

MAŁGORZATA DASZKIEWICZ, JERZY RAABE

## ZASTOSOWANIE ELEKTRONOWEGO MIKROSKOPU SKANINGOWEGO DO OKREŚLANIA TEMPERATURY WYPALANIA CERAMIKI ZABYTKOWEJ

Elektronowy mikroskop skaningowy, w którym wiązka elektronów odbijana od powierzchni badanej pełni podobną funkcję jak światło widzialne w mikroskopie zwykłym optycznym, dzięki swojej zdolności rozdzielczej i dużej głębi ostrości jest niezwykle przydatny w badaniach mikrostruktur. EMS pozwala na bezpośrednią obserwację świeżych przełamów próbek, czyli zapewnia dużą dokładność odwzorowania powierzchni badanej substancji. Właściwości EMS są użyteczne przy badaniach czerepów ceramiki zabytkowej. Mikroskopy te pozwalają wnioskować o wewnętrznej morfologii powstałej podczas wypalania ceramiki, przede wszystkim o stopniu witrafikacji (zeszklenia) oraz o strukturze i wielkości por. Ponieważ proces witrafikacji jest nieodwracalny, określenie jego stadium w badanym czerepie stwarza możliwość odtworzenia temperatury pierwotnego wypalania ceramiki zabytkowej. Wyróżnia się następujące stadia witrafikacji (M. S. Tite, Y. Maniatis 1975a; Y. Maniatis, M. S. Tite 1978/1979): NV – nie występuje witrafikacja, obraz pakietów materiałów ilastych jest w zasadzie nie zmieniony w stosunku do ich wyglądu w glinie niewypalanej (w wypadku glin bardzo zamarglonych nie zmienione pakiety minerałów ilastych można obserwować również w trakcie wypalania, po przekroczeniu temperatury zeszklenia) (I. L. Freeman, D. L. Rayment 1968; M. S. Tite, Y. Maniatis 1975b); IV – wstępna witrafikacja, występują izolowane obszary gładkich powierzchni lub szkliste pasma; V – rozległa witrafikacja, sieć gładkich powierzchni włókien szklanych tworzy otwartą bądź komórkową strukturę; V+ – struktura komórkowa ulega pogrubieniu i pojawiają się większe powierzchnie szkliste; TV – całkowita witrafikacja, struktura komórkowa zanika, zastępuje ją ciągła spieczona powierzchnia, zawierająca izolowane pory. Poszczególne stadia witrafikacji związane są z określonymi temperaturami wypalania, zależnymi zarówno od typu surowca użytego do produkcji ceramiki, jak i atmosfery panującej podczas wypalania.

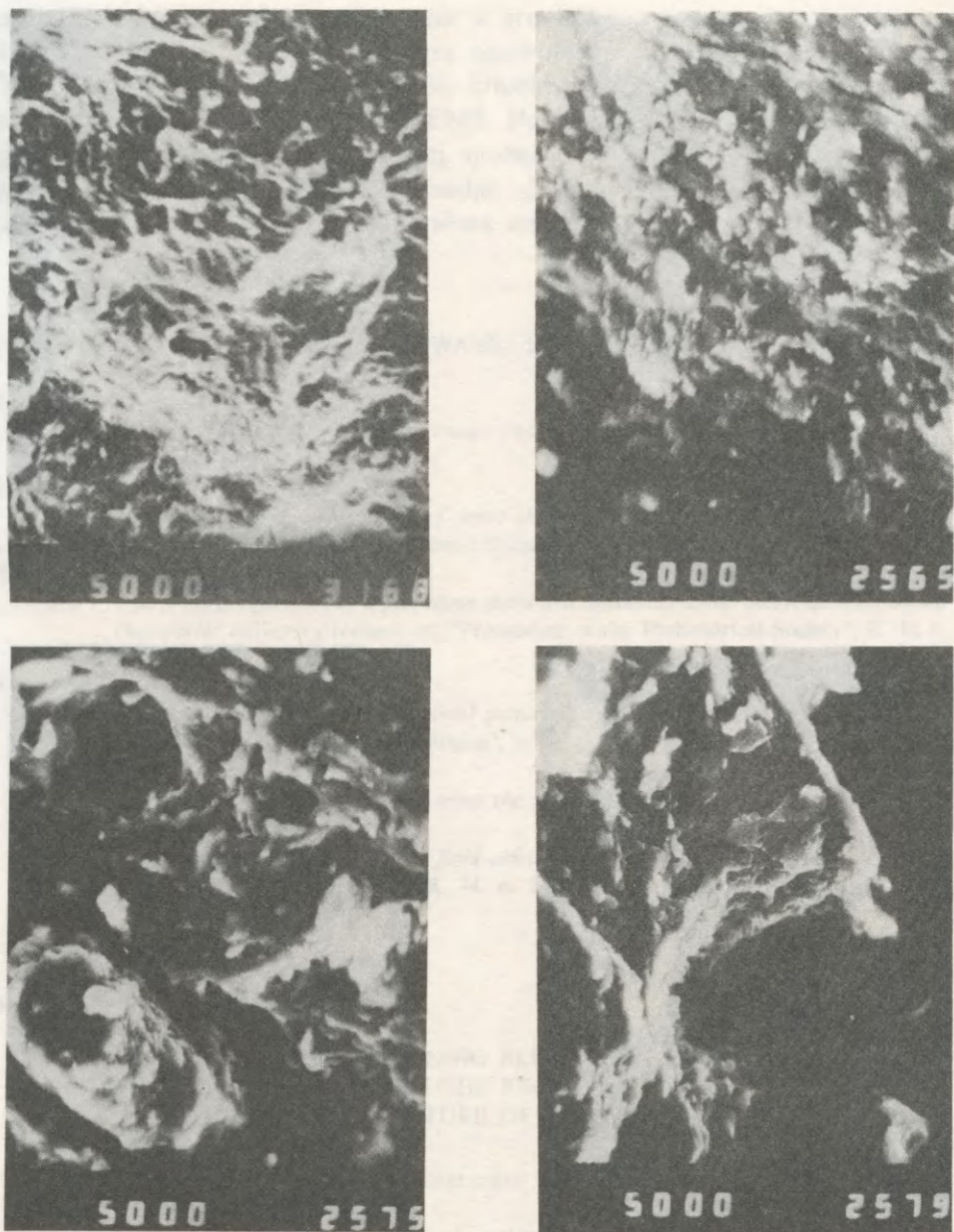
Korzystając z EMS do określania pierwotnej temperatury wypalania ceramiki zabytkowej można stosować dwie różne procedury badawcze.

