

Марія Лосик

УДК903.3:544(477.83)«15/16»

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОГНЕТРИВІВ І СКЛА ГУТИ УНІВСЬКОЇ СВЯТО-УСПЕНСЬКОЇ ЛАВРИ КІНЦЯ ХVI-ПОЧАТКУ ХVII СТ.

Використано комплекс сучасних фізико-хімічних та рентгено-структурних методів аналізу. Проаналізований фазовий склад та мікроструктуру вогнетривів печі у сукупності з хімічним аналізом дає змогу пояснити з погляду кристалохімії причини міцності та довговічності матеріалу. Скло та склоемалі з Унівської гуті належать до групи безсвинцевих, калієвих, кремнеземних. Барвниками використовували сполуки металів міді, кобальту марганцю, а глушниками – кісткову муку.

Під час археологічних досліджень давньої Унівської гуті, що у лісовому масиві в урочищі “Суходіл,” виявлено багато вогнетривів та зразків давнього скла. Серед вогнетривів особливу увагу привертають скловарильні тиглі. Вони виготовлені з місцевої глини та характеризуються сіро-коричневим, інколи темно-сірим кольором по всій товщині тигля.

Відомо, що вогнетривкі матеріали, які використовували у скляній промисловості, поділяють на кілька груп за хімічним складом і властивостями. Серед них є так звана група «напівкислих» вогнетривів, які виготовляють на основі напівкислих вогнетривких глини, які мають підвищений вміст кремнезему і зменшений - глинозему, тобто це такі глини у складі яких від 65 до 82 % кремнезему і від 15 до 30 % глинозему.

Кількість плавнів - окисли заліза, титану, лужні та лужноземельні метали - не більше 4, 2 % при вмісті глинозему 25 - 30 %; не більше 3, 8 % - при 20-25% глинозему і не більше 2, 5% - при 15-20% глинозему. Такий склад сировини для виготовлення вогнетривів надає їм при варці скла склостійкості та вогнестійкості.

На основі результату хімічного аналізу якісного та кількісного складу вогнетривів можна зробити висновок, що всі вони належать до напівкислих вогнетривких матеріалів. Нема суттєвої різниці між хімічним складом скловарильних тиглів та вогнетривами із склопечі. Деяка різниця у кількісному складі кремнезему та глинозему, окислів заліза чи лугів не є суттєвою, щоб віднести ці матеріали до інших

категорій. Це можна пояснити тим, що глини використовували із різних пластів чи шарів одного і того ж родовища, що спричинює власне різницю у кількісному хімічному складі. Крім хімічних аналізів проводилося визначення величини водопоглинання тиглів і вогнетривів склопечі. Згідно з загальноприйнятою методикою досліджувані зразки піддавались дії різних температур - 1100° , 1200° , 1250° , 1300° і 1350°C . Після кожної термічної обробки визначали водопоглинання тигля і порівнювали з водопоглинанням контрольного зразка, який не підлягав термообробці.

Беручи до уваги той факт, що пористість тигля, яка характеризується водопоглинанням, не буде суттєво змінюватися до тої температури, при якій він уже знаходився раніше в печі при варці скла, можна вважати, що процес скловаріння в цьому випадку проходив при температурі $1250\text{-}1300^{\circ}\text{C}$. Це пояснюється тим, що з підвищенням температури внаслідок збільшення ступеня спікання черепка знижується величина пористості порівняно з пористістю контрольного зразка.

Однак проведені хіміко-технологічні дослідження не можуть дати повної характеристики вогнетривам Унівської гуги. Тому в даних дослідженнях проводився аналіз силікатних матеріалів з використанням рентгенофазового та електронно-мікроскопічного методів. Дослідження проводили на прецезійних апаратах, що дають змогу отримувати високу точність та інформативність результатів аналізу. Метою цих досліджень було виявлення причин довговічності, термо- та вогнестійкості матеріалів з погляду фізико-хімічних процесів.

Для аналізу були відібрані зразки вогнетривів тигля та із склопечі.

Результати рентгенофазового аналізу проб, відібраних з вінця тигля (рис. 1, *a*) засвідчили, що фазовий склад основної маси - це муліт (лінії з $d= 5,40; 3,42; 3,38; 2,69; 2,54; 2,21; 2,08; 1,844 \text{ \AA}$ та ін.), кварц (лінії з $d= 3,44; 2,44; 2,12; 1,973; 1,813 \text{ \AA}$ та ін.) та тридиміт (лінії з $d= 4,29; 4,07; 3,82; 2,95; 2,48; 2,29; 2,08; 1,844 \text{ \AA}$ та ін.).

Мулiт є у цій системі новою сполукою, яка утворюється в результаті нагрівання основних глинистих мінералів при температурі від 900°C і вище. З підвищенням температури кількість муліту збільшується. На дифрактограмі (рис. 1, *a*) виявлені інтенсивні лінії цієї сполуки (основні максимуми зафіксовано близько $5,40$ та $3,42 \text{ \AA}$). Це свідчить про те, що випалювання склотиглів проводилося при високих температурах від 950°C і вище.

Необхідно зауважити, що власне муліт надає керамічному черепку щільності, міцності, твердості та вогнестійкості. Кількість утвореного у системі муліту суттєво впливає на якість керамічних матеріалів; в цьому

випадку ми маємо щільний, міцний, вогнестійкий тигель для варіння скломаси.

Наявність на дифрактограмі ліній кварцу (рис. 1, а) пояснюється його присутністю, перш за все, у хімічному складі глини, а також можливою механічною добавкою до глини при приготуванні керамічної маси. Кремнезем виступає як «склоутворюючий» компонент в структурах силікатних розплавів (а отже і керамічних). Кварц, як фаза кремнезему, піддається дії високих температур, в результаті чого утворюються нові його модифікації. Наприклад, перехід альфа-кварцу в бета-кварц проходить при 573°C і супроводжується незначним поглинанням тепла і збільшенням в об'ємі.

