

# Petroarcheologie keramiky

Dalibor Všíanský



Archeologická keramika na ÚGV– ano či ne?

# „OSNOVA“

## *Přednášky a cvičení - Všianský*

1. Archeologická keramika - přírodovědné metody, suroviny, procesy, příklady aplikace znalostí geologa
2. Cvičení – optická mikroskopie, rtg-difrakce, termická analýza, granulometrie
3. Samostudium odborných článků – prezentace, diskuze

# Literatura

- Gregerová, M. (2010): Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska, MU Brno.
- Hanykýř V., Kützendörfer J. (2008): Technologie keramiky. Silikátový svaz.
- Gregerová, M., Fojt, B., Vávra, V. (2002): Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů.
- Hlaváč J. (1991): Základy technologie silikátů, SNTL, Praha
- Šatava V. (1991): Fyzikální chemie silikátů I+II, VSCHT, Praha.
- INTERNET ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com))
- časopis Archaeometry ...

# Dodatek k LITERATUŘE

## Příklady časopisů s (mj.) archeometrickou tematikou

- Archaeometry
- Journal of Archaeological Science



- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (vědy o zemi)



- Materials

Characterization

(materiálové vědy)

- Ceramics

(materiálové vědy)

- Interdisciplinaria

Archaeologica



# Přednášky

- Vzorkovací a analytické metody
- Keramické suroviny
- Procesy při vytváření keramiky
- Procesy při výpalu
- Procesy při depozici
- „Spřátelená pracoviště“, dostupnost a ceny analýz

# METODY

prvková analýza (chemická, mikrochemická)

fázová („mineralogická“) analýza

studium morfologie a mikrostruktury

- Ambient („za laborních podmínek“) vs. non-ambient

- Petrografická analýza

# **METODY = nutné zlo?**

## **Metody v technické praxi a výzkumu obecně**

1. Destruktivní vs. nedestruktivní
2. Ambient („za laborních podmínek“) vs. non-ambient
3. Prvková vs. fázová analýza, studium morfologie

## **Prvková analýza:**

- XRF
- EDS, WDS
- chemické metody

## **Analýza fázová:**

- optická mikroskopie
- **XRD**
- EDS, WDS, EBSD
- termická analýza („DTA“)
- IR
- Ramanovská spektrometrie
- Mössbauerova spektrometrie
- TEM, HRTEM

## **Studium morfologie**

- optická mikroskopie
- **SEM**
- Laserová konfokální mikroskopie



# Ostatní metody

## Identifikace velikosti, tvaru částic a porozity

- granulometrie (síta, laser)
- měrný povrch („betka“)
- ZETA potenciál
- rtuťová porozimetrie, nasákavost

## „Technologické“ metody

- Diferenční kalorimetrie (DIK)
- Mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, v tlaku za ohybu)
- Odolnost vůči korozi (zkrápědlo)

# Proč se má archeolog učit „metody“?

- černé skříňky – pozor na ně

Weight%	<del>X</del>	<del>X</del>	<del>X</del>	<del>X</del>	<del>X</del>	<del>X</del>	<del>X</del>	?	?	<del>X</del>
Na	Si	Al	Mg	Ti	Cr	Cl	P	Ca	K	Fe
0,1	46.706	0,156	0,003	0,016	0,002	0,009	0,007	0,09	0,052	0,052
Det. Lim Weight%										
0,0323	0,0502	0,0266	0,0267	0,0269	0,0317	0,0217	0,0282	0,0487	0,0342	0,0513

- apelace na selský rozum

- smysluplnost analýz – šetření financí

# Vzorkování

VZOREK = vybraná část celku nebo materiálu,  
který má být analyzován

## REPREZENTATIVNOST

VZORKOVÁNÍ - strategie, plán, postup  
- vícestupňový proces:



# Vzorkování

Odběr vzorku, jeho další zmenšování a skladování musí probíhat způsobem, který neovlivní žádnou relevantní vlastnost vzorkovaného objektu.

např. karbonatace, hydratace...

Vzorky, jejichž vlastnosti se mění s časem, se musí stabilizovat (zmrazení, přidavek stabilizátoru) a jejich analýzu je třeba provést co nejdříve.

např. aceton

# Chyby vzorkování

- diskriminační vzorkování
- vzorkovací zařízení
- při vzorkování a skladování vzorku se mění vlastnosti vzorkovaného materiálu

# Sušení vzorku



- „zaručeně“ bezpečná teplota pro většinu vzorků – 40°C

# Úprava vzorku pro analýzu

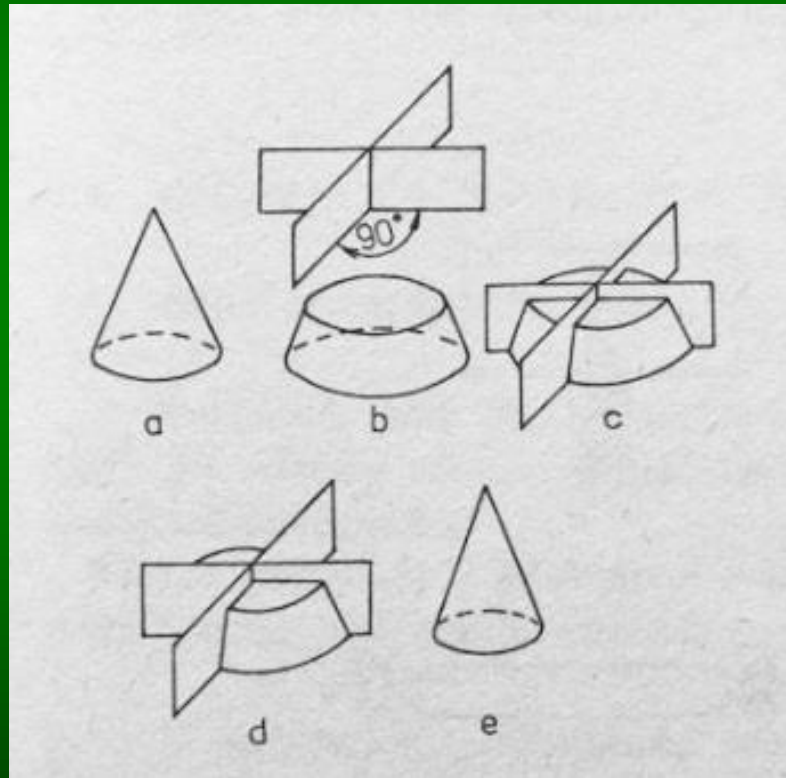
- zmenšování vzorku

- sítování???



# Úprava vzorku pro analýzu - zmenšování vzorku

sypké vzorky → KVARTACE



Proč kvartovat?



# Granulometrická analýza

**sítový rozbor**      **cca 0,04 – X0 mm**

Velikost oka – co to znamená?

**Sedimentologická škála:**

psefity (klasty nad 2 mm)

psamity (klasty 0,063–2 mm)

aleurity (klasty 0,004–0,063 mm)

pelity (klasty pod 0,004 mm)

**Technická praxe:**

2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$   
+ 90  $\mu\text{m}$

**laserová granulometrie**      **cca 0,3 - 400  $\mu\text{m}$**   
(0,0003 – 0,4mm)

# Sítový rozbor

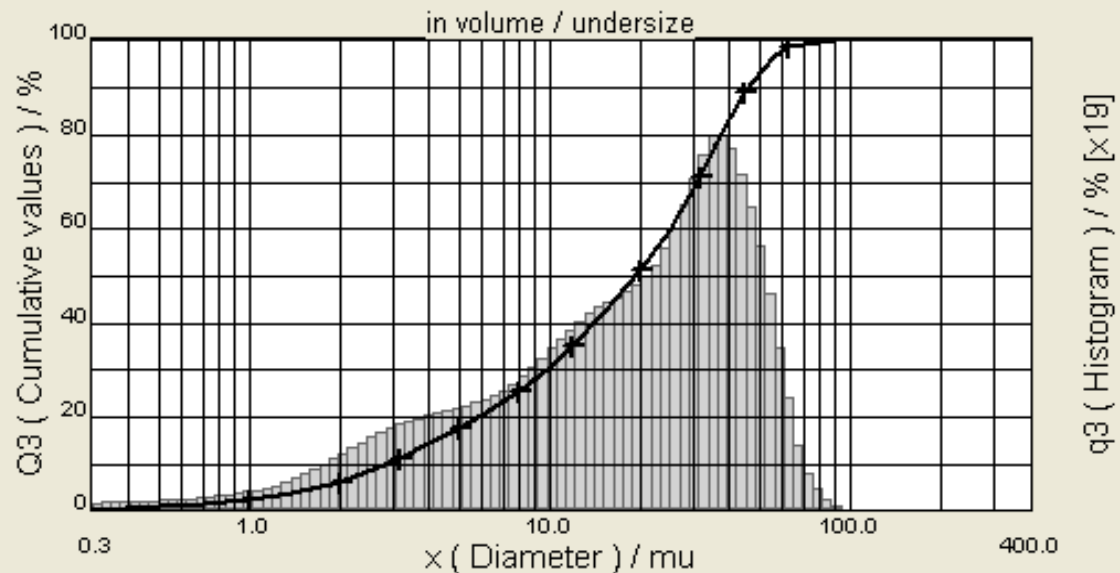


# Laserová granulometrie



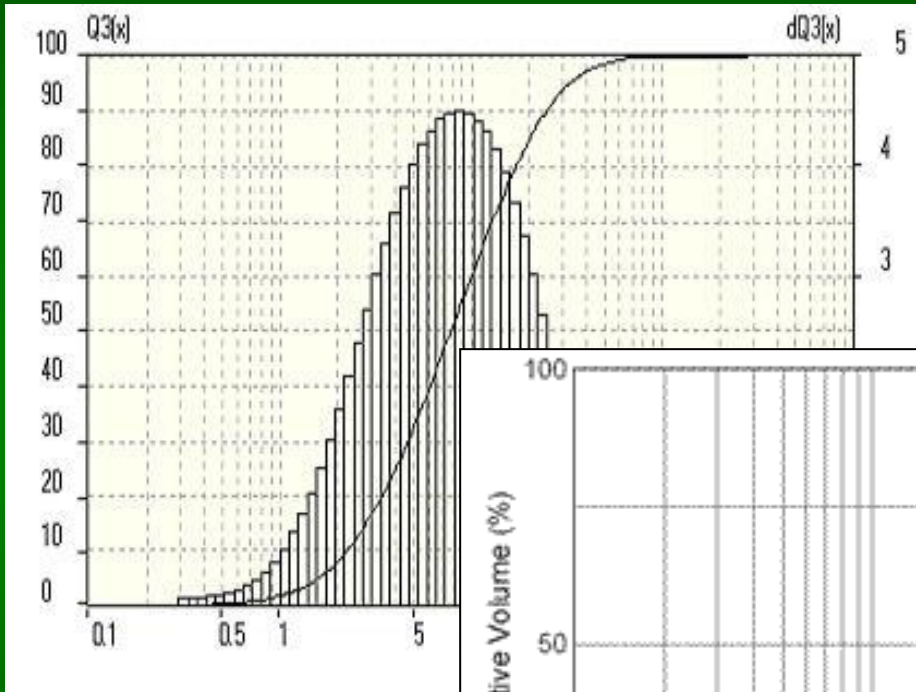
Princip:  
difrakce laserového  
záření na částicích vzorku

Parameters	Results	User	Data	Graphic					
x : diameter / $\mu$		Q3 : cumulative value / %		q3 : population density / %					
x	0.30	0.50	0.70	1.00	1.40	2.00	2.60	3.20	4.00
Q3	0.43	1.15	1.75	2.64	3.89	6.21	8.81	11.35	14.40
q3	0.23	0.31	0.39	0.55	0.81	1.42	2.17	2.68	2.99
x	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00	15.00	20.00	25.00	32.00
Q3	17.70	20.60	25.75	30.68	35.43	41.97	51.28	59.63	71.41
q3	3.24	3.48	3.92	4.83	5.70	6.41	7.08	8.19	10.44
x	36.00	45.00	56.00	63.00	90.00	112.0	140.0	180.0	224.0
Q3	77.92	89.28	96.75	98.73	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	12.09	11.14	7.47	3.68	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00
x	280.0	315.0	400.0						
Q3	100.00	100.00	100.00						
q3	0.00	0.00	0.00						

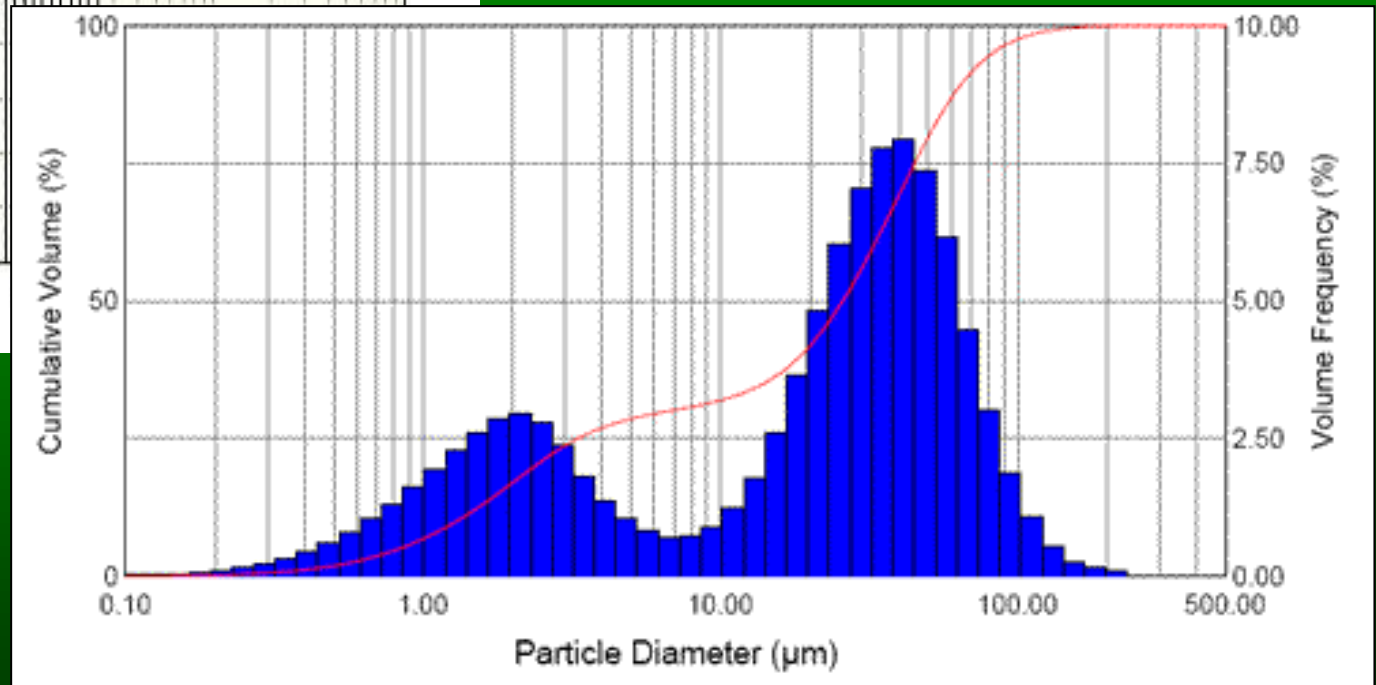


# Granulometrie

- unimodální rozdělení



- bimodální rozdělení



# Granulometrická analýza

Přednosti: - analýza reprezentativního množství vzorku  
- rychlost  
- snadné vyhodnocení

Nedostatky: - předpoklad izometrických částic  
- velikostní omezení

## **Doplňkové nebo alternativní metody**

- mikroskopie
- metody stanovení velikosti měrného povrchu

# Hydrostatické zkoušky

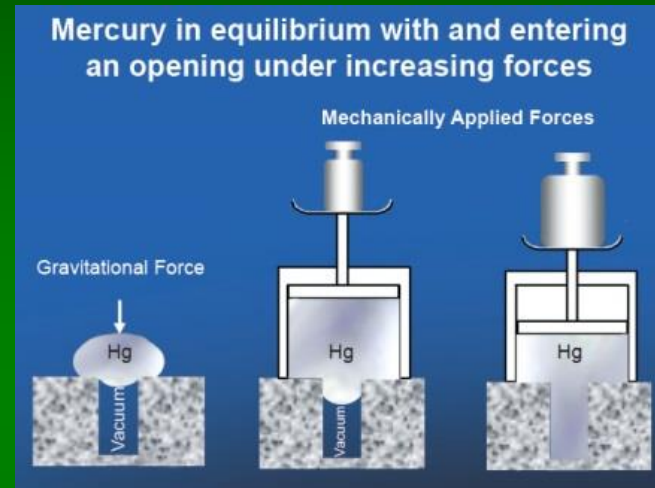
- Měrná hmotnost
- Nasákavost – otevřená pórovitost (permeabilita)

Provádět ideálně ve vakuu – stačí exsikátor a vodní vývěva  
Nebo alespoň vzorek zahřát.



# Rtuťová porozimetrie

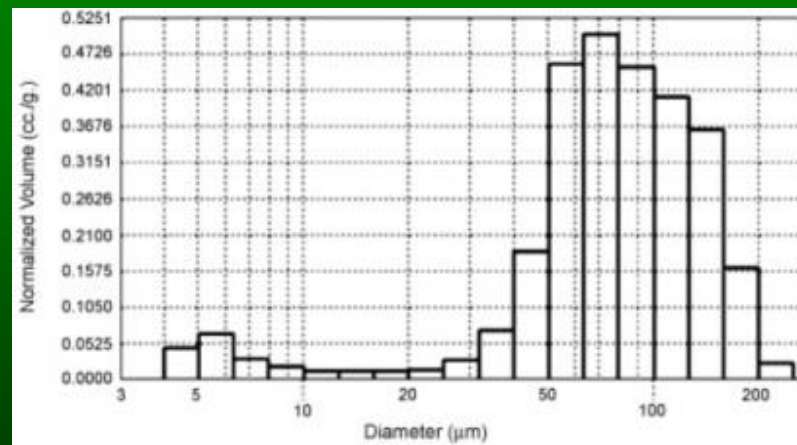
– otevřená pórovitost (permeabilita) – XX nm – X00 μm, zničení vzorku



<http://www.micromeritics.com>



<http://www.micromeritics.com>



<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209002090>

# Plynová porozimetrie

- otevřená pórovitost (permeabilita) – X nm – X0 μm, šetrné ke vzorku

## Mikroskopie – analýza obrazu

- celková porozita (včetně uzavřených pórů)

barvení výbrusů nebo nábrusů



mikroskopie (optická, fluorescenční optická nebo elektronová)



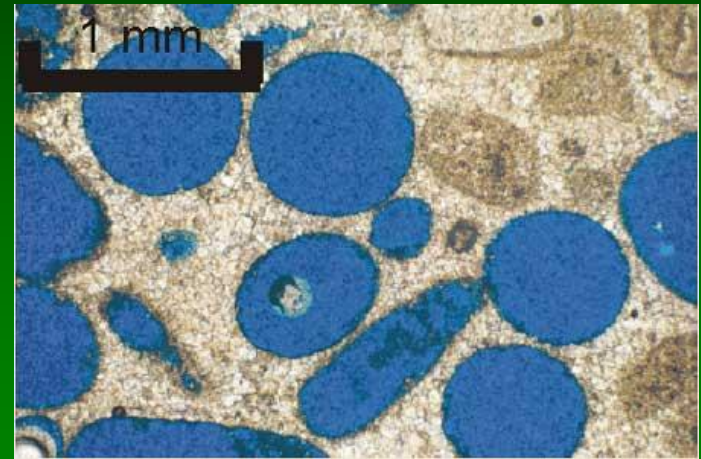
analýza obrazu – „počítání plochy“ pórů



# Mikroskopie – analýza obrazu

- celková porozita (včetně uzavřených pórů)

výbrus nebo nábrusů (barvení)



mikroskopie (optická, fluorescenční optická nebo elektronová)

<http://www.kgs.ku.edu>

analýza obrazu – „počítání plochy“ pórů

## Porozimetrie vs. Mikroskopie: výhody X nevýhody

# Příprava práškových preparátů

Proč vzorek drtit?

- zvětšení měrného povrchu
- náhodná orientace a zvětšení počtu zrn

# Úprava vzorku pro analýzu - zmenšování velikosti částic



Riziko kontaminace

Dokonalé mletí neexistuje

# Úprava vzorku pro analýzu - zmenšování velikosti částic

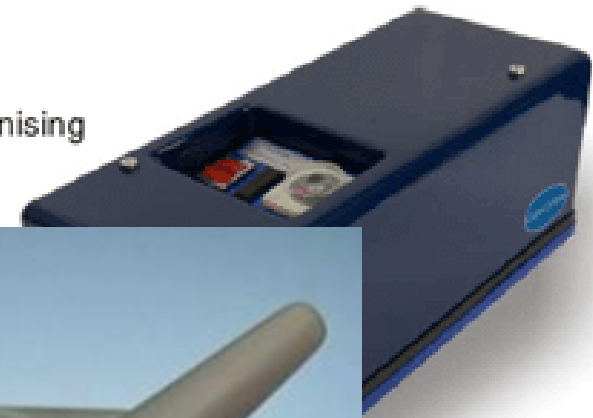
čelistový drtič



vibrační mlýn



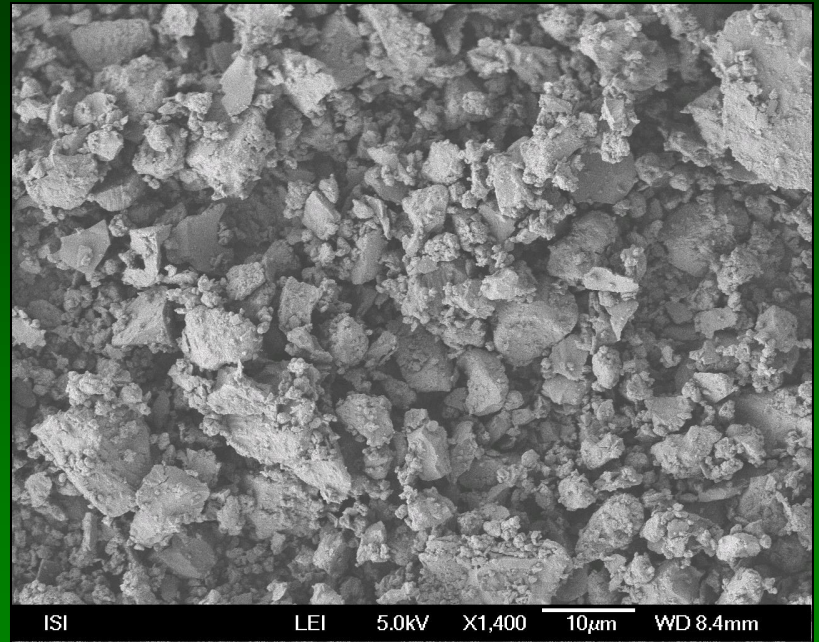
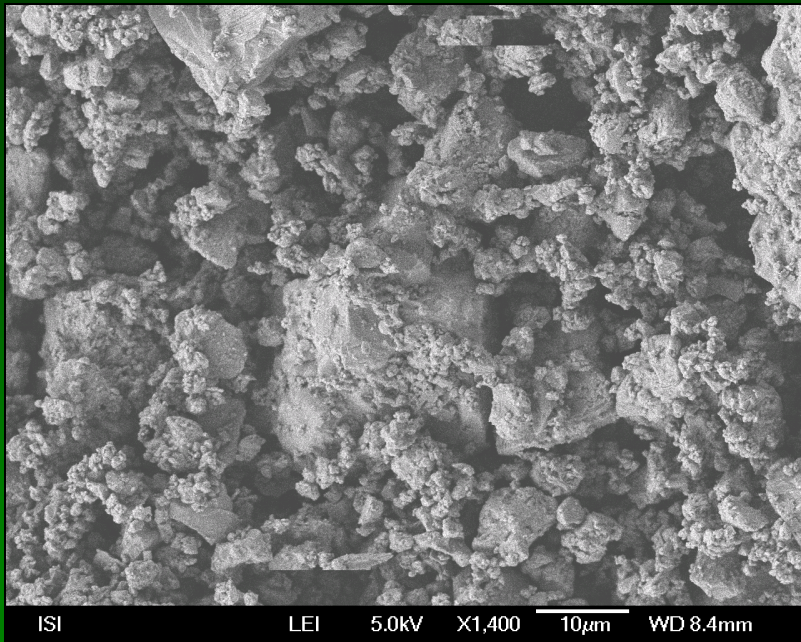
Micronising Mill



tody/m

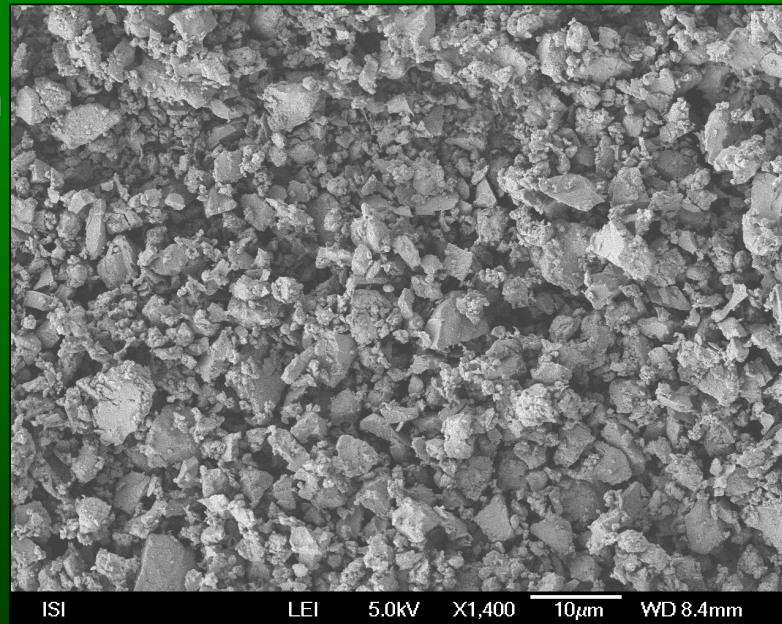


Polypropylene Grinding Jar with Corundum Grinding Elements



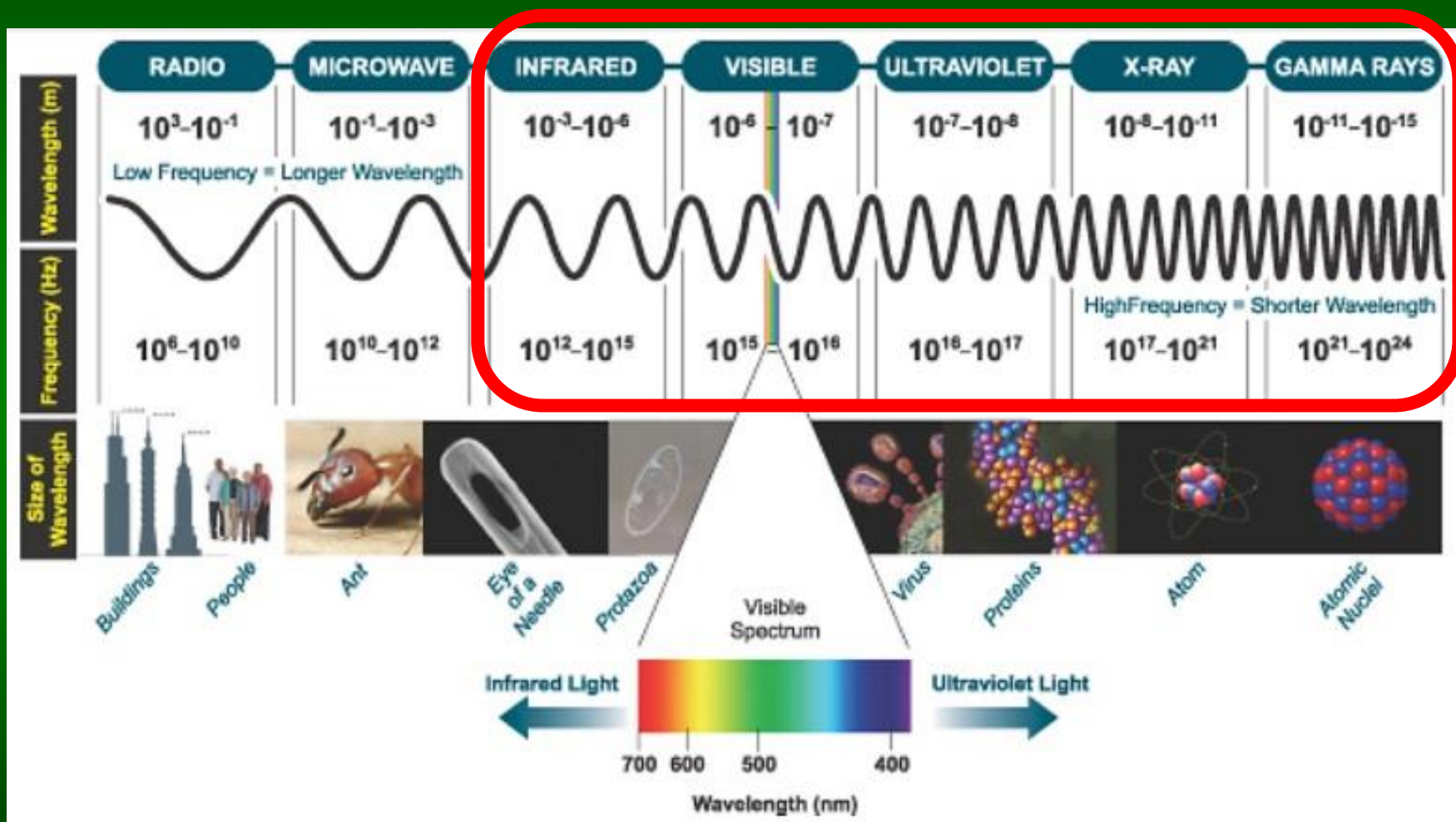
**2min –  
kovový vibrační mlýn**

**2hod – planetový mlýn**



**5min – vibrační mlýn s korundovými elementy**

nepřímá analýza → SPEKTROSKOPICKÉ METODY



přímé pozorování → OPTICKÁ (SVĚTELNÁ) MIKROSKOPIE

# OPTICKÁ MIKROSKOPIE

bez polarizace

*stereomikroskop*



polarizační



# Polarizační optická mikroskopie

- identifikace minerálů a hornin



**určení provenience**

- studium mikrostruktury včetně pórů

identifikace změn optických vlastností minerálů



**výrobní technologie (keramiky)**



# Polarizační optická mikroskopie

detailně viz např. Gregerová, M., Fojt, B., Vávra, V. (2002): Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů, MZM Brno.