1. Znając typ gliny użytej do produkcji ceramiki i jej własności termiczne (zmiany morfologii wraz z temperaturą wypalania) ustala się, na podstawie obserwacji świeżego przełamu naczynia, w jakim stadium witrifikacji zakończono wypalanie i przez analogię do zachowania się gliny w czasie obróbki termicznej określa się zakres temperatur pierwotnego wypalania.

2. Stosuje się powtórne wypalanie fragmentów naczynia w znanych temperaturach, a następnie, obserwując w EMS świeże przełamy, określa się temperaturę, w której zachodzi zmiana stopnia witrifikacji; temperatura ta odpowiada temperaturze pierwotnego wypalania. W przypadku naczyń wypalanych pierwotnie w atmosferze redukującej powtórne wypalanie należy wykonać również w atmosferze redukującej (W D. Kingery, J. D. Frierman 1974). Istotna jest również szybkość powtórnego ogrzewania i czas wygrzewania w temperaturze maksymalnej; za porównywalne z pierwotnymi warunkami przyjmuje się: szybkość ogrzewania  $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  i czas izotermicznego wygrzewania – 1h (M. S. Tite, Y. Maniatis 1975a). Badaniom w EMS poddano 11 fragmentów ceramiki naczyniowej pochodzącej z wykopalisk prowadzonych na terenie Starego Miasta w Płocku, datowanej wstępnie na okres od połowy XIV do końca XVI wieku. Jeden z fragmentów, nr inw. PŁM/84/IIIB/05-139 (przełom XV i XVI w.) poddano szczególnie dokładnym badaniom w celu sprawdzenia, jakiego typu procedurę należy zastosować w wypadku określania za pomocą EMS temperatury pierwotnego wypalania naczyń ceramicznych wypalonych w atmosferze redukującej (konieczność stosowania odmiennej metodyki w przypadku badań dylatometrycznych opisana została przez M. Daszkiewicz, J. Raabe 1989). Pierwszy etap pracy polegał na przycięciu fragmentów z wymienionego naczynia i powtórnym wypaleniu ich w kontrolowanych warunkach w piecu komorowym w atmosferze powietrza (szybkość ogrzewania  $200\text{ C}/\text{h}$ , czas izotermicznego ogrzewania w temperaturze maksymalnej – 1h). Świeże przełamy tak powtórnie wypalonych próbek zostały naparowane w próżni węglem i następnie obserwowano je w EMS typu Tesla BS 300. Na rycinie 1a-d przedstawiono świeże przełamy czterech fragmentów tego samego naczynia powtórnie wypalonych w atmosferze powietrza, z których każda była wypalona w innej temperaturze, a więc: 750, 800, 850 i  $900^{\circ}\text{C}$ . W drugim etapie badań dokonano wypalania w atmosferze redukującej (pozostałe parametry wypalania takie same jak w pierwszym etapie). Świeże przełamy zostały naparowane w próżni glinem a cieniowane niklem, obserwacji dokonano w tym samym co poprzednio typie EMS. Na rycinie 2a-d są widoczne świeże przełamy czerepu powtórnie wypalonego w temperaturach: 700, 750, 800 i  $850^{\circ}\text{C}$ .

