

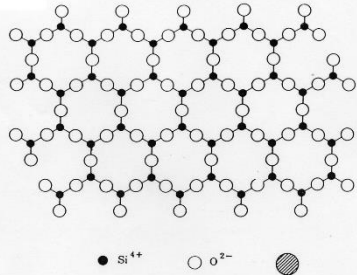
# Üveg (– máz) – festék – habarcs

Szakmány György

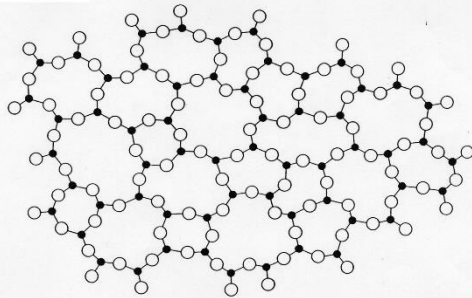
Archeometria, 2022. május 9.

**Üveg**

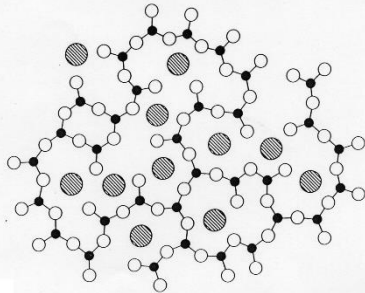
# Üveg



Kvarc



Kvarcüveg



Alkáli üveg

Üveg: rendezetlen szerkezet (rendezettségre törekvés – devitrifikáció)

Rácsképző: kvarc

- kvarckavics vagy homok ( $\text{SiO}_2$ )

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

- $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $(\text{PbO})$

Tulajdonság módosítók (stabilizálók) (5-10%)

- $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Színezők (1-3%)

$\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , 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 <sub>2</sub>	65 %
Na <sub>2</sub> O	>15 %
CaO	8 %
MgO	>2 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,X %

**Szóda típus** (római alapüveg típus):

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

*nátron* (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*10H<sub>2</sub>O), *trona* (Na<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O

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

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

**Elkülönítés:** K<sub>2</sub>O + 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 ( $\text{Fe}^{2+}$  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,  $\text{Cu}^{2+}$ ) – Mezopotámia, Egyiptom (Kr. e. 1500)

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

**Zöld** - elterjedt

**Cu** (oxidált,  $\text{Cu}^{2+}$ )

**Fe**

áttetsző vagy opak; opakosító: Sb vagy Sn

**Vörös** – ritka

**Cu** (redukált,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0$ ) – 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

**Fe<sup>3+</sup>-szulfid**: Mezopotámia, Kr. u. 1-5 szd.

**Barna** – ritka

**Fe<sup>3+</sup> és SO<sub>2</sub>** → 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 - 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

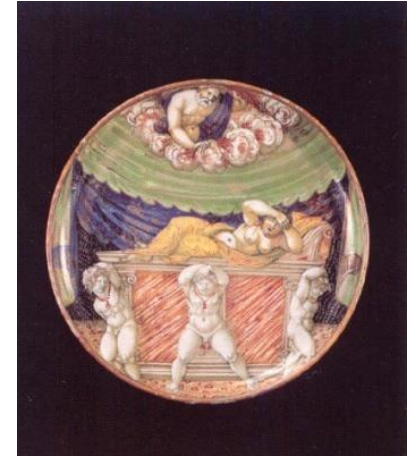
- átmenet az üveg és a zománc között
  - Összetétele: üveges fázis + kevés kristályos fázis
- Kialakítás: alapanyag + égetés (olvasztás); gyártása azonos az üvegyártás technológiájával

## Funkciója:

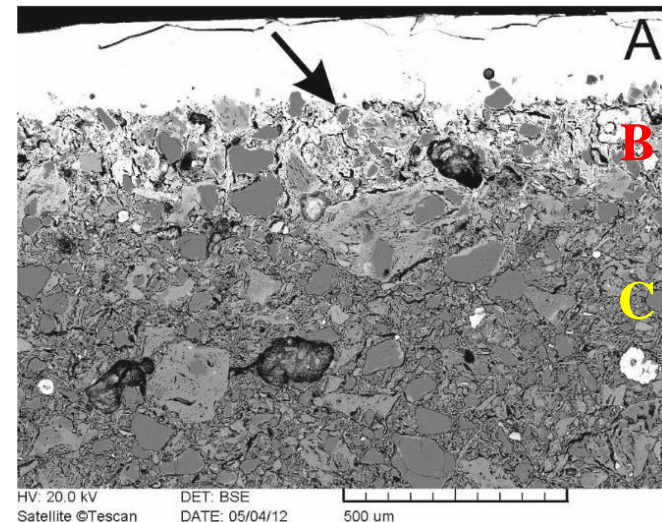
- mechanikai szilárdságnövelés
- kémiai ellenállóképesség növelés
- felület vízhatlanná alakítása
- esztétikai érték növelése