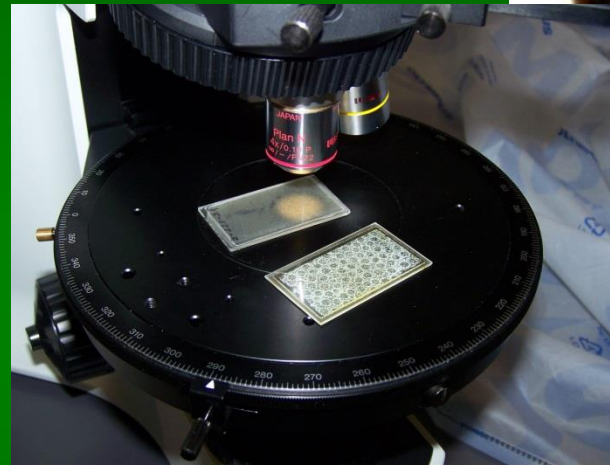
- nábrusy – leštěné, zalití do epoxidu



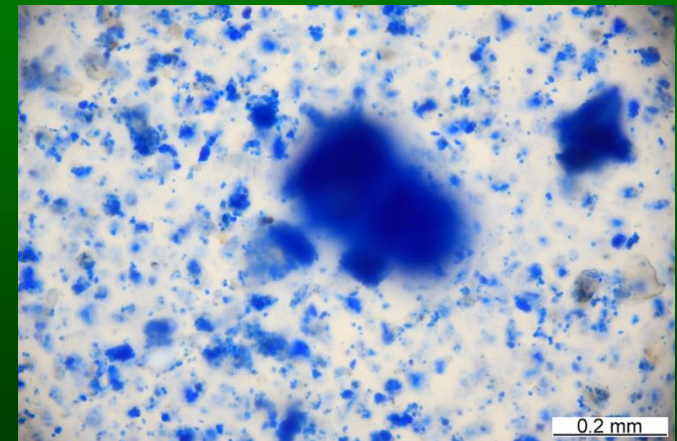
- výbrusy  
30 $\mu$ m

kryté

leštěné



- prášek v imerzní kapalině mezi podložním a krycím sklem



# Polarizační optická mikroskopie

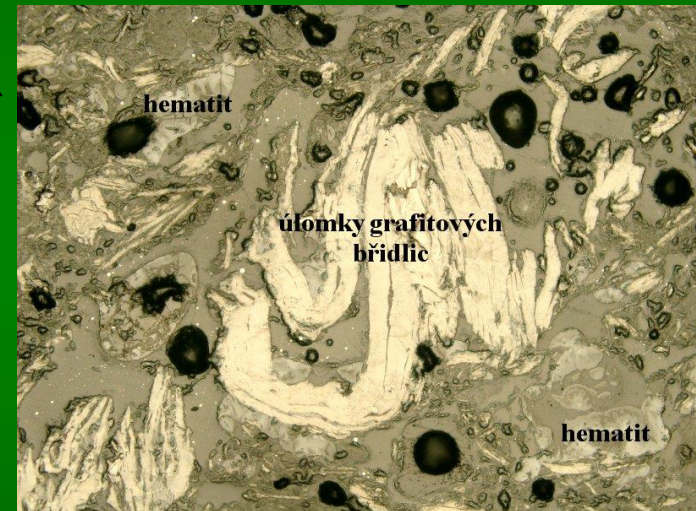
mez rozlišení cca  $1\mu\text{m}$  – omezení vlnovou délkou viditelného světla

## Procházející vs. odražené světlo

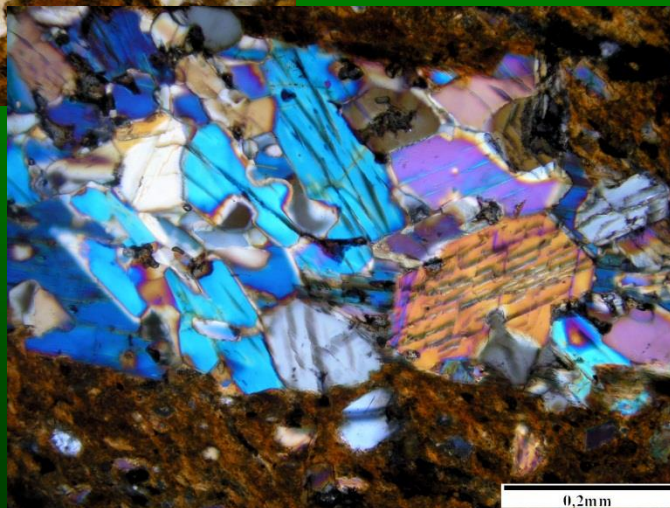


**PPL**

- barva
- pleochroismus
- štěpnost
- reliéf
- povrch



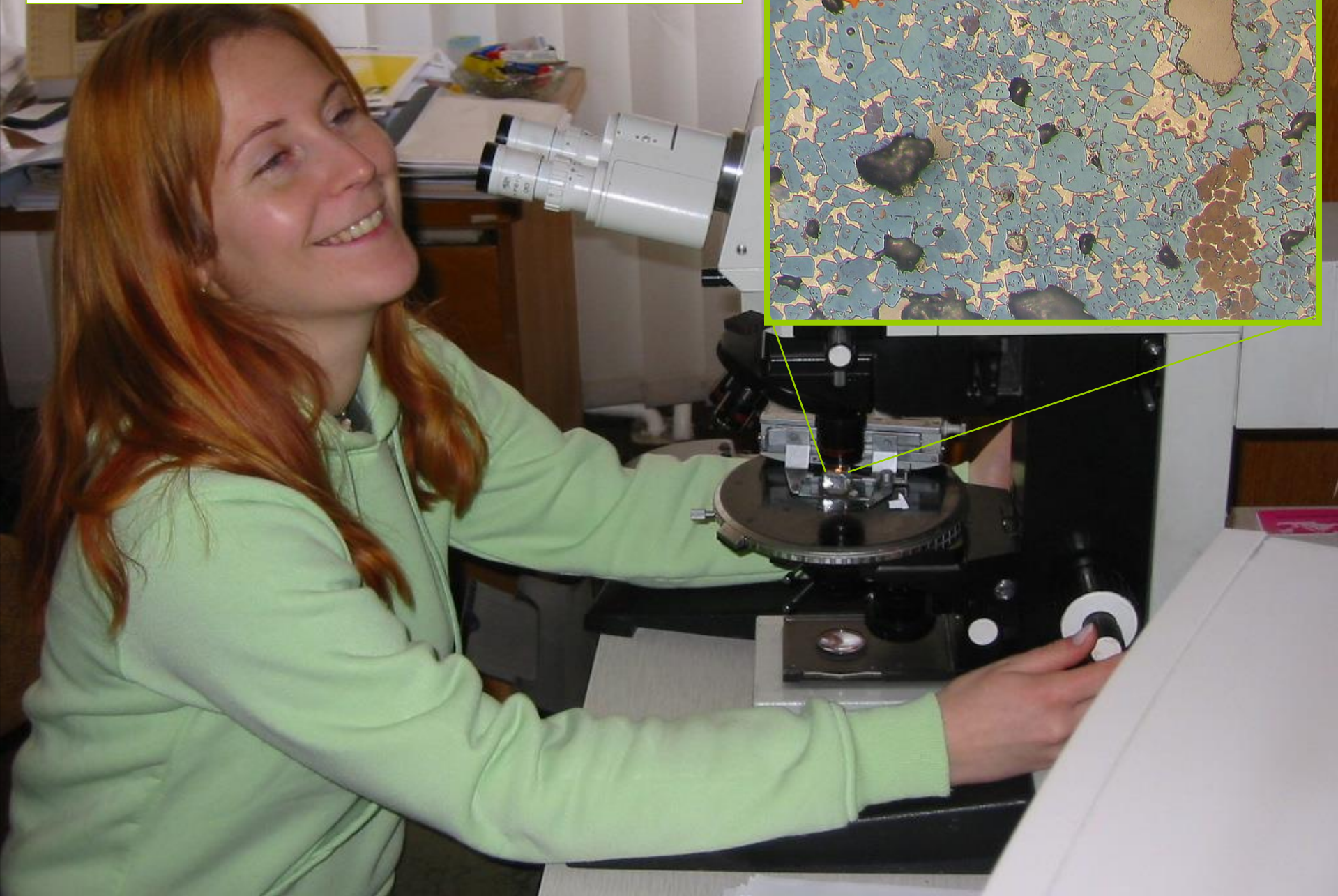
- zhášení
- interferenční  
barvy



**XPL**

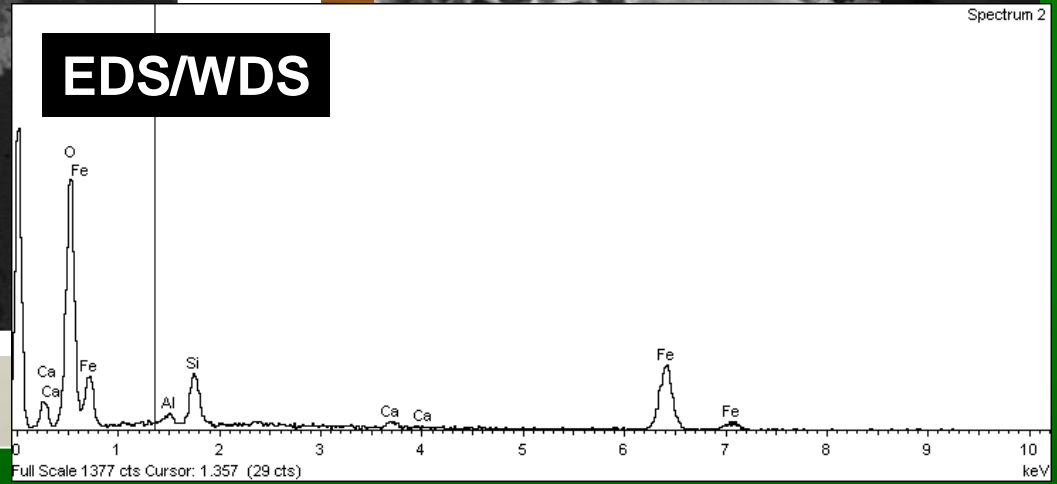
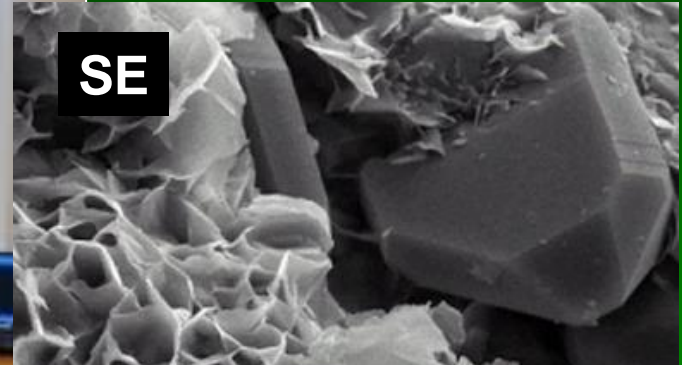
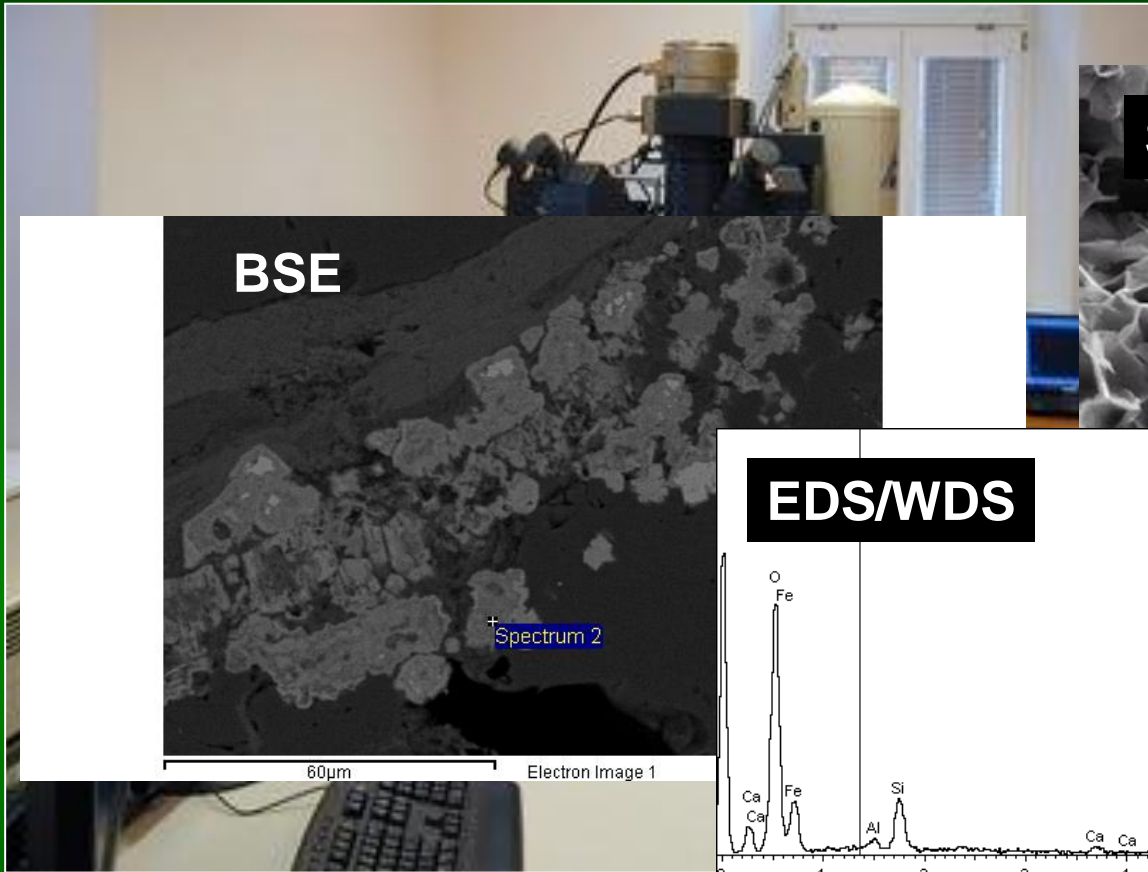


# PLANIMETRICKÁ ANALÝZA (MIKROSKOPICKÁ BODOVÁ INTEGRACE)

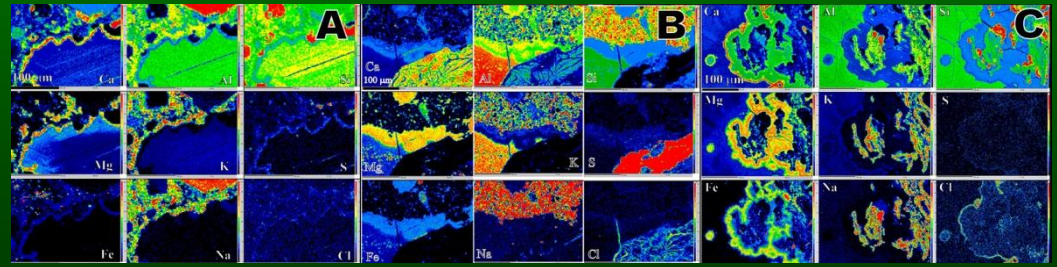


# Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

sekundární a zpětně odražené el., rtg-záření, viditelné světlo

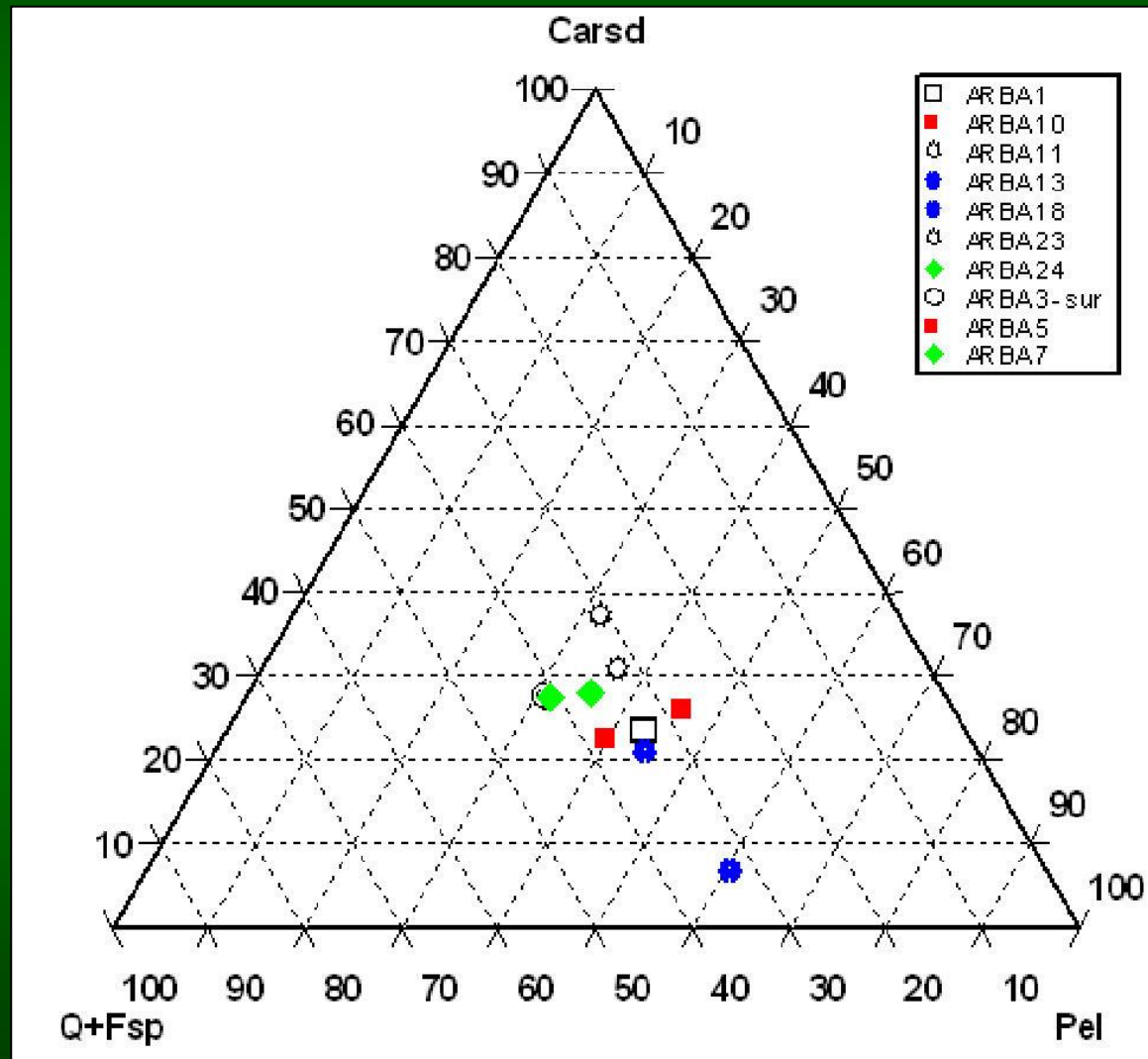


**EBSD**

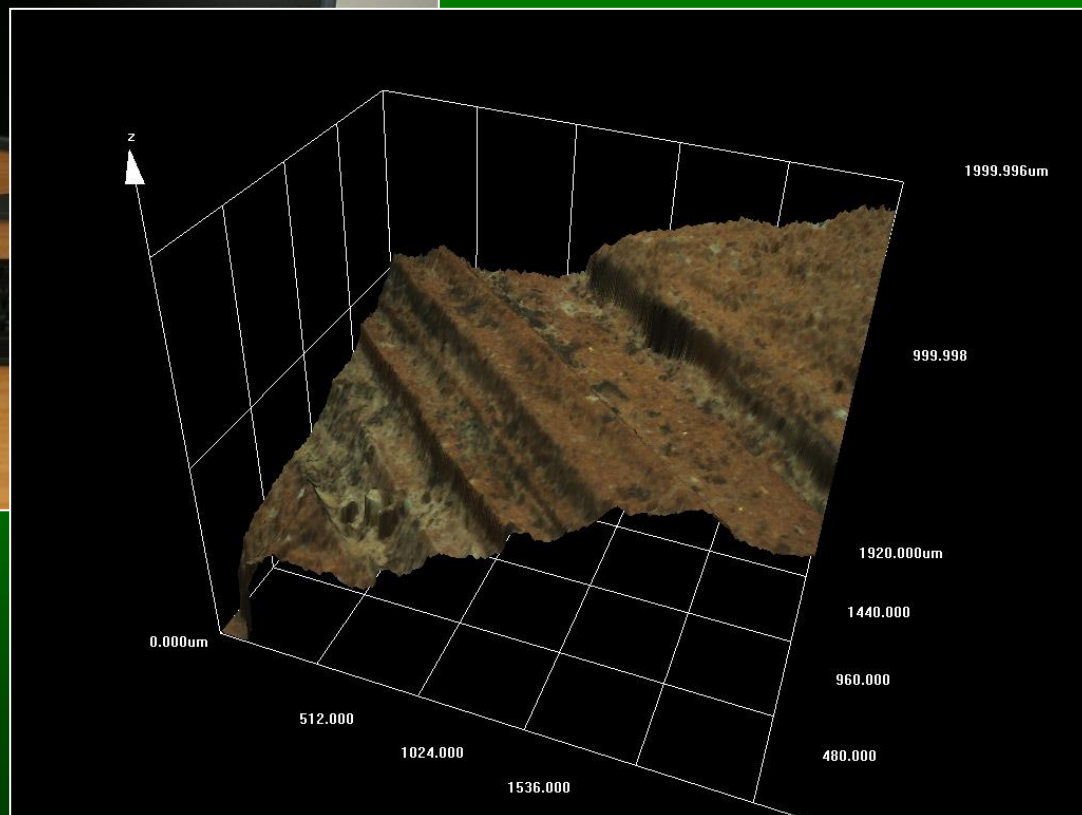


**katodová luminiscence**

# Přepočet chemického složení na NORMATIVNÍ FÁZOVÉ

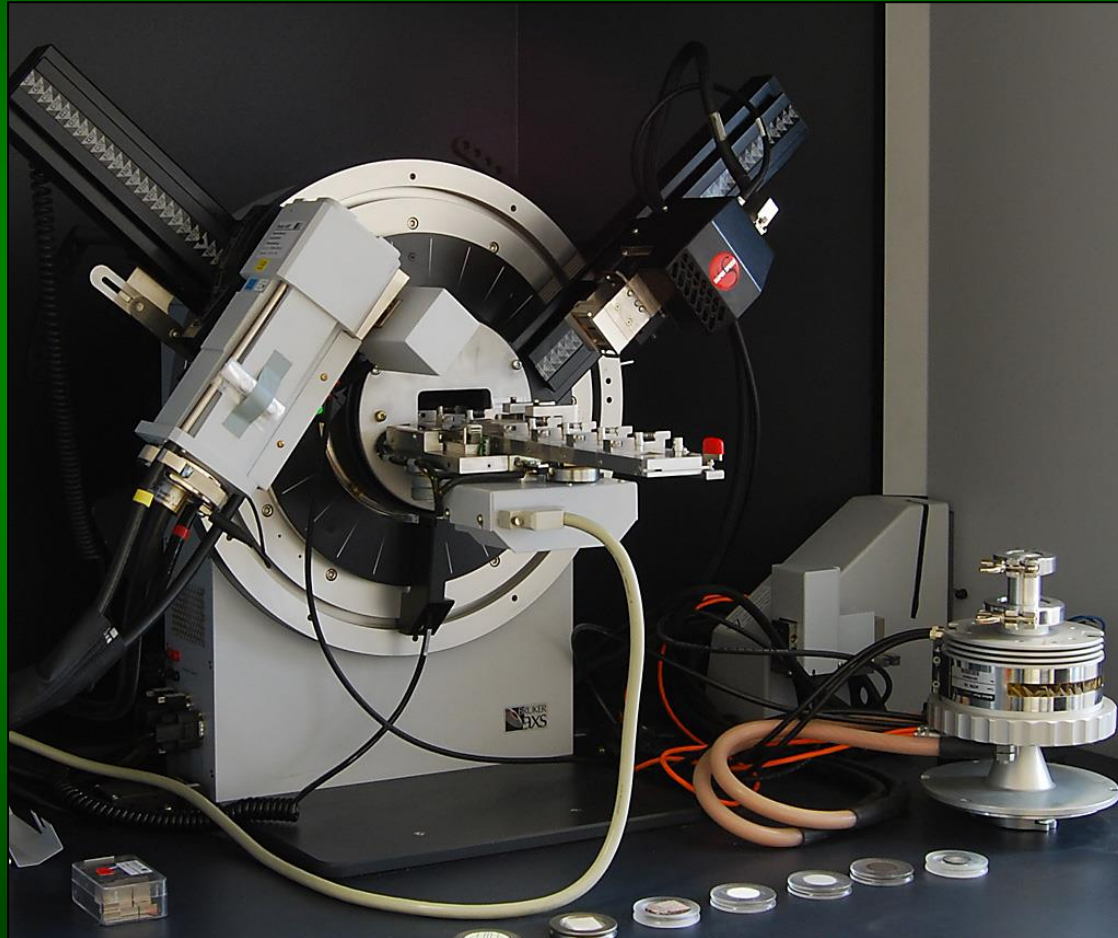


# Laserová konfokální mikroskopie- studium povrchu vzorku



# Rtg-difraktometrie

*Monokrystalová vs. prášková XRD*



VUSTAH - pracoviště rtg-difraktometrie



# XRD - úvod

- **Soubor metod využívajících jev difrakce rtg-záření**
- **Společný základ většiny – studium krystalových struktur nebo analýza vzorků na základě přítomných krystalových struktur (minerálů, fází)**

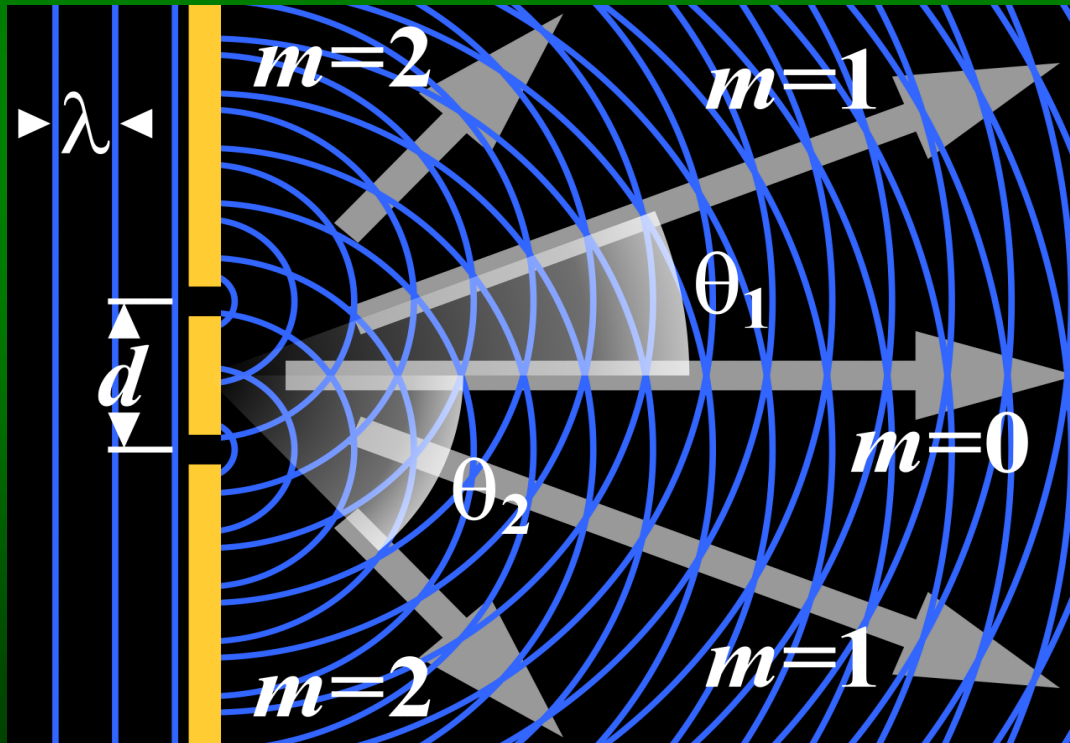
Využití v praxi:

- **Určování a zpřesňování krystalových struktur**
- **Fázová analýza**  
Výzkum, vývoj, kontrola kvality v průmyslu stavebních hmot, keramiky,  
kovů a slitin, ve farmacii a řadě dalších oborů  
Archeologie, restaurátorství  
Studium koroze (degradace materiálů)  
Forenzní aplikace

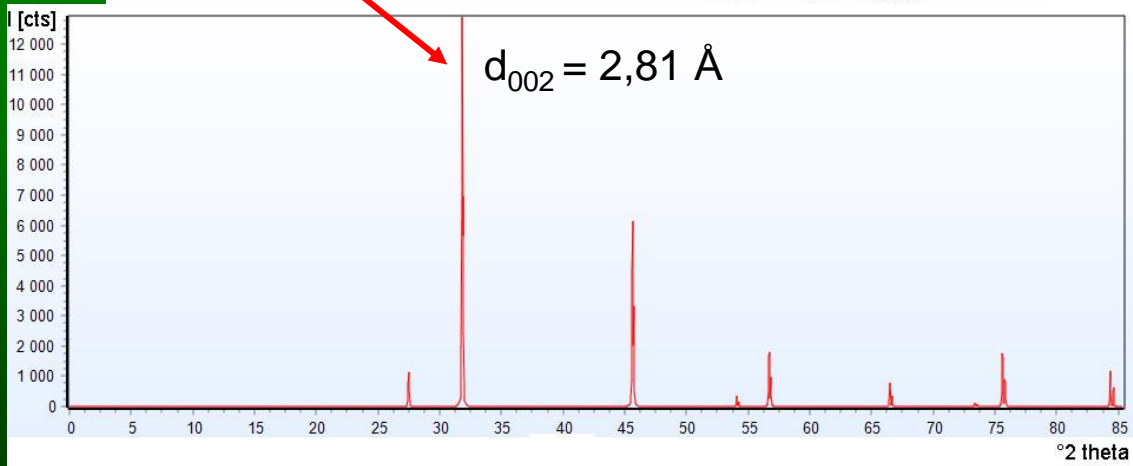
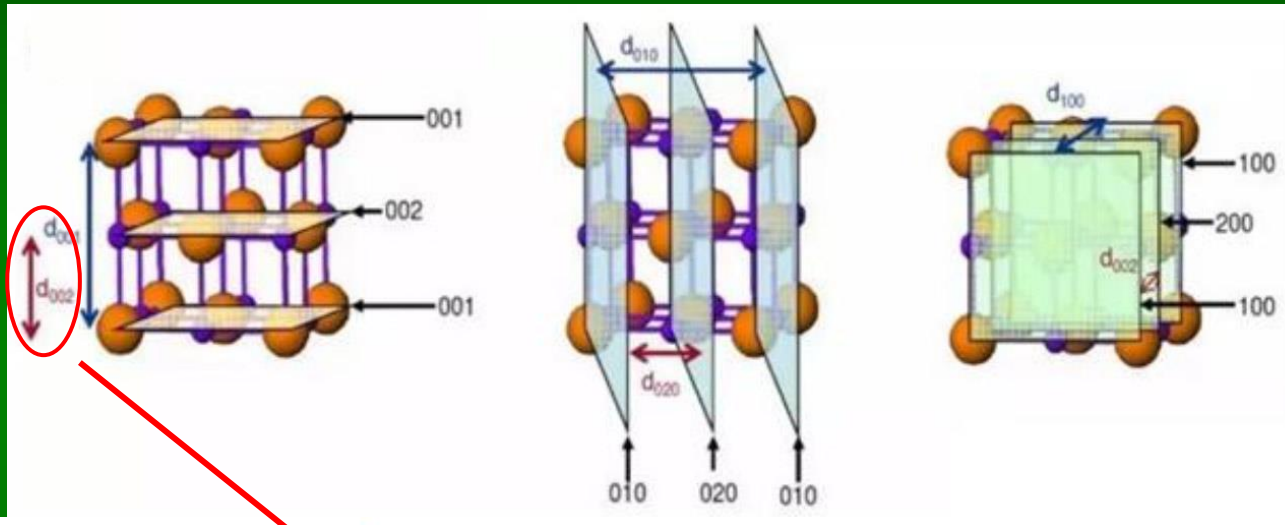
# Difrakce

Co to je difrakce? Česky: difrakce = OHYB

Aby nastala difrakce na periodickém objektu (např. krystalové struktuře), musí být ozářen zářením s vlnovou délkou srovnatelnou s jeho periodicitou.



