

Kerámiák archeometriai vizsgálata 5. Mázak

Szakmány György

Kerámiák archeometriai vizsgálata; 2011. december 13.

Máz

Máz: A kerámia felületén kialakított, amorf, üvegszerű bevonat, megszilárdult szilikátolvadék

- átmenet az üveg és a zománc között
 - Összetétele: üveges fázis + kevés kristályos fázis
- Kialakítás: alapanyag + égetés (olvasztás); gyártása azonos az üveggyártás technológiájával

Funkciója:

- mechanikai szilárdságnövelés
- kémiai ellenállóképesség növelés
- felület vízhatlanná alakítása
- esztétikai érték növelése

Felépítése:

- Kerámia
- Átmeneti réteg – folyamatos átmenet a kerámia és a máz között a máz és a kerámia közötti anyagi és hőtágulási különbség feszültségének kiegyenlítődése
- Máz – üveges fázis

Máz tulajdonságai, összetétele

Tulajdonságokat a **mázat alkotó oxidok minősége és mennyisége** szabja meg.

Tulajdonságok:

- Olvadási T
- Hőtágulás
- Viskozitás, felületi feszültség
- Mechanikai és vegyi ellenállóképesség
- Szín

Kémiai összetétel - titkos receptek

Első osztályozás: Seger – mázalkotó oxidok kémiai összetétel alapján:

- **rácsképző oxidok:** SiO_2 , B_2O_3 , SnO_2 , stb. – általában savanhidridek – szabálytalan térrácsot alkotnak
- **átmeneti oxidok:** Al_2O_3 , Fe_2O_3 , stb. - rácsképző ionokat helyettesítik hasonló koordinációs szám és ionsugár, de eltérő ionerősség → elektromos töltésviszonyok megváltoznak
- **módosító oxidok:** az átmeneti oxidok okozta felesleges negatív töltések kiegyenlítésére Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , PbO stb.

Seger-formula: a mázat alkotó oxidok molaránya (megfelelő szabályok szerint keverve)

Mázalkotó oxidok 1. – rácsképzők

SiO_2 – legfontosabb rácsképző oxid

Nyersanyaga: Fe-mentes homok, kaolinit, földpát

- Olvadáspontot növeli
- Hőtágulást csökkenti
- Nyomószilárdságot, kopásállóságot, kémiai elleneállóságot növeli

B_2O_3 – SiO_2 -vel jól elegyedik, azt helyettesíti

Nyersanyaga: Ca-borát, Zn-borát, bórsav, bór-trioxid, bórax

- Olvadáspontot csökkenti
- Szélesíti az olvasztási hőtartományt
- Felületi feszültséget csökkenti
- Hőtágulást csökkenti (max 10%-nyi B_2O_3 mennyiségig)

Túlzott mennyiség + sok CaO és ZnO → zavarosság (bórfátyol): $\text{BaO}+\text{SrO}$ -val kiküszöbölhető

Mázalkotó oxidok 2. - átmeneti oxidok



Nyersanyaga: földpát, kaolinit, tűzálló agyag vagy égetett cserép

- Növeli az olvadáspontot
- Szélesíti az olvasztási hőtartományt
- Növeli a viszkozitást
- Növeli az ellenállóképességet
- Tűzállóvá teszi a színes mázakat és festékeket

Mázalkotó oxidok 3. - módosító oxidok 1.

PbO – egyedüli oxid, ami a SiO₂-vel vízben oldhatatlan mázat ad

Nyersanyag: PbO, PbCO₃ (cerusszit), Pb₃O₄ (mínium)

- Olvadáspontot jelentősen csökkenti (900 °C 1:1 arányban SiO₂ és PbO)
- Lágyítja a mázat, rugalmasságát növeli
- Hőtágulást közepes szinten tartja
- Az ólmos máz jól oldja a színező fémoxidokat

Mérgező!!!

Alkáli-oxidok: Na₂O, K₂O, Li₂O

Nyersanyag: Na és K: elsősorban karbonátok, földpátok

Li: Li-csillám, Li₃PO₄, Li-karbonát, LiF

- Hőtágulást növelik
- Olvadási tartományt csökkentik (↔ Al₂O₃)
- Viskozitást csökkentik (↔ Al₂O₃)
- Más oxidok mázban való oldódását elősegítik

Ezen felül a Li-oxid

- növeli a máz fényességét
- Növeli az ellenállóképességet
- Kedvezően befolyásolja a színezőoxidok hatását

Mázalkotó oxidok 4. - módosító oxidok 2.