## 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:***

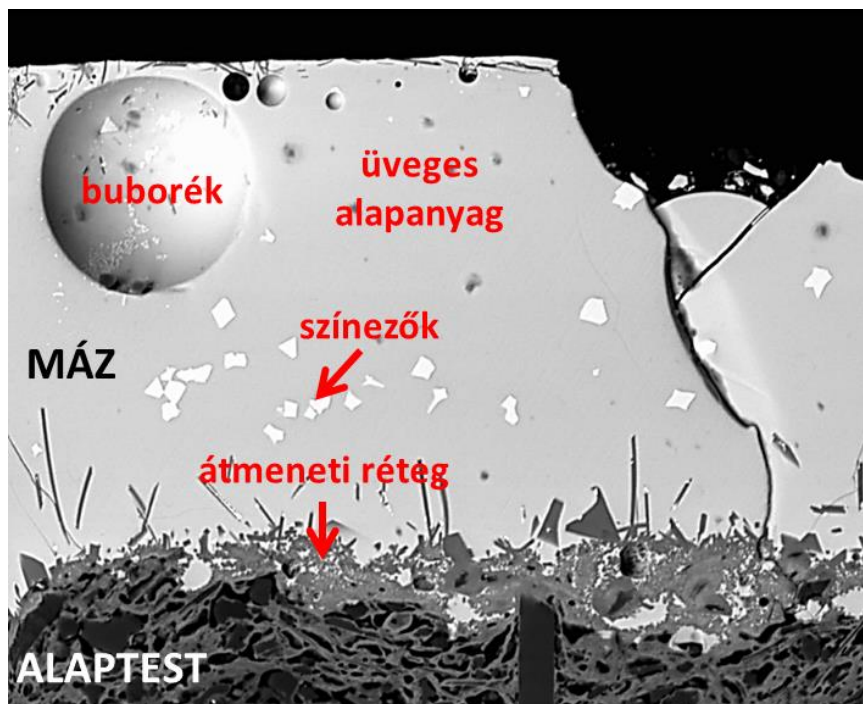
- Olvadási T
- Hőtágulás
- Viskozitás, felületi feszültség
- Mechanikai és vegyi ellenállóképesség
- Szín

Kémiai összetétel - titkos receptek

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

- **rácsképző oxidok:**  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$
- **átmeneti oxidok:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , stb. - rácsképző ionokat helyettesítik
- **módosító oxidok;** a máz tulajdonságait befolyásolják:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  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** ( $\text{Na}_2\text{O}$  ~17–19 tömeg%,  $\text{K}_2\text{O}$  ~2 tömeg%)
- **ólom-alkáli** ( $\text{PbO}$ : 35–60 tömeg%)
- **nagy ólomtartalmú** ( $\text{PbO}$  >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  $\text{SiO}_2$ -vel (kvarc szemcsékkel, homokkal vagy agyaggal) keverve az alaptestre helyezték, majd kiégették  $\rightarrow$  máz
    - ólomvegyületet előzetesen összeolvasztották a  $\text{SiO}_2$ -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
- **Alkálimázak** adalékanyaga: növényi hamu, nátront (natúr szóda) vagy kősó
  - Vízben oldhatók  $\rightarrow$  a mázsuszpenzió elkészítése előtt  $\text{SiO}_2$ -vel frittelés
  - Kiégetés:  $\sim 950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$
  - Az alkálimázak 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  $\text{SnO}_2$  formában újrakristályosodnak → a **sárga máz fehér lesz**.
- Az ólom-ón hamu és homok keverékéhez **alkáliát** hozzáadva **csökkenthető** az  $\text{SnO}_2$  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

*Szint 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 tradíció 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 előállítására

# 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 (őrölt vagy égetett *csont*), *kalcit*, *gipsz*,

Titánfehér: *szintetikus TiO<sub>2</sub>* - 20. századtól

- **Vörös** – *cinnabarit* (HgS) (→metacinnabarit: feketedés) , *realgár* As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (fény hatására bomlik), *hematit*, *okker* (limonit-hematit+agyag+kvarc keverék)  
*Szintetikus cinnabarit* (vermillion) – 12. századtól
- **Narancssárga** – *krokoit* (PbCrO<sub>4</sub>)  
szintetikus okker
- **Sárga** – *auripigment* As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *massicot* (PbO), *mínium* (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), *okker* (limonit-hematit+agyag+kvarc keverék), *jarosit* (K-Fe-szulfát)  
szintetikus *greenockit* (CdS), *szintetikus krokoit* (PbCrO<sub>4</sub>),
- **Zöld** – Cu: *malachit*, *atacamit*, *krizokolla*; „zöldföldek” (zöld agyagok – Fe<sup>2+</sup> -tartalmúak)
- **Kék** (*ritka!*) – *azurit*, *lazurit* (lapis lazuli) - 12. századtól  
*szintetikus lazurit*: *ultramarin* – 19. század  
*Egyiptomi kék* (szintetikus) – *cuprorivait* (CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) – Kr.e. 3. évezredtől a középkorig  
*Han kék* (szintetikus) – BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
*Maya kék* (szintetikus) – *paligorszkit* + *indigó* (növényi cserje) keveréke
- **Lila** – *indigó* (szintetikus) (molluszkákból kivont festékanyag: *Murex*, *Purpura*)
- **Fekete** – *grafit*, *magnetit*

# Festék - Irodalom

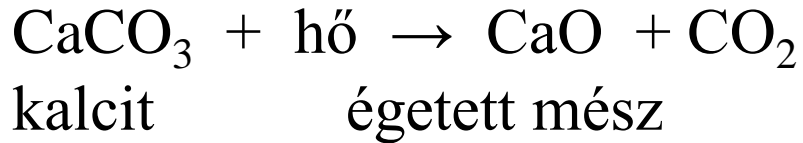
**Sajó I.** (2008): Ásványi eredetű festékek Magyarország területén. - In: Szakáll, S. (szerk): Az ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag. A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 74, Miskolc, Egyetemi Kiadó pp. 39-47.

# Habarcok 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**