# Co pomocí XRD měříme?



# Braggova rovnice

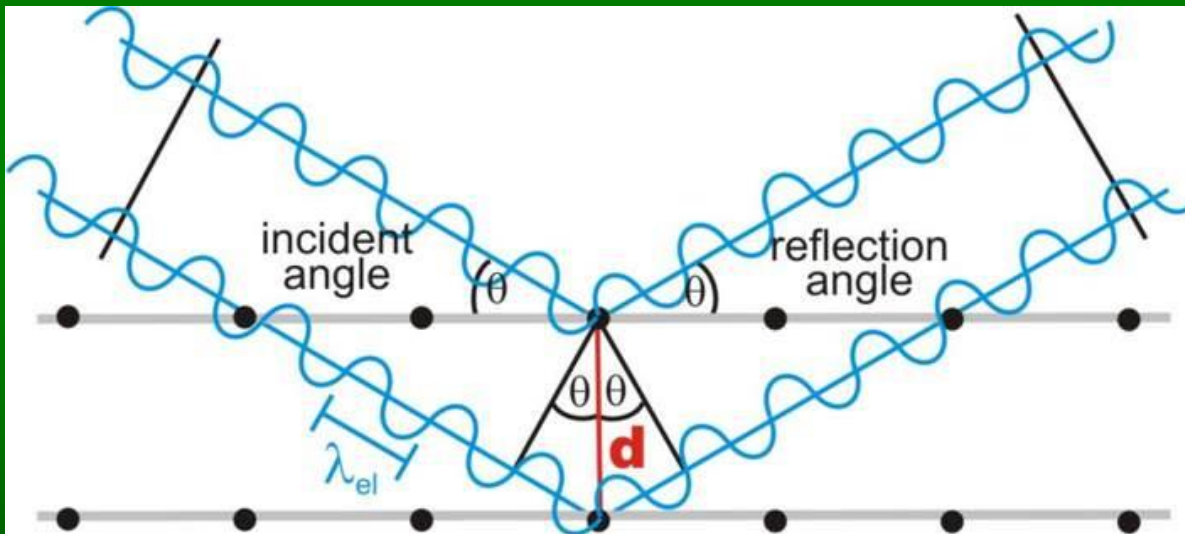
Řád difrakce=celé číslo

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Úhel „dopadu“ záření,  
při kterém dojde k difrakce

Vlnová délka  
(dle materiálu anody lampy)

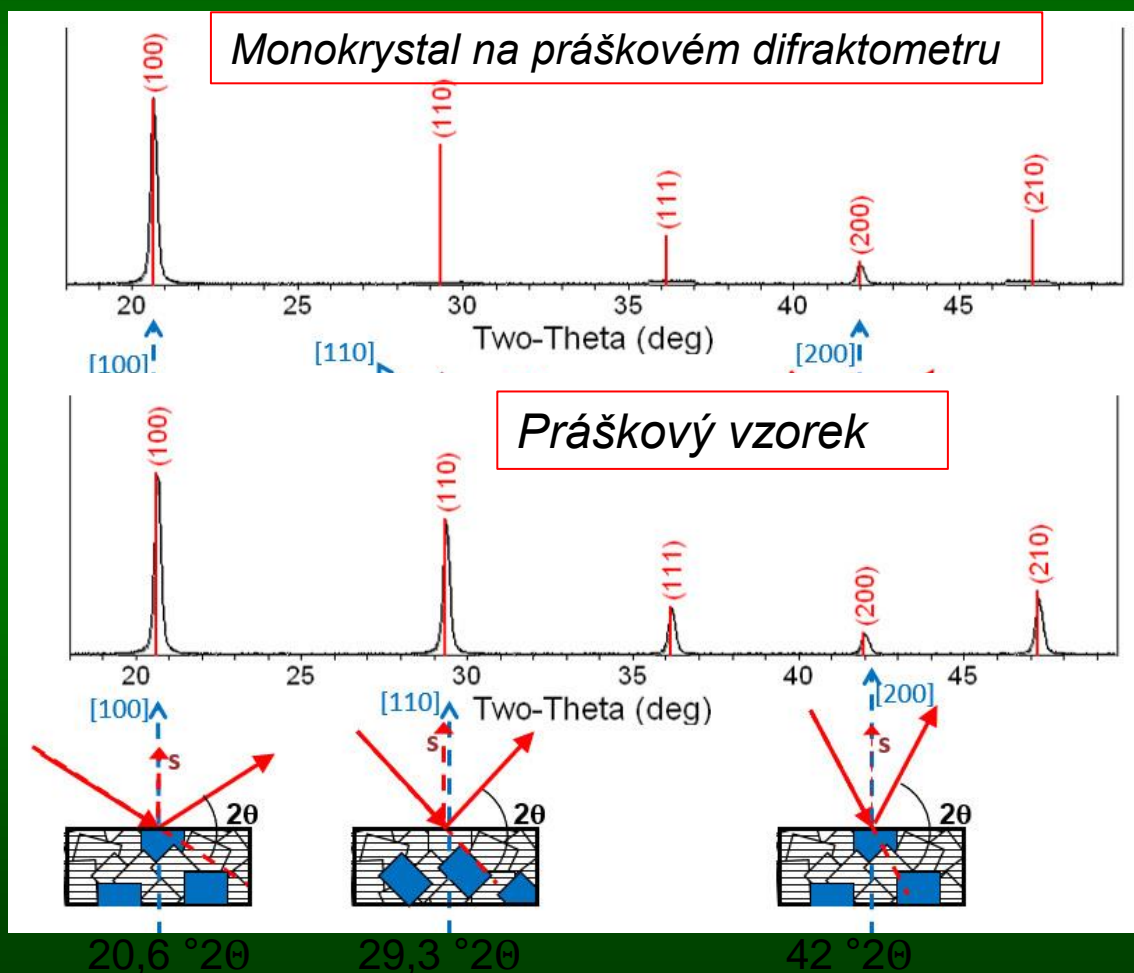
Mezirovinná vzdálenost  
v krystalové struktuře  
(Dle kombinací mezirovinných v.  
identifikujeme struktury = v XRD základ „všeho“)



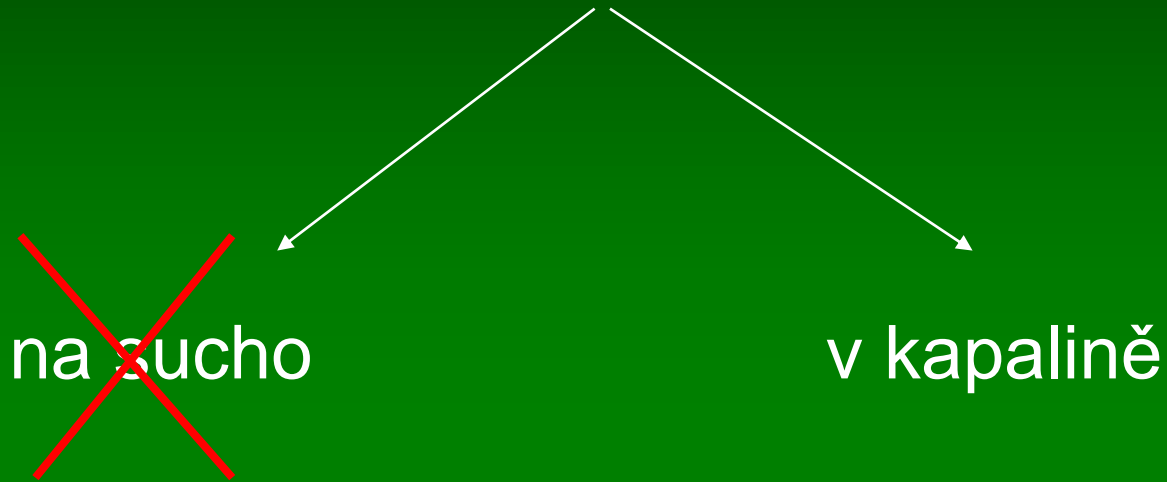
Laueho rovnice vs. Braggova rovnice: dva přístupy k témuž jevu

# Proč práškové vzorky?

Ad 1. Identifikace pouze systémů rovin paralelních s povrchem vzorku = nutnost náhodné orientace zrn prášku



**Ideální velikost zrn  $<10\mu\text{m}$**

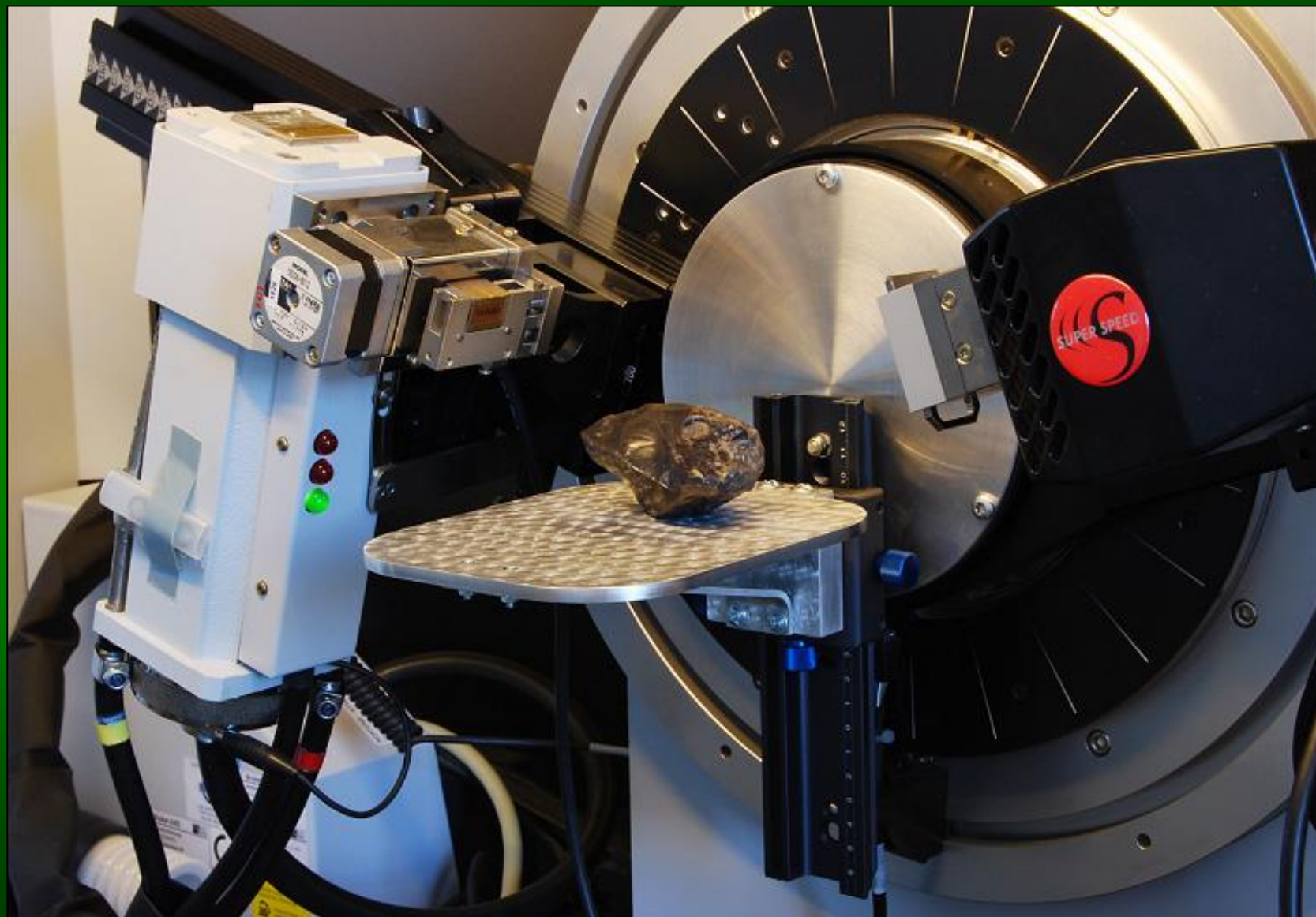


**Přednostní orientace**

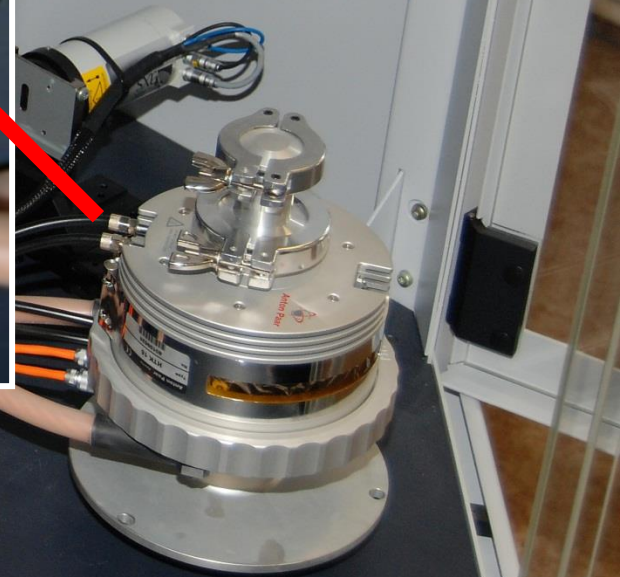
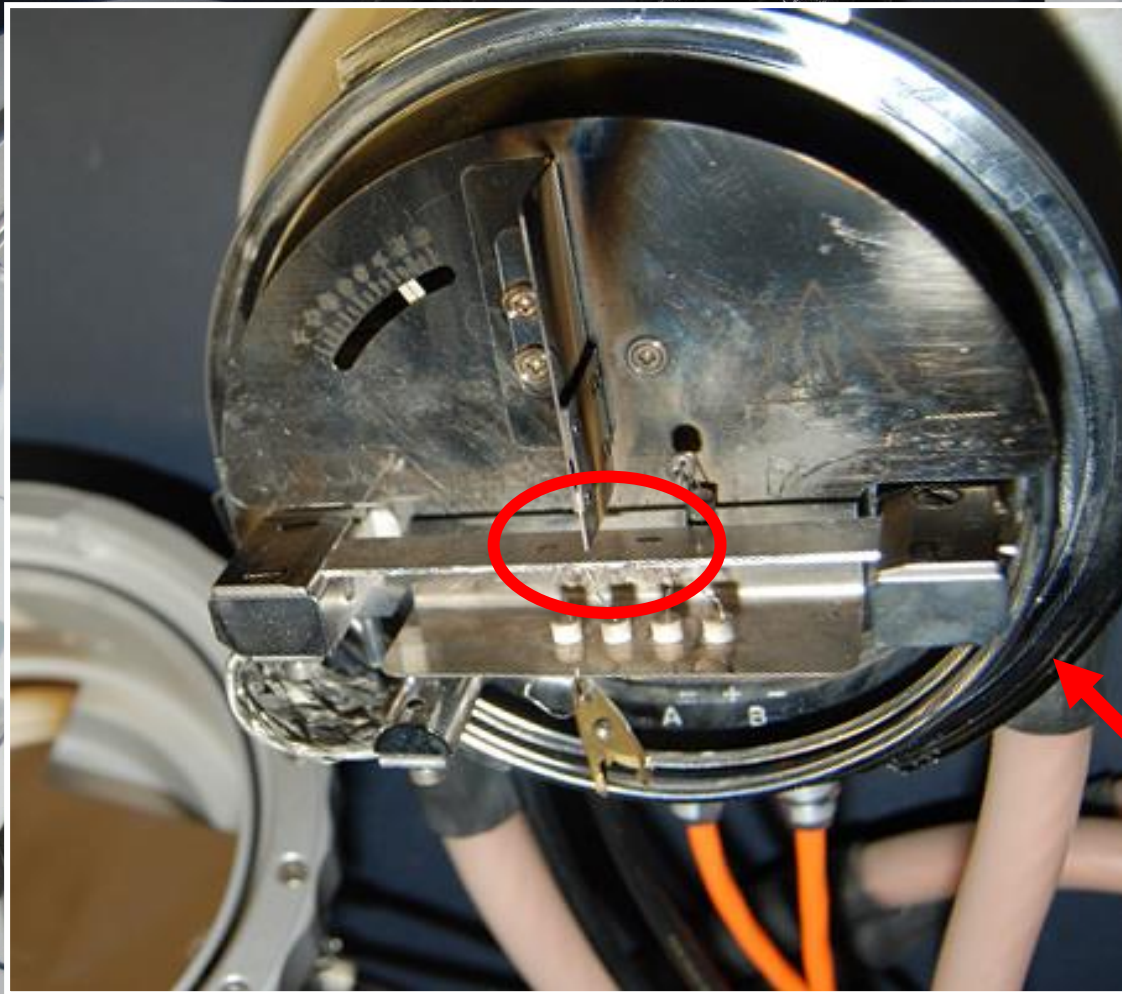
- žádoucí či ne?

# Nedestruktivní analýza kusových vzorků

*archeologie*

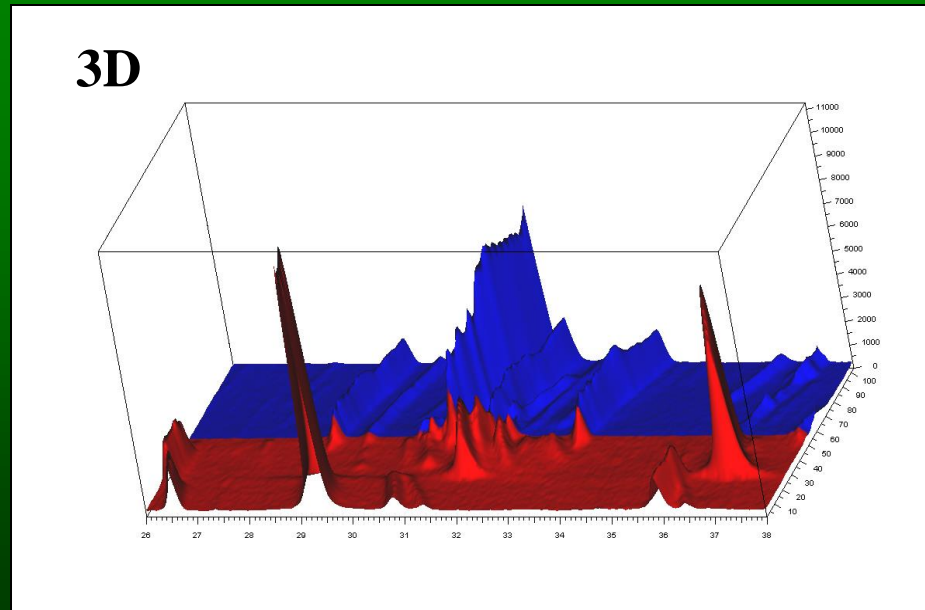
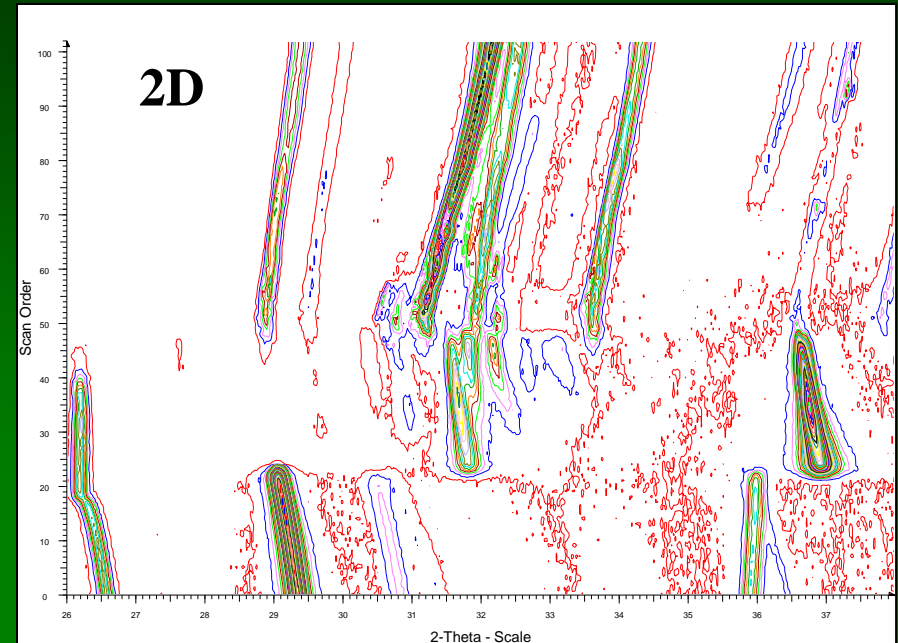
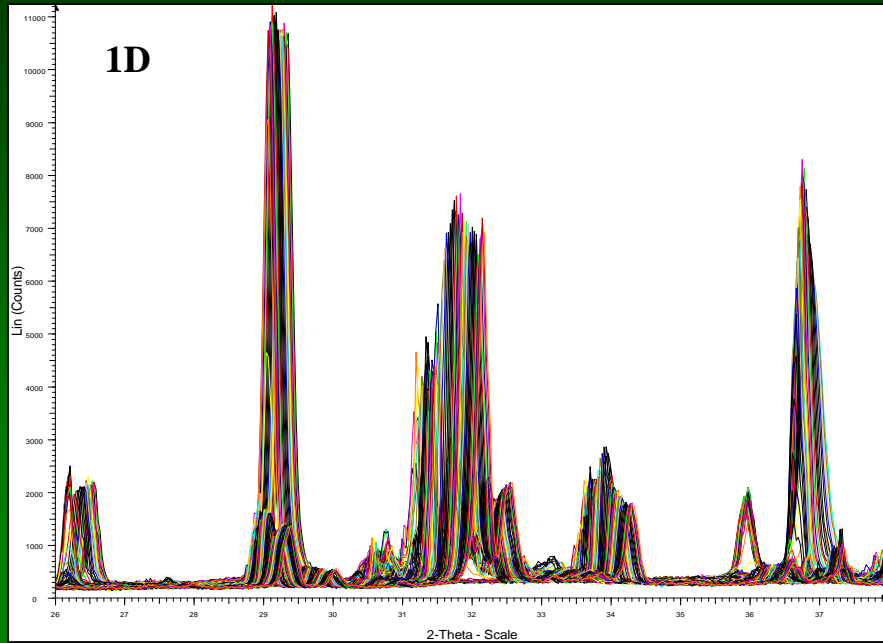


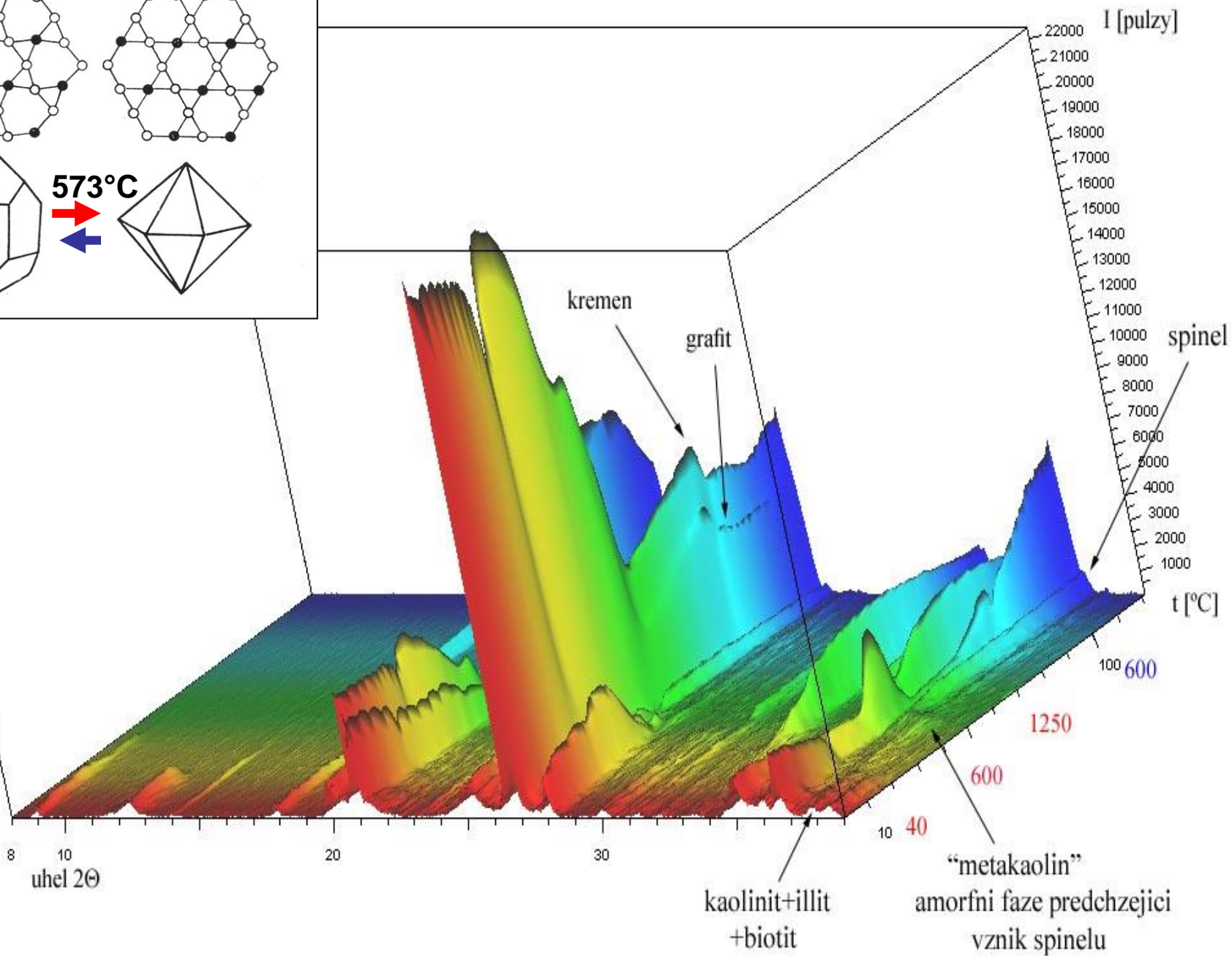
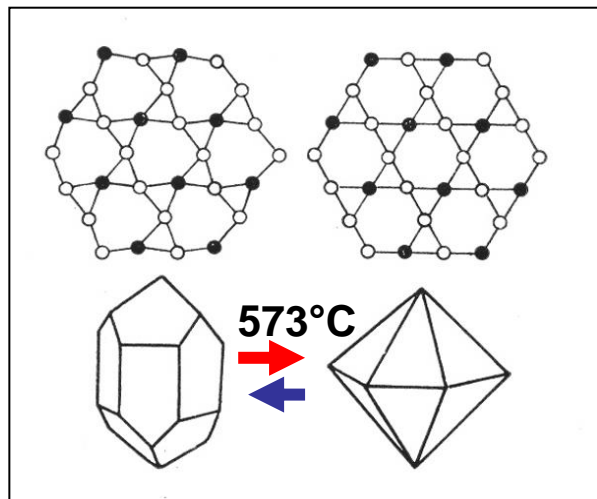
## 2. Vysokoteplotní rtg-difraktometrie (ht-XRD)





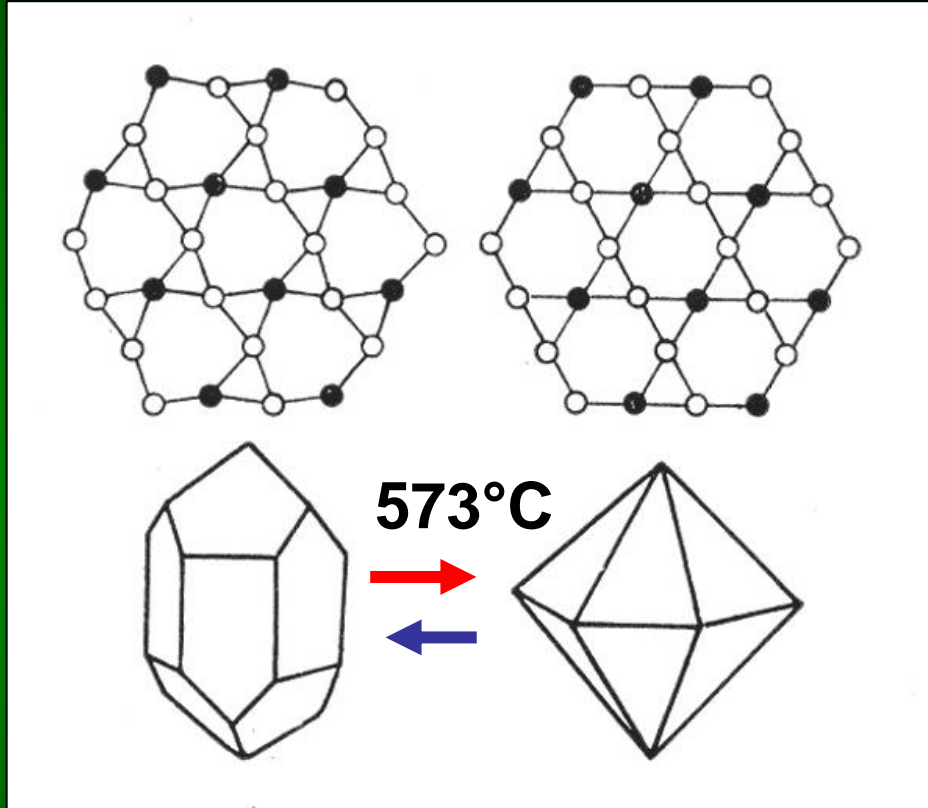
## 2. Vysokoteplotní XRD „Výstup“ vysokoteplotní rtg-difrakční analýzy





## 2. Vysokoteplotní XRD

### Fázové přeměny příklad: křemen nižší - vyšší



### Polymorfie – značení řeckými písmeny

Pozor – v technické praxi opačně než v geologii!!! V technologii-značení polymofrů dle posloupnosti krystalizace z taveniny a následných fázových přeměn během chlazení. Tedy např. u křemene – vyšší  $\alpha$  (v geologii  $\beta$ ), nižší  $\beta$  (v geologii  $\alpha$ ).

# ht-XRD - komplikce



- Měřit ve vzduchu, ve vakuu, či v inertní atmosféře?
  - termální expanze základní buňky

# XRD

- fázová analýza – kvalitativní, kvantitativní
- strukturní analýza
- analýza in-situ za různých podmínek
- velikost krystalitů, přednostní orientace...
- měření napětí

# Termická analýza

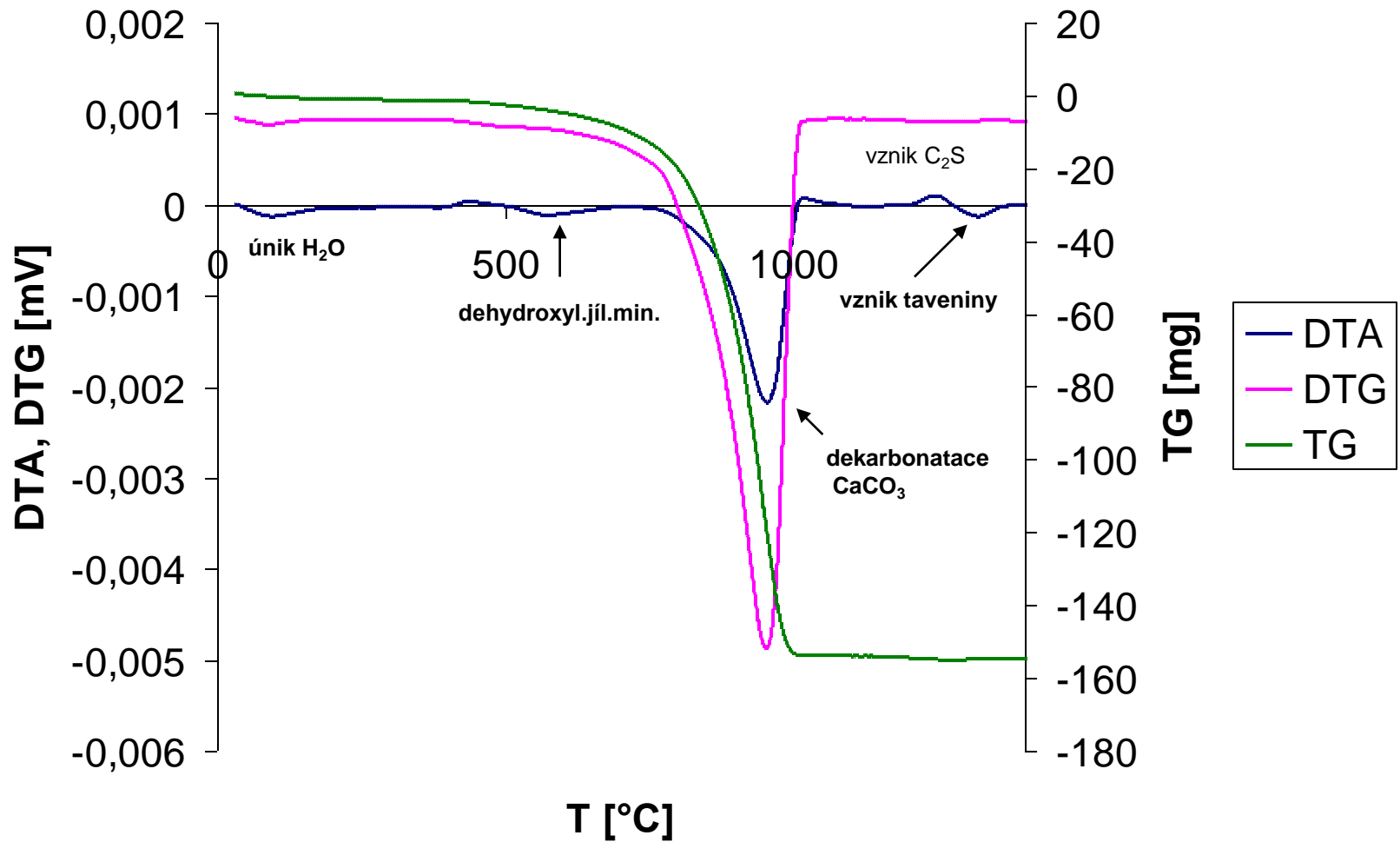


**NEBEZPEČÍ  
POPÁLENÍ**



# SUROVINOVÁ MOUČKA

Příklad – studium výpalu slínku ze surovinové moučky



# Co to je KERAMIKA?

Nejrozšířenější recentní keramika?

Keramika – mullitová, korundová,  
cordieritová, zirkoničitá..., technická vs.  
užitková, ARCHEOLOGICKÁ

Porcelán

Žárovzdorné hmoty – šamot, dinas



# Základní klasifikační parametry petrografie archeologické keramiky :

- Složení ostřiva (píščitá, grafitová, slídová)
- Zrnitost ostřiva
- Porosita
- Charakter pojiva
- Mikrostruktura
- Modální složení (ostřivo:pojivo:porosita)
- Charakter výpalu a odhad teploty
- Obsah biomasy, obsah karbonátů, přítomnost starší keramiky, engobování, glazování, zakuřování
- Asociace specifických akcesorických minerálů, charakterizujících různé provenience
- Sekundární mineralizace – vivianit, sekundární karbonáty apod.

# Keramické proměnné

## Keramické proměnné:

- **Plniva (plastické suroviny)**
- **Ostřiva (neplastické suroviny)**
- Taviva
- Lehčiva
- **Teplota**
- Výdrž

### – Plniva:

- Podle typu jílového minerálu
- Podle podílu příměsí (např. karbonátový mikrit, grafit, biomasa)

### – Taviva:

- Živce (alkalické, plagioklasy)
- Kostní moučka
- Z hornin např. fonolity, trachyty, nefelinové syenity
- Potaš
- Skelná taviva – skla s vhodnou teplotou tání
- Frity – skla tavená pro použití v glazurách.