CaO

Nyersanyag: kalcit, mészkő (vasmentes), dolomit

- Keménységet, szilárdságot, ellenállóképességet növeli
- Fényességet növeli
- Hőtágulást és a hajszaárepedésre való hajlamot csökkenti
- Az átmeneti réteget szélesíti, ha a kerámia is tartalmaz meszet → feszültséget levezeti a máz és a kerámia között
- Nagy mennyiség esetén (16-18% fölött) a máz átkristályosodik → matt

MgO

Nyersanyag: magnezit, dolomit, MgO

Felületi feszültséget növeli

Keménységet, ellenállóképességet növeli

Hajszaárepedésre való hajlamot csökkenti

Nagy mennyiségben az olvadákonyságot növeli

Kis mennyiségben a fényességet növeli

Hajlamos a kristályképződésre → matt máz

Mázalkotó oxidok 5. - módosító oxidok 3.

BaO és SrO

Nyersanyag: karbonát vagy szulfát formájában (witherit, stroncianit, barit, cölesztin)

- Zavarosító komponensek → matt máz
- Ba: olvadáspontot csökkenti (~900°C), előny: Pb-mentes

ZnO

Nyersanyag: ZnO, ZnCO₃ (smithsonit)

- Olvasztási hőmérsékletet emeli
- Máz rugalmasságát fokozza
- Hőtágulást csökkenti
- Kis mennyiségben (<0,2 mol%) a fényességet növeli
- >0,3 mol%: zavarosító, illetve kristályosodik → matt vagy kristálymáz

Zn-hez hasonló hatású a **fluor** (CaF₂ – fluorit vagy Na₃AlF₆ – kriolit)

Mázalkotó oxidok 6. – zavarosító oxidok

SnO₂ – átlátszatlan fedőmázak legfontosabb zavarosító adalékanyaga

Nyersanyag: kassziterit

- A mázolvadékban nem oldódik
- Fedőhatás függ az SnO₂ részecskék méretétől
- Máz rugalmasságát növeli, csökkenti a hajszálrepedeztettség kialakulását
- 9-12% SnO₂ → fehér máz
- Nem mérgező!!!

TiO₂

Nyersanyag: Ti-oxidok

- Nagy fénytörés → jó zavarosító (hatását ZnO és CaO erősíti)
- 15% TiO₂ → matt máz
- Mázolvadékban oldódik, de a lehülés során TiO₂ kristályok válnak ki
- Repedésre való hajlamot csökkenti
- Savállóságot növeli

ZrO₂

- Nyersanyag: cirkon (cirkon tartalmú homok), baddeleyit
- Fedőképességet növeli
- Sav- és lúgállóságot növeli, hajszálrepedés ellen hat

De: nehezíti a máz olvadását és „tűszúrásossá” teszi (F, ZnO adagolással javítható)

Mázak színe 1. – színtelen, fehér mázak

Színtelen, átlátszó: színtelen oxidokból (ld. korábban)

Átlátszóságot befolyásolja:

- Részleges kristálykiválás a mázban (devitrifikálódás);
 - ok: túl savas a máz összetétele
 - ellenszer: Al₂O₃ növelés, alkáli oxidok csökkentése
- Tejszerű fátyolosodás a máz felületén;
 - ok: sok a mész
 - ellenszer: CaO csökkentés, PbO növelés
- Sok légzárvány a mázban → opálos szín;
 - ok: felszabaduló gázok az égetés során (elsősorban CO₂ karbonátokból)

Fehér máz:

- zavarosító oxidok felhasználásával (TiO₂, SnO₂, ZrO₂)
- B₂O₃, ZnO, CaO, F túladagolásával

Mázak színe 2. – színes mázak

Színes fénoxidok néhány %-os adagolásával:

Co-oxid: kék, türkisz, fekete

Cu-oxid: zöld, sárga, piros

Ni-oxid: szürke, barna, acélkék, rózsaszín

Mn-oxid: ibolya, barna

Fe-oxid: sárga, barna, vörösbarna, vörös

U-oxid: sárga, narancs, vörös

Sb-oxid: sárga, acélkék

Au: bíbor, rózsaszín

Pt: szürke

Ir: fekete

Szint befolyásolja a többi oxid jelenléte, égetési viszonyok (oxidációs - redukciós atmoszféra, égetési T, égetési ciklusok)

- Színerősséget gyengíti: CaO, ZnO, BaO, B₂O₃, SnO₂
- Ugyanaz a színes fénoxid eltérő szint ad:
 - Pb-tartalmú
 - Pb-mentes
 - Alkáli-tartalmú
 - B-tartalmú mázakban

