

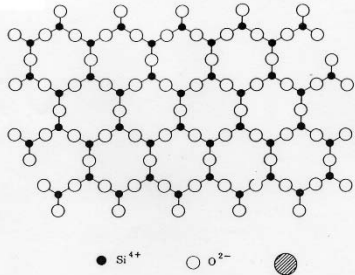
Üveg (– máz) – festék – habarcs

Szakmány György

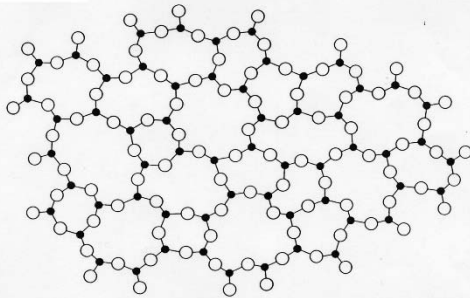
Archeometria, 2021. április 20.

Üveg

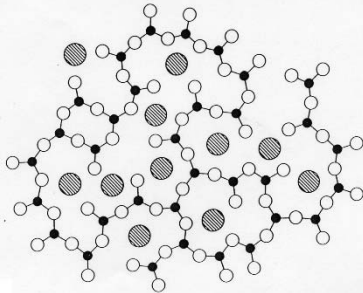
Üveg



Kvarc



Kvarcüveg



Alkáli üveg

Üveg: rendezetlen szerkezet (rendezettségre törekvés – devitrifikáció)

Rácsképző: kvarc

- kvarckavics vagy homok (SiO_2)

„folyósítók” (~20%) – olvadáspont csökkentők: $1700^\circ\text{C} \rightarrow 900\text{-}1200^\circ\text{C}$

- Na_2O , K_2O , (PbO)

Tulajdonság módosítók (stabilizálók) (5-10%)

- CaO , MgO , Al_2O_3

Színezők (1-3%)

Cu , Co , Pb , Sn , Sb , Fe , Mn , stb.

Első üveg: Mezopotámia Kr. e. 2. évezred

Üveg – alaptípusok 1.

Hamu típus (Mezopotámiai (szíriai) típus):

Kvarc (homok vagy kvarckavics) + **sótűrő növények Na-dús hamuja**

- Mezopotámia
- Egyiptom Kr. e. 1500-1100
- India
- Sri Lanka



SiO ₂	65 %
Na ₂ O	>15 %
CaO	8 %
MgO	>2 %
P ₂ O ₅	0,X %

Szóda típus (római alapüveg típus):

Kvarc (homok vagy kvarckavics) + **szikso (szóda):**

nátron (Na₂CO₃*10H₂O), *trona* (Na₃HCO₃)₂*2H₂O

- Egyiptom Kr. e. 1. évezred
- Római birodalom (+ mészkő vagy kagylóhéj)
- Bizánc

Na ₂ O	több
MgO	<1,3 %
K ₂ O	<1,3 %
CaO	kevesebb
P ₂ O ₅	kevesebb

Elkülönítés: K₂O + MgO > 2,6 hamu típus

< 2,6 szóda típus

Római birodalom, Bizánc: üvegtörmelékek újrafelhasználása



Üveg – alaptípusok 2.

Kevert alkáli alapüveg típus:

Kvarc (homok) + **ismeretlen összetevő (növényi hamu?)** ± mészkő?

- Na-K közel azonos arányban, a Ca változó mennyiségű; növényi hamu?
- Elsősorban Kr.e. 14. szd. – Kr.u. 2. szd. mai Írország, Franciaország és Olaszország területe; kelta üvegek is ilyen összetételűek

Erdei (káli) alapüveg típus:

Kvarc (homok) + **fahamu** ± mészkő – K-Ca-szilikát üveg

- fahamu: **K gazdag** + Ca, Na, Mg, P, Si; széles összetételi változatosság
- középkor leggyakoribb alapüveg típusa; első megjelenés: Németország Kr.u.9. szd.

Ólomüveg típus

Kvarc (homok) + **ólom**

- ólom: folyósító
- középkorban elterjedt

Üveg – színezők 1.

