, syntyy ruskehtavia pigmenttejä. Nämä yhdisteet käytettynä massavärinä tai koristepigmenttinä lasitteen päällä muuttuvat poltossa vaaleanpunertaviksi. Mangaanioksidista ja alumiinioksidista valmistettu lohenpunainen ei sovellu lasitteen värjäämiseen (Glaze Stain).

10. Cr- Al- kromi-alumiiniperhe

Cr-Al -vaaleanpunainen (pink) polttoalue (1200-1300°C)

Väriyhmään kuuluvat vaaleanpunaiset värisävyt kehitettiin 1930-luvulla kromi-alumiini ja boorioksidin yhdisteenä, mikä kalsinoitiin 1300°C. Lämpötila vaikuttaa pigmentin värisävyyn. Keltaisemmat vaaleanpunaiset sävyt kehittyvät matalammassa polttolämpötilassa. Polttolämpötilan nostaminen muuttaa vaaleanpunaisen sävyn sinisemmäksi. Kromialumiini-vaaleanpunaista ei voi käyttää kalsiumoksidia sisältävän lasitteen värjäämiseen.

Värisävy

Värisävyjen mukaan lajiteltuna valmistajat ilmoittavat pigmenteistä koostumuksen, ja tietoja lasitteiden erikoisominaisuuksista. Pigmenttien käyttäjälle on arvokas tieto ylin polttolämpötila, jossa väri on pysyvä sekä polttoatmosfääri, hapettava tai pelkistävä poltto. Useat värit reagoivat sinkkioksidin kanssa. Välillä sinkkioksidin käyttö lasitteen yhteydessä on hyödyllistä ja toisissa olosuhteissa haitallista. Joissakin tapauksissa lasitteen kalsiumoksidi tehostaa väriä (glazes with high content of lime)

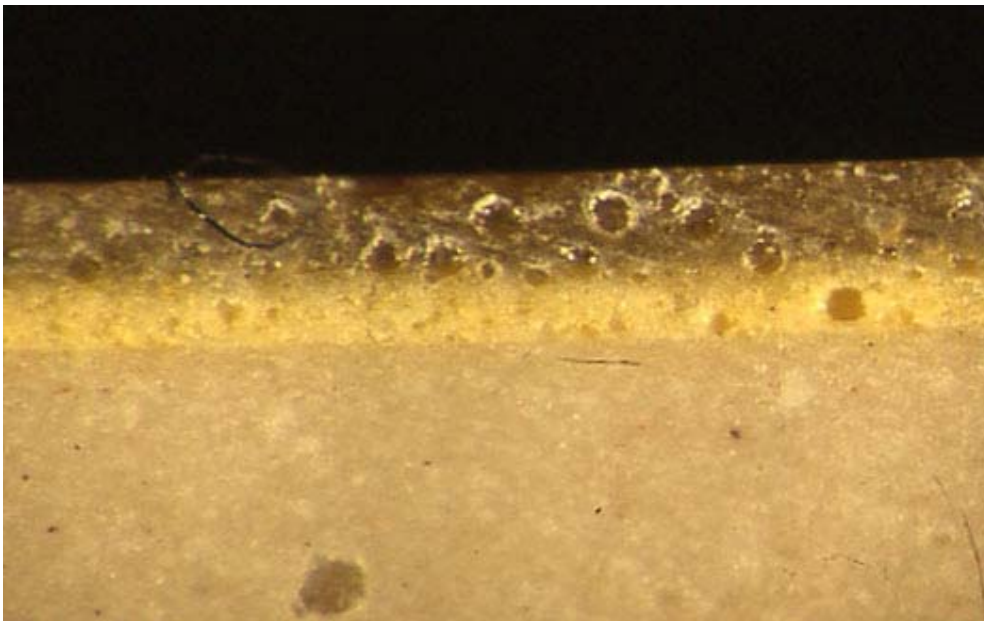
Taulukko: Pigmenttien jaottelu värien mukaan