Analiza obrazów świeżych przełamów próbek wypalonych powtórnie w atmosferze powietrza wskazuje, że zmiana stopnia zeszkliwienia występuje w przedziale  $750\text{-}800^{\circ}\text{C}$ , w wypadku natomiast przełamów próbek wypalanych powtórnie w atmosferze redukującej, poniżej  $700^{\circ}\text{C}$ . Ten sam fragment





Ryc. 1. Obraz świeżego przełomu próbki wyciętej z fragmentu naczynia ceramicznego z przełomu XV i XVI w., nr inw. PŁM/84/IIIB/05-139 powtórnie wypalonej w atmosferze powietrza, EMS

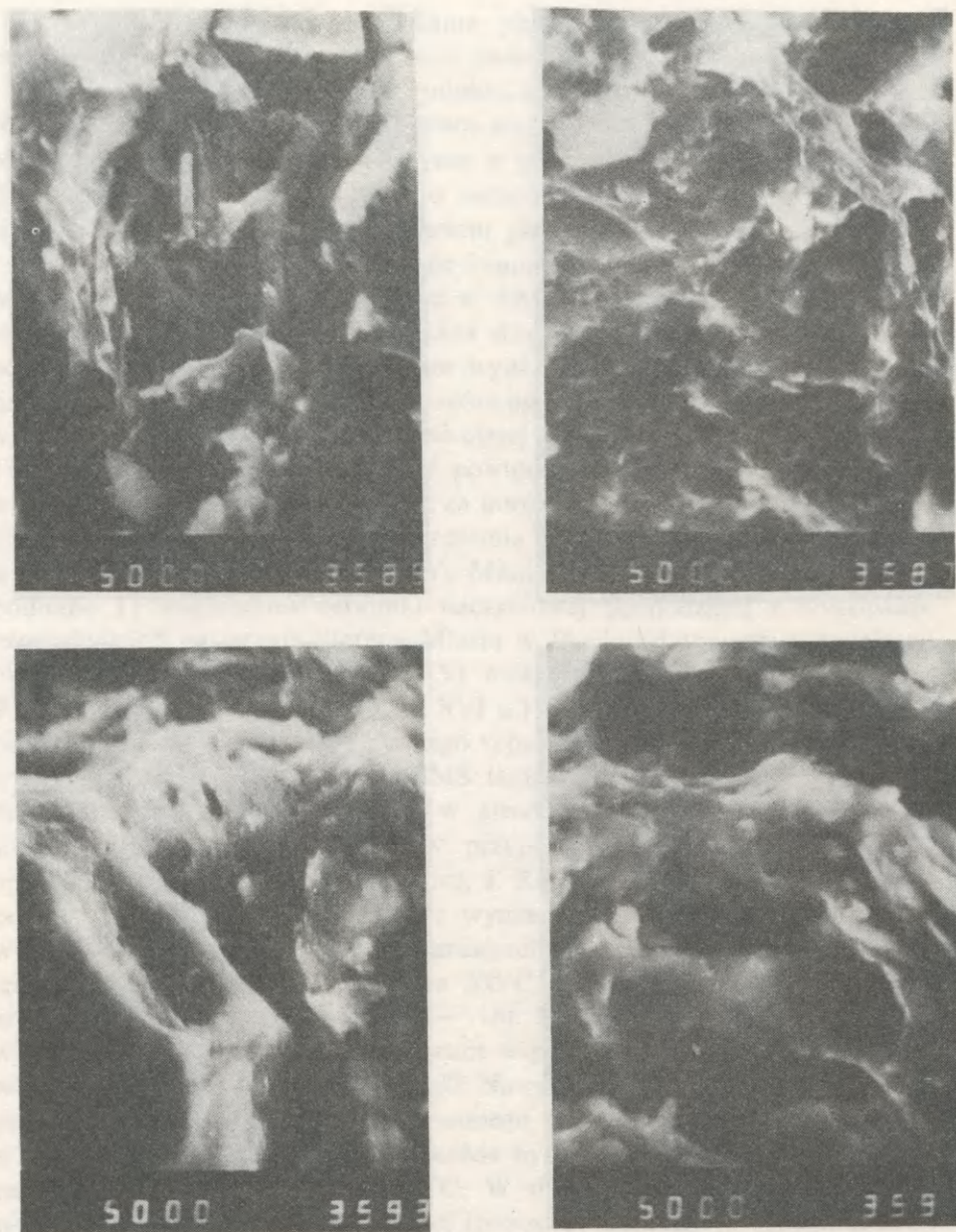
a - w temperaturze 750°C; b - w temperaturze 800°C; c - w temperaturze 850°C; d - w temperaturze 900°C