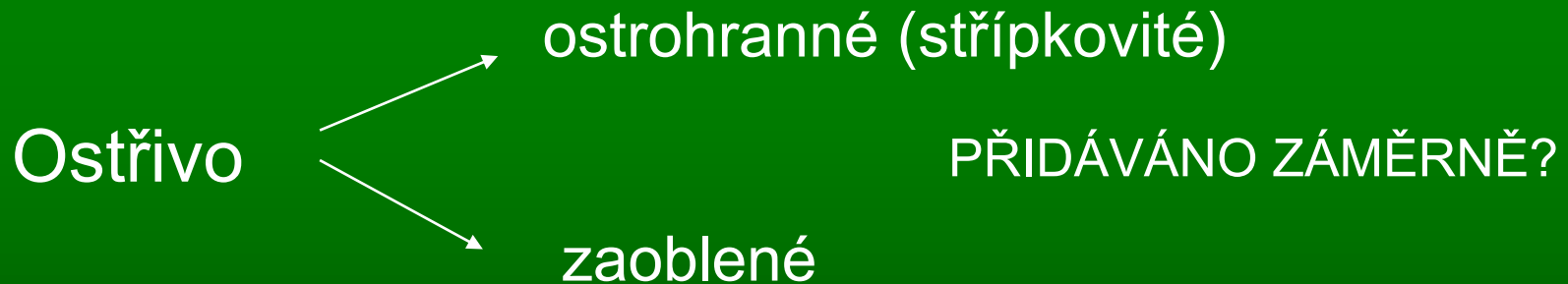
### – Ostřiva:

- Úlomky minerálů (křemen, alkalické živce, plagioklasy, muskovit, biotit)
- Úlomky hornin:
  - Magmatické - aplity, granity, diority, pegmatity, kyselé a bazické vulkanity;
  - Sedimentární - křemence, jemnozrné pískovce, arkózy, droby, silicity, vápence, zpevněné aleurity a aleurit-pelity;
  - Metamorfované – slídové břidlice, grafitové břidlice, ruly, granulity, metabazity (amfibolity, amfibolové břidlice)

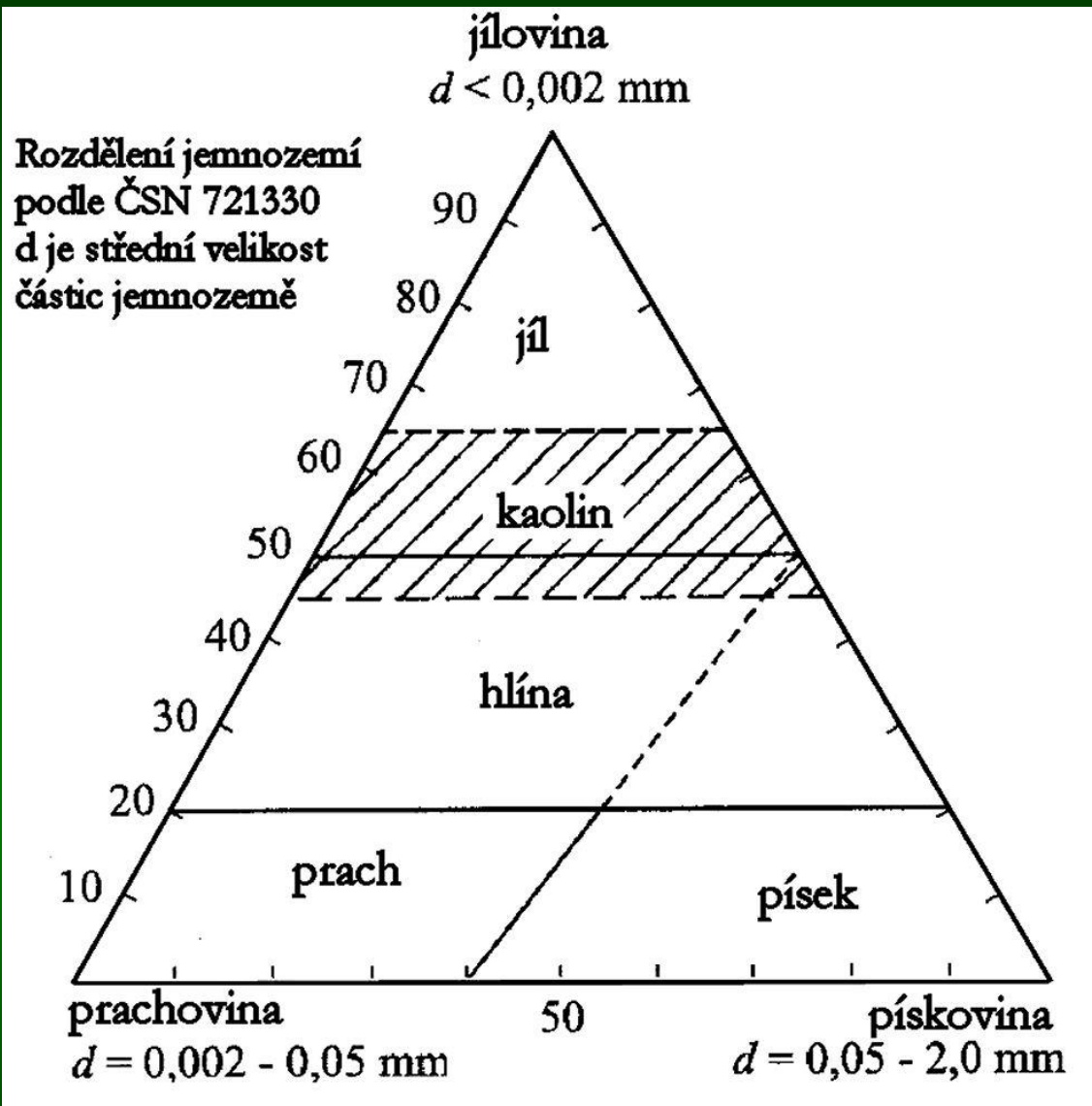


# (Optická) mikroskopie:

- přednosti vs. nevýhody, rozlišení



Póry



Klasifikační diagram používaný pro třídění zemin (ČSN 72 1330)

# Zrnitost keramiky

*Doporučená velikost zrna pro rozlišování zrnitosti ostřiva keramických střepů:*

- velmi hrubě zrnitá keramika: >2,5 mm
- hrubě zrnitá: 1,5-2,5 mm
- středně zrnitá: 1,5-0,5 mm
- jemně zrnitá: 0,1-0,5 mm
- celistvá: <0,1 mm

**Nelze uplatnit zrnitostní škálu sedimentů!**

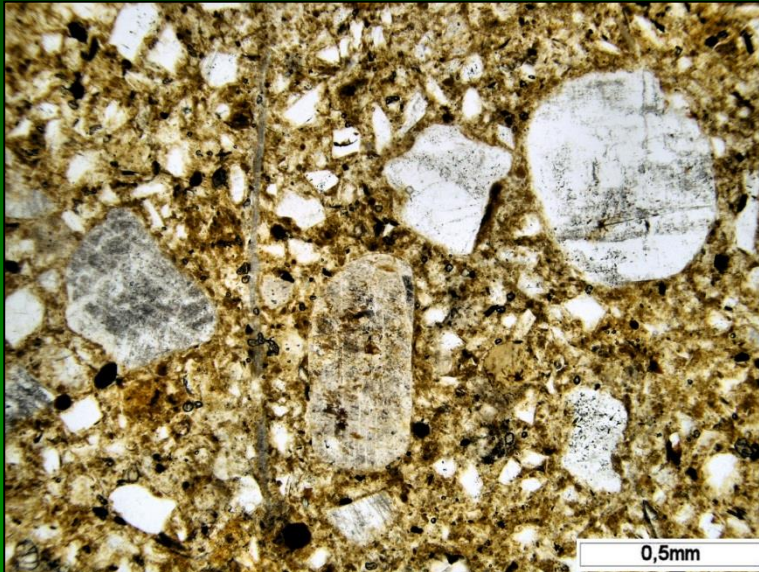
**Pelity tvoří plastickou složku!**

# Před výpalem a sušením

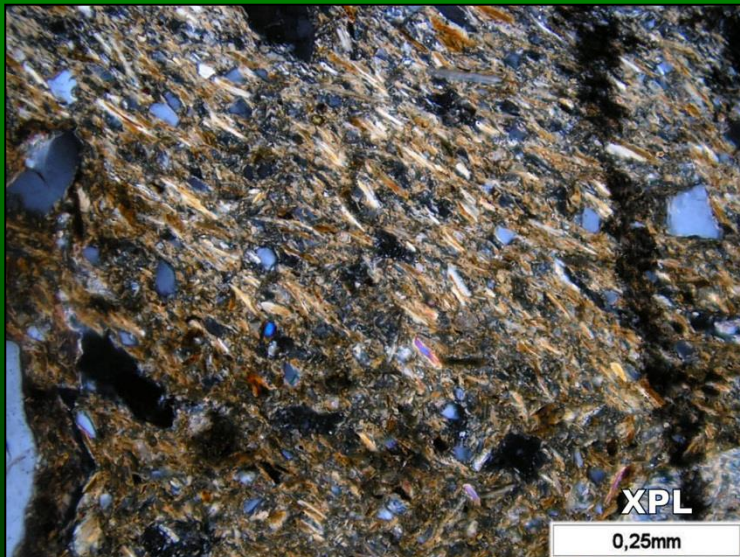
- plastické a neplastické suroviny a jejich získávání a úprava
  - vytváření

# Mikrostruktury – důsledek výběru surovin a vytváření

- všesměrně zrnitá

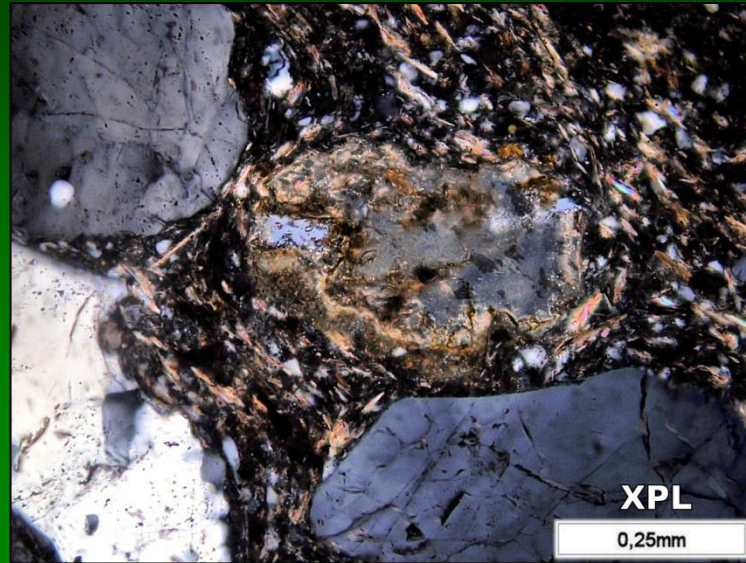
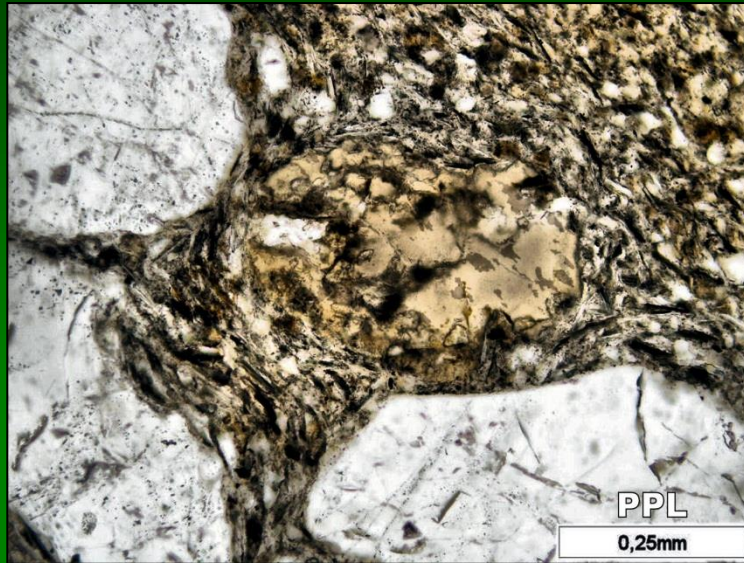


- paralelní

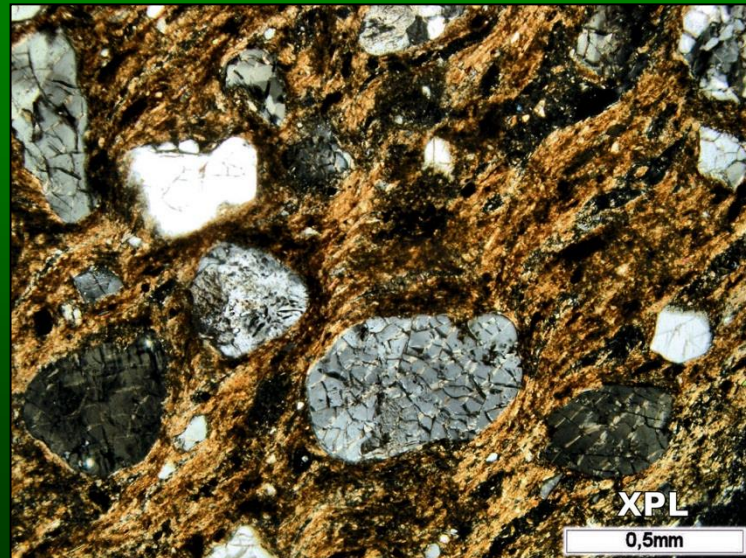
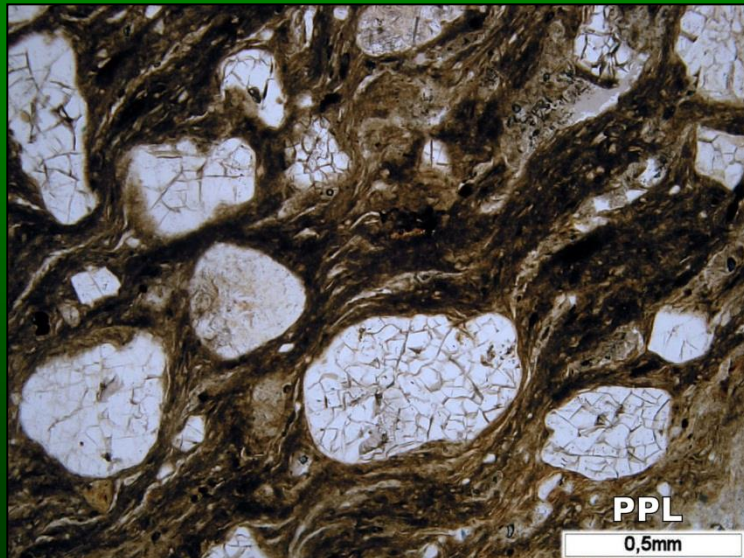


# Mikrostruktury

- lentikulární



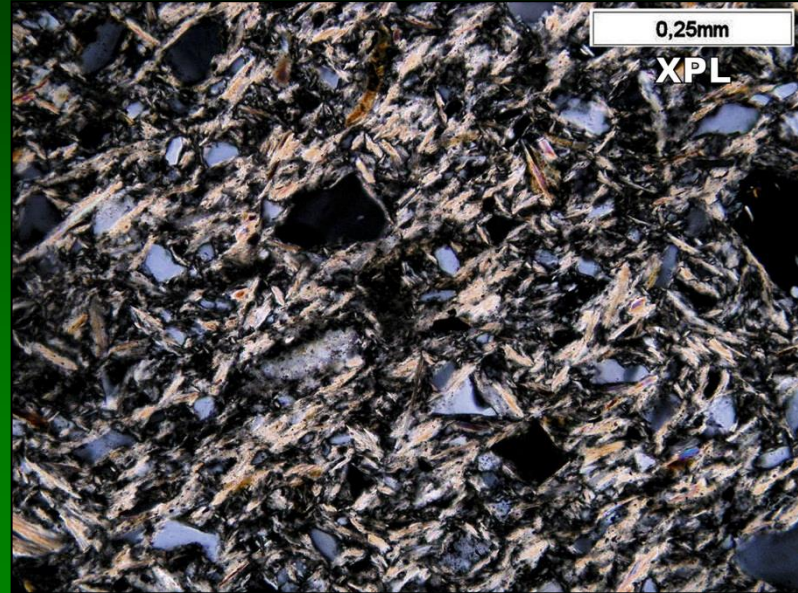
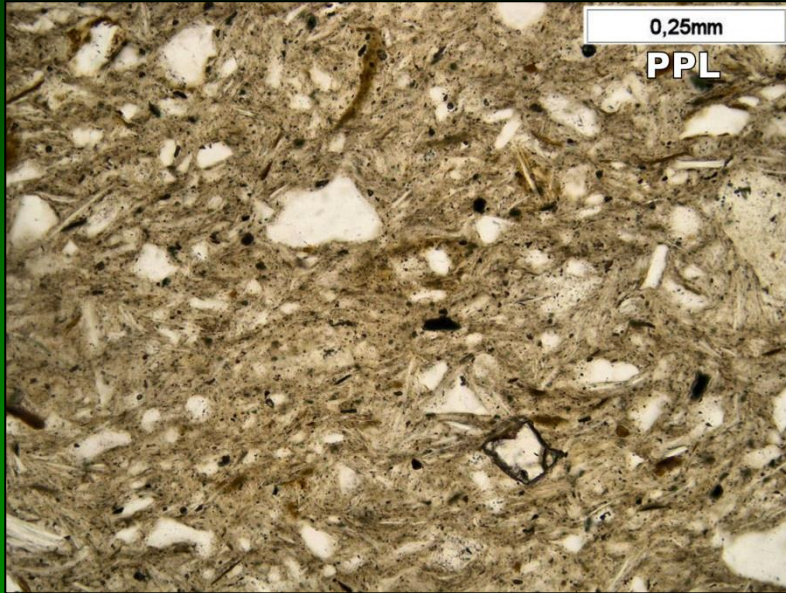
- lentikulární



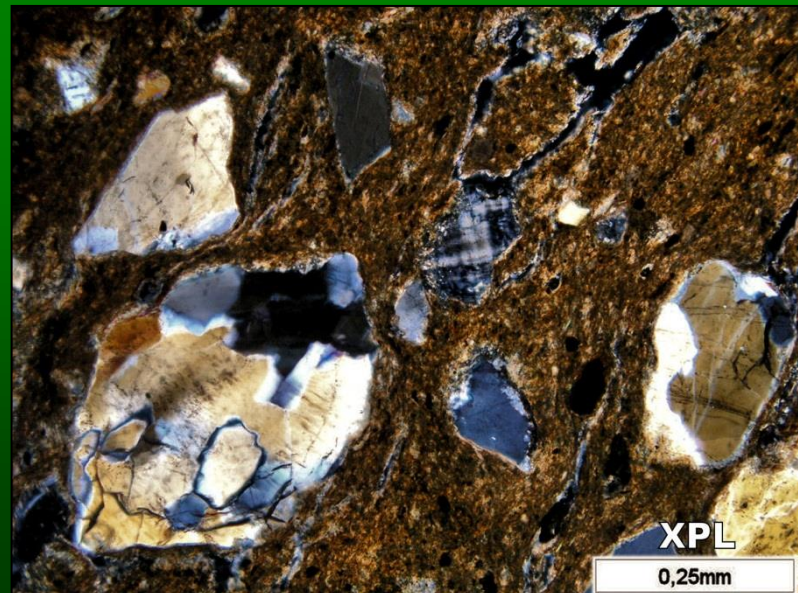
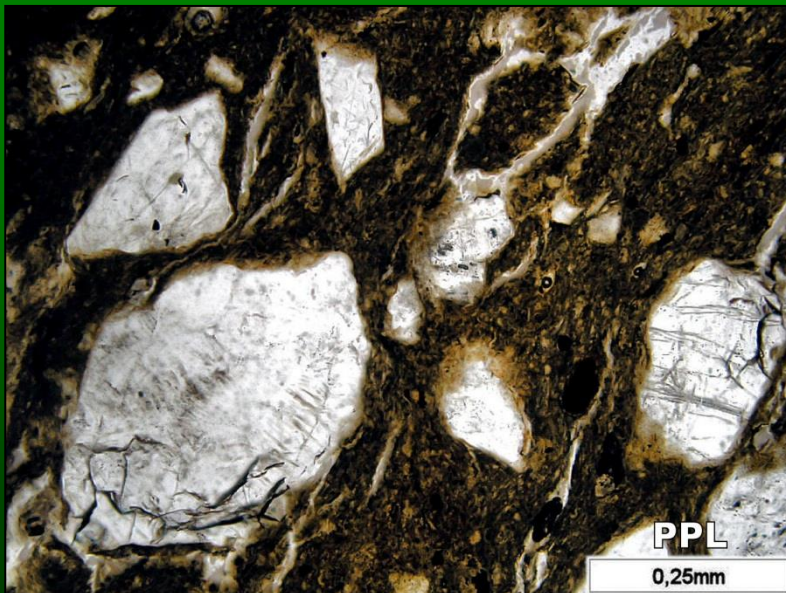


# Mikrostruktury

- retikulární

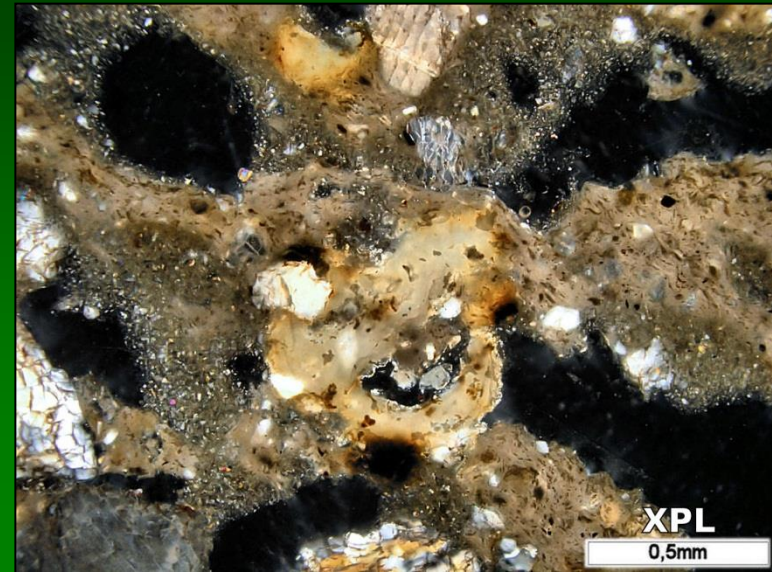
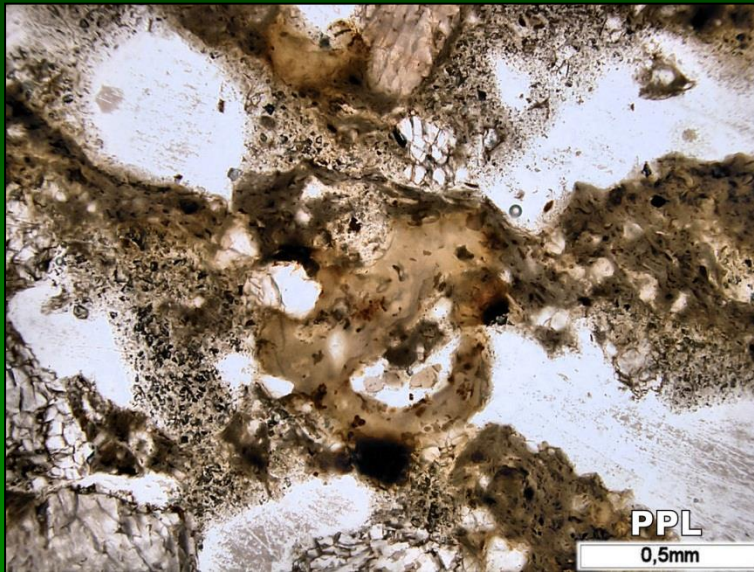


- fluidální

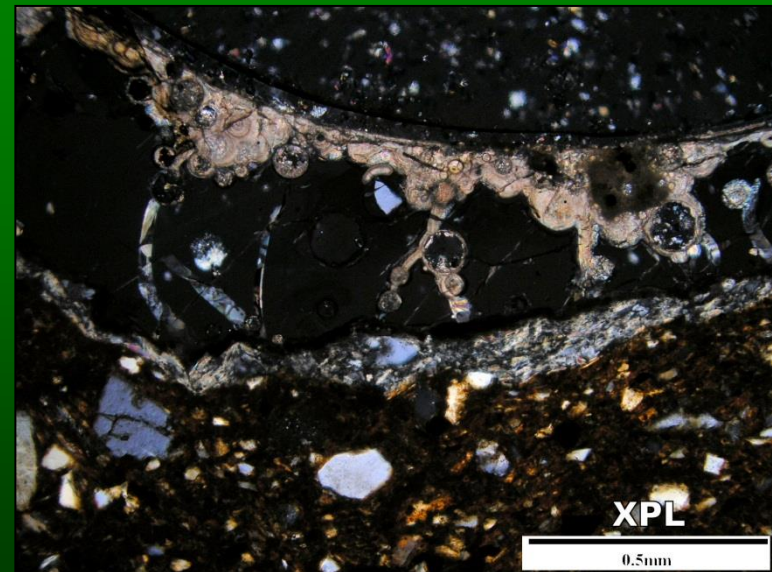
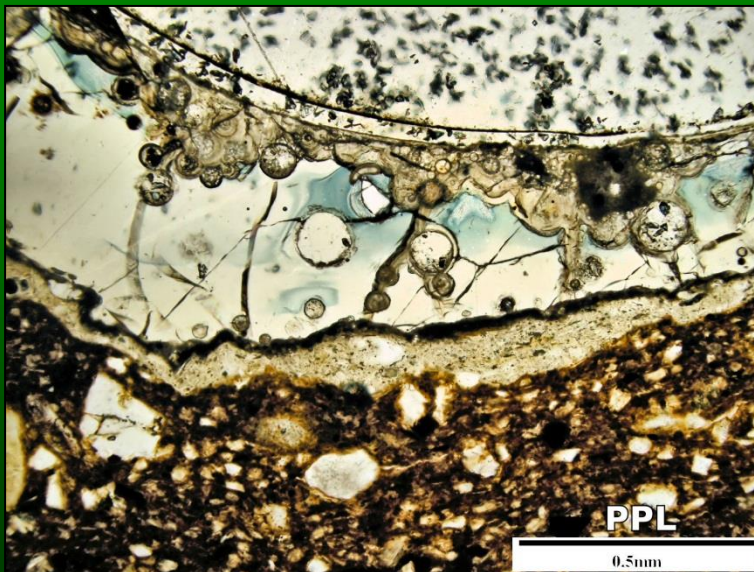


# Mikrostruktury

- reliktní

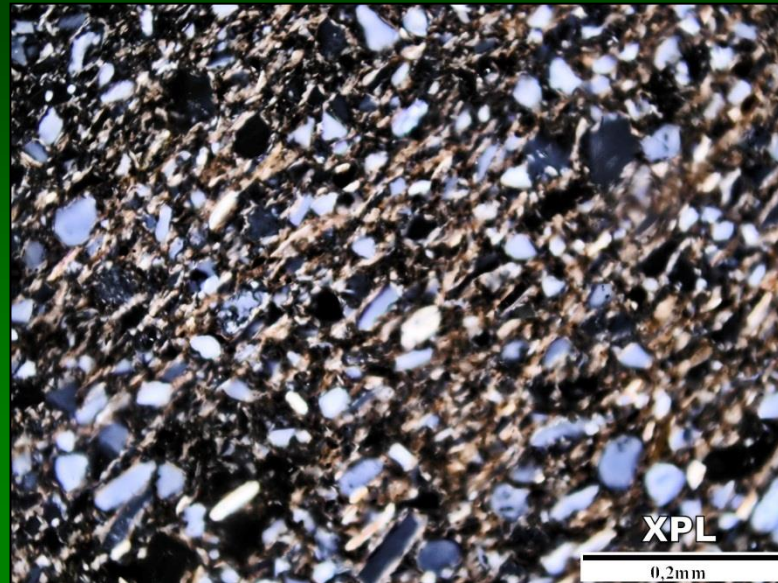


- hyalinní - glazury



# Typy keramiky dle ostřiva

- písčité

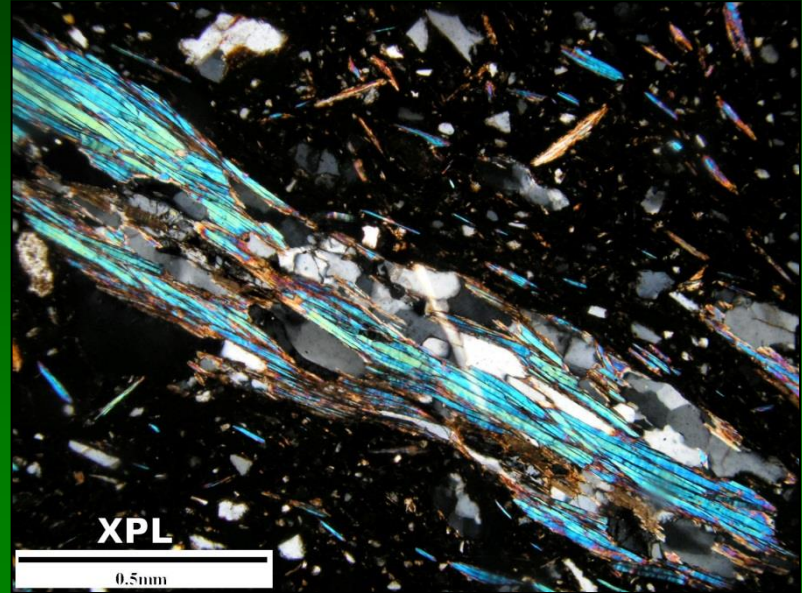
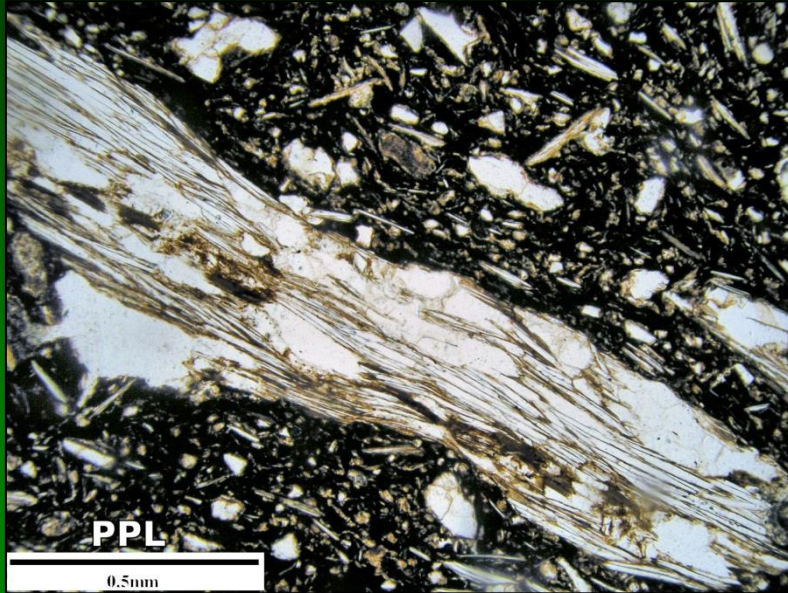


- slídová

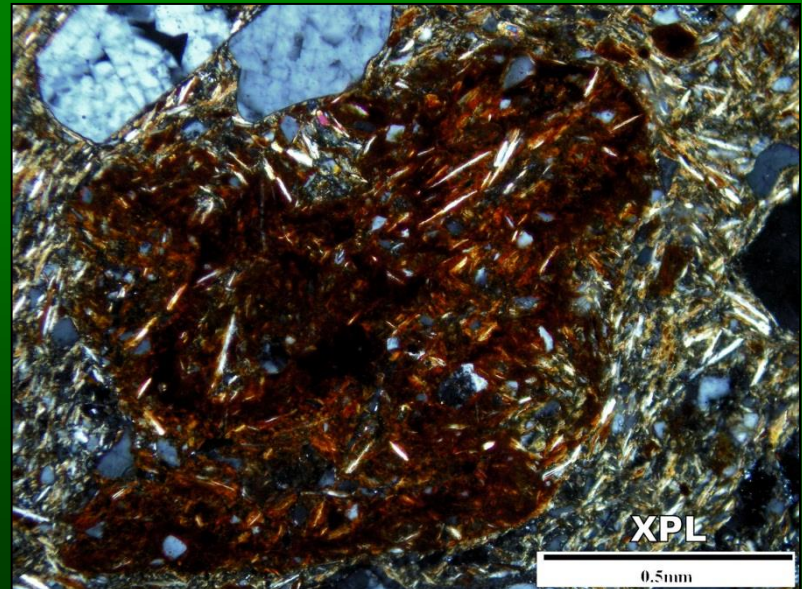
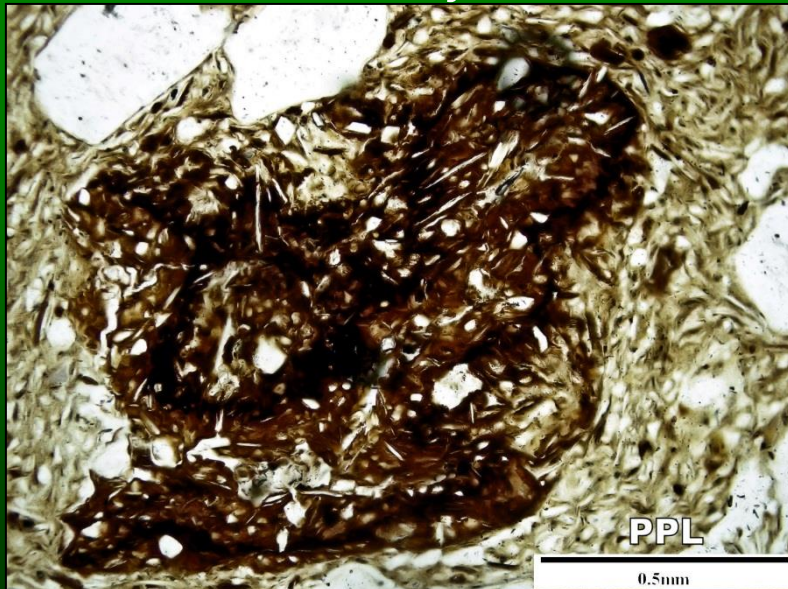


# Typy keramiky dle ostřiva

- grafitová

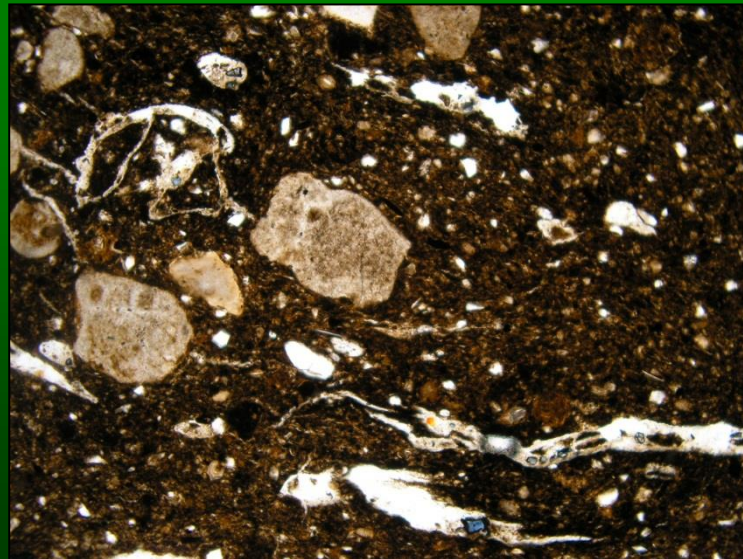
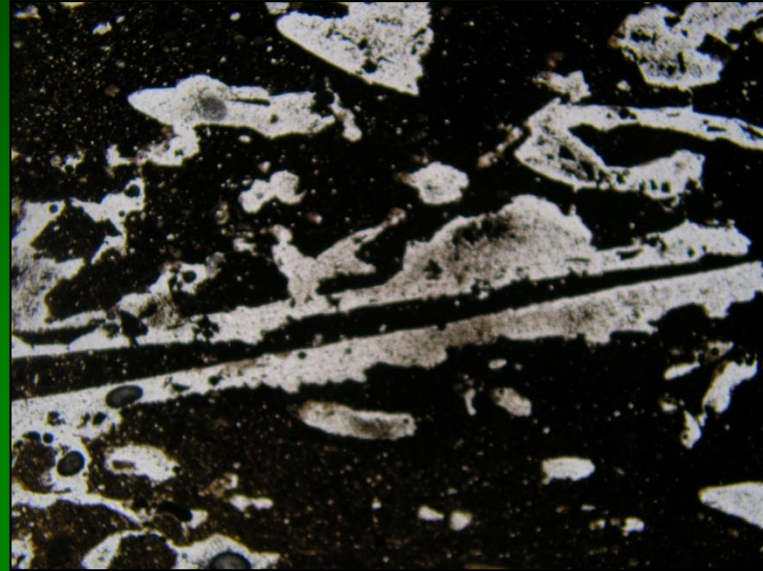
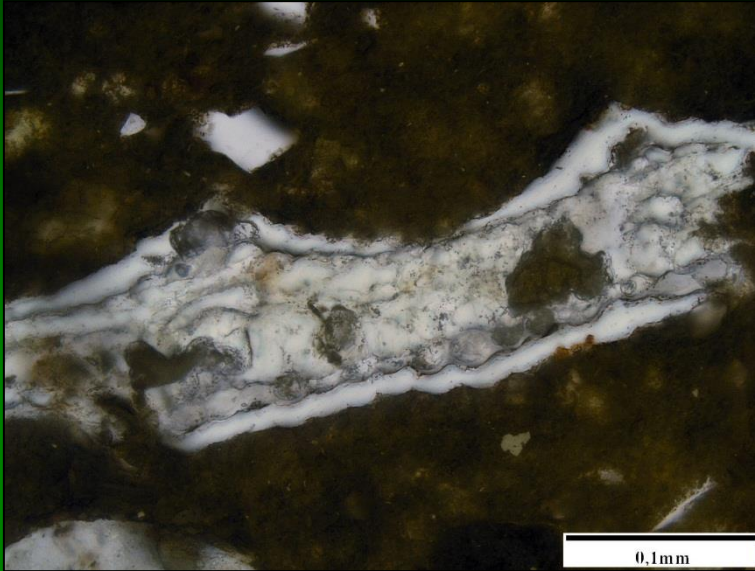