При температурі 870°C кварц перетворюється в нову модифікацію - тридиміт, що супроводжується із підвищення температури зміною об'єму на величину приблизно 4%, що інколи спричинює розтріскування вогнетривів. Тридиміт утворюється і існує в інтервалі температур $870-1100^{\circ}\text{C}$. При $1100-1150^{\circ}\text{C}$ тридиміт в присутності домішок, які є в глині, перетворюється в нову модифікацію - а-кристобаліт. На дифрактограмі пробі вінця тигля присутні інтенсивні лінії тридиміту (лінії з $d=4,29; 4,07; 3,82; 2,95; 2,48$ А та ін.), як однієї із високотемпературних форм кварцу, що свідчить про те, що скловарильні керамічні тиглі випалювалися при температурах від 1100°C і вище.

Як свідчать результати хімічного аналізу вогнетривів, до складу керамічної маси входять ще лужні та лужноземельні метали, які відносяться до класу польових шпатів. Рентгенофазовий аналіз підтверджує наявність цих елементів і дозволяє конкретизувати тип польових шпатів: натрієво-калієві та натрієво-кальцієві типу плагіоклазів загального складу ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$, CaAl_2Si_2

Дифракційні максимуми польових шпатів (рис. 1) слабо виражені (лінії з $d=3,38; 2,88; 2,72; 2,44; 2,38; 2,04$ А та ін.). Очевидно це можна пояснити наявністю невеликої кількості їх у глинистих компонентах, а також властивістю Na-Ca польових шпатів плавитися конгруентно (без розкладу в інтервалі температур $900-1300^{\circ}\text{C}$ з утворенням розплаву - скловидної фази, яка є аморфною масою і не фіксується на дифрактограмах. Флюсуюча дія польових шпатів в керамічній масі починається приблизно від температури 900°C . З підвищенням температури проходить розчинення в розплаві каоліну (Al_2O_3) та кварцу (SiO_2). Присутність у системі окислів натрію та калію збільшує інтервал спікання, сприяє суттєвому зниженню температури плавлення, а наявність скловидної фази підвищенню міцності та щільності черепка.

Результати рентгенофазового аналізу підтверджені електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 3). Мікроструктура пробі вінця

скловарильного тигля представлена призматичними кристалами мулліту різних розмірів: від їх зародження до чітко виражених форм, а також окремих блоків, утворених із цих кристалів. Поверхня зразка щільна, в окремих місцях проглядається аморфна скловидна маса (очевидно, розплавлені польово-шпатові породи) і продукти їх взаємодії. Октаедричні, кубічні та скелетні форми кристалів свідчать про наявність у системі кварцу.

Тонкодисперсна структура (рис. 3, *а, б*) складається із дуже дрібних форм полікристалів, які на окремих ділянках зразка створюють враження безформної маси і тільки лише при уважному їх вивченні можна твердити про їх пластинкову структуру. В окремих місцях спостерігається їх зростання з утворенням міцної блочної (пакетної) мікроструктури. Пакети із чітко виражених паралельних шарів мають різну морфологію. В одних блоках паралельні пластинки належать до алюмінатних сполук, в інших блоках - шестигранні призматичні кристали - до тридиміту.

Рентгенофазовий аналіз скловарильного тигля (середня проба) показаний на рис. 1б. Фазовий склад цієї частини тигля дещо відмінний від фазового складу вінця тигля. В цьому випадку досліджуваний зразок відображений інтенсивними лініями мулліту (лінії з $d=5,40; 3,42; 3,39; 2,88; 2,70; 2,43; 2,27; 2,20; 2,12$ А та ін.), а інтенсивність ліній кварцу дещо знижена (лінії з $d=4,29; 3,34; 2,44; 2,27; 2,12; 1,973$ А та ін.). У системі чітко виявляються дві модифікації кварцу: низькотемпературного тридиміту (лінії з $d=4,29; 4,07; 3,82; 2,96; 2,84; 2,49; 2,30; 2,08$ А та ін.) та високо температурного кристобаліту (лінії з $d=3,73; 3,14; 2,84; 2,49; 1,973$ а та ін.) з високою інтенсивністю ліній. Зазначимо, що тридиміт, який утворюється в інтервалі температур від 870 до 1100 °С і з підвищенням температури переходить у високо температурну форму кварцу - кристобаліт, може існувати тривалий час як метастабільна форма при температурах понад 1100 °С паралельно із кристобалітом. Отже, наявність високотемпературних форм кварцу у фазовому складі скловарильного тигля, а також результати водопоглинання дають змогу стверджувати, що температура випалу досліджуваних вогнетривів була в інтервалі температур 110-1250 °С. Мікроструктура середньої проби склоплавильного тигля (рис. 3, *в*) виявляє різну морфологію і характер кристалів. Перш за все треба відзначити характер неоднорідності внутрішньої мікроструктури зразка. В одному і тому ж зразку трапляються поперемінно цілі ділянки з різними структурно-текстурними особливостями. В загальному, керамічний камінь складається із блоків паралельно орієнтованих волокнистих і пластинкових кристалів тридиміту і октаедричних, кубічних кристалів та інших скелетних форм кристобаліту (рис. 3, *г*). Паралельно орієнтовані

пластинкові та ниткоподібні кристали формують азбестоподібну макроструктуру, часто неоднорідну по поверхні зразка. В просторі між великими кристалами присутні дрібні кристали пластинкової орієнтації. Муліт представлений призматичними кристалами різних розмірів. В окремих місцях є скловидна аморфна маса (рис. 3, *з*) як результат розплаву польових шпатів. Призматичні кристали муліту мають властивість утворювати паралельно-волокнисті блоки кристалоагрегатів, розміщених у взаємно перпендикулярних напрямках із щільним упакуванням (рис. 3, *б*). Отже, електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури поверхні сколу середньої проби скловарного тигля дають змогу простежити утворення призматичних, пластинкових та волокнистих кристалів як продукта взаємодії складових керамічної маси (каолін, пісок, польовий шпат) при високих температурах.