Mázkészítés, mázas égetés

Máz nyersanyagot nedves őrléssel finom iszappá őrlik

máziszap stabilitásának növelése: plasztikus agyag hozzáadásával (10-20%)

Égetés

- **Egyszeres égetés** – máz a nyers cserépre, majd együtt égetés
- **Kétszeres égetés**
 - porózus kerámiáknál
 1. *Biszkvit égetés* (mázatlan égetés): magas T-n (900-1100°C)
 2. mázas égetés: 100-150°C-kal alacsonyabb T
 - tömött kerámiáknál
 1. *Zsengélés*: kiégetés (mázatlan égetés): alacsony T-n
 2. erőstüzű mázas égetés: 400-500°C-kal magasabb T
- Kritikus T (érett T) – amelyen az olvadék ráolvad a kerámia felületére

Mázás égetés - problémák

- Túl magas T:
 - Máz leválik
 - Buborékképződés
- Túl alacsony T
 - Matt vagy nem üvegszerű lesz a felület
- Megtapadás problémás, ha a máz és az agyag tágulási együtthatói jelentősen eltérnek
 - Megfelelő: a máz egy kicsit húzódik jobban össze, mint a kerámia test
 - *Repedezettség*: máz jelentősen erősebben összehúzódik, mint a kerámia test
 - *Elválás*: máz kevésbé húzódik össze, mint a kerámia test vagy lassabban húzódik össze, mint a kerámia

Máztípusok 1.

Máztípusok

- Nyersmázak – máziszapot közvetlenül a mázat alkotó nyersanyagokból őrlik
 - Porcelánmáz
 - Fajanszmáz
 - Ólomtartalmú nyersmáz
 - Ólommentes nyersmáz
 - Agyagmáz
- Frittelt mázak – mázkomponensek átalakítása olvasztással történik (mázkomponensek között mérgező anyagok vagy illók vannak)
- Sómáz – égetés alatt kb 1200°C-on NaCl-t és vízgőz a kemence légterébe → ezek reakcióba lépnek egymással és a kerámia alkotóival (Si és Al) → a keletkező Na₂O földpátszerű üveget alkot és átítatja a cserép anyagát, illetve a felületén bevonatot képez:
 - Kevésbé fényes
 - Kémiaailag ellenálló

Máztípusok 2.

- Fedőmázak – a mázban a fém-oxidok eredeti állapotban vagy kristályos formában vannak jelen → átlátszatlan máz
 - Legjobb hatás: ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Sb_2O_5
- Matt mázak – üvegszerű anyagban apró kristályok
 - Túladagolás valamely oxidból: Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , Na_2O , ZnO , MgO , BaO a SiO_2 csökkentésével
- Repedezett mázak
 - máz és kerámia között a hőtágulási együttható nagy
 - égetés után gyors hűtés
 - Repedéseket színező anyaggal kitöltik
 - Újabb mázolás majd kiégetés
- Kristálymázak – lehűtésekor kristálygócok képződése
 - Fémoxidok túladagolásával (ZnO , TiO_2 , U_3O_8 , MnO , Fe_2O_3)
 - Megfelelő hűtés

Korabeli mázak kémiai alapú osztályozása

1. Pb-oxid tartalom – olvadáspont legjobb csökkentése
2. Alkáliák (elsősorban K- és Na-oxidok) tartalom
3. Alkáli földfém (elsősorban Ca-oxid) tartalom
4. Al-oxid tartalom – olvadáspont legjobb növelése

„Máztörténet”

Legkorábbi máz: 4000 BC: Közel-Kelet és Egyiptom

2. évezred BC közepe: Közép-Kelet – alkáli-mész-szilikát máz
alkália nyersanyaga: szóda

- Repedezett, gyengén tapadt a kerámira ↔ sokáig ezt az összetételt használták (600 BC - 600 AD)

Első Pb-máz: Kína (Warring States periódus): 475-221 BC; PbO~20%

- Pb-oxid-szilikát
- Pb-oxid–Ba-szilikát

Rómaiak: Pb-máz (kínaiaktól független bevezetés); PbO~45-60%

Bizánc, Iszlám: Római hagyományok követése

Pb-alkáli máz: 8. szd, Irak területén

Sn-máz: iszlám fazekasok (kb 900 évvel az Sn-üveg első használata után
késő római kor → fajansz (Faenza), majolika (Mallorca)

Iznik kerámia iszlám tradíció a 16-17. szd-ban: Pb-oxid-szóda (Na)-mész
Olasz reneszánsz: Na helyett K