- starší keramika jako ostřivo



# Typy keramiky dle ostřiva

- biomasa



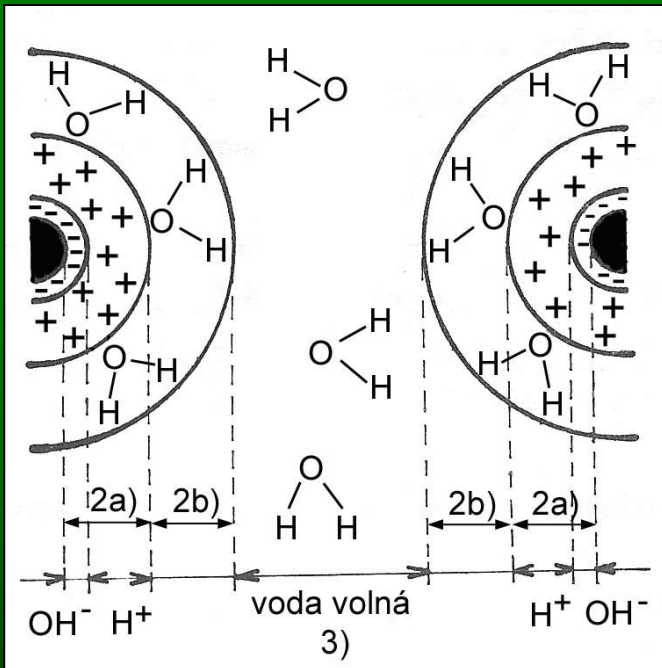
# Sušení

voda v surovinách

volná

vázaná fyzikálně-chemicky

vázaná chemicky



Tloušťka adsorbovaného vodního filmu (lyosfér)  
na povrchu zrn jílových minerálů:

- kaolinit - asi 5  $\mu\text{m}$  (60 vrstev molekul vody)
- montmorillonitu až 30  $\mu\text{m}$

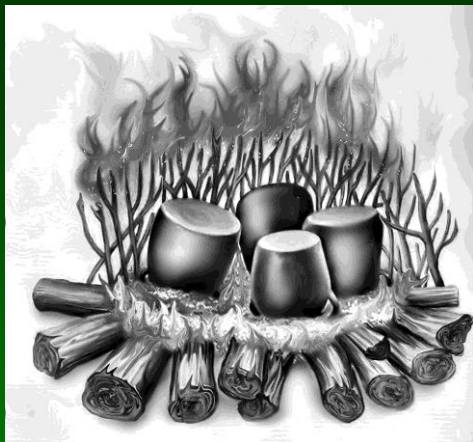
Zeta-potenciál

Sušení = odstranění volné a fyzikálně-chemicky vázané vody (110°C)

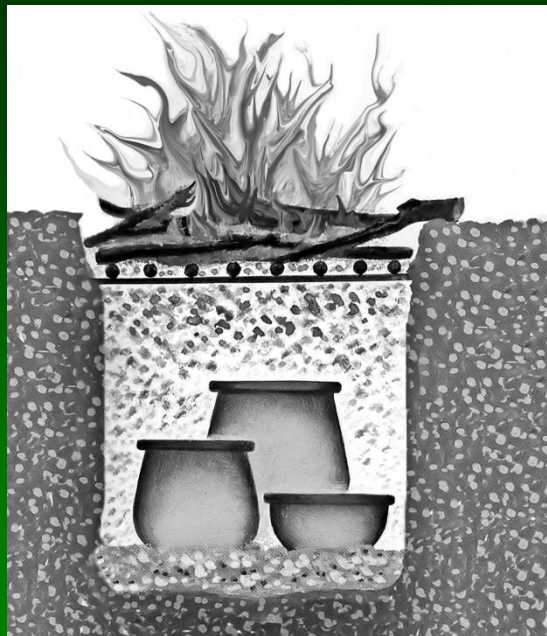
# VÝPAL

= antropogenní PYROMETAMORFÓZA

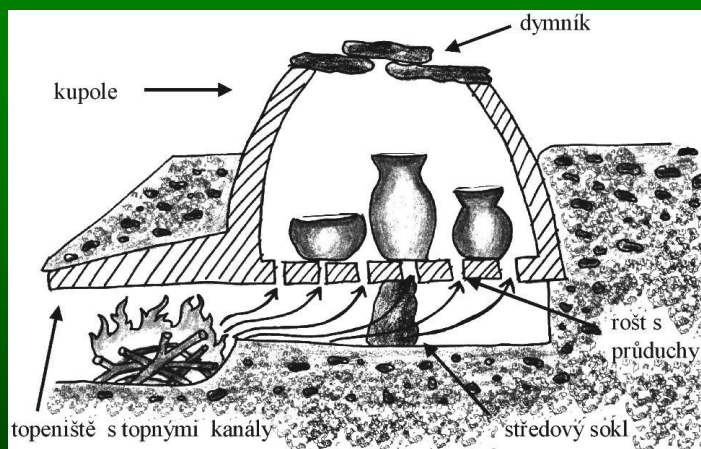




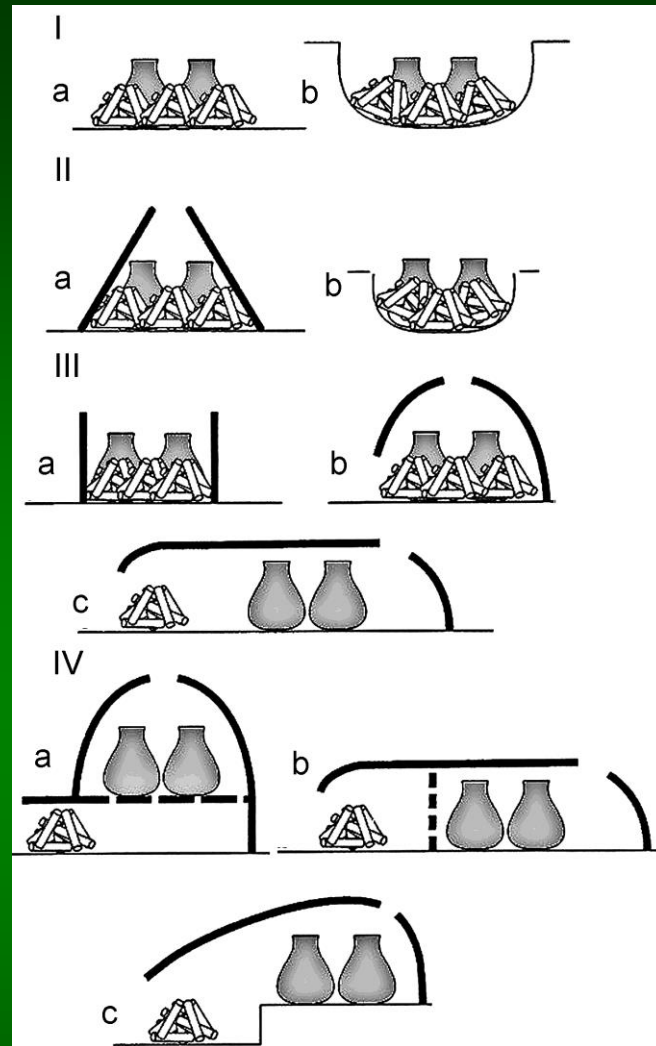
Vypalování na otevřeném ohni.  
Upraveno podle Chavarria (1992).



Příklad zhloubené pícky – vypalování v jamách .  
Upraveno podle Chavarria (1992).



Vertikální pec. Upraveno, podle Adamcové (1994).



Typologie keramických pecí  
(podle Théra 2004).  
-jednokomorové vs. dvoukomorové  
pece



# VÝPAL-oxidační vs. redukční

Vyhořívání organických látek



I malé množství uhlíku ve střepu působí při vyšších teplotách silně redukčně. Teprve po úplné oxidaci uhlíku na oxid uhličitý se může oxidovat i oxid železnatý:



Oxid železitý (červené barvy) se může redukovat uhlíkem podle reakcí:



# Výpal

- oxidační x redukční x sendvičový
- teplota x výdrž
- tvorba mikrostruktury
- fyzikální i chemické procesy



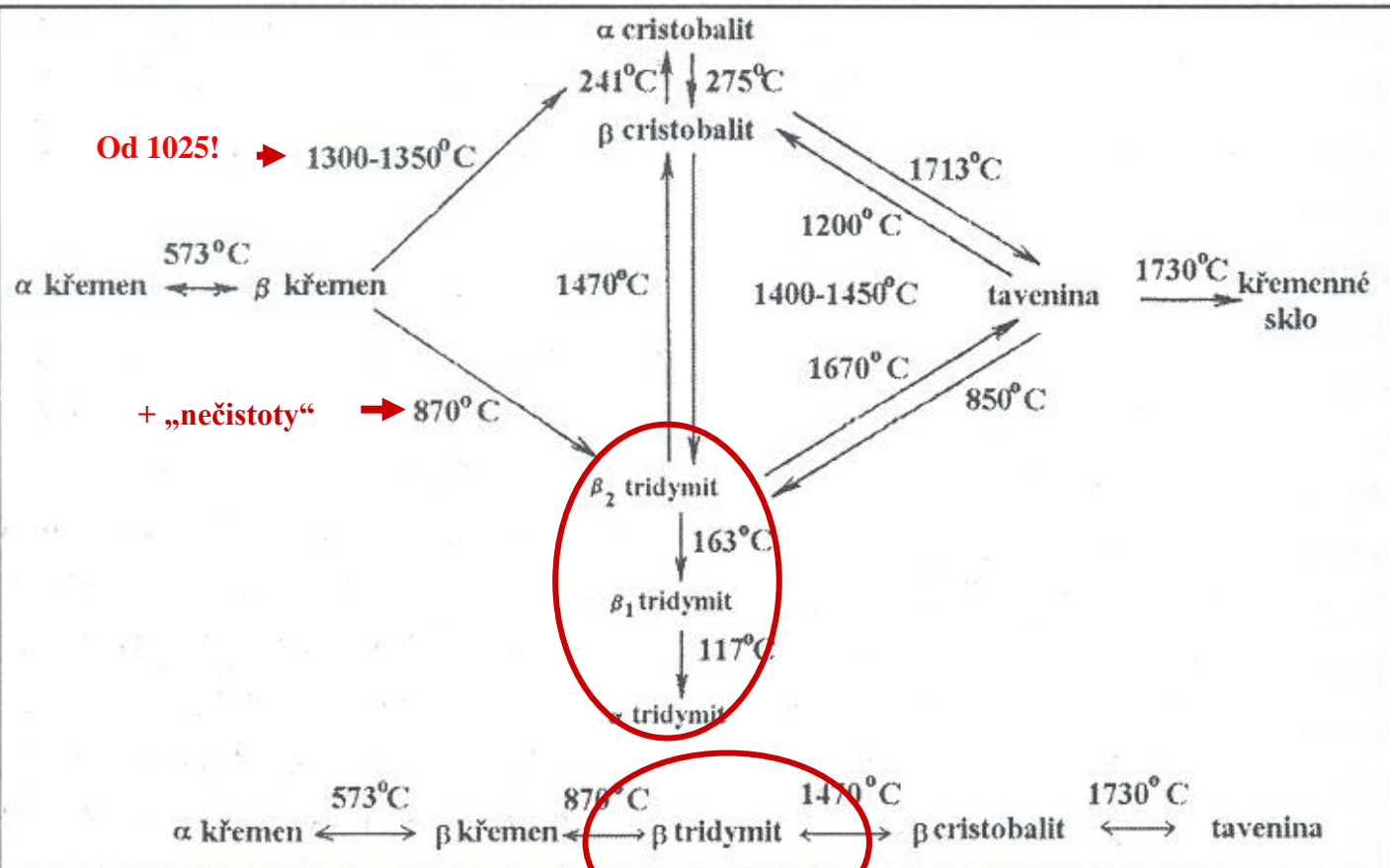
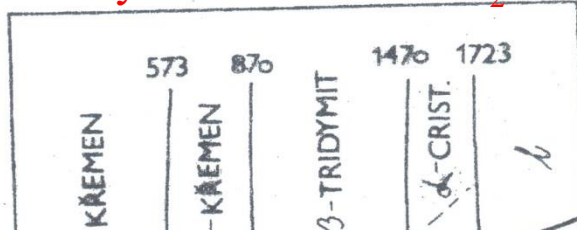
- Únik zbytku fyzikálně-chemicky vázané vody
- Vyhořívání organických látek
- Dehydroxylace
- Dekarbonatace
- Fázové přeměny a tvorba nových fází
- Suché slinování
- Kapalné slinování

# Základní systémy oxidů keramiky

- $\text{SiO}_2$
- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\text{MgO}$
- $\text{MgO-SiO}_2$
- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$
- $\text{ZrO}_2$
- $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$
- $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2\text{-CaO}$
- $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$

V čistém systému čistého SiO<sub>2</sub> NE!!!

SiO<sub>2</sub>



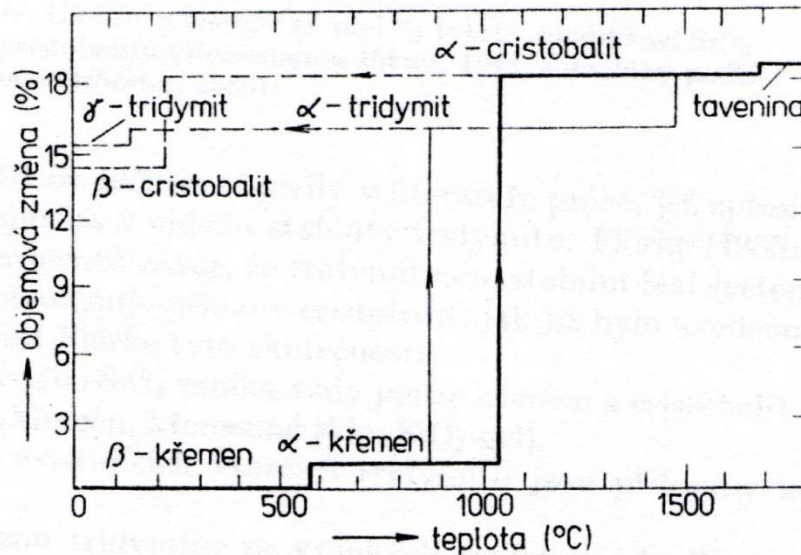
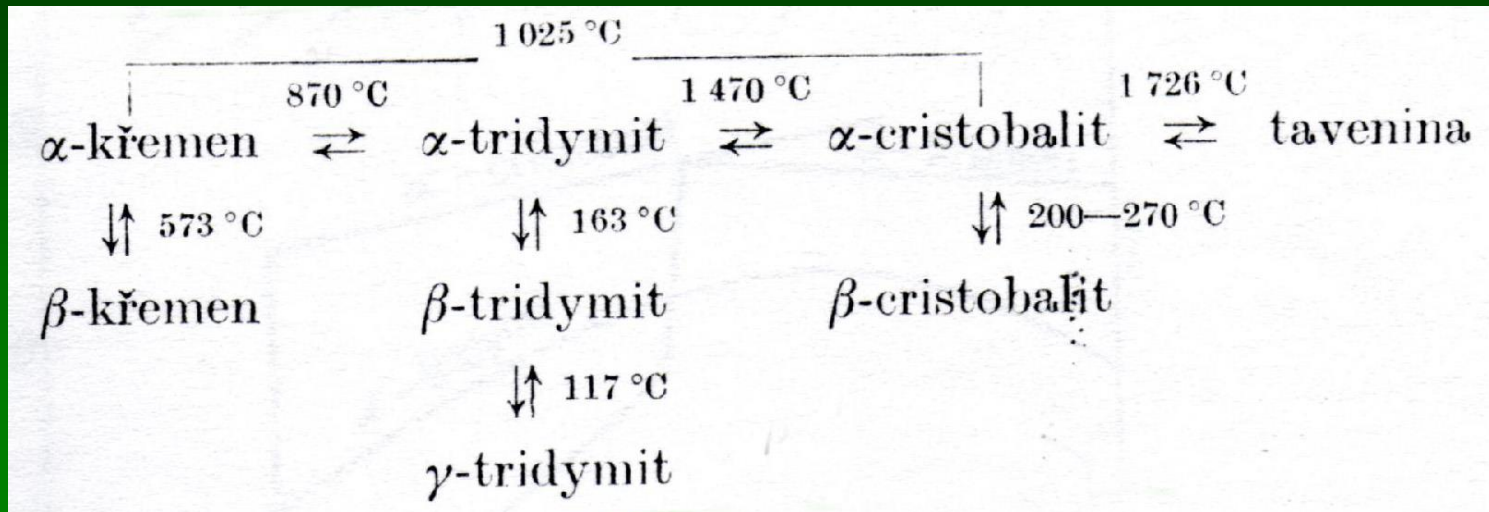
Fenner 1913

Prostým zahříváním čistého SiO<sub>2</sub> NELZE připravit tridymit!!!

# Příprava cristobalitu ze silikagelu



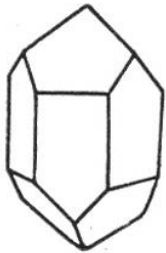
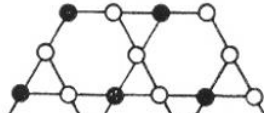
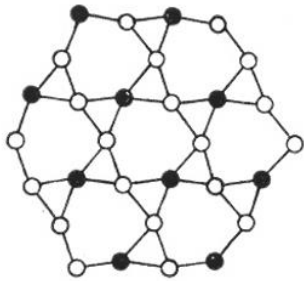
# SiO<sub>2</sub>



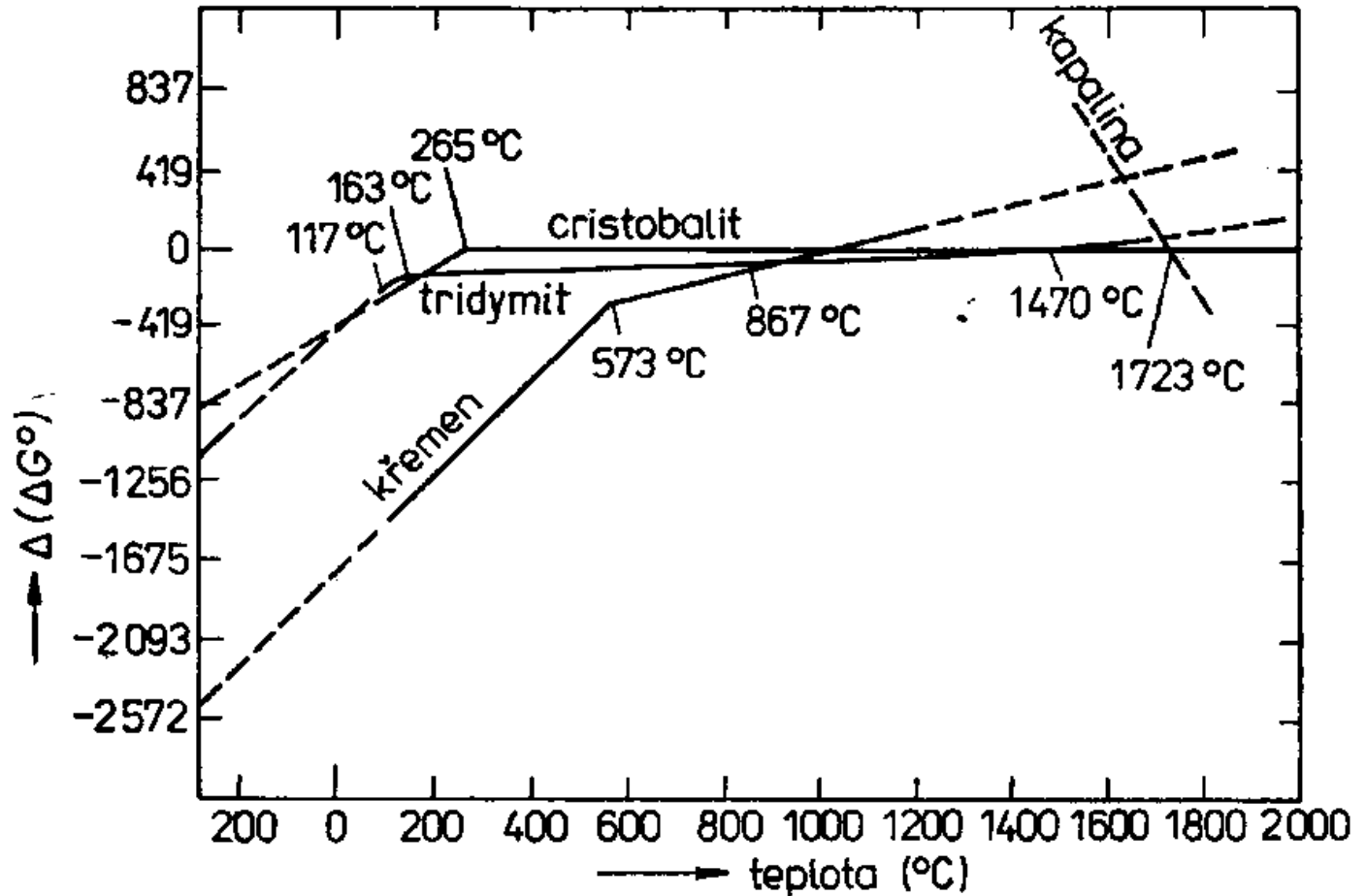
Obr. 43. Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO<sub>2</sub>

Transformace  
- rekonstrukční  
- displacivní

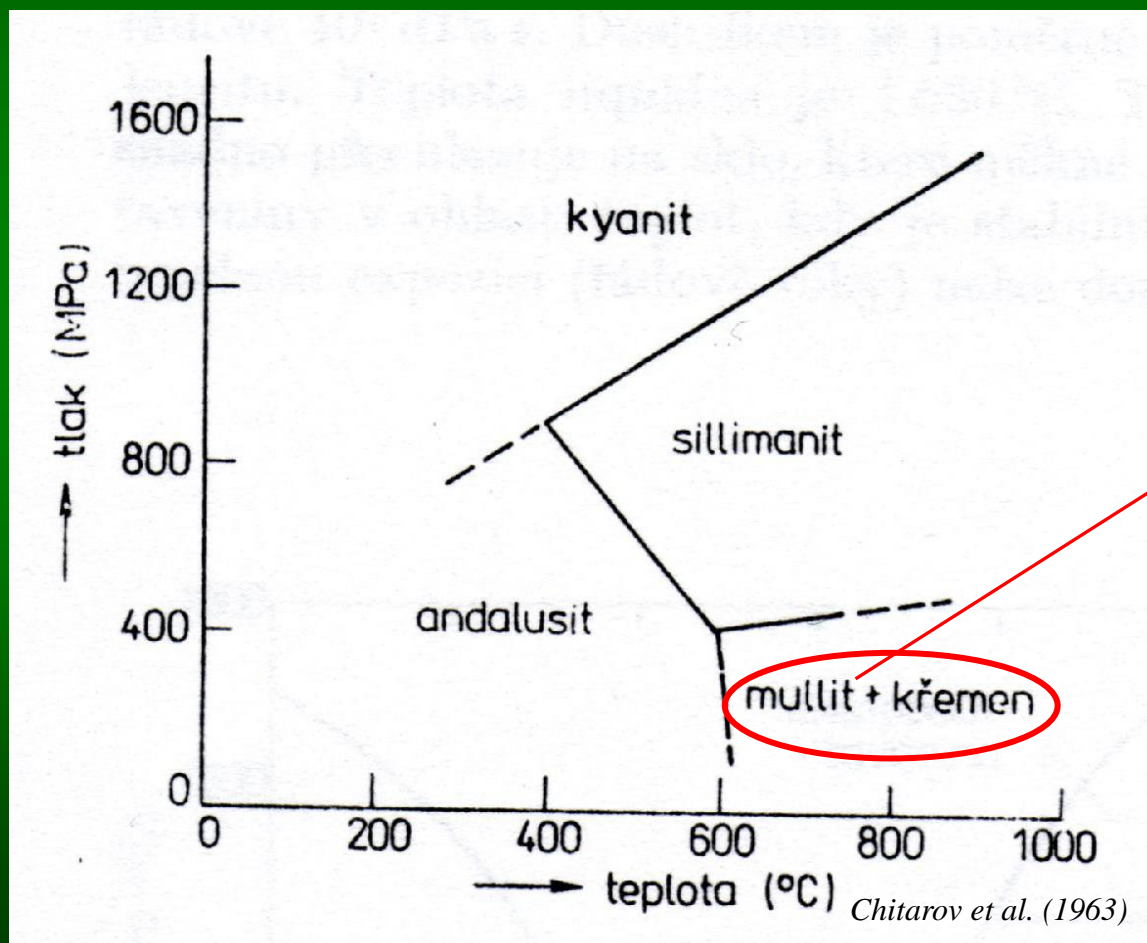
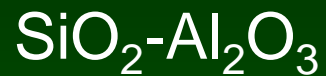
Objemové změny  
- dilatometrie



5  
↑  
↓



Obr. 47. Gibbsova energie (J mol<sup>-1</sup>) tvorby modifikací SiO<sub>2</sub> z α-cristobalitu (Mosesman a Pitzer, 1941, s doplňky podle Muana a Osborna, 1965)

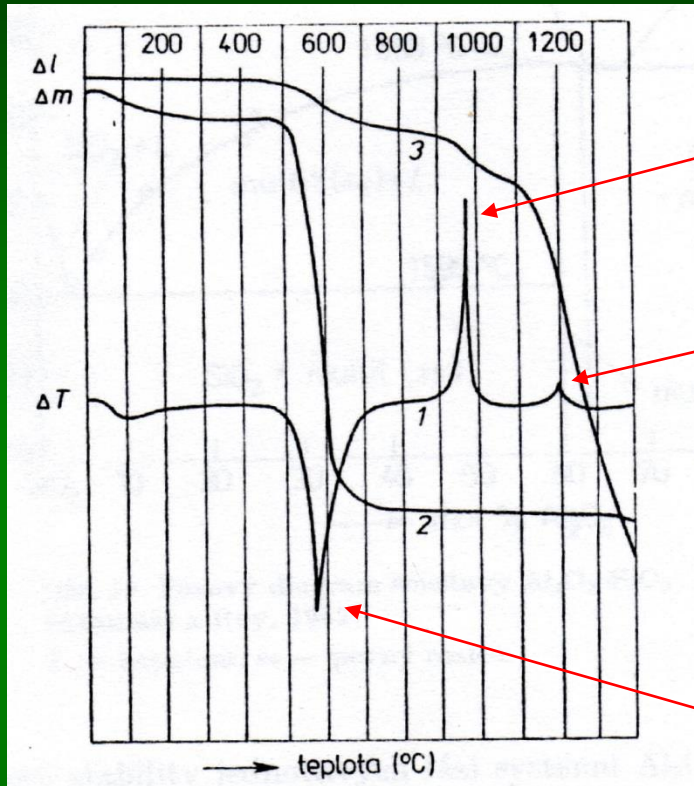




# SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Termická analýza kaolinitu

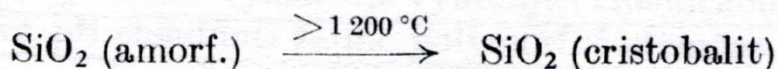
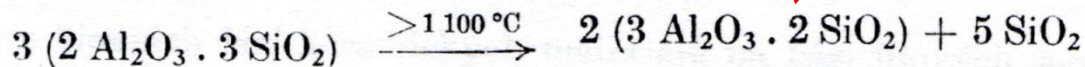
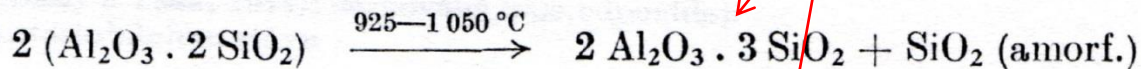
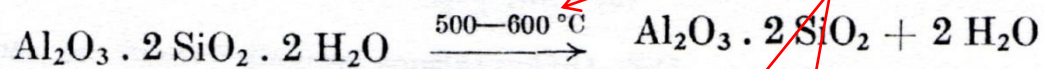
# Kaolinit



vznik spinelových fází („defektní spinel“)

vznik mullitu

dehydroxylace – úbytek hmotnosti cca 13%,  
vznik amorfního metakaolinitu



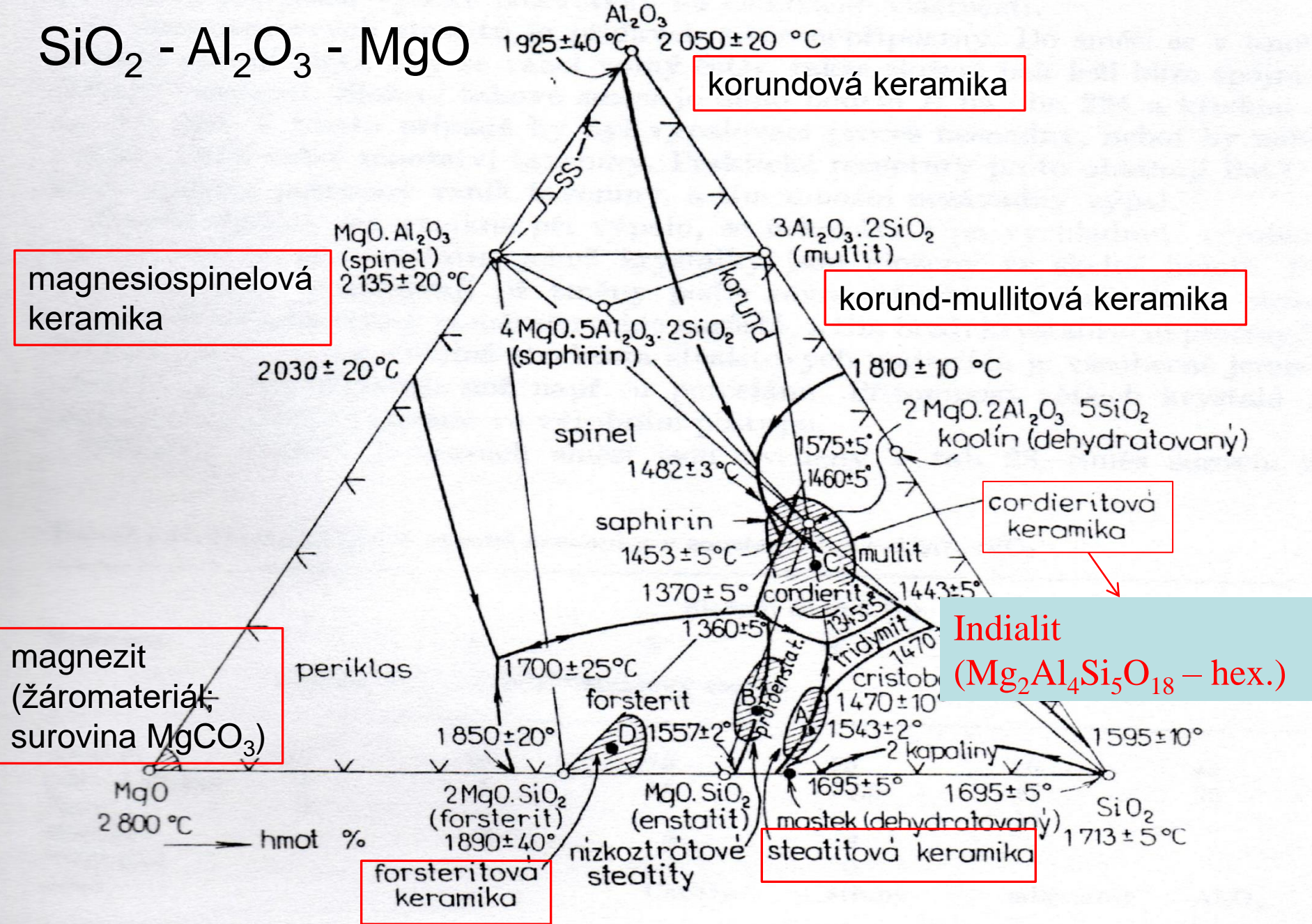
# Výpal – jílové minerály

- dehydroxylace
- rehydroxylace

Tabulka 3.4 - II: Dehydroxidace jílových minerálů ( a příměsí ) a vznik nových fází

Jílové minerály	Rozklad v intervalu teplot (endotermní reakce) $\Delta t$ (°C)	Nekrystalické fáze
kaolinit	450 - 600	metakaolinit (600 - 950 °C)
illit	500 - 600	
montmorillonit	700 - 950	
nestabilní fáze	vznik nových krystalických fází (exotermní reakce) $\Delta t$ (°C)	krystalické fáze
metakaolinit	950 - 1050 945 - 1000	mullitové fáze cristobalit
dehydroxidovaný illit	850 - 950	spinelové fáze a tavenina
dehydroxidovaný montmorillonit	900 - 1000	spinelové fáze a tavenina

# SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO



Obr. 224. Fázový diagram soustavy MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> se zakreslenými oblastmi složení keramických materiálů (podle Kingeryho)