Різноманітність розмірів кристалів та їхня неоднорідність розміщення (блоки, мікропори), наявність великих кристалів кварцу з чітко вираженими гранями в основній масі зразка свідчить про часткову неоднорідність маси під час формування вогнетривів.

Отже, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний методи аналізу дали змогу виявити у керамічному матеріалі скловарильного тигля декілька різних фаз: чистого кварцу, тридиміту та кристобаліту, як модифікацій та фази муліту.

Рентгенофазовий та електронно-мікроскопічні аналізи (рис. 1, *в*) нижньої частини скловарного тигля середньої проби виявили незмінний якісний фазовий склад вогнетривів. Це означає, що в результаті випалювання тигля і взаємодії між усіма компонентами глини та піску в інтервалі температур 800-1200 С утворився муліт, кварц присутній у модифікаціях тридиміту та кристобаліту, а також виявлена незначна кількість польових шпатів (рис. 3, *в*).

Варто звернути увагу на збільшення інтенсивностей, а отже, і кількості муліту у системі (лінії з $d=5,40; 4,48; 3,44; 2,85; 2,70; 2,55; 2,20$ А та ін.). Інтенсивність ліній кварцу і його кількості зменшена (лінії з $d=4,27; 4,06; 3,34; 2,28; 2,24$ А та ін.), а кількість тридиміту (лінії з $d=4,27; 3,82; 2,96; 2,48$ А та ін.) і кристобаліту (лінії з $d=4,06; 3,14; 2,85; 2,12; 1,981$ А та ін.) різко зростає. Це пояснюється додатковим впливом високих температур на вогнетриви в процесі варки скла.

Фазовий склад нижньої частини тигля підтверджують отримані результати електронно-мікроскопічних досліджень. Мікроструктура проби нижньої частини тигля представлена призматичними кристалами або їх скупченням з чітко виявленими гранями, які відносяться до муліту. В окремих місцях мікроструктури (рис. 3, *в*)

виявлена велика кількість кристалів, сформованих із гексагональних пластинок. Вершини одних кристалів мають плоске закінчення, а в інших - півсферичне, що підтверджує їхнє утворення при температурі і розчинення (нестійкість фази) з підвищенням температури. Це, очевидно, стосується фазових температурних переходів кварцу.

Мікроструктура щільних ділянок вогнетриву - це окремі блоки різної будови. Більшість блоків складається із нашарувань тонких пластинок кристалів із щільною упаковкою, деякі блоки утворені голкоподібними кристалами, які зростаються у довільних формах. Орієнтація і розмір цих кристалів обмежуються розмірами блоків, які в свою чергу визначаються формою вихідних зерен кварцу чи глинистих мінералів, і вільним простором між ними. Розмір блоків визначається геометричною формою, мінералогічним складом, величиною і взаємним розташуванням частинок сировинних матеріалів, щільністю і ступенем наповненості новоутворень в результаті хімічних реакцій при температурі. Блоки з чітко вираженою паралельною нашарованою мікроструктурою можуть складатися із призматичних кристалів муліту, пластинкових кристалів тридиміту чи кристобаліту.

Висока міцність та щільність зразка нижньої частини тигля підтверджується результатами дослідження його мікроструктури. В окремих місцях мікроструктури зерна кварцу сильно зрослися із основною масою вогнетриву так, що не можливо виділити зерно наповнювача. Контактна зона виявляє високу ступінь зростання кристалів. Сколювання проходить не по контактній зоні із заповнювачем - масою, а по площині її зростання. Такі явища трактуються як додаткова дія високої температури у нижній частині тигля, що в результаті приводить до його ущільнення та укріплення.

Отже, дослідження нижньої частини скловарного тигля показали його підвищену щільність і міцність. Це пояснюється впливом додаткової температури на тигель, у якому варилося скло. В результаті дії високих температур на матеріал відбуваються численні хімічні реакції, що супроводжують різні фазові переходи у системі, внаслідок чого утворюються такі хімічні сполуки, які забезпечують формування міцної і щільної мікроструктури вогнетривів. Це твердження обґрунтовується результатами одержаних рентгенофазових та електронно-мікроскопічних методів аналізу.

Зовнішня сторона скловарного тигля характеризується, як і весь тигель високою щільністю, міцністю, однорідністю текстури, дрібнозернистістю. Однак тонкі методи аналізу (рентгенографічний та мікроскопічний) засвідчили, що у фазовому складі досліджуваного зразка є деякі відмінності від фазового складу скловарного тигля (вінець,

середня та нижня частина). Фазовий склад зовнішньої сторони тигля представлений мулітом, характерні лінії якого є малоінтенсивними ($d=5,37; 3,42; 3,37; 2,86; 2,67; 2,54; 2,40$ А та ін.), кварцовим піском з інтенсивними лініями ($d=4,26; 3,34; 2,44; 2,29; 2,12$ А та ін.) та його різновидами: тридимітом та кристобалітом (рис. 1, *з*). Інтенсивність ліній кристобаліту ($d=4,05; 3,13; 2,86; 2,48$ А та ін.) та тридиміту ($d=4,29; 3,80; 2,95; 2,80; 2,48$ А та ін.) значно менша, ніж проб, відібраних з вінця, середини та нижньої частини скловарного тигля. Окрім того, у фазовому складі зовнішньої частини тигля є лінії польових шпатів ($d=3,64; 3,42; 3,39; 3,16; 3,13; 2,34$ А та ін.), які входять до хімічного складу глини. Утворення такого фазового складу (якісного та кількісного), можна, очевидно, пояснити тим, що ці продукти взаємодії утворилися при випалі скловарного тигля перед його використанням як посудини для варіння скла. Додаткова дія температури внаслідок варіння скла у тиглі не вплинула на фазовий склад та мікроструктуру зовнішньої частини тигля.