Színezés: különböző elemek + oxidációs–redukciós állapot

színezők nélkül: zöld, sárgászöld, kékeszöld (Fe^{2+} tartalom)

Színezők: fémionok színcentrumokként

Opak üveg: üvegszerkezetben szétszórtnan elhelyezkedő kristályos fázisok

Színtelen

Sb (Kr. e. 7. századtól)

Mn (Kr. u. 1. századtól) feltétel: $\text{Mn} \gg \text{Fe}$

Kék - nagyon elterjedt

Cu (oxidált, Cu^{2+}) – Mezopotámia, Egyiptom (Kr. e. 1500)

Co – kizárólagosan vagy rézzel együtt, Egyiptom (Kr. e. 1500-1300)

Zöld - elterjedt

Cu (oxidált, Cu^{2+})

Fe

áttetsző vagy opak; opakosító: Sb vagy Sn

Vörös – ritka

Cu (redukált, Cu^+ , Cu^0) – technológiailag problémás: Mezopotámia, Egyiptom, Földközi-tenger vidéke

Kelták: opak vörös - nagy Pb-tartalmú Cu-dús üveg

Üveg – színezők 2.

Narancssárga – nagyon ritka

Cu + Pb: Balti tenger vidéke, hamu típusú

sok Cu + kevés Pb, Sn, Sb – Meroving kor (5-8 sz.), mai Németo.-Svájc

Sárga – viszonylag gyakori

Pb: pl. Egyiptom, Kr. e. 15. szd-tól

Sb-Pb -oxidok – erősebb sárga; D-Anglia, Kr. e. 3-1 szd.

Sn-Pb-oxidok: Ny-Európa, Meroving kor

Fe³⁺-szulfid: Mezopotámia, Kr. u. 1-5 szd.

Barna – ritka

Fe³⁺ és SO₂ → redukzív viszonyok, Ibériai félsziget, Kr. e. 4 - 2 szd.

Pb, Fe, Cu, Meroving kor

Fehér – viszonylag gyakori, opak üveg, csak szóda típusú alapüvegben

Sb-oxid ± Pb

Sn-oxid ± Pb

Fekete – ritka

Fe

Mn

Üveg – magyarországi feldolgozások

Vizsgálati módszer: elektron-mikroszkop

Szarmata: Kr.u. 2-4 szd

„Szóda” és „hamu” típus, az utóbbi dominanciájával → római és keleti kapcsolatok

Avar: 6-8. szd

Nagyrészt „szóda” típus, kevés „hamu” típus → üvegyártás különböző területeken



Üveg - Irodalom

Fórizs, I. (2008): Üvegekészítés Magyarországon a kezdetektől a XVIII. századig – In: Szakáll, S. (szerk): Az ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag. A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 74, Miskolc, Egyetemi Kiadó pp. 113-136.

Nagy, G – Pásztor, A. – Fórizs, I. – Tóth, M. (2010): Szarmata és avar kori üvegyöngyök elektron-mikroszondás vizsgálata. – Archeometriai Műhely, 7 (1), pp. 27-50.

Kerámia mázak

Máz

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

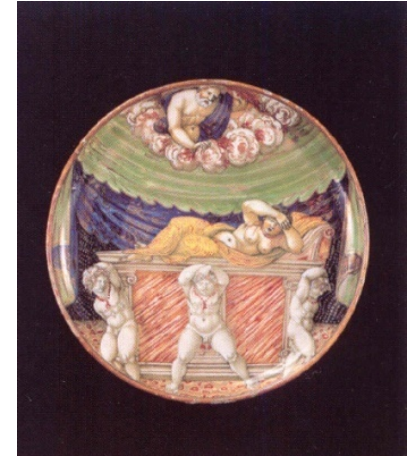
- átmenet az üveg és a zománc között
 - Összetétele: üveges fázis + kevés kristályos fázis
- Kialakítás: alapanyag + égetés (olvasztás); gyártása azonos az üvegyártás technológiájával

Funkciója:

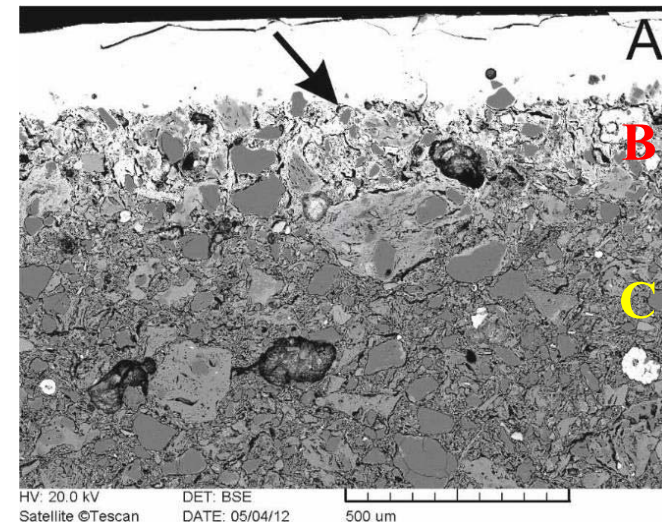
- mechanikai szilárdságnövelés
- kémiai ellenállóképesség növelés
- felület vízhatlanná alakítása
- esztétikai érték növelése

Felépítése:

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



Majolika – Iparművészeti Múzeum
(T. Bruder, 2005)



Máz tulajdonságai, összetétele

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

Tulajdonságok:

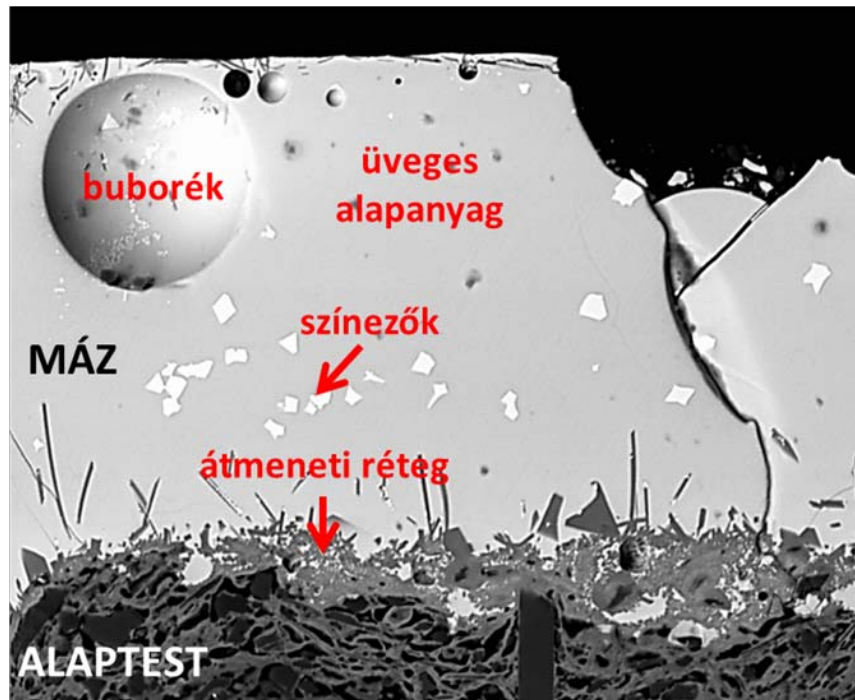
- Olvadási T
- Hőtágulás
- Viskozitás, felületi feszültség
- Mechanikai és vegyi ellenállóképesség
- Szín

Kémiai összetétel - titkos receptek

Első osztályozás: ***Seeger-formula*** – mázalkotó oxidok kémiai összetétele, illetve azok mólaránya alapján:

- **rácsképző oxidok:** SiO_2 , B_2O_3 , SnO_2
- **átmeneti oxidok:** Al_2O_3 , Fe_2O_3 , stb. - rácsképző ionokat helyettesítik
- **módosító oxidok;** a máz tulajdonságait befolyásolják: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , PbO stb.