# Soustava ALBIT-ANORTIT-ORTOKLAS („tavitelnost živeců)



$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  vápenatý živec  
 $1\,553 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

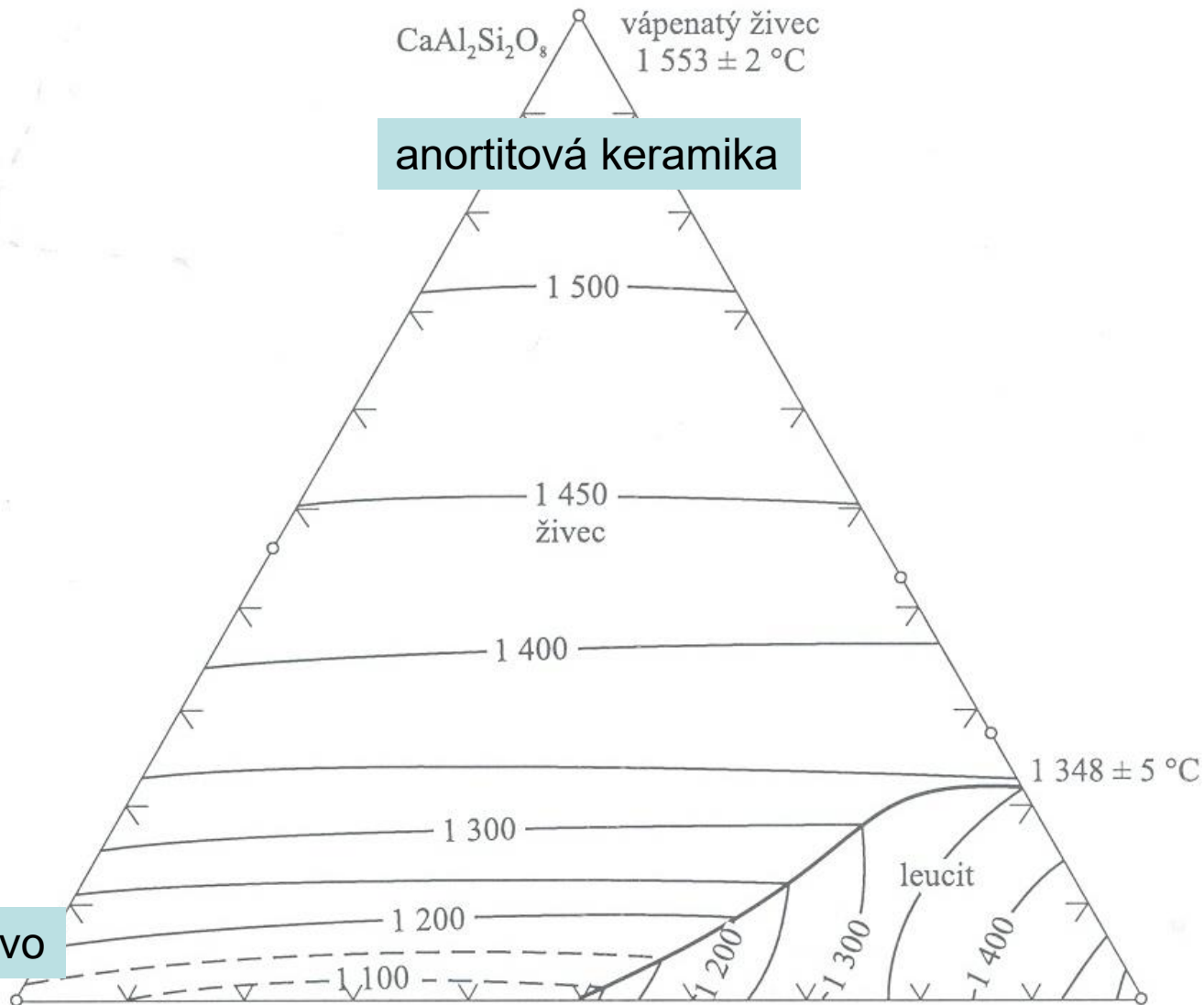
anortitová keramika

Na = tavivo

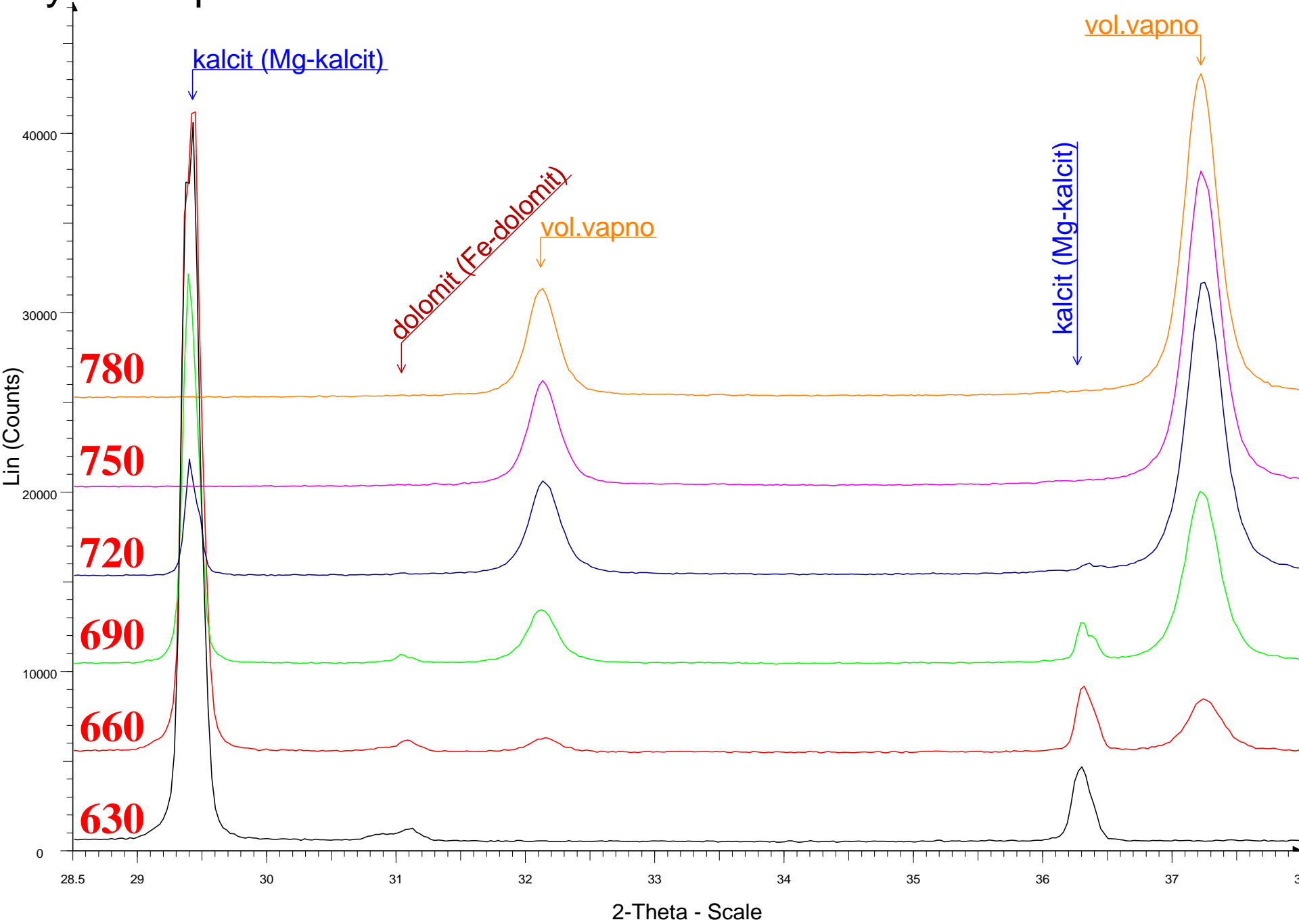
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  sodný živec  
 $1\,118 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$

$1\,078 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$

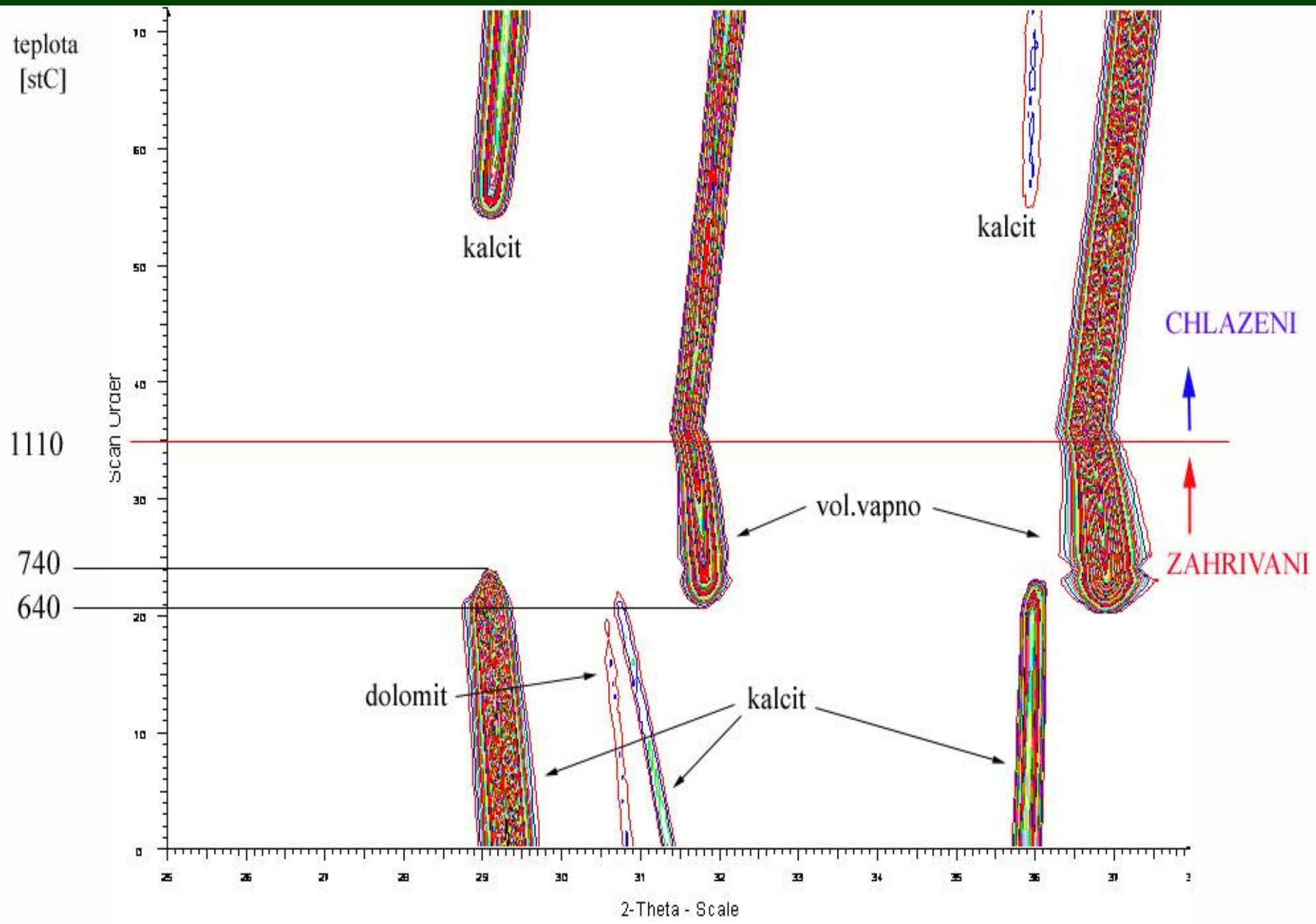
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  draselný živec



# Vysokoteplotní XRD-DEKARBONATACE



# Vysokoteplotní XRD-DEKARBONATACE



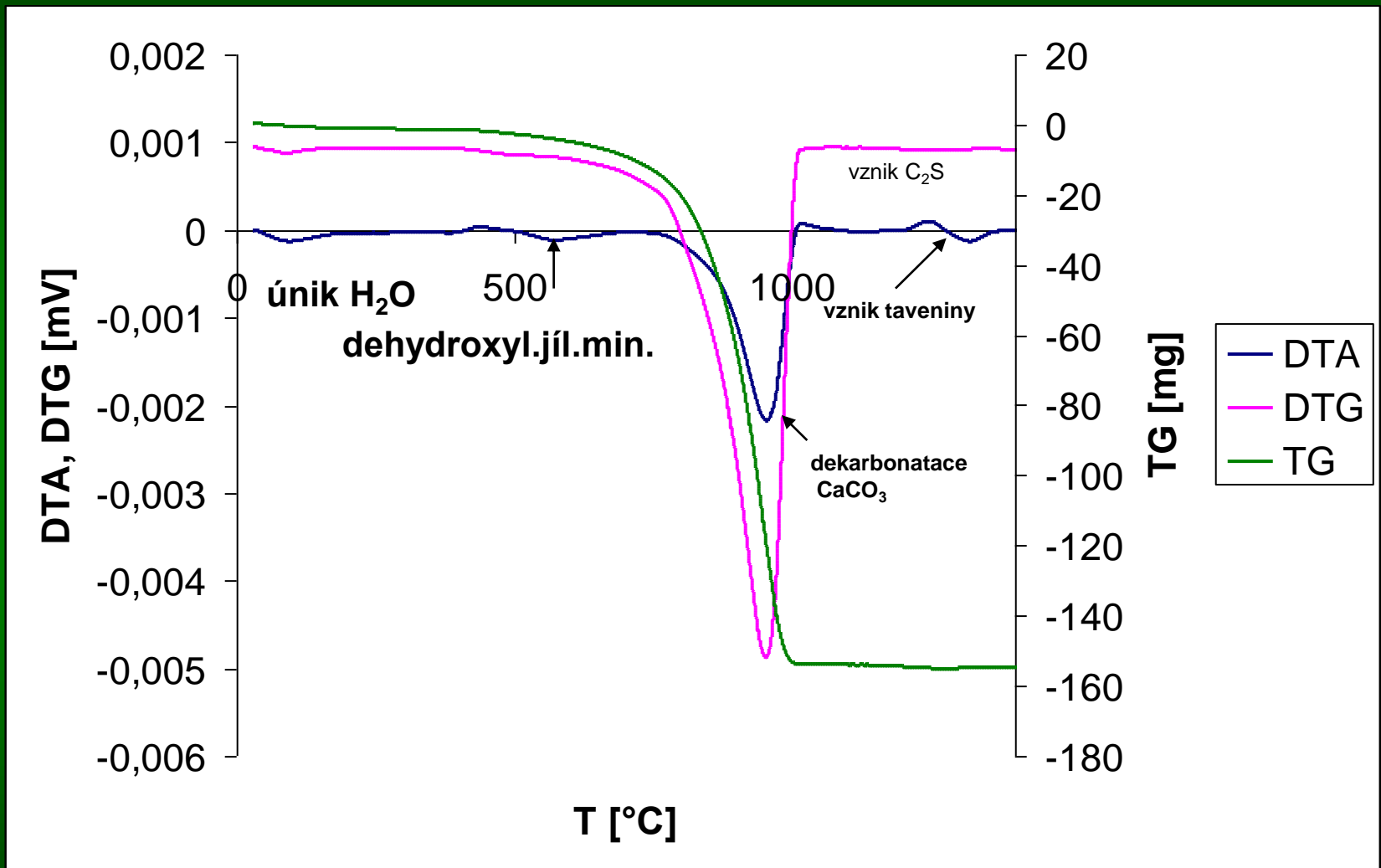
# Termická analýza -DEKARBONATACE



**NEBEZPEČÍ  
POPÁLENÍ**



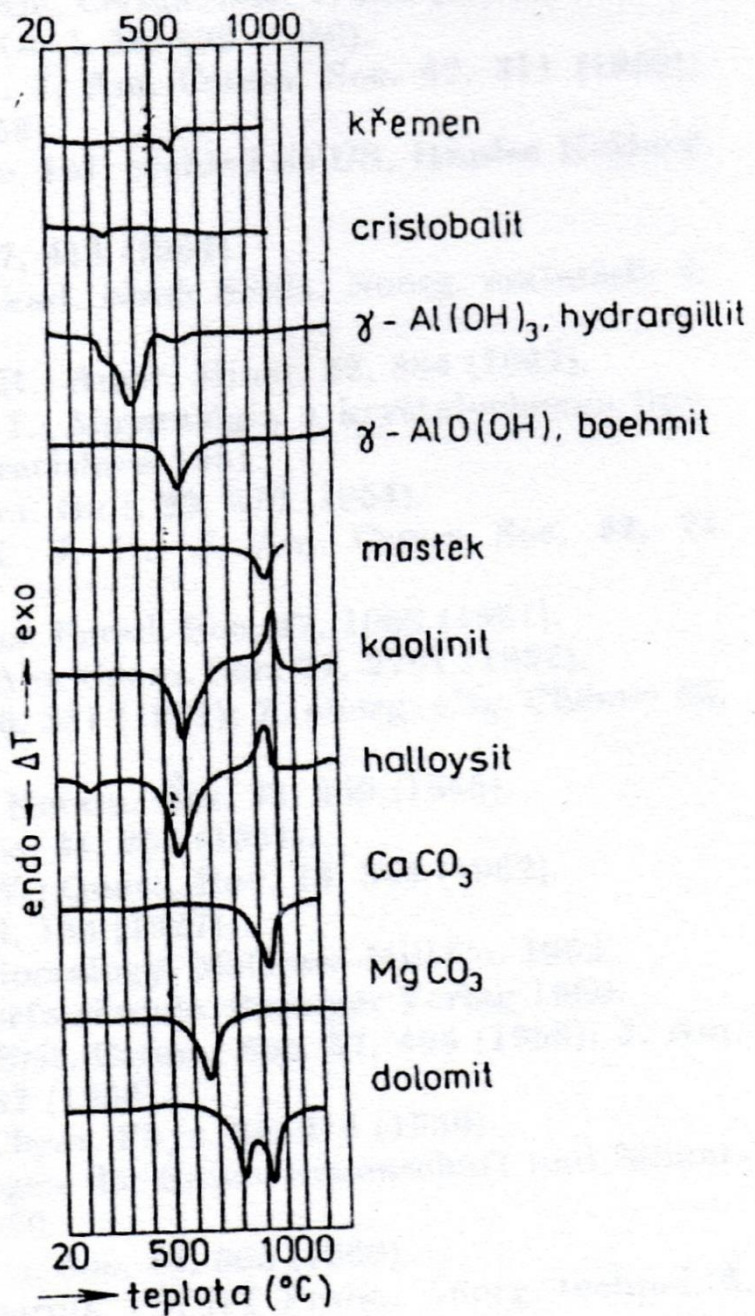
# Termická analýza - DEKARBONATACE

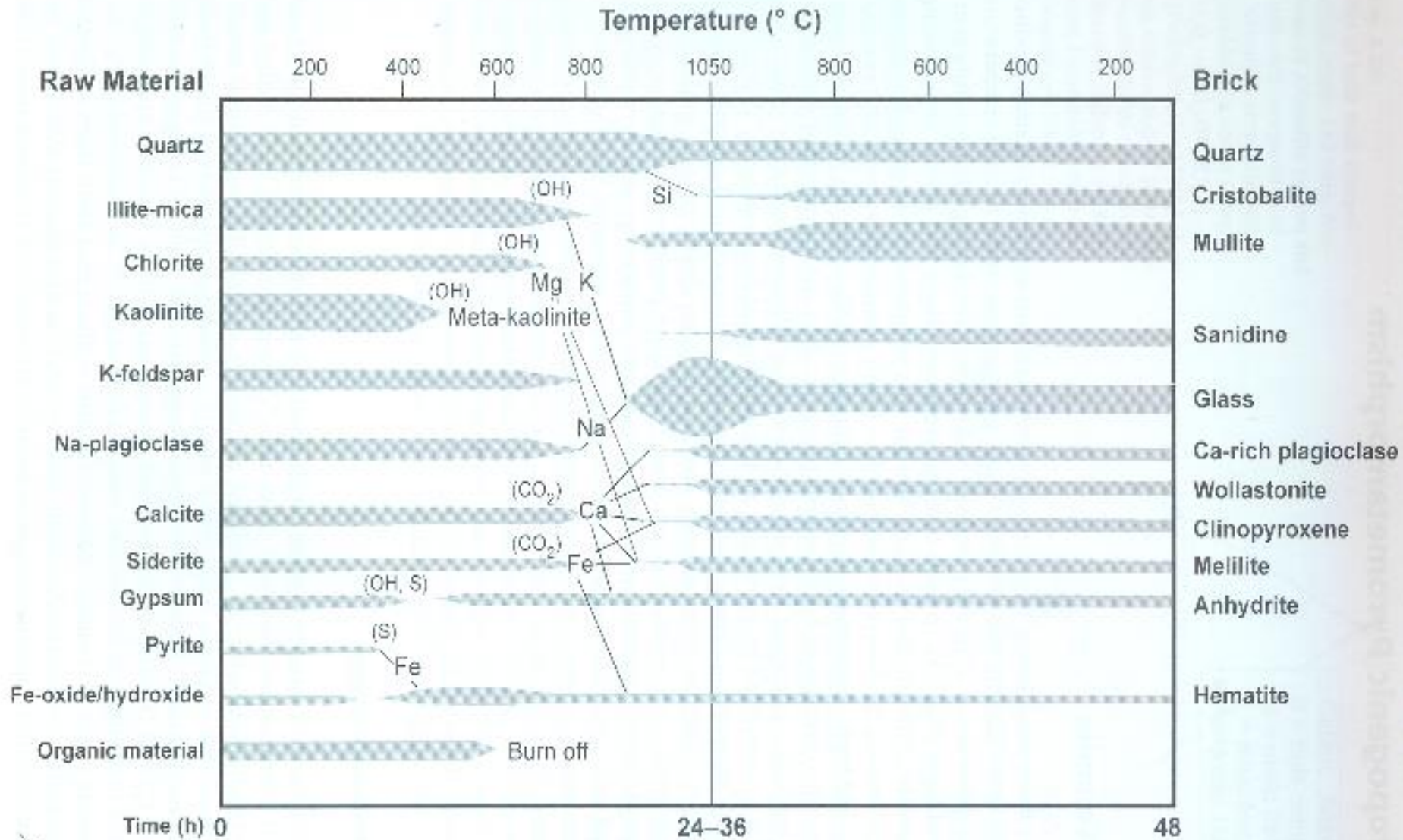




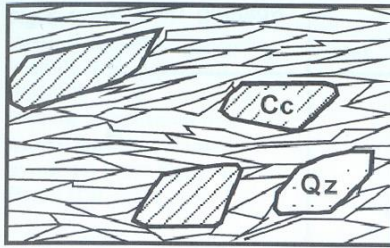
# nerozložené úlomky vápenců





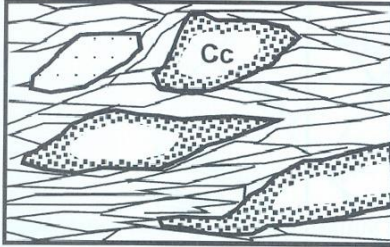


**Fig. 6.1.** Diagram showing mineral transformations that take place in typical brick raw material through the firing curve with a soaking temperature of 1050 °C (after Fig. 1 of Smith 2002)



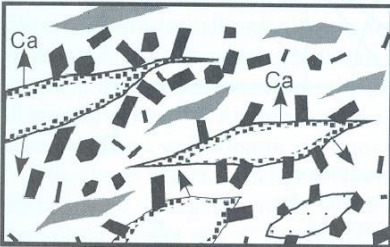
>650 °C

Claystone containing grains of calcite and quartz. Fine interstices occur between the clay.



700–800 °C

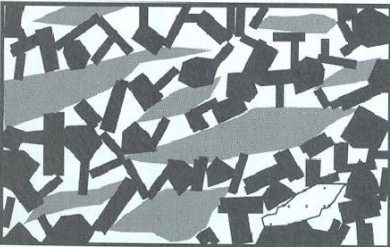
Rims of calcite grains decompose to CaO. Lime crystals grown on walls of pores due to release of CO<sub>2</sub>. In carbonate-poor areas, lime grows on the clay minerals.



820–850 °C

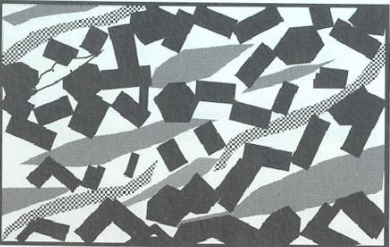
Ca and Ca-Al silicates

Clays mostly decomposed to amorphous material (grey areas) that reacts with CaO and partly quartz to form Ca and Ca-Al silicates. Formation of amorphous material causes strong shrinkage.



950–1000 °C

Ca and Ca-Al silicates form a framework preventing further shrinkage. Their continued growth leads to expansion. Lime is used up together with some quartz. Crystal size in comparison to size of interstices is greatly exaggerated.



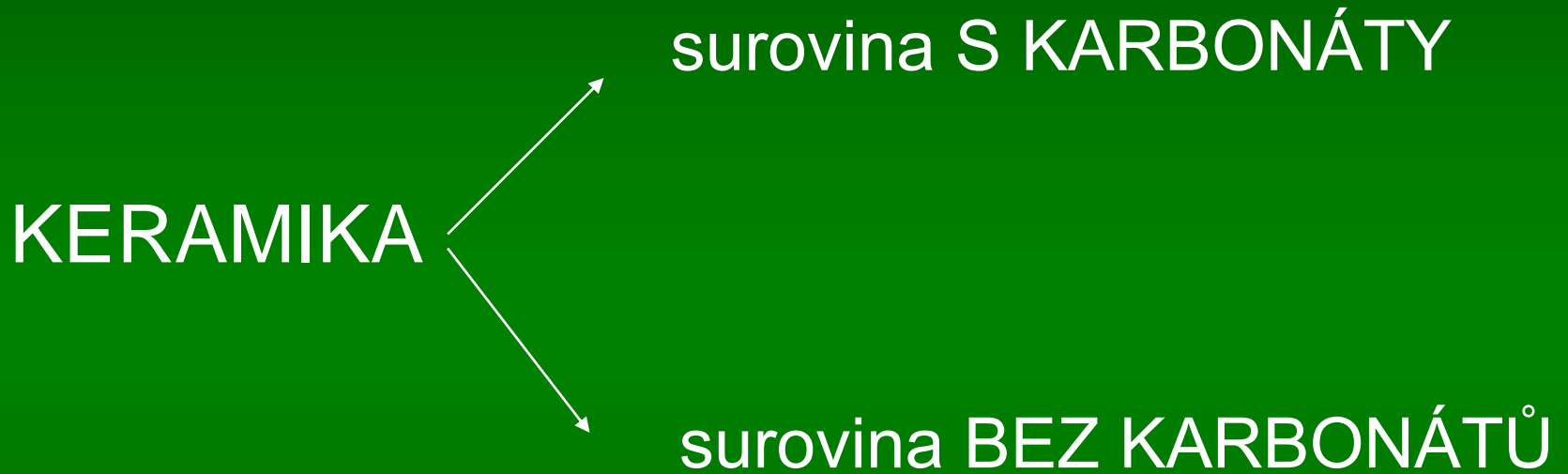
<1300 °C

Melt

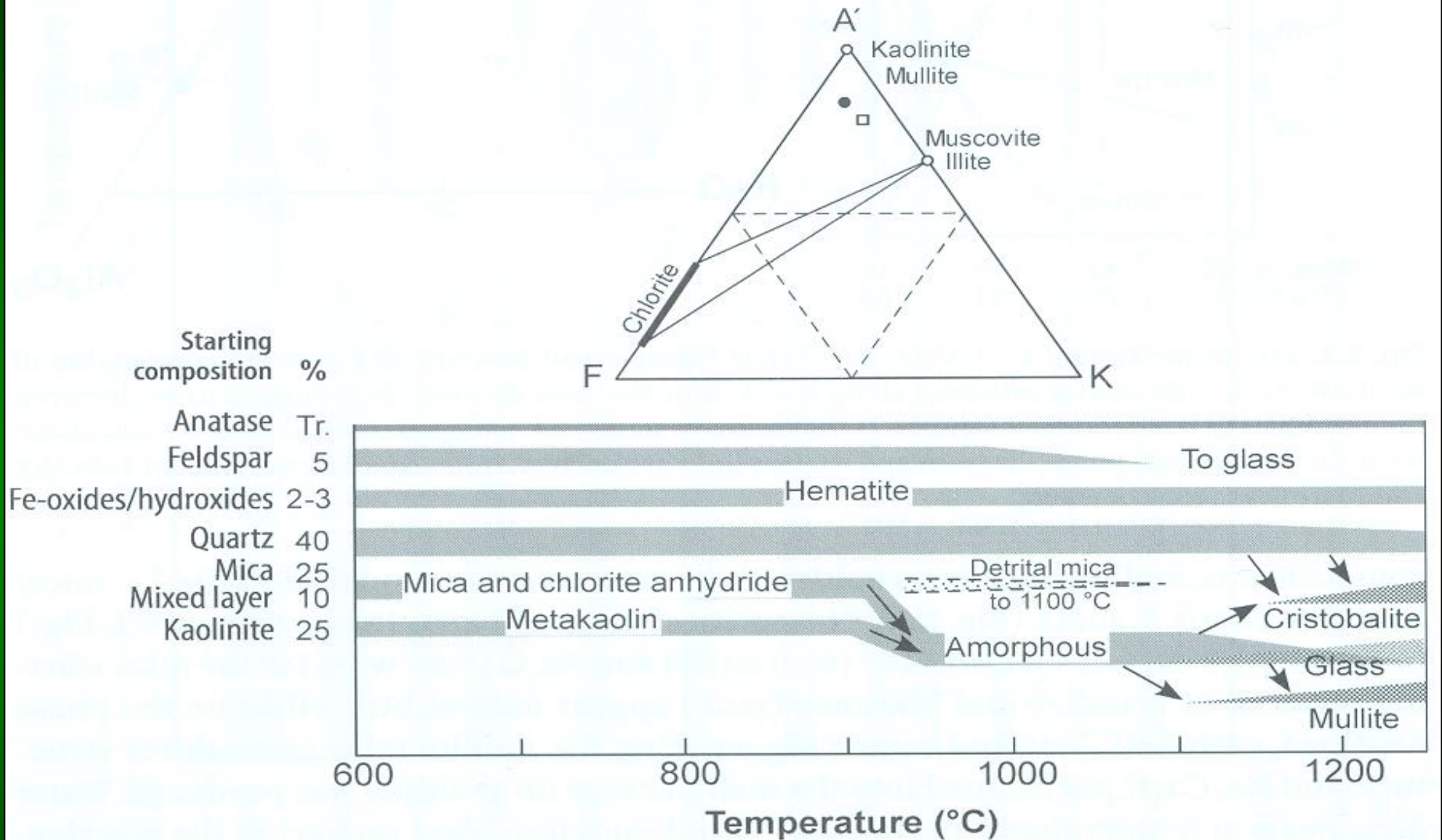
Formation of melt causes strong shrinkage of interstices that begin to become rounded.