Електронно-мікроскопічні дослідження з поверхні сколу зовнішньої сторони скловарного тигля засвідчили наявність невеликої кількості призматичних кристалів муліту різної орієнтації, розташованих серед основної маси, яка, відповідно має велику кількість дрібних окреслених кристалів, що, зростаючись між собою, в окремих ділянках зразка утворюють площинні кристалоагрегати різної морфології. Такі кристали можна віднести до продуктів взаємодії польових шпатів і кварцевого піску. Ці кристали мають раковинний злом, по краях якого проглядаються безформні пластинкові кристалічні формування (рис. 3, *з*). Деякі зародки кристалів ростуть іноді у виді окремих призм, а невеликі пластинкові кристали нагадують гексагональні форми. Така різноманітність морфології і розмірів свідчать про одноразову дію високої температури (випал тигля), що викликала інтенсивний розігрів маси та хімічну взаємодію між сировинними матеріалами в певно визначеному інтервалі температур (900 - 1200 °С). В окремих місцях мікроструктури черепка спостерігається його мікропористість, а також чітко зафіксований вільний ріст кристалоагрегату (дрібні частинки - лусочки, горбочки) різної морфології, існування і ріст яких проходить при максимальній температурі випалювання тигля.

У загальному мікроструктура зовнішньої частини тигля характеризується високою щільністю, мікрооднорідністю і мікрозернистістю. На чітко виділених зернах кварцевого піску, а також у дефектах поверхні зерна кварцу виявлені продукти взаємодії між кварцом та іншими компонентами в'язучого компонента. Як і в попередніх спостереженнях щільність і однорідність зростання зерен

кварцу (як наповнювача) та глинистих компонентів (в'язучих) дуже висока. В цілому сприяє утворенню щільної і міцної мікроструктури вогнетриву.

Зовнішня сторона скловарного тигля вкрита шаром (товщиною до 1 мм) білого кольору. Хімічний, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний методи аналізу довели, що біла речовина належить до кальциту - закарбонізованого вапна. Так, на дифрактограмах аналізованого порошку (рис.1, з, д) інтенсивні лінії з максимумами поглинання 3,83; 3,03; 2,84; 2,48; 2,09; 1,976; 1,925; 1,914 Å та ін. відносяться до кальциту. Крім того до фазового складу входять ще кварцевий пісок (лінії з $D= 4, 25; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,11$ Å та ін.) незначної інтенсивності. Наявність піску у фазовому складі можна пояснити частковим механічним додатком до вапна при виготовленні розчину, як скріплюючого компонента, або як його присутністю у хімічному складі природного вапнякового каменю. Дослідження мікроструктури білого порошку підтвердили результати рентгенофазового аналізу. На мікрофотографіях (рис.3, в) виявлені кристали кальциту, чіткі грані яких свідчать про пористість розчину, яка дала змогу кристалам рости вільно. Кристали кальциту в окремих місцях зрослися між собою і перекривають інші форми кристалів. У багатьох місцях видно, що міцність зростання контактних фаз вища, ніж самих кристалів, тому злом часто проходить через кристал, оголюючи його внутрішню структуру. На гранях деяких кристалів кальциту інколи спостерігаються окремі кристали різної форми, розмірів та морфології, які можна віднести продуктів взаємодії вапна із заповнювачем (піском), розташовані між зернами кальциту.

Отже, вапняно-пісковий розчин на зовнішній стороні тигля відігравав роль термостійкого матеріалу. Археологічні дослідження дозволили отримати зразки матеріалів з скловарної печі, а саме були відібрані проби середньої частини склопечі та проби склепіння палениська.

Фазовий склад склепіння палениська відрізняється від фазового складу вогнетривів склотиглів. У склепінні печі виявлено присутність нової фази - силікатів кальцію, які мають властивість утворюватися при високих температурах (вище 1100 °C) як продукти взаємодії складових вогнетривів та парів скломаси. Це численні дифракційні максимуми з $d = 7,53; 5,61; 4,46; 4,35; 3,00; 2,77; 2,75; 2,70$ Å та ін. Конкретно визначити фазовий склад силікатів кальцію неможливий з тієї причини, що частина продуктів реакції є аморфною (як результат дії скломаси), а це, відповідно, не дає змоги зафіксувати на жодних прецезійних апаратах (інформацію можна отримати лише для кристалічних матеріалів).