Máz



Györkös 2021

Üveges alapanyag, benne

- nyersanyag fel nem oldódott maradványai,
- újonnan képződött kristályok (kiegítés, hülés, utólagos folyamatok)
- színezők és homályosítók, buborékok, hajszálvékony repedések

Máz – átlátszó mázak

Kémiai összetétel alapján:

- **alkáli** (Na_2O ~17–19 tömeg%, K_2O ~2 tömeg%)
- **ólom-alkáli** (PbO : 35–60 tömeg%)
- **nagy ólomtartalmú** (PbO >60 tömeg% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ <2 tömeg%)

Mázkészítés, mázas égetés

Máz nyersanyagait nedves őrléssel finom iszappá őrlik

máziszap stabilitásának növelése: pasztikus 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

Máz – átlátszó mázak készítése

- **Jelentős ólomtartalmú mázak** készítési módjai:
 - PbO alaptestre, majd égetés $>700^{\circ}\text{C}$ -on \rightarrow Pb a kerámia testtel reakcióba lép \rightarrow máz
 - ólomvegyületet SiO_2 -vel (kvarcsemcsékkel, homokkal vagy agyaggal) keverve az alaptestre helyezték, majd kiégették \rightarrow máz
 - ólomvegyületet előzetesen összeolvasztották a SiO_2 -vel \rightarrow frit, ezt lehűtve összetörték, és így helyezték fel az alaptestre. A folyamat végén az elkészült mázat a borkemény, kiszáritott vagy már kiégetett alaptestre helyezték fel
 - Végül $800\text{-}1050^{\circ}\text{C}$ -on kiégetés
- **Alkálímázak** adalékanyaga: növényi hamu, nátront (natúr szóda) vagy kősó
 - Vízen oldhatók \rightarrow a mázsuszpenzió elkészítése előtt SiO_2 -vel frittelés
 - Kiégetés: $\sim 950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$
 - Az alkálímázak jelentős hőtágulási együtthatója nagy \rightarrow nem meszes kerámia-alaptesten megrepedezik

Máz – opak mázak és készítése

Átlátszó mázak: a kerámia-alaptest színe befolyásolhatja a mázazott tárgy színét → **opak mázak**, Sn (kezdetben Sb) adagolása

Ón-oxiddal homályosított ólom mázak készítése:

- Ón-oxid és ólom-oxid keverékéből álló **ólom-ón hamu** elkészítése.
- Az ólom-ón-oxid keverékhez homokot, alkáliát vagy egyéb adalékot közvetlenül, vagy frittelve adagolják és kb. 700°C-on égetik → $(\text{Pb}, \text{Si})_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ kristályok alakulnak ki → **sárga színű máz**
- A homok arányának növelésével, növekvő hőmérsékleten a kristályok SnO_2 formában újrakristályosodnak → a **sárga máz fehér lesz**.
- Az ólom-ón hamu és homok keverékéhez **alkáliát** hozzáadva **csökkenthető** az SnO_2 kristályok **kiválási hőmérséklete**
- Kerámia alaptestre a fenti anyag összetört, **finom porát** helyezték fel, majd **kiégették**

Mázak színe

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

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

- Ugyanaz a színes fénoxid eltérő színt ad:
 - Pb-tartalmú
 - Pb-mentes
 - Alkáli-tartalmú
 - B-tartalmú mázakban

„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 kerámiára ↔ 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 tradíción a 16-17. szd-ban: Pb-oxid-szóda (Na)-mész
Olasz reneszánsz: Na helyett K

Festék

Festék

- **Szerves** eredetű – elsősorban növényi, ritkán állati eredet
 - Szín: vegyület elektronszerkezete – jellemző az alkotó molekulákra és azok oldataira → textíliák festése
- **Szervetlen** (ásványi) eredetű
 - Szín: kristályszerkezeti tulajdonság
 - Por formában, kötőanyaggal keverve
- **Szintetikus** - egyre inkább előtérben
 - Előállítás általában természetes anyagok feldolgozásával

Festék – rövid történet

- Legkorábbi: sziklafestmények, Carpenter's Gap barlang (Ausztrália) - ~40000 év
- Legkorábbi európai barlangfestmények, Fumane, Chauvet, Clovis - ~30000 év
 - Vörös - Fe-oxidok
 - Fekete – faszén, Mn-oxidok
- Legkorábbi szintetikus felhasználás: Egyiptom – főleg kozmetikumok
- Legkorábbi festékfelhasználás Magyarország területén: lovasi festékbánya - ~11000-12000 év
 - okker
- Neolitik: lengyeli kultúra: festett cserépedények
- Késő neolitik - kora rézkor:
 - vörös – cinnabarit, hematit
 - sárga – goethit, jarosit ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)
 - fehér – kalcit
- Római Birodalom: falfestészet – nagy területen állandó, fejlett technika
- Középkor: jelentős fejlődés a technikák és a felhasznált anyagok tekintetében
- XVIII. század: előretör a szintetikus festékek előállítása