(Petters and Jenni 1973)

# 2 základní mineralogické systémy keramiky



# SYSTÉM BEZ KARBONÁTŮ

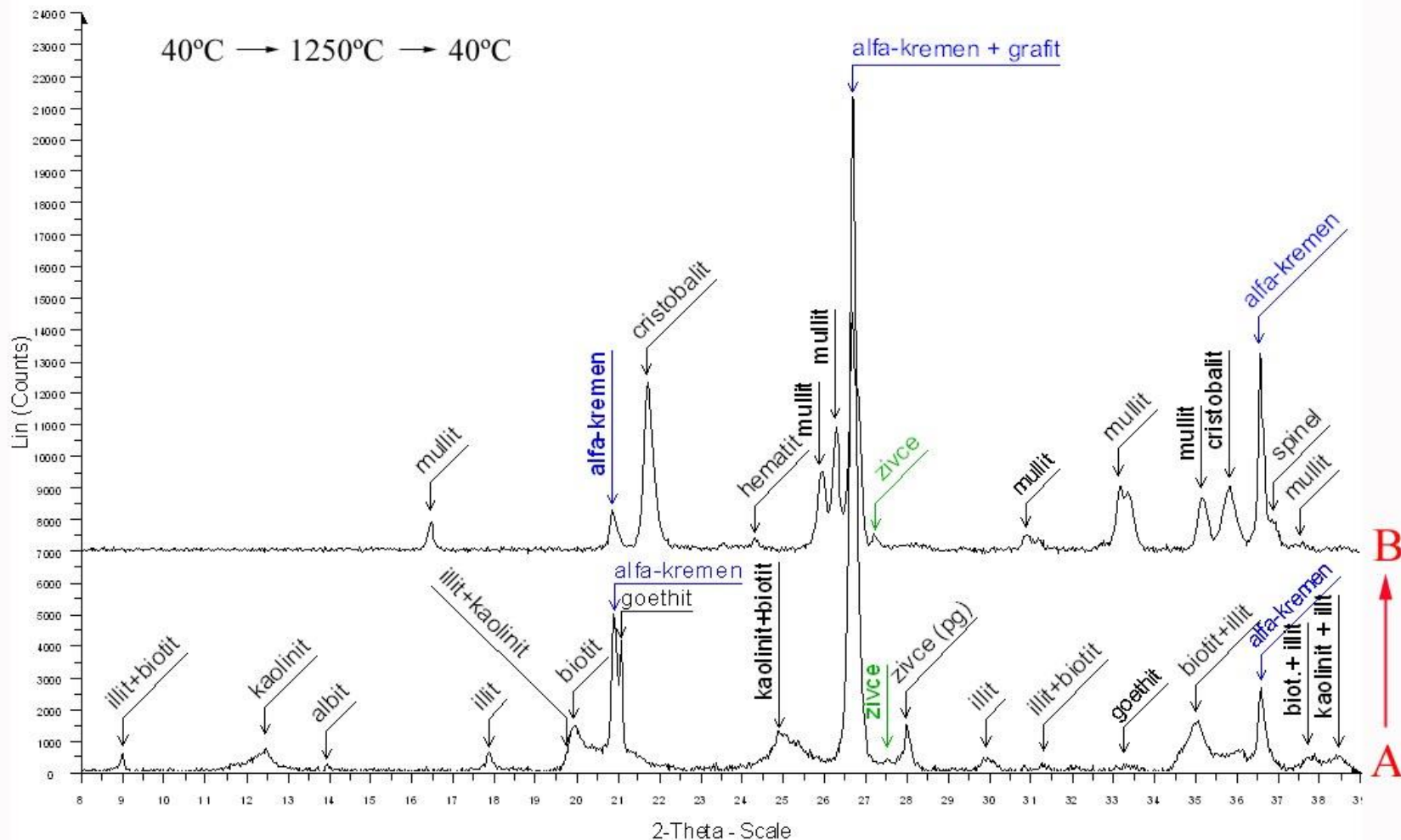


**Fig. 6.3.** Mineral composition of non-carbonate bearing clay and phases formed on firing to temperatures a little over 1200 °C (after Fig. 2 of Cole and Segnit 1963). Above: Clay starting composition (*filled circle*) is plotted in terms of A'FK parameters. Another fired non-carbonate clay starting composition (*open square*) discussed by Cultrone et al. (2001) is also plotted. See text

# Simulace výpalu cihlářské hlíny-bez karbonátů

## Vysokotepotni rtg-difraktometrie

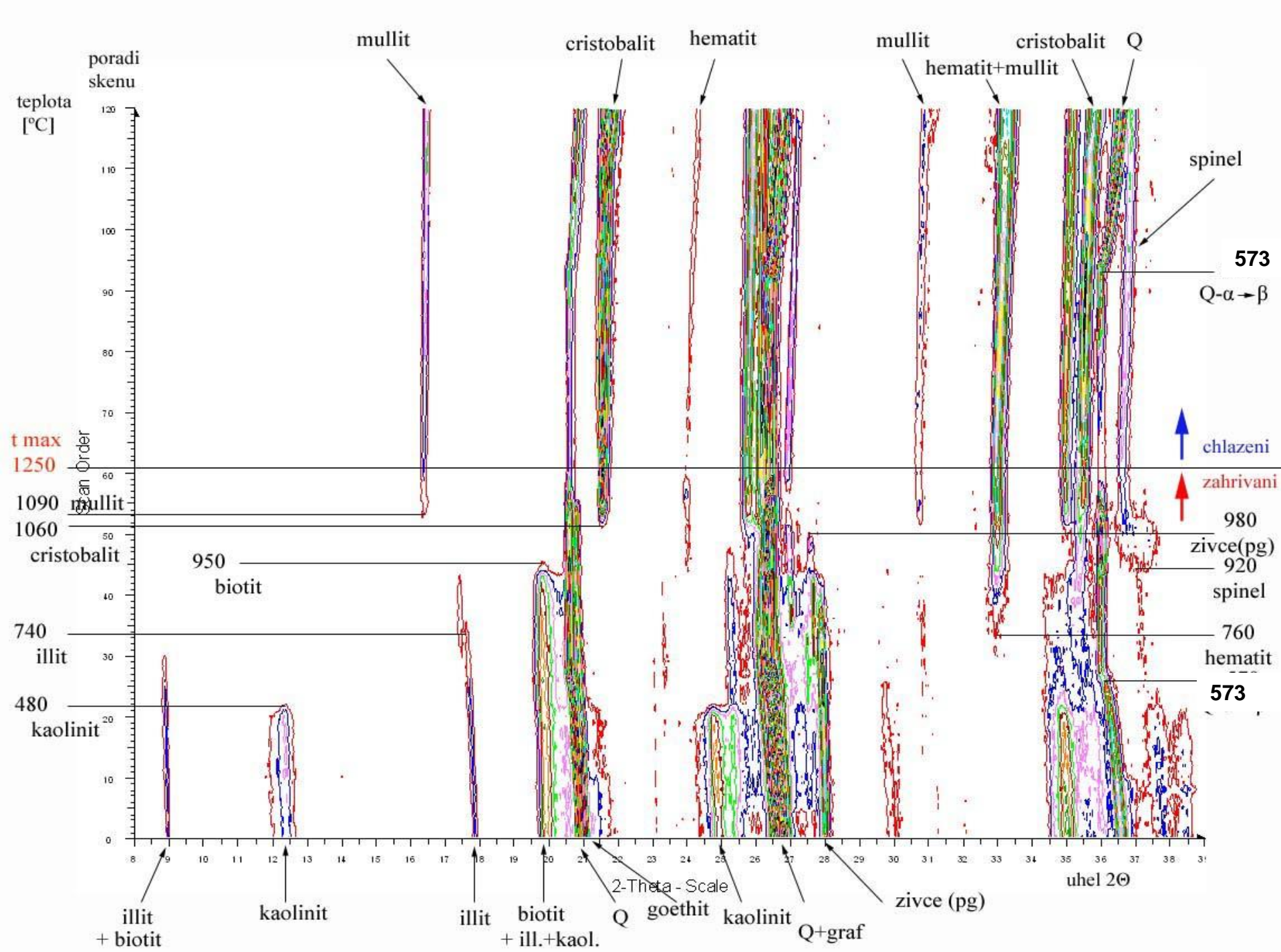
40°C → 1250°C → 40°C



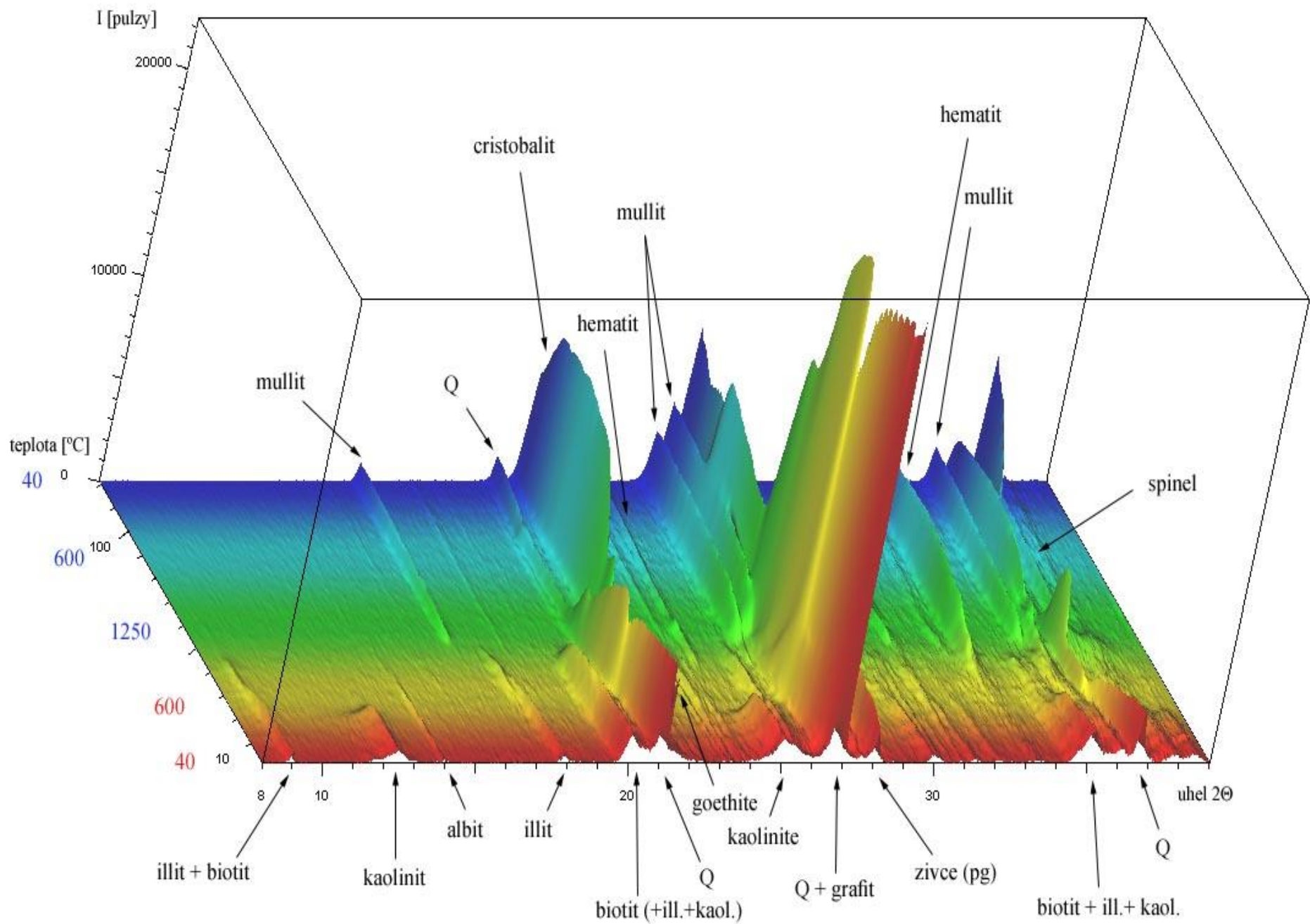
W:\b-ostbe-bez-alm-1240st [001] - File: W:\b-ostbe-bez-alm-1240st [00].raw - Type: 2Th/Tl boked - Start: 8.000 ° - End: 39.017 ° - Step: 0.029 ° - Step time: 94. s - Temp.: 40 °C - Time Start: 57.5 s - 2-Theta: 8.000  
Operations: Backgrnd 1.000,1.000 | Import [00]

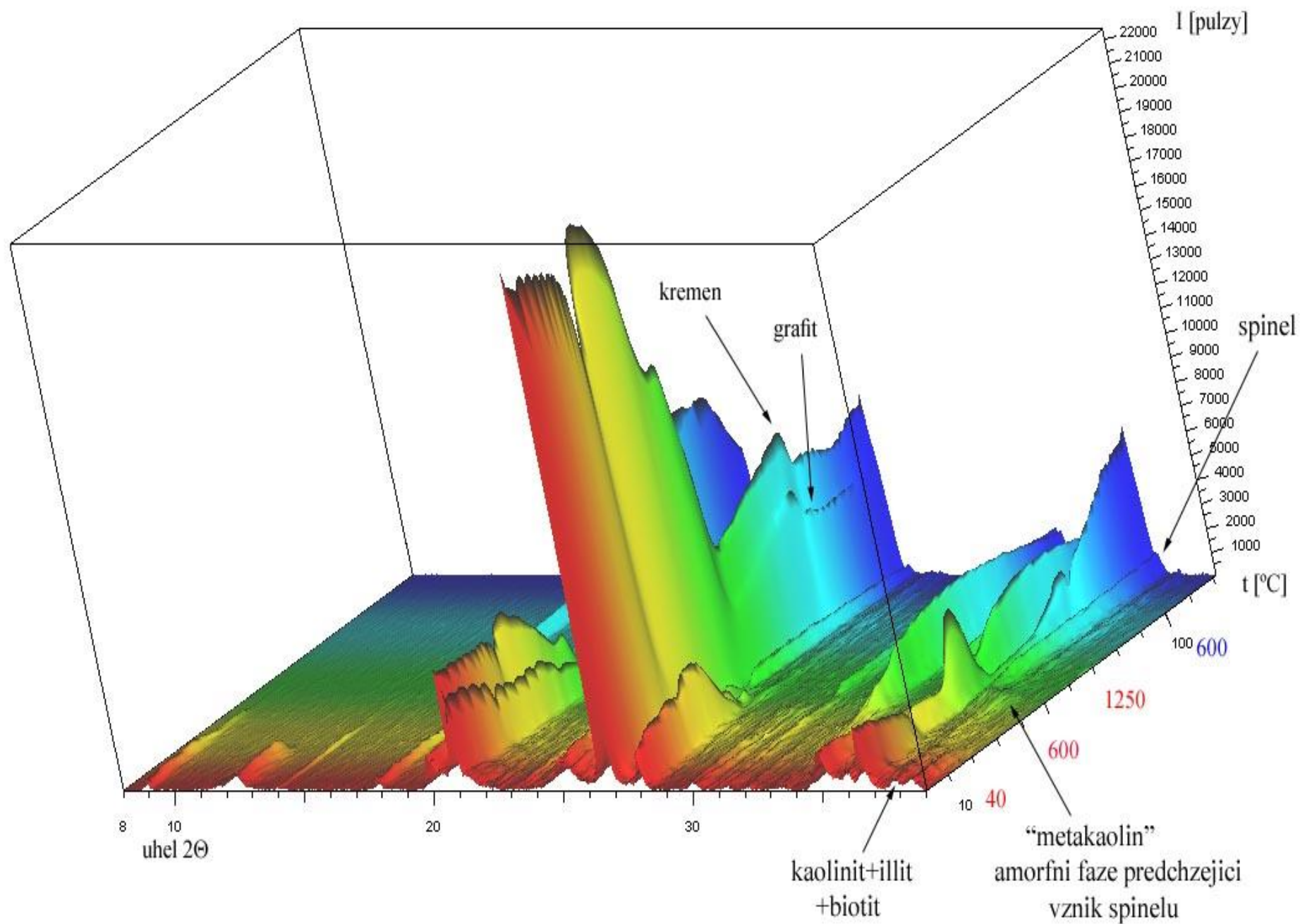
W:\b-ostbe-bez-alm-1240st [121] - File: W:\b-ostbe-bez-alm-1240st [12].raw - Type: 2Th/Tl boked - Start: 8.000 ° - End: 39.017 ° - Step: 0.029 ° - Step time: 94. s - Temp.: 40 °C - Time Start: 2216.40 s - 2-Theta: 8.0  
Operations: Y Scale Add -1000 | Y Scale Add 8000 | Backgrnd 1.000,1.000 | Import [121]

A...stav na pocatku experimentu, B...stav na konci experimentu

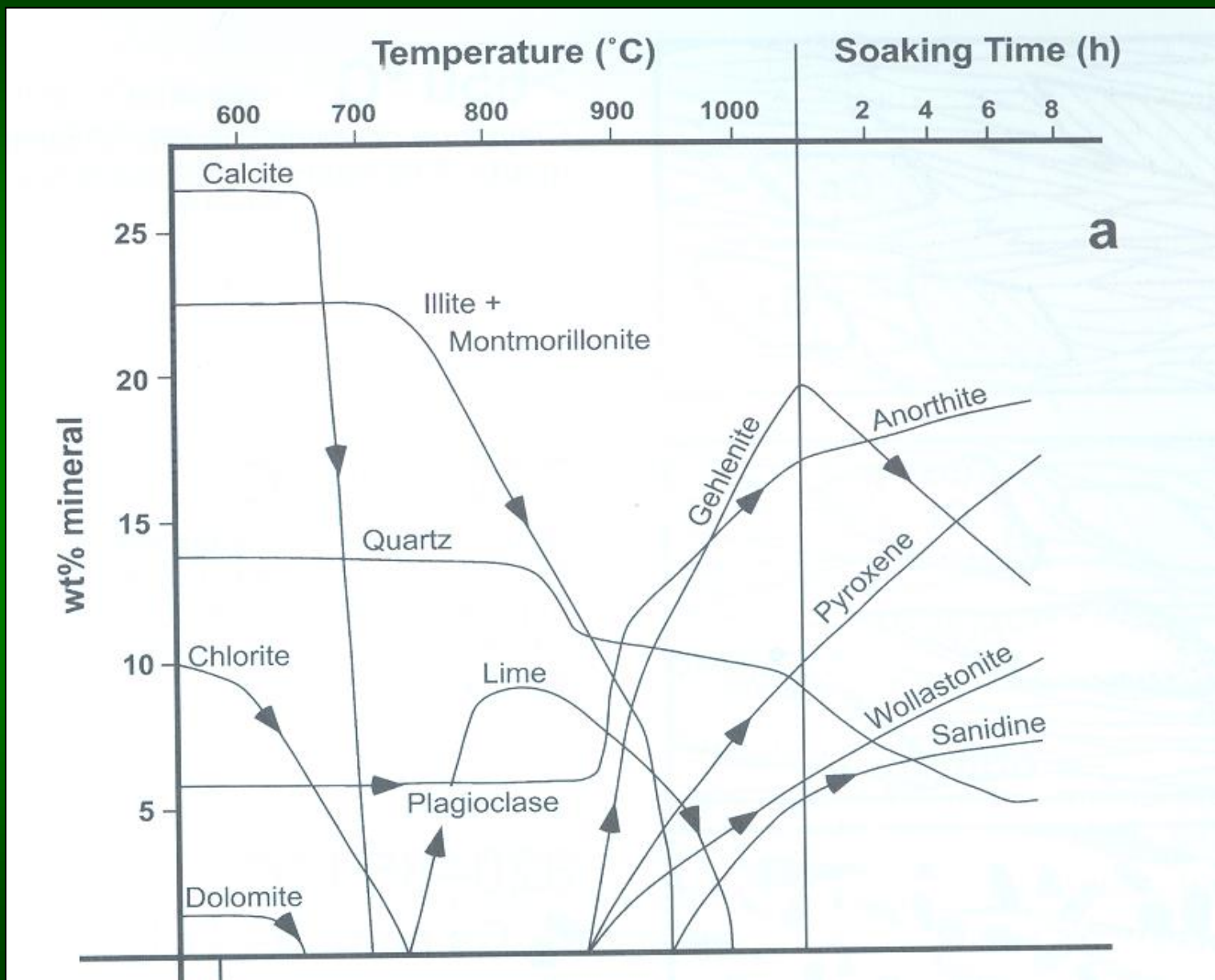






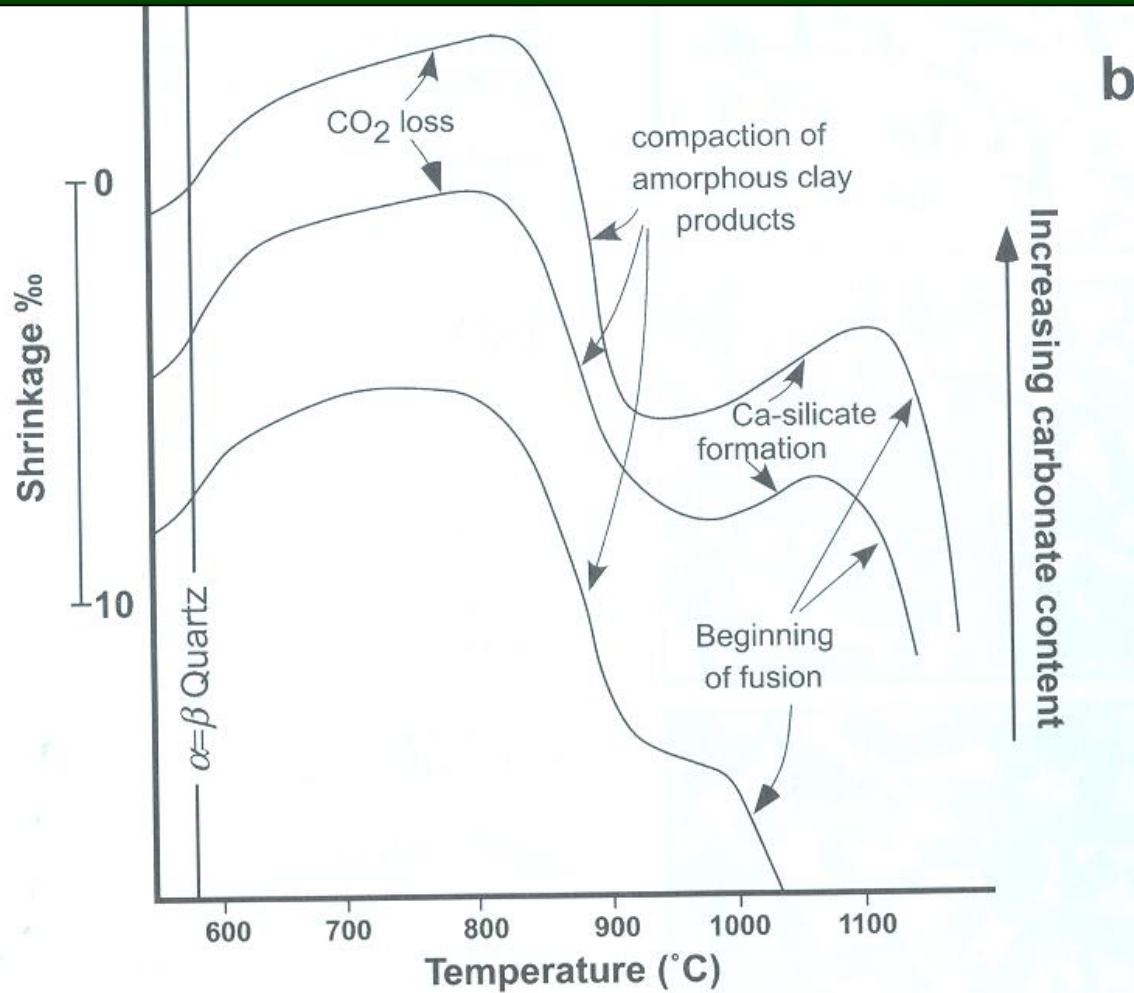


# SYSTÉM S KARBONÁTY



a

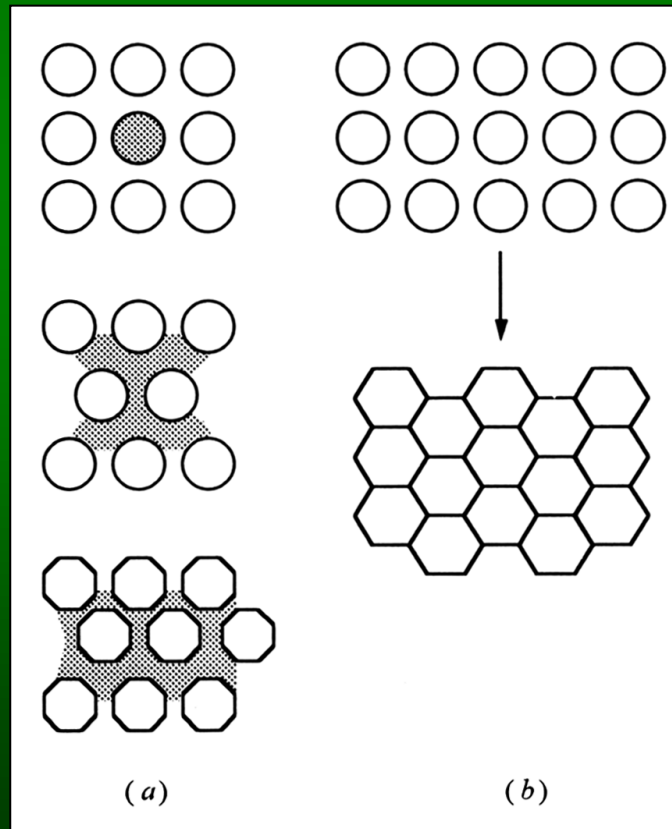
# SYSTÉM S KARBONÁTY – objemové změny



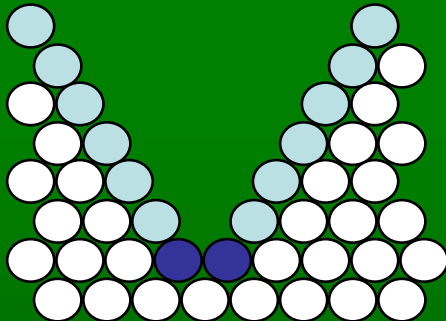
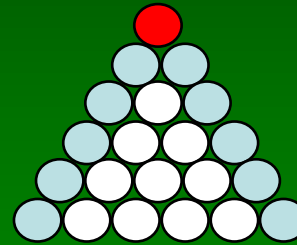
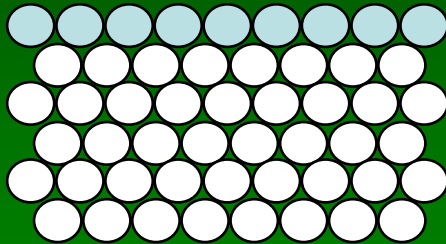
**Fig. 6.5. a** Changes in mineral composition during firing of carbonate-rich raw brick material at a heating rate of  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and a soaking temperature of  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  (after Fig. 1 of Peters and Iberg 1977). **b** Dimensional changes on firing of raw brick materials with variable carbonate content. In carbonate-poor material, shrinkage caused by vitrification passes directly into shrinkage caused by melting (after Fig. 2 of Peters and Iberg 1977)

# SLINOVÁNÍ

- DIFUZNÍ PROCESY (+vypařování)
- SNIŽOVÁNÍ POVRCHOVÉ ENERGIE



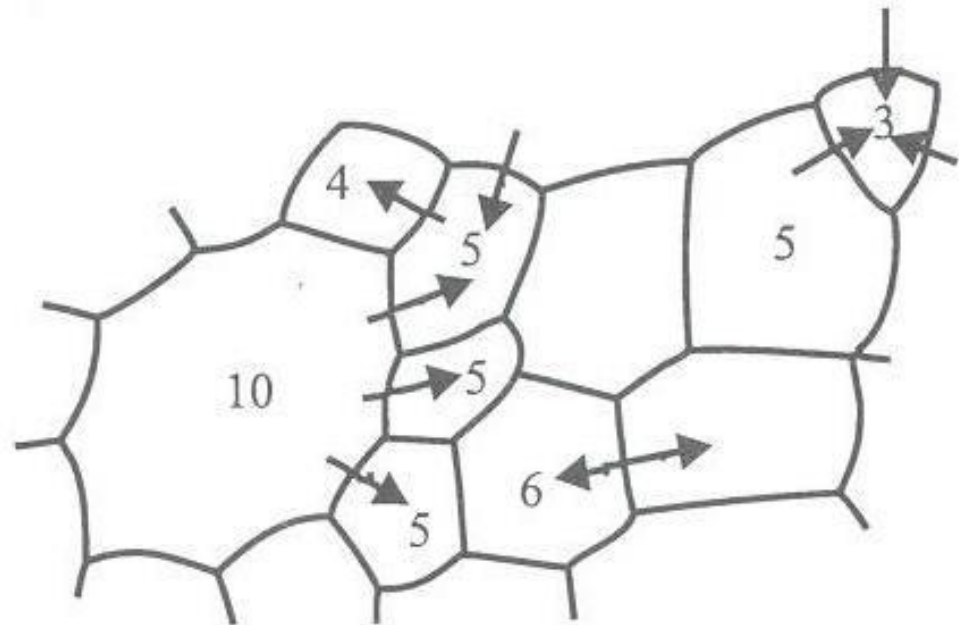
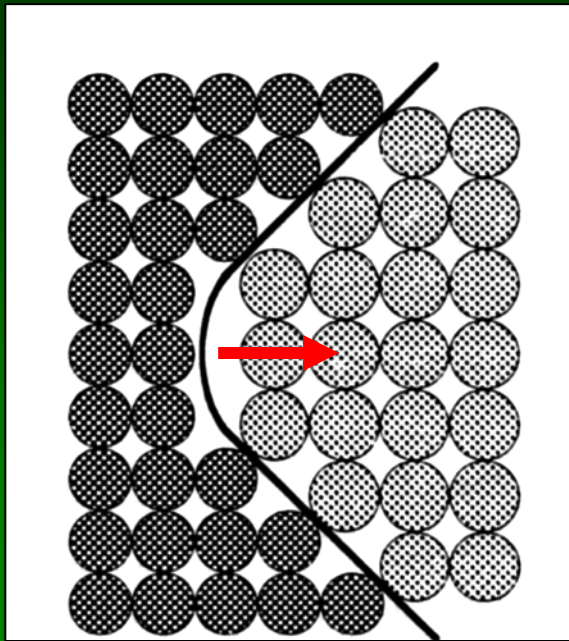
# SNIŽOVÁNÍ VOLNÉ POVRCHOVÉ ENERGIE

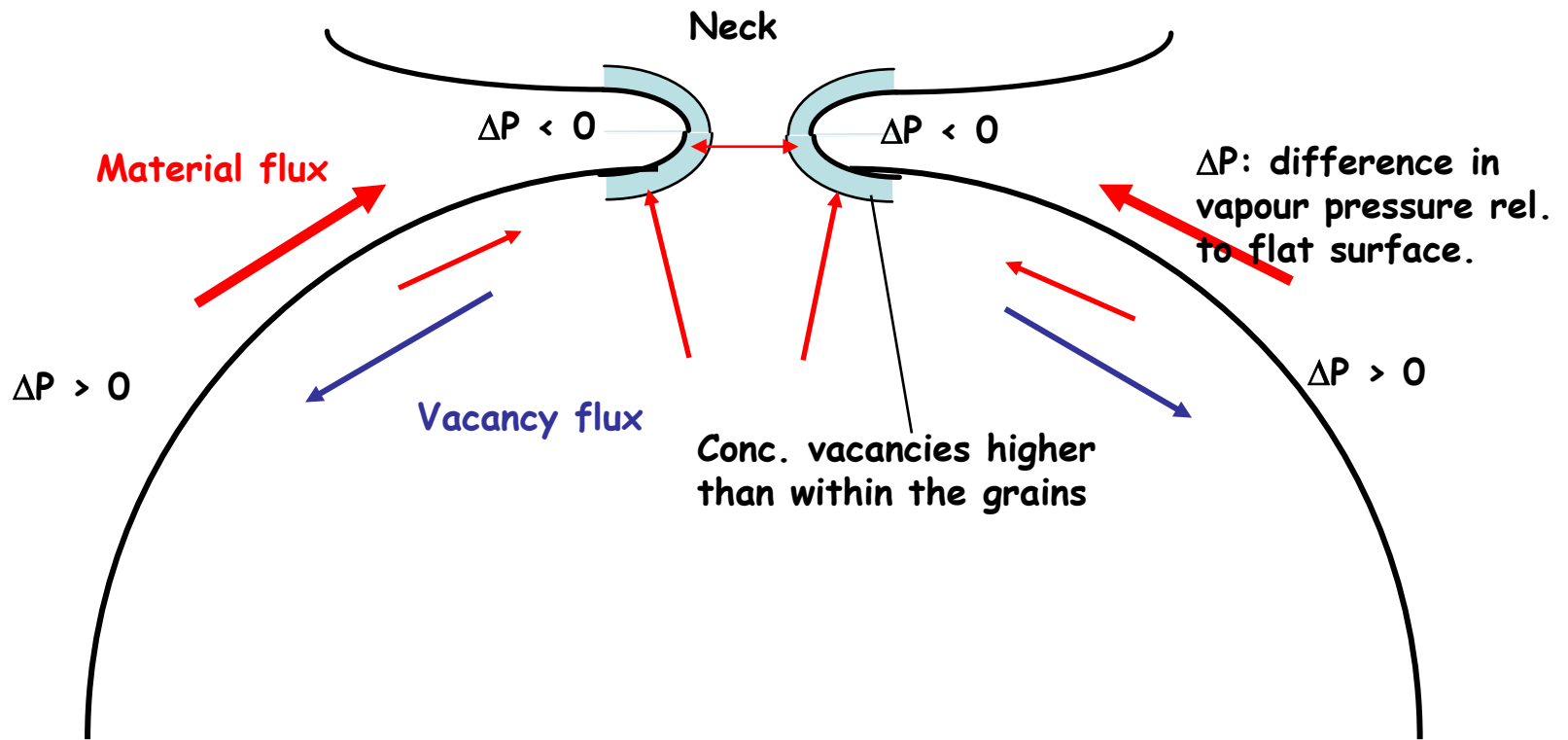


- Atom bonded to 6 neighbors
- Atom bonded to 5 neighbors
- Atom bonded to 4 neighbors
- Atom bonded to 2 neighbors

# SLINOVÁNÍ

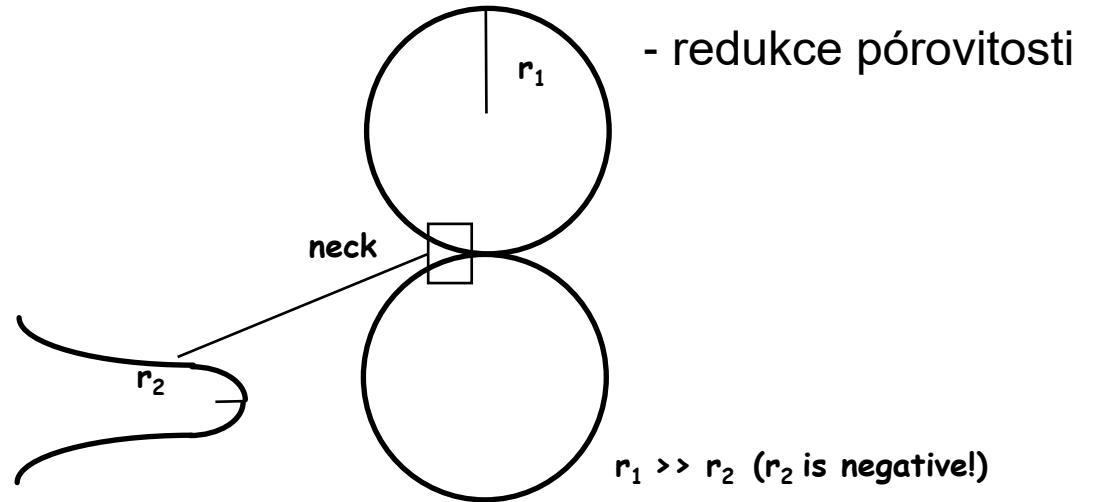
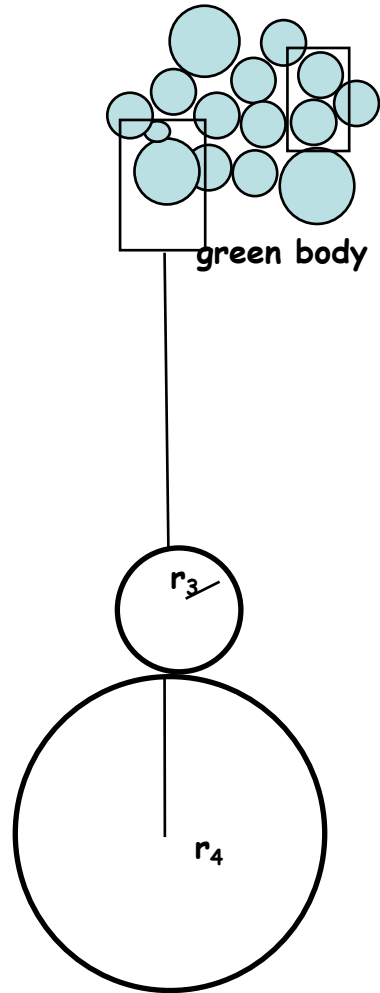
pohyb fázových rozhraní