Мікроструктура вогнетривів склепіння печі (рис. 4, а) має характер дрібнозернистої із щільним упакуванням кристалів. Різноманітна морфологія і малий розмір кристалів свідчать про високу щільність цілої системи. На окремих ділянках зустрічаються гнізда з чітко вираженими структурами обтікання з об'ємних кристалів, що втратили огранення. Цікаво зазначити, що подібні гнізда складаються з окремих ~~структур~~ ~~можна~~ ~~зачити~~ ~~ли~~ ~~т~~ ~~в~~ ~~и~~ ~~я~~ ~~к~~ ~~п~~ ~~р~~ ~~и~~ ~~з~~ ~~м~~ ~~а~~ ~~т~~ ~~и~~ ~~ч~~ ~~н~~ ~~і~~ ~~к~~ ~~р~~ ~~и~~ ~~с~~ ~~т~~ ~~а~~ ~~л~~ ~~и~~ ~~т~~ ~~и~~ ~~м~~ ~~у~~ ~~л~~ ~~і~~ ~~т~~ ~~у~~ ~~р~~ ~~і~~ ~~з~~ ~~н~~ ~~и~~ ~~х~~ розмірів і напрямків, цілі блоки пластинкових кристалів, розташованих у взаємноперпендикулярних напрямках різної морфології (рис. 4, б). Утворення такої мікроструктури можна пояснити локальним (власне склепіння печі) впливом високих температур при варці скла, що викликає, передусім, інтенсивний розігрів вогнетривів, а також випаровування скломаси, що приводить до утворення в порах вогнетривів склепіння печі аморфної структури скломаси. Це спричинює підвищення міцності і щільності склепіння печі. В результаті дії високих температур і часткового впливу аморфної скломаси на кристалічні речовини вогнетривів у системі проходить утворення дрібнозернистої мікроструктури (округлені частини кристаликів лусочок), які зростаючись між собою, утворюють цілі скелетні новоутворення із тим фазовим складом, який дає нам рентгенівський аналіз.

Кількісний і якісний фазовий склад зовнішньої частини вогнетривів склопечі суттєво відрізняються від фазового складу внутрішньої частини склепіння печі. В цьому випадку фазовий склад зовнішньої частини склопечі частково збігається із фазовим складом скловарних тиглів (у якісному порівнянні). Наприклад, дифрактограма відзначає наявність у системі кварцу ($d = 4,26; 3,35; 2,45; 2,12; 1,973$ А та ін.). Дифракційні максимуми ліній муліту виражені слабо ($d = 5,40; 2,86; 2,69; 2,55; A$ та ін.), що свідчить про незначну його кількість. З цього можна зробити висновок про те, що зовнішня частина склопечі не підлягала в процесі експлуатації додатковій дії температур, які діяли в середині склопечі. Фазовий склад цих проб відповідає повністю температурному режиму, при якому випалювали вогнетриви для склопечі.

Мікроструктура вогнетривів зовнішньої частини печі (рис. 4, в) - це дрібнозернисті кристали різної форми і конфігурації: призматичні - до муліту, пластинкові, октаедричні та окремі скелетні форми - до модифікацій кварцу тридиміту та кристобаліту. В окремих місцях мікроструктури пластинкові кристали утворюють суцільні блоки, розташовані у взаємноперпендикулярних напрямках, що скріплює структуру зразка. Характерним є, як і для попередніх проб, висока

щільність зростання зерен кварцу і наповнюючої маси (в'язуче - глина). Сколювання проходить в площині в'язуче - наповнювач, а не по контактній зоні, що сприяє в кінцевому результаті високій щільності і міцності вогнетривів.

Візуальний аналіз склепіння палениська відзначив наявність на зовнішній поверхні речовини білого кольору (побілка). Рентгенофазовий аналіз показав (рис.2, з), що порошок білого кольору представляє собою карбонат кальцію (лінії з $d = 3.86; 3.09; 2.84; 2.49; 2.09; 1.924; 1.914$ А та ін.) і кварцевим піском ($d = 4.26; 3.34; 2.28; 2.12; 1.981$ А та ін.).

Електронно-мікроскопічний аналіз відзначає наявність у мікроструктурі гексагональних пластинок, нашарованих одну на одну з утворенням окремих блоків - кристалів, які в результаті карбонізації вапна і дії підвищеної температури зростаються між собою з утворенням певного нашарування з різними напрямленнями росту. На фоні основної щільної маси округлих кристалів неправильної форми спостерігаються великі раковисті кристали, які можна віднести до карбонатних сполук (рис.4, в, з).

Археологічні знахідки скла на території Унівської гуті є багаті та різноманітні. З метою вивчення процесу скловаріння та технології виготовлення скляних виробів було проведено фізико-хімічні аналізи, хімічні рентгенофазові та електронно-мікроскопічні. Вся колекція знайденого скла була класифікована по формі виробів, а також по кольору.

Для аналізу були відібрані зразки шести кольорів скла: безколірного, прозоро-синьо-зеленого, прозоро-синьо-голубого, прозоро-фіолетового, а також скла-емалі: білого та червоно-бурого кольорів.

Найбільшу інформацію про хімічний склад скла дали результати хімічного аналізу. При порівнянні складів різного скла можна переконатися в їх близькій подібності за хімічним складом, за винятком скла-емалі. Кольорове скло відрізняється від безколірного введенням барвників - окислів металів та глушників. Близькість прозорого до кольорового скла за структурним хімічним складом дозволяє віднести їх до одної групи і одного хімічного типу. На основі результатів аналізів середній хімічний склад скла можна виразити такими співвідношеннями: кремнезем 61-67%, глинозем 0,80 - 0,91 %, окис заліза 0,20 - 0,30%, окис калію 9,5 - 10,5%, окис натрію 0,20 - 0,35 %, окис кальцію 18-20%, окис магнію 1,20-2,44 %.