Väri	Koostumus	Lämpötila °C	Käyttö lasitteen kanssa
Turkoosi	Zr-V	1300	Kaikki lasitteet
Keltainen	Zr-Pr	1150	Kaikki lasitteet
Keltainen	Sn-V-Ti	1350	Hapettava poltto
Keltainen	Sn-V	1350	Hapettava poltto
Keltainen	Pb-Sb	1080	Lyijyisissä lasitteissa
Keltainen	Zr-V	1400	Sopii pelkistävään polttoon
Oranssi	Zr-V-Y	1350	Kaikki lasitteet
Punainen	Zr-Fe	1300	Kaikki lasitteet
Vaalean punainen	Cr-Al	1300	Paljon sinkkiä ja alumiinia, vähän kalsiumia
Vaalean punainen	Cr-Sn	1250	Lasite sinkitön ja paljon kalsiumia
Tumman punainen	Cr-Sn	1250	Lasite sinkitön ja paljon kalsiumia
Violetti	Cr-Sn-Co	1250	Lasite sinkitön ja paljon kalsiumia
Purppuranpunainen	Cr-Sn-Co	1250	Lasite sinkitön ja paljon kalsiumia
Sininen	Co-Si	1400	Alentaa lämpötilaa
Sininen	Co-Al	1400	Nostaa lämpötilaa
Sinivihreä	Cr-Co-Si	1400	Kaikki lasitteet
Vihreä	Cr-Co-Si	1400	Kaikki lasitteet
Vihreä	Cr-Si	1400	Sinkitön lasite
Vihreä	Zr-Pr-V	1250	Kaikki lasitteet
Vihreä	Cr-Ca	1200	Lasite sinkitön ja paljon kalsiumia
Ruskea	Fe-Cr-Zn-Mn	1300	Lasitteessa paljon sinkkiä
Ruskea	Fe-Cr-Zn	1300	Lasitteessa paljon sinkkiä
Ruskea	Fe-Cr-Zn-Al	1300	Lasitteessa paljon sinkkiä
Ruskeaharmaa	Zr-Pr-Fe-Si	1300	Kaikki lasitteet
Harmaaruskea	Zr-Fe-V	1300	Kaikki lasitteet
Harmaa	Sn-Sb-V	1300	Kaikki lasitteet
Harmaa	Sn-Sb	1300	Kaikki lasitteet
Harmaa	Zr-Fe-Co-Ni	1300	Kaikki lasitteet
Musta	Co-Fe-Ni-Cr	1300	Kaikki lasitteet
Musta	Co-Cr-Fe	1300	Kaikki lasitteet

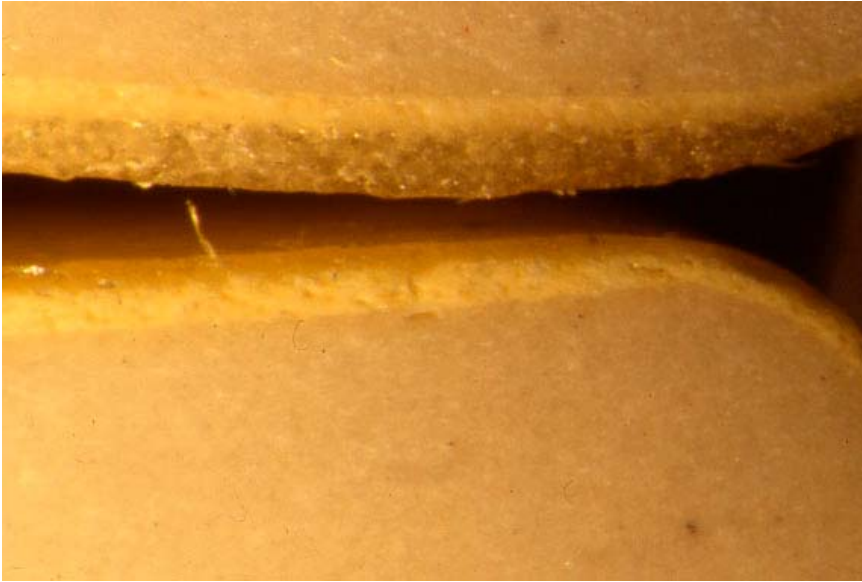
Pigmenttien käyttö lasitteen alla

Pigmentit valmistetaan metallioksideista ja niitä käytetään keramiikassa monella tavalla, massojen, engobien ja lasitteiden värjäämiseen sekä eri koristetekniikoihin lasitteen alla ja päällä. Pigmentti on valmistettu tiettyyn lämpötilaan soveltuvaksi raaka-aineeksi. Se voi estää lasitteen sulamista tai edistää sitä.

Pigmentti on sovellettava väriseokseksi, jotta se toimii halutulla tavalla. Lasitteen päälle koristettaessa, lasitteen sisään poltettavaan pigmenttiin lisätään sulatetta, jotta kuvio painuu lasitteen sisään pinnan tasoon poltettaessa, eikä erotu kohokuviona. Lasitteen alla pigmentin tulee soveltua massan ja lasitteen väliin keramiikkaa poltettaessa. Alilasite pigmenttejä voidaan käyttää sellaisenaan. Jotkut alumiini- ja piipitoiset pigmentit, jotka on valmistettu 1300-1400°C polttoon sopivaksi, voivat olla liian kovia matalissa lämpötiloissa (1000-1200°C), haittana on että lasite kuroutuu pois pigmentin päältä. Pigmenttejä muokataan ja sovelletaan eri polttolämpötiloihin joustavaksi seokseksi. Siihen lisätään samaa massaa (savea) kuin mistä tuote on valmistettu. Väriseoksesta tehdään plastinen ja kutistuva. Pigmenttiin sekoitetaan lisäksi sulatetta tai samaa lasitetta, jolla tuote lasitetaan, jotta värihiukkaset kiinnittyvät lasitteen alla sekä lasitteeseen että massan rajapintaan.