Fot. H. Wyciślik

Fig. 1. Fresh fracture surface of a sample cut out from a potsherd dated on the turn of 15th and 16th century AD, N° PŁM/84/IIIB/05-139, refired in air, EMS

a - at temperature of 750°C, b - 800°C, c - 850°C, d - 900°C

Photo H. Wyciślik



Ryc. 2. Obraz świeżego przełamania próbki wyciętej z fragmentu naczynia ceramicznego z przełomu XV i XVI w., nr inw. PŁM/84/IIIB/05-139 powtórnie wypalonej w atmosferze redukującej, EMS

a – w temperaturze 700 °C, b – w temperaturze 750 °C, c – w temperaturze 800 °C, d – w temperaturze 850 °C

Fot. H. Wycislik

Fig. 2. Fresh fracture surface of a sample cut out from a potshered dated on the turn of 15th century AD, N° PŁM/84/IIIB/05-139, refired in reducing atmosphere, EMS

a – at 700 °C, b – 750 °C, c – 800 °C, d – 850 °C

Photo H. Wycislik



ceramiki był badany dylatometrycznie w atmosferach powietrza oraz argonu. W pierwszym wypadku temperaturę pierwotnego wypalania określono na 761 °C, w drugim poniżej 680 °C (M. Daszkiewicz, J. Raabe 1989). Dane te potwierdzają wyniki obserwacji w EMS. Ponieważ badany czerep wypalano pierwotnie w atmosferze redukującej, można przyjąć, zarówno na podstawie wyników badań w EMS, jak i badań dylatometrycznych, że pierwotna temperatura jego wypalania była niższa od 700 °C.

#### WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

- Daszkiewicz M., Raabe J.  
 1989 *Wyznaczanie temperatury pierwotnego wypalania ceramiki zabytkowej*, „Archeologia Polski” t. 34, z. 1, s. 29-38.
- Freeman I. L., Rayment D. L.  
 1968 *Scanning electron micrographs of some structural ceramic materials*, „Transactions and Journal of the British Ceramic Society”, R. 67, nr 12, s. 611-618.
- Kingery W. D., Frierman J. D.  
 1974 *The firing temperature of a Karanova sherd and inferences about South-East European chalcolithic refractory technology*, „Proceeding of the Prehistorical Society”, R. 40, s. 204-205.
- Maniatis Y., Tite M. S.  
 1978/1979 *Examination of Roman and Medieval pottery using the scanning electron microscope*, „Acta Praehistorica et Archaeologica”, 9/10, s. 125-130.
- Tite M. S., Maniatis Y.  
 1975a *Examination of ancient pottery using the scanning microscope*, „Nature”, R. 257, nr 11, s. 122-123.  
 1975b *Scanning electron microscopy of fired calcareous clays*, „Transactions and Journal of the British Ceramic Society”, R. 74, nr 1, s. 19-22.

MALGORZATA DASZKIEWICZ, JERZY RAABE

#### APPLICATION OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IN RESEARCH ON THE RECONSTRUCTION OF FIRING TEMPERATURE OF ANCIENT POTTERY

##### Summary

In their paper Authors present results of application of scanning electron microscope in research leading to the determination of original firing temperature of ancient pottery. As object of examination served samples of potsherds with fresh fracture surfaces. The samples taken from 11 potsherds found during excavations of Old City of Płock were examined after refiring under controlled conditions. For detailed research fragment N° P1M/84/IIIB/05-139 dated on the turn 15th and 16th century AD was chosen. Figures 1a-d show fresh fracture surfaces of this potsherd after refiring in air at respective temperatures of: 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C. Figures 2a-d show fresh fracture surfaces of the same potsherd after refiring in CO<sub>2</sub> at respective temperatures of 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C. The refirings were carried out in a laboratory chamber furnace at a heating rate of 200 °C·h<sup>-1</sup> with a soaking time of 1h at the peak temperature.

In the 1st case the change of vitrification stage took place in the range 750-800°C, in the 2nd one in the temperature below 700°C. As the examined sherd was originally fired in reducing atmosphere it can be assumed that its original firing temperature was lower than 700°C.

*Translated by Małgorzata Daszkiewicz*

Adresy Autorów:

Mgr Małgorzata Daszkiewicz

Instytut Archeologii Uniwersytetu Warszawskiego

00-047 Warszawa 64, Krakowskie Przedmieście 1

Dr Jerzy Raabe

Instytut Technologii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3