Як свідчать результати хімічного аналізу всі виявлені типи скла належать до групи калієво-кальцієвих кремнеземних та безсвинцевих. Незначні коливання інших елементів у хімічному складі скла свідчать, перш за все, про те, що складові компоненти у шихті використовувалися

з незначними іншими домішками, які навіть частково впливали на колір скломаси. Так, присутність у скломасі сполук заліза чи алюмінію свідчать про те, що у склошихті використовувався кварцевий пісок із окислами заліза та сполуками глинистих компонентів, тобто не дуже очищений. Незалежно від кольору скла всі вони мають у своєму складі у 2,0-2,5 рази більше окису кальцію та окису калію, ніж сучасні скла. Як видно із результатів хімічного аналізу, кількість окису натрію у скломасі дуже низька, а замість нього в аналізованому склі є більша пропорція окису калію. З історії виготовлення давніх технологій скла відомо, що склошихту виготовляли на основі природних компонентів. В якості лужних металів (калій, натрій, кальцій) використовували продукт - попіл, багатий на окис калію та кальцію. Присутність сполук калію та кальцію є необхідна у процесі скловаріння. Поташ знижує властивість скла до кристалізації, покращує його колір і надає виробам блиску. Окис калію, як лужний метал, прискорює процес склоутворення і знижує температуру варки скла. Допустимі добавки у складі поташу можуть бути солі натрію в перерахунку на окис натрію - не більше 0,2%, а також сліди заліза, які є шкідливою домішкою. Аналіз хімічного складу скломаси, а особливо присутність сполук лужних металів, дає змогу зробити висновок про те, що для складання склошихти використовувався власне попіл (зола), без переробки його на поташ, тобто без вилужнювання.

Як свідчать результати хімічного аналізу барвниками для виготовлення прозорого скла були окисли металів: окис міді, окис кобальту, окис марганцю, які вводилися у склошихту у певних кількостях, очевидно, експериментальним шляхом, надаючи склу відповідного кольору. Наприклад, синьо-зелене прозоре скло (колір морської хвилі) в якості барвника має окис міді в кількості 1,64%, а для одержання прозорого синьо-голубого скла використовували комбінацію барвників із окису міді та окису кобальту. Фіолетове скло має у своєму складі окис марганцю. В загальному, як засвідчили хімічні аналізи, кольорове прозоре скло належить до групи калієво-кальцієвих кремнеземних з підвищеним вмістом сполук калію та кальцію.

Археологічні дослідження виявили в асортименті Унівської гуті виробу із емалевого скла, а саме з білої та червоної емалі. Як свідчать результати хімічного аналізу емалеві скла належать до групи калієво-кальцієвих кремнеземних. Результати рентгено-структурного і хімічного аналізів показали, що в якості глушника до складу склошихти вводили сполуки фосфору, а саме фосфорно-кислій кальцій у кількості 3,65%. Рентгенофазовий аналіз зафіксував дифракційні максимуми з 4,67; 3,40; 3,46; 2,81; 2,71 А та ін. що належать до вказаної сполуки (рис.2, δ).

Хімічний та рентгенофазовий аналіз емалевого скла засвідчив, що, окрім сполук фосфору, присутні сполуки міді. Червоний колір емалі свідчить про те, що у склопечі в результаті введення окису міді при недостатній подачі кисню створилося відновне середовище, що привело до зміни валентності металу міді і відновлення його до червоного кольору.

Що стосується наявності сполук фосфору у скломасі, то його вводили для заглушення скломаси. Необхідно зазначити, що в цьому випадку використовували кісткову муку, одержану від спалювання кісток тварин, яка багата на сполуки фосфору.

Враховуючи той факт, що скло та емаль є безструктурними елементами, тобто не мають кристалічної будови (аморфні), то результати електронномікроскопічних досліджень не дозволили виявити характер мікроструктури зразків скла. Відповідно рентгеноструктурний аналіз, як основне джерело дослідження фазового складу кристалічних матеріалів, також не дав інформації про склад скла та емалі за винятком виявлення сполук фосфору у склоемалі. Тому за основу брали результати хімічного аналізу. Для виготовлення емалі та скла використовували один склад шихти, не змінюючи при цьому вмісту основних склаутворюючих компонентів, додаючи лише ті чи інші барвники для досягнення відповідного кольору. На підставі даних хімічного аналізу можна зробити висновок про те, що для виготовлення емалі використовували калієво-кальцієве кремнеземне скло.

Отже, проведений комплекс фізико-хімічних та рентгеноструктурних досліджень дає можливість виявити характерні особливості процесу скловаріння досліджуваної гуті, а також роль та склад вогнетривких матеріалів у скловиробництві. Аналіз фазового складу та мікроструктури вогнетривких матеріалів дає змогу простежити динаміку технологічного процесу варіння скла і пояснити причини довговічності досліджуваних матеріалів.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. - М.: Мир, 1965, 559 с.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1961, 864 с.
3. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - Москва: Госгеолтехиздат, 1967, 868 с.

4. Фотокопии американской рентгенометрической картотеки ASTM.
5. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. - М., 1966, 362 с.
6. Недома И.А. Расшифровка рентгенограмм порошков. - М., 1975, 424 с.
7. Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. - М: Мир, 1977, 526 с.
8. Горшков В.М., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-технического анализа вязущих веществ. - М.: Высшая школа, 1971. 335 с.
9. Инсли Г., Фрешетт В.Д. Микроструктура керамики и цемента / Пер. с англ. Ларионовой З.М. - М.: Госстройиздат, 1960. 226 с.
10. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. - М.: Мир, 1966. 247 с.

Maria Losyk

PHYSIKO-CHEMICAL INVESTIGATIONS OF REFRACTORY MATERIALS AND COLORED GLASS OF LATE 16-th - EARLY 17-th CENTURIES IN UNIV HOLY ASSUMPTIONS LAURA

The article describes the results of investigations of materials and ancient colored glass, produced at glassworks in late 16 - th - early 17-th centuries in the vicinity of the old Univ monastery. Investigation of the said materials were carried out with application of the most advanced modern scientific methods. The complex of physico-chemical and X-ray structural investigations permits to define characteristic peculiarities of the process of glazing of glass in question, as well as role and composition of refractory materials in glass manufacture.

Key words: monastery, structural investigations, physico-chemical investigations, refractory materials.