Kuva. Poikkileikkauksessa näkyy keltainen pigmenttiseos, joka on poltettu 1200°C lasitteen alla. Pigmentin raja lasitteen kanssa on epäselvä, sulautuen lasitteeseen. Massan ja pigmentin raja on selkeä ja tasainen.



Kuva. Käytetyistä tekniikoista riippuu värikerroksen ja peittävän lasitteen paksuus, ja jokainen pigmentin väri vahvuus antaa eri tuloksen.

Pigmentti laimennetaan käyttöä varten sulatteilla ja massalla, ja tehdään siitä seos, mitä voidaan soveltaa paremmin maalauksiin, puhaltamiseen, seripainokuvaan ja muuhun koristamiseen mikä sijoittuu lasitteen alle ja massan päälle. Väriseoksista on kaksi esimerkkiä vaihtoehtoisiksi kivitavaran polttolämpötilaan.

Taulukko: Pigmentin väriseos

Väriseos 100%, 100gr	1.vaihtoehto	2.vaihtoehto
Pigmentti	25	25
Sulate	50	25
Lasite	-	25
Massa tai savi	25	25

Valitaan väriseokseen sama lasite, joka käytetään lasitteena värin päällä. Lasite sulattaa väriaineen kiinni päälle tulevaan lasitteeseen sekä kiinnittää pigmenttihiukkaset massan pintaan. Poltettaessa keila 6a (1200°C) voi lasitteen korvata suomalaisella kalimaasälvällä, joka sellaisenaan sulaa lasimaiseksi massaksi. Lasitetta valittaessa pigmentin kanssa sopivaksi, on selvítettävä pigmentin oksidikoostumus ja tarkistettava, etteivät lasitteen RO-ryhmän oksidit (erityisesti sinkki-, kalsium- ja alumiinioksidien ekvivalenttiluvut) muuta väriaineesta haluttua värisävyä.

Väriaineeseen valitaan sulatteeksi mahdollisimman neutraalisti vaikuttava sulate. Matalassa poltossa keilan 05a-alueella voidaan käyttää matalaan polttoon sopivaa booraksisulatetta, tai lyijysulatetta, joka ei ole lyijyliukoinen. Lyijy kaasuuntuu 1000°C ja haihtuu poltettaessa keila 6a ja korkeammissa lämpötiloissa. Sulate (fritti) on valittava polttolämpötilan mukaan. Keila 6a (1200°C) on käytettävä korkeaan polttoon valmistettuja sulatteita. Liian alhaisen lämpötilan sulatteiden käyttö aiheuttaa pigmentin liiallisen sulamisen ja värisävyä heikentämisen. Matalanpolton sulate kiehuessaan voi estää tasaisen värisävyä muodostumisen.

Massan tehtävänä väriseoksessa on olla plastisena aineosana ja vaikuttaa värin kiinnittyvyyteen jo raakakäsittelyvaiheessa sekä poltossa säädellä värin kutistuvuus ja mukautuminen esineen pinnassa. Polttolämpötilassa keila 6a massana voi käyttää samaa savea, mistä tuote on valmistettu. Mahdollisimman valkoinen savi on sopivin, se antaa väreistä puhtaita sävyjä. Raesuuruudeltaan kaikkein hienojakoisin savi ei peitä pigmentin hiukkasten näkyvyyttä. Massan voi korvata kaoliinilla (valittavana eri ECC-laatuja), mutta se kohottaa polttolämpötilaa enemmän kuin massa ja vaikeuttaa värin mukautumista massan kutistumaan. Posliinisavea voi käyttää massana, se sisältää 50% kaoliinia, 25% kvartsia ja 25% kalimaasälpää. Väriseokseen valittu massa tulisi muokata raaka-aineeksi, liettää ja jauhaa, jotta sillä olisi paras mahdollinen hienous sekoitettua pigmentin hiukkasten kanssa. Väriseosta ei saa jauhaa kuulamyllyssä liian kauan, koska pigmentin kiderakenne voi hajota, eikä pigmentti anna enää sitä väriä, mikä on alkuperäinen väri.

Lähteet

Taylor et.al 1986: Ceramics Glaze Technology. Cookson 6 Antimony Ltd, Stoke-on Trent. The Institute of Ceramics Pergamon Press.

Ryan W et.al 1987: Whitewares production, testing and quality control, North Staffordshire Polytechnic, Stoke-on -Trent. The Institute of Ceramics. Pergamon Press

Hiltunen Hilikka, 1990: Keraamiset pigmentit, luennot 1988 ja 1990. Tuotepäällikkö, Hackman Arabia

Tuoteluettelot

Cookson colours for inglaze and underglaze application, Cookson ceramics Ltd, England, 1987

Blythe colours, Johnson Mathey, Stoke-on Trent, England 1986

Ferro, Composition and properties of stains 1981