Festék – vizsgálati célok, kérdések

- Mi a festék összetétele, eredete?
- Milyen formában van a festék a festett felületen, hogyan kötődik ahhoz?
- A festék az eredeti formájában van meg, vagy már átalakult?
- Milyen módon lehet megakadályozni/megállítani a festék kopását-átalakulását, állagának romlását, mi lehet a konzerválás stratégiája?

Festék – vizsgálati módszerek

- SEM-EDS
- Elektron-mikroszkop
ásványkémiai összetétel, kapcsolódás, kötés
- XRF
- AAS
- ICP OES + ICP MS
kémiai összetétel
- Röntgen diffrakció (XRD)
ásványi összetétel
- IR spektroszkópia
- Raman spektroszkópia
ásványi, molekuláris összetétel

Ásványi eredetű festékek és néhány szintetikus változat

Fehér – *barit*, apatit (örölt vagy égetett *csont*), *kalcit*, *gipsz*,

Titánfehér: *szintetikus TiO₂* - 20. századtól

- **Vörös** – *cinnabarit* (HgS) (→metacinnabarit: feketedés) , *realgár* As₂S₂ (fény hatására bomlik), *hematit*, *okker* (limonit-hematit+agyag+kvarc keverék)
Szintetikus cinnabarit (vermillion) – 12. századtól
- **Narancssárga** – *krokoit* (PbCrO₄)
szintetikus okker
- **Sárga** – *auripigment* As₂S₃, *massicot* (PbO), *mínium* (Pb₃O₄), *okker* (limonit-hematit+agyag+kvarc keverék), *jarosit* (K-Fe-szulfát)
szintetikus *greenockit* (CdS), *szintetikus krokoit* (PbCrO₄),
- **Zöld** – Cu: *malachit*, *atacamit*, *krizokolla*; „zöldföldek” (zöld agyagok – Fe²⁺ -tartalmúak)
- **Kék** (*ritka!*) – *azurit*, *lazurit* (lapis lazuli) - 12. századtól
szintetikus lazurit: *ultramarin* – 19. század
Egyiptomi kék (szintetikus) – *cuprorivait* (CaCuSi₄O₁₀) – Kr.e. 3. évezredtől a középkorig
Han kék (szintetikus) – BaCuSi₂O₆
Maya kék (szintetikus) – *paligorszkit* + *indigó* (növényi cserje) keveréke
- **Lila** – *indigó* (szintetikus) (molluszkákból kivont festékanyag: Murex, Purpura)
- **Fekete** – *grafit*, *magnetit*

Festék - Irodalom

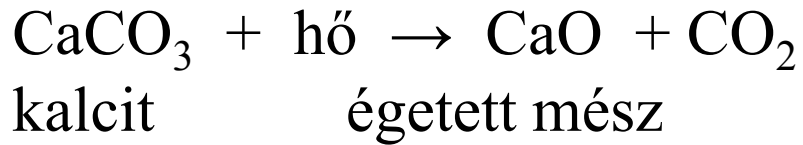
Sajó I. (2008): Ásványi eredetű festékek Magyarország területén. - In: Szakáll, S. (szerk): Az ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag. A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 74, Miskolc, Egyetemi Kiadó pp. 39-47.

Habarcatok és egyéb kötőanyagok

- Mész alapú
- Gipsz alapú
- Hidraulikus kötőanyagok (cement) – mészkő és agyag + egyéb



Mész alapú habarcsok



Klinker alapú (hidraulikus) habarcsok

19. század elejétől – agyaggumós mészkő – gyors kötésű cement

Portland cement 1824, Joseph Aspadin

fő fázis: Ca-szilikát

Később: agyag + mészkő + **egyéb adalékanyagok**