Стаття надійшла до редколегії 30.09.2001

Прийнята до друку 12.10.2001

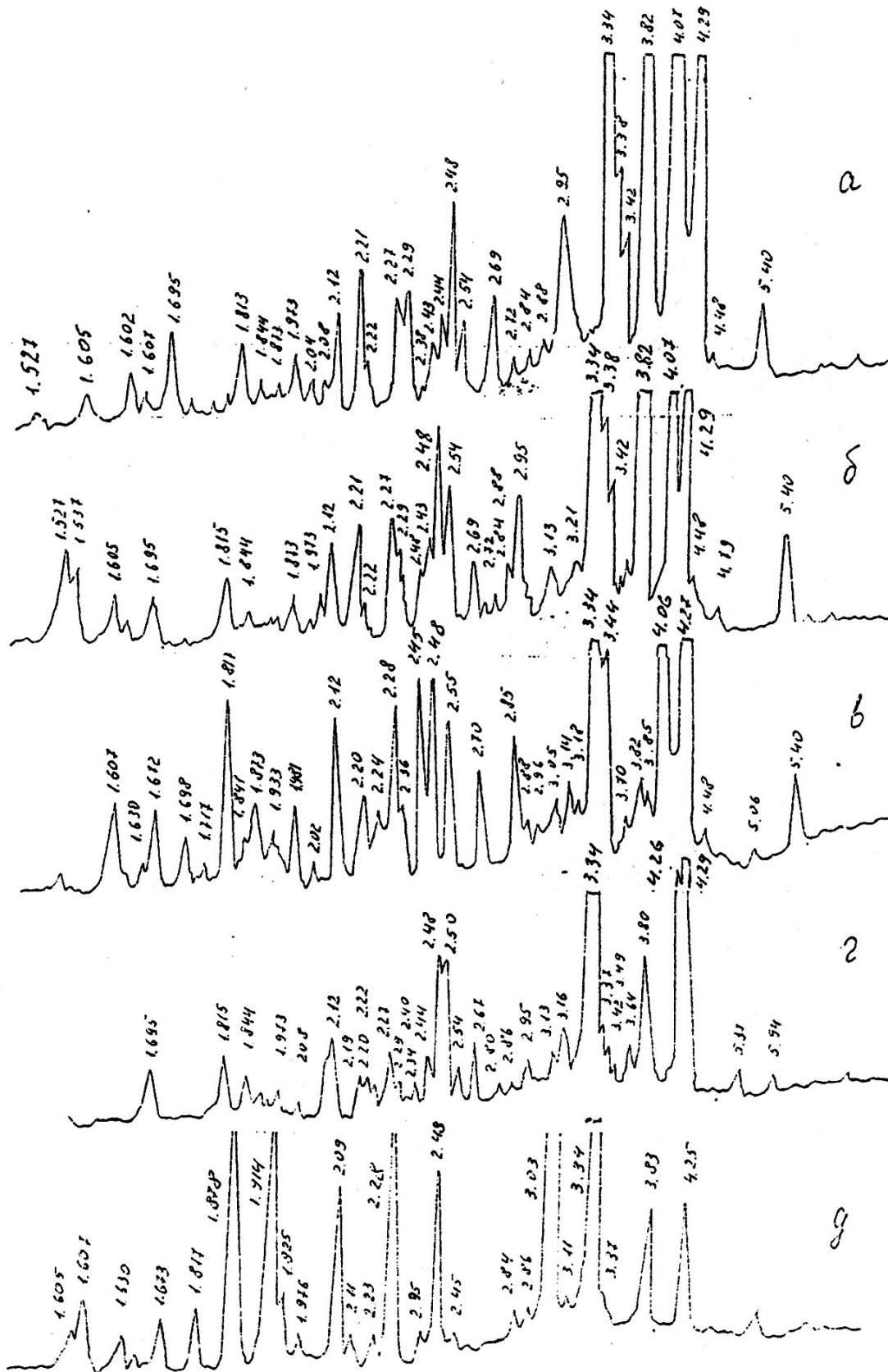


Рис. 1. Дифрактограма фазового складу скловарильного тигля:
 а - вінець тигля; б - середня проба; в - нижня частина;
 г - зовнішня частина; д - білий шар на черенку.

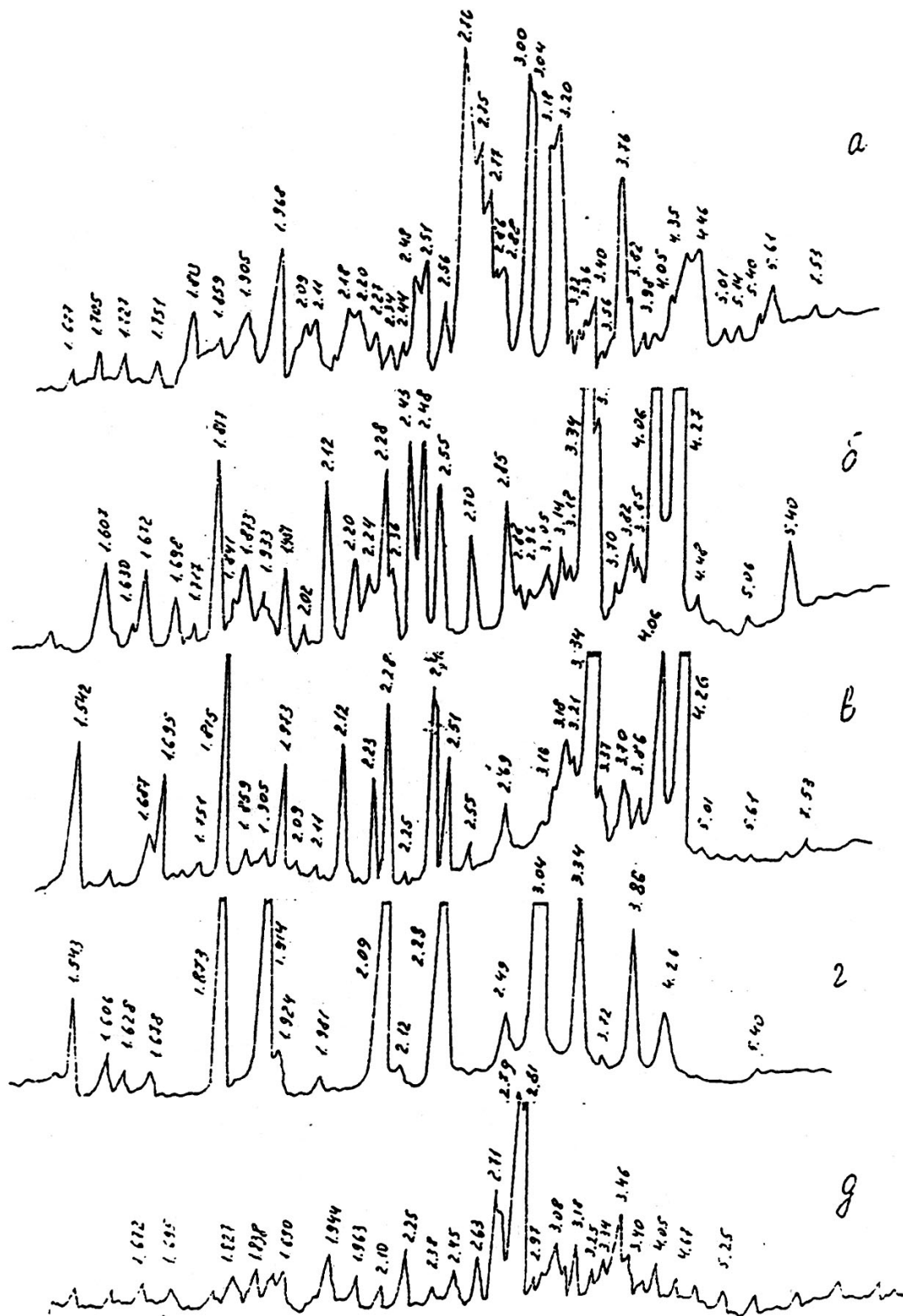
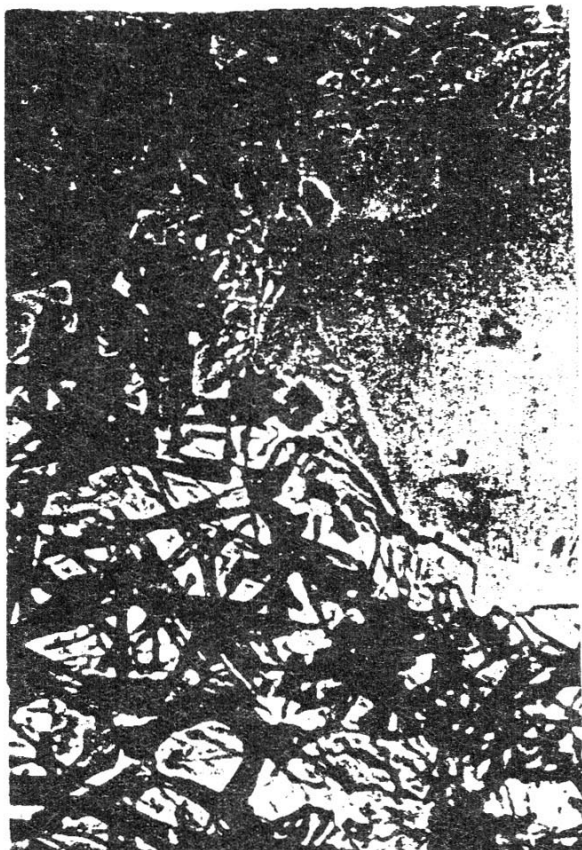


Рис. 2. Дифрактограма фазового складу вогнетривів склопечі: а - середня проба; б - нижня частина склопечі; в - зовнішня частина склопечі; г - склепіння печі; д - біла емаль.



A



B



V



Z

Рис. 3. Електронні мікрофотографії з поверхні склोलолу скловарильного тигля. x 7000.



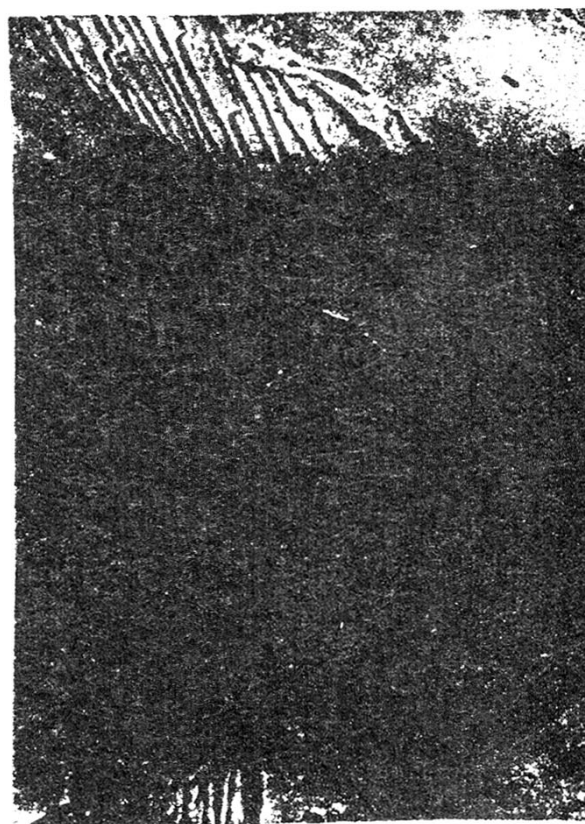
A



B



C



D

Рис. 4 . Електронні мікрофотографії з поверхні склололу скловарної печі. x 7000.