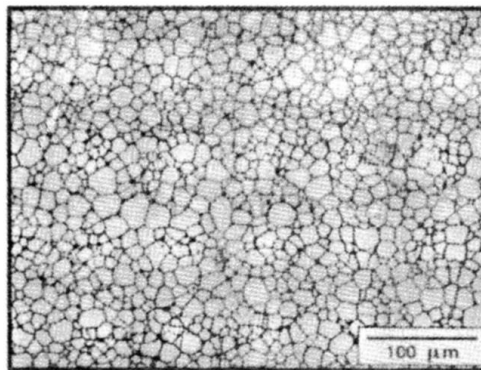
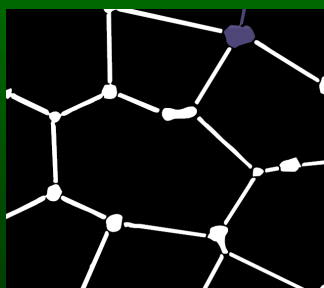
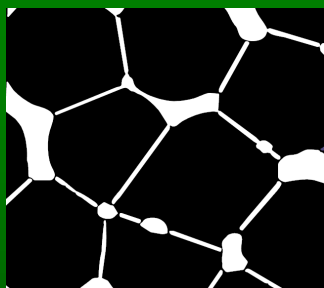
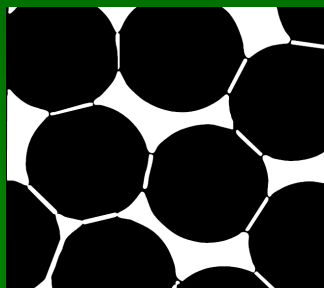
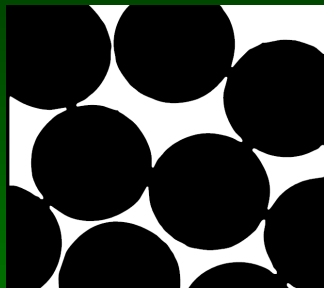




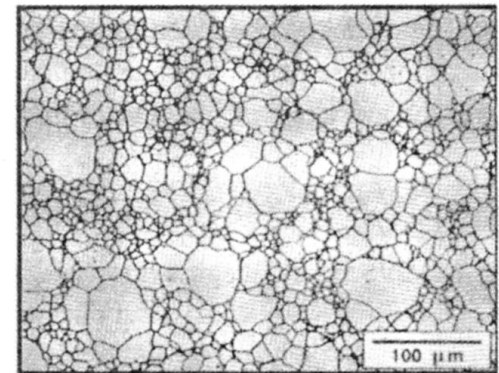
# SLINOVACÍ MECHANISMY



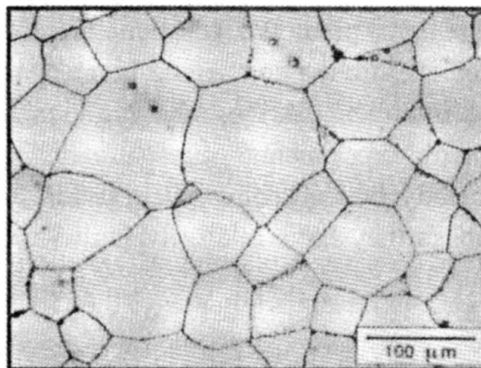
# FÁZE SLINOVÁNÍ



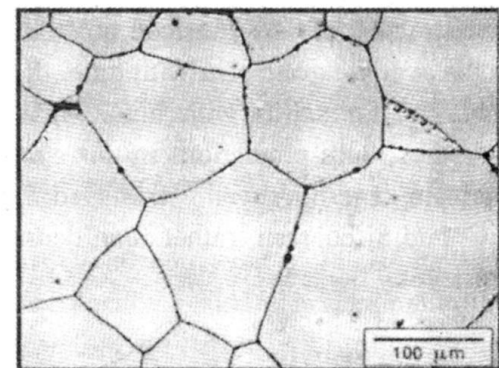
(a)



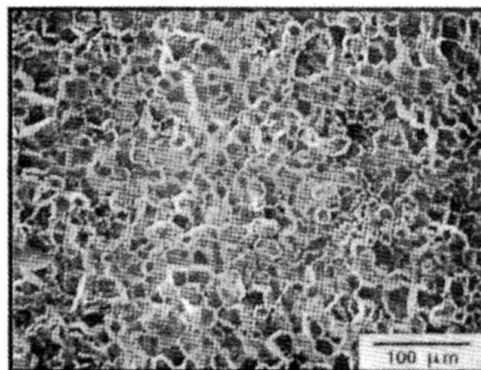
(b)



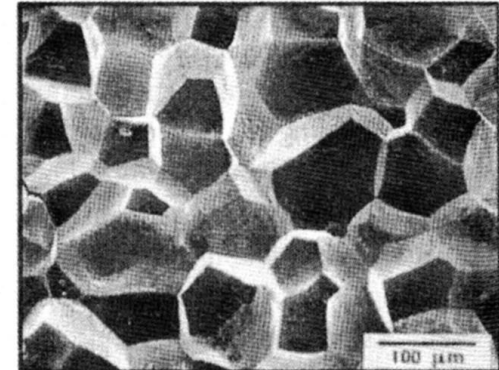
(c)



(d)



(e)



(f)

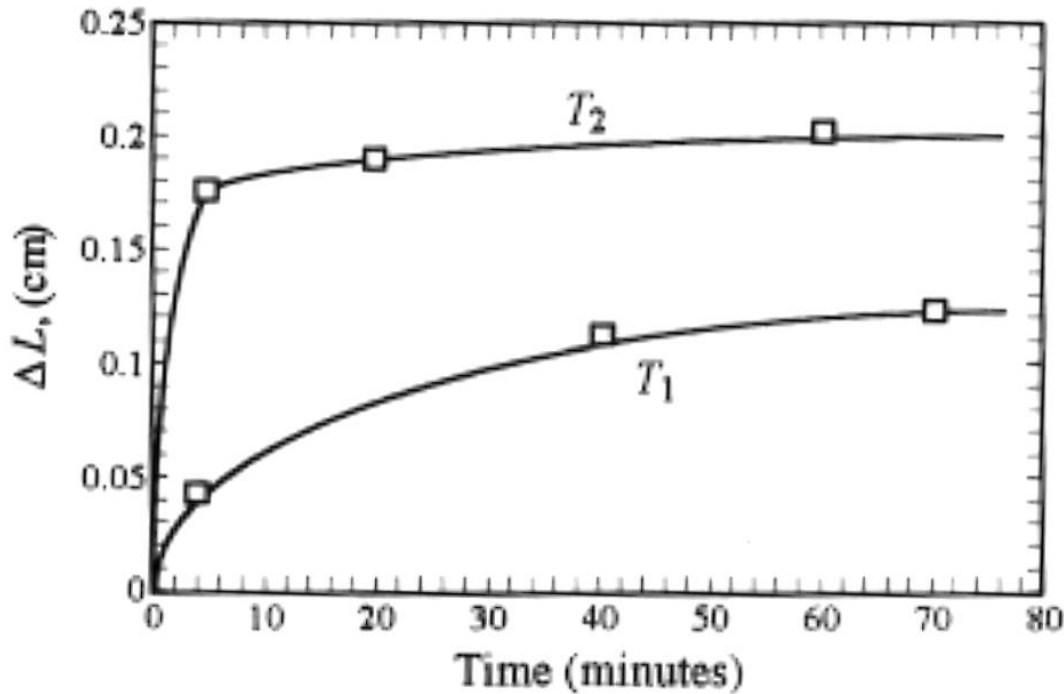
# KINETIKA SLINOVÁNÍ

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\text{const } t^n}{kT r^m}$$

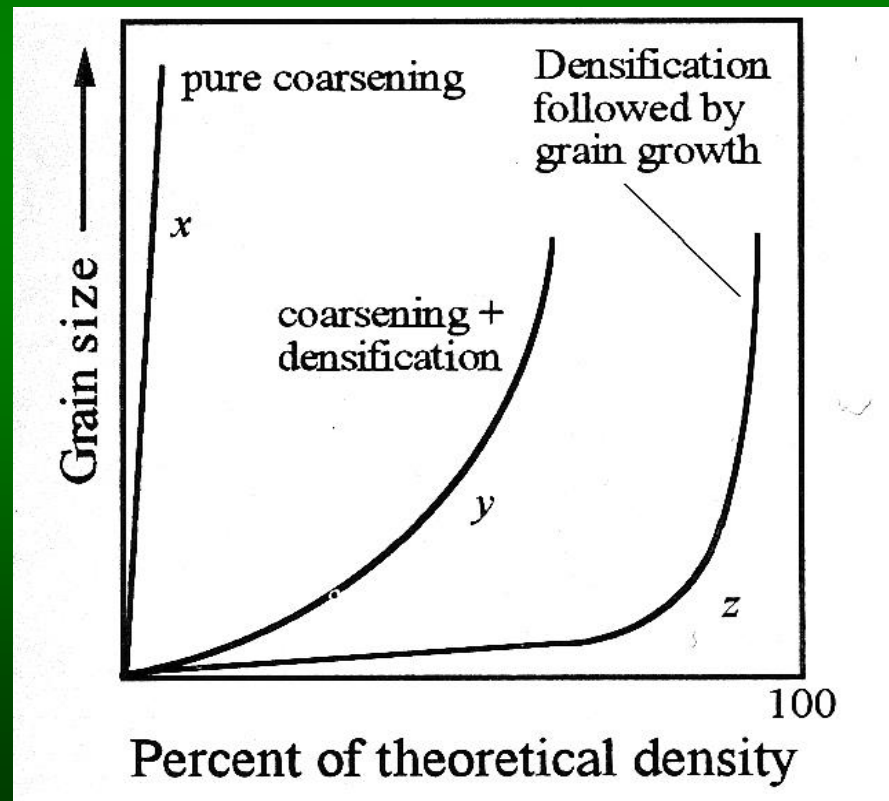
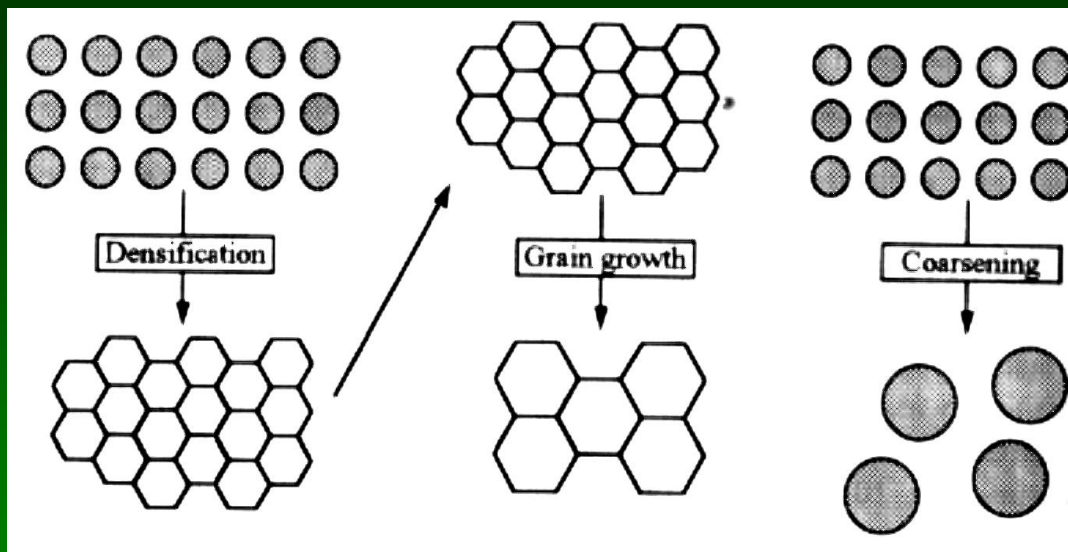
r: particle radius m: 1-1.5

t: time (n: 1/3 - 2/5)

L: length of the sintered body



$T_2 > T_1$



# LOŠTICE POTTERY - 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> century

ceramic vessels covered with „blebs“,

discovered in 1874



# Loštické poháry

experimentální výpal

originál

spraš

jíl



indialit -  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

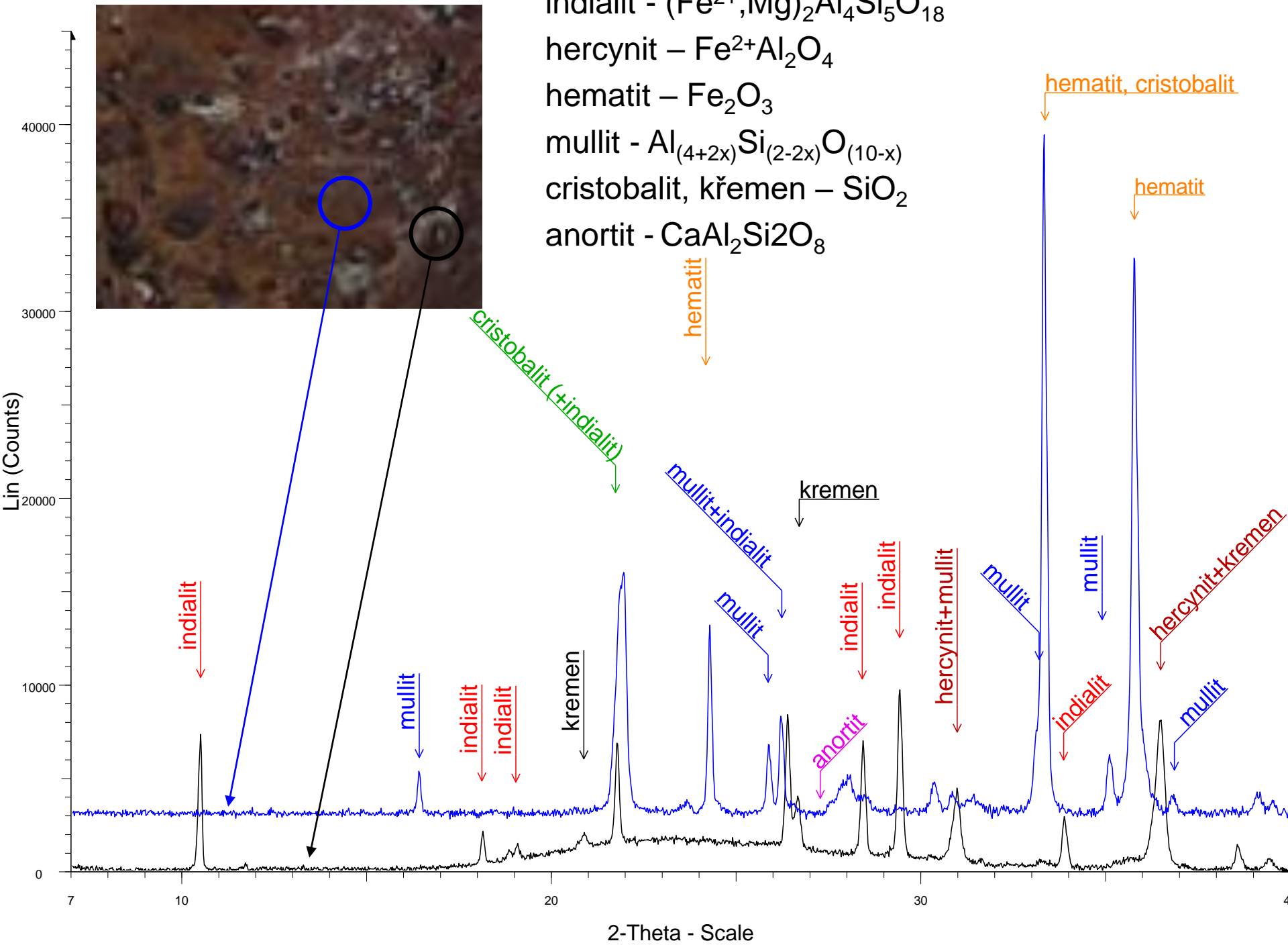
hercynit -  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$

hematit -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

mullit -  $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$

cristobalit, křemen -  $\text{SiO}_2$

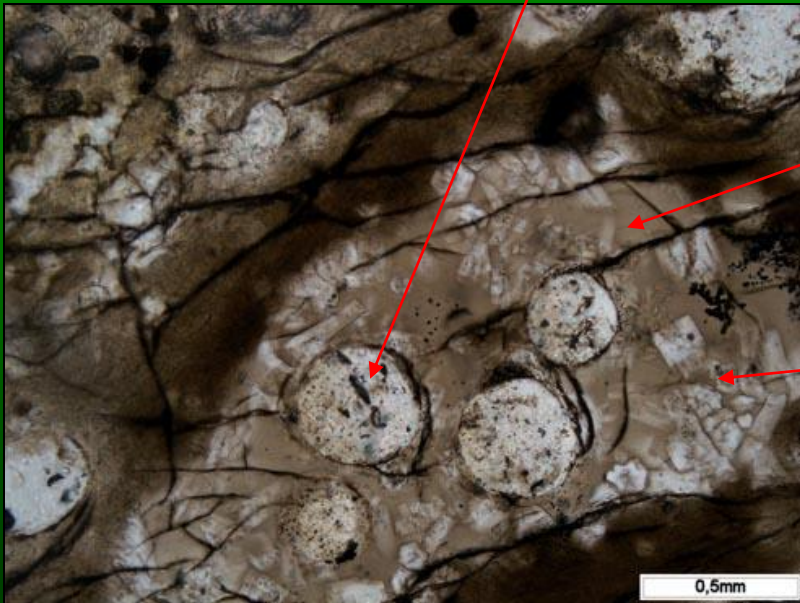
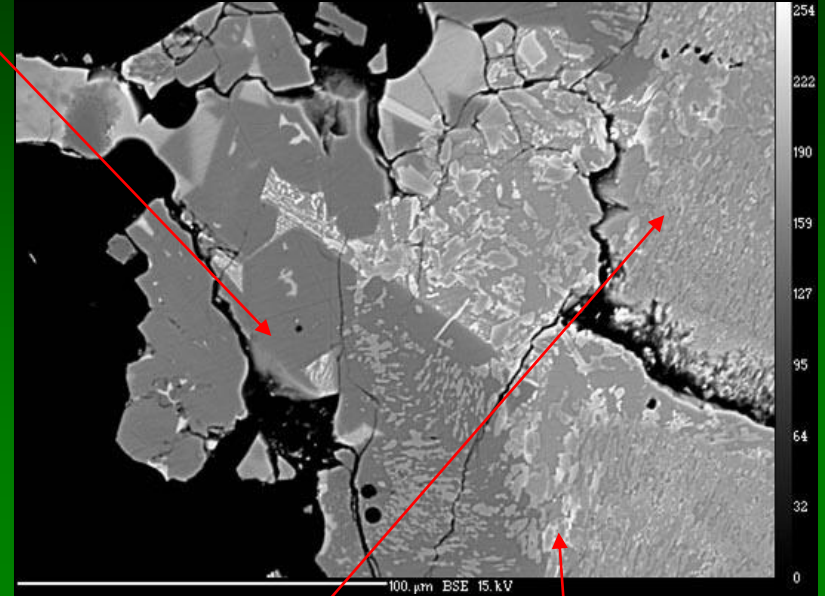
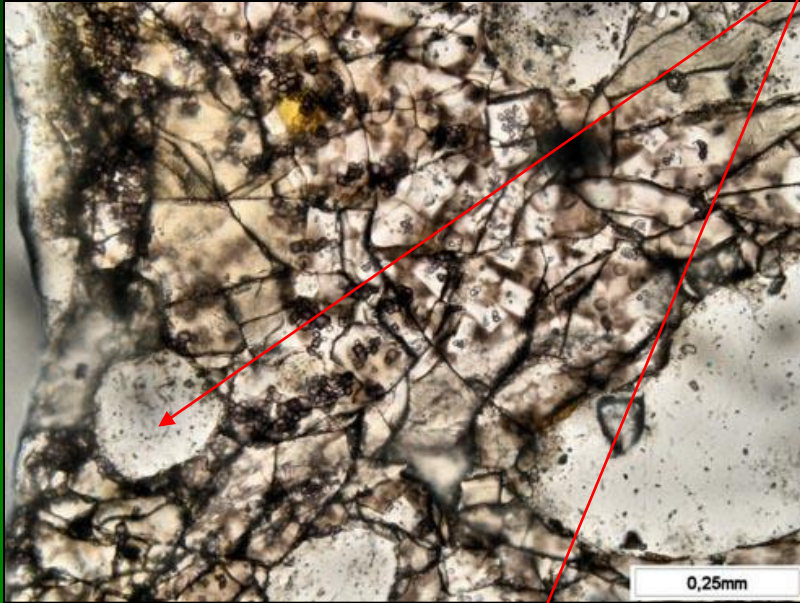
anortit -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



artifacts

*indialite*

experimenatl firing



*glass matter*

*spinel  
(hercynite)*



Výpal v peci

**Almandin**  
 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



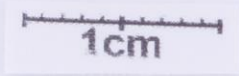
0

500

600

700

800



900

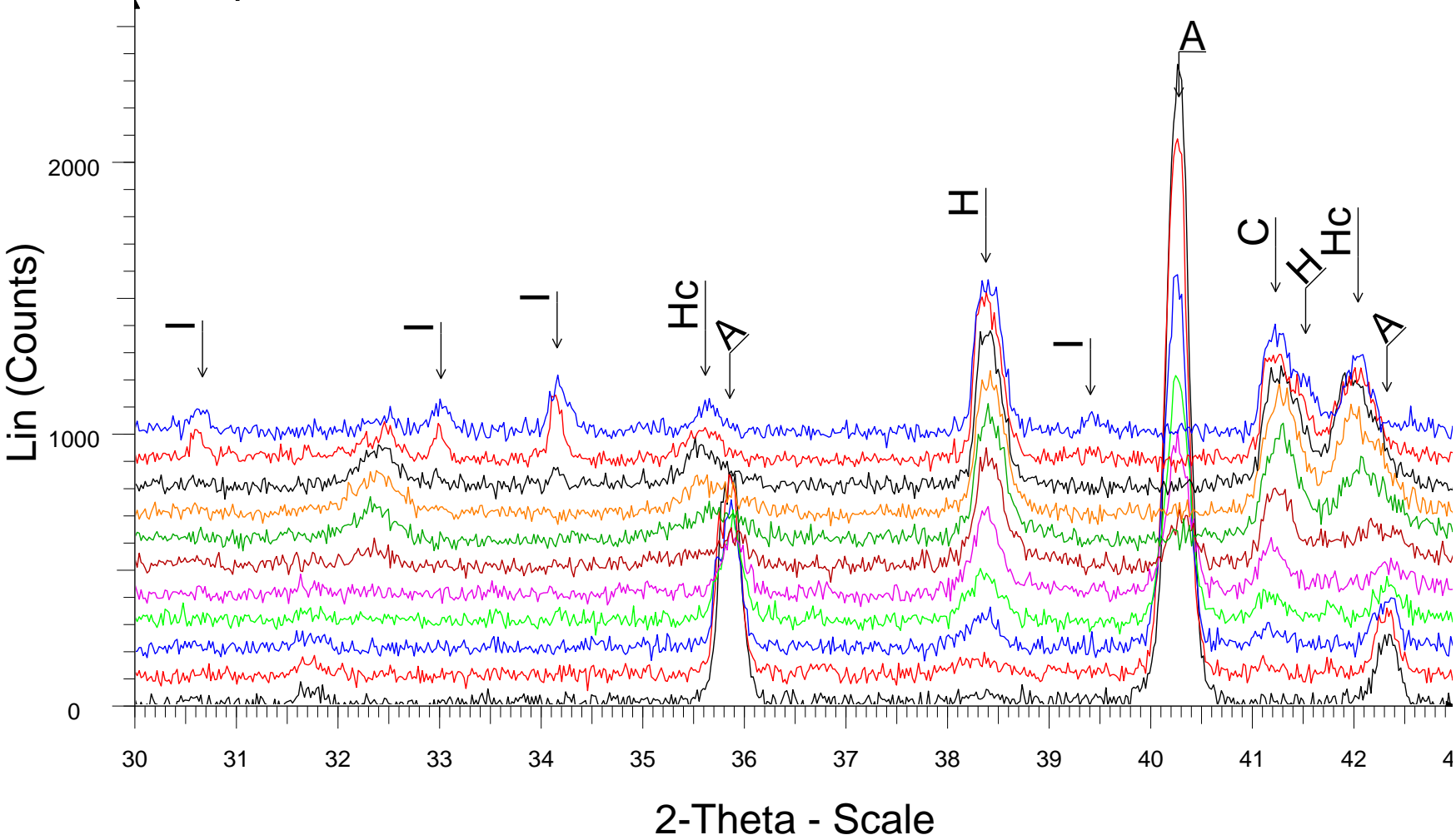
1000

1100

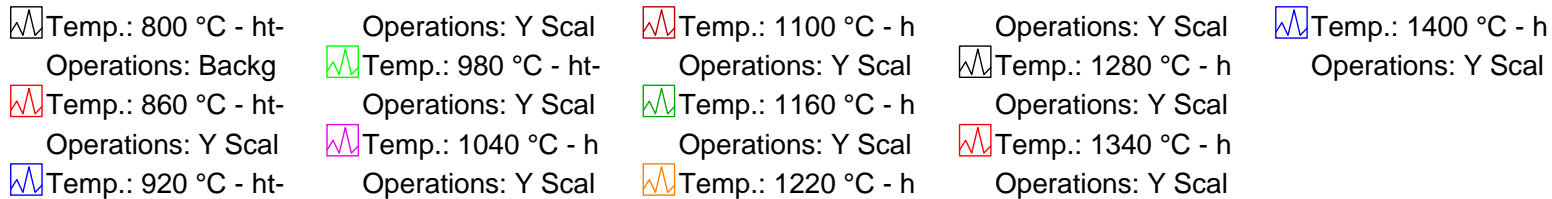
1200

1300

# ht-XRD: Teplotní rozklad almandinu do 1400°C

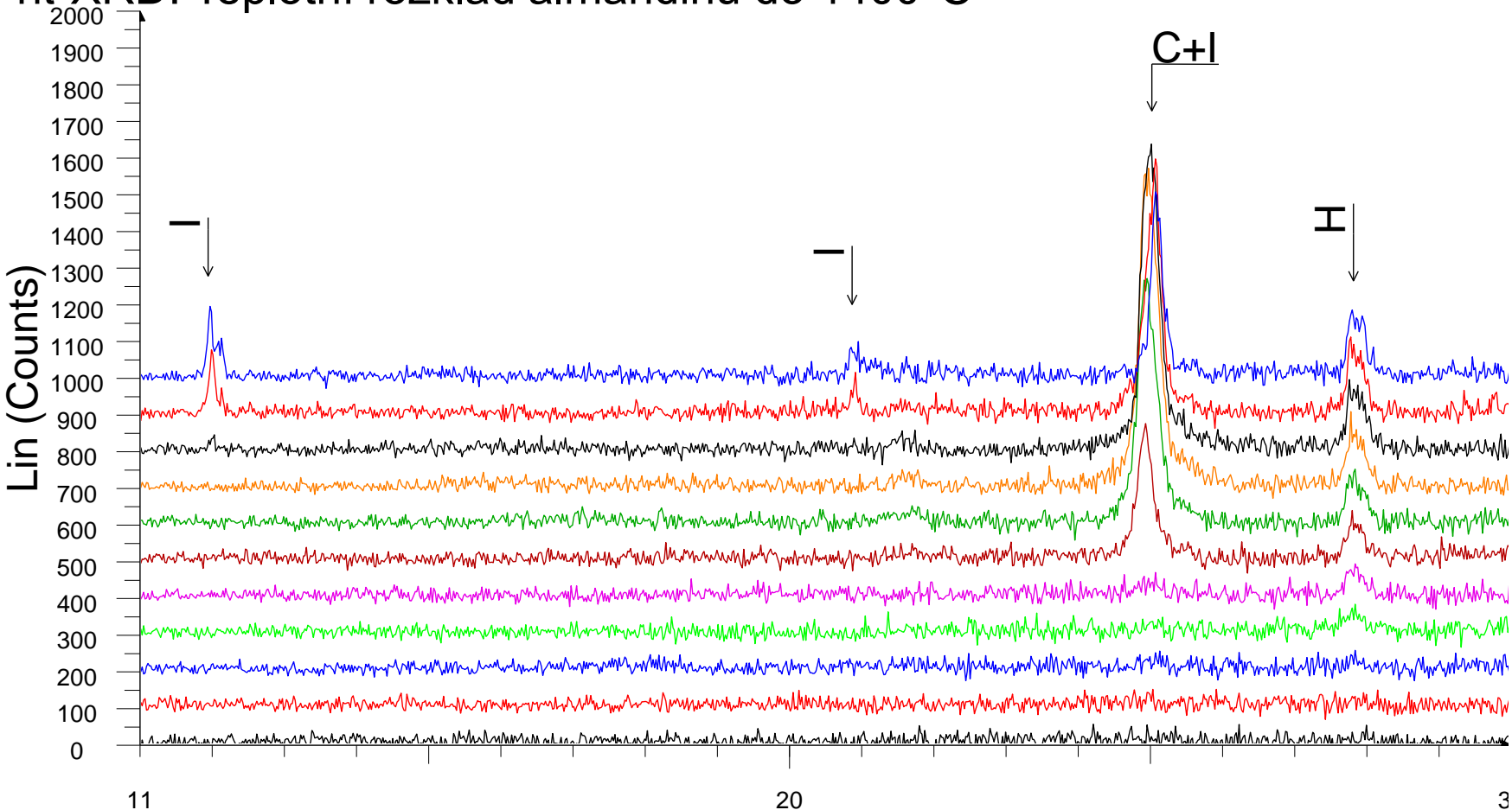


## 2-Theta - Scale



*I – indialit, Hc – hercynit, A – almandin, H – hematit, C - cristobalit*

# ht-XRD: Teplotní rozklad almandinu do 1400°C



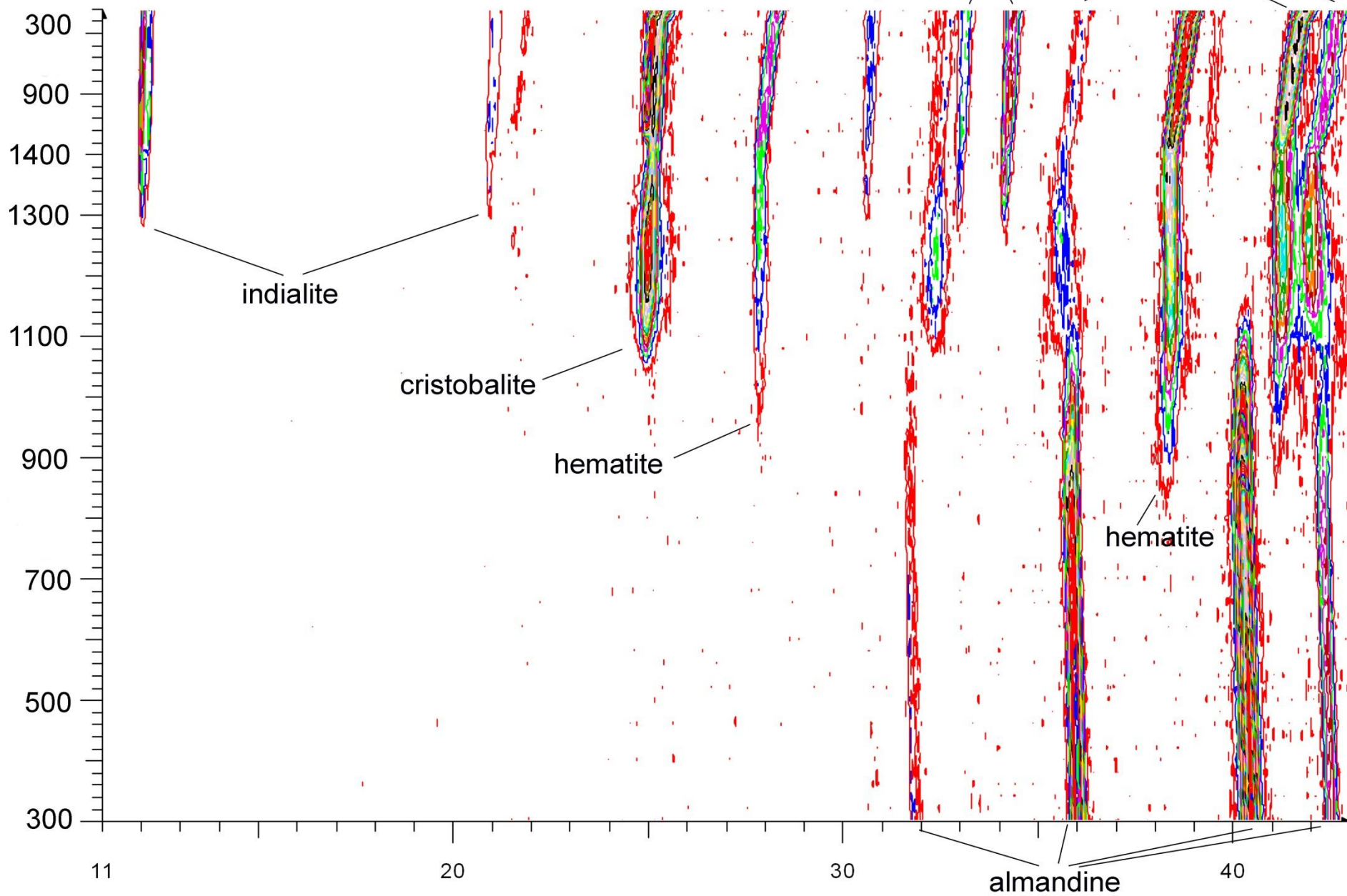
## 2-Theta - Scale

- |   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Temp.: 800 °C - ht-<br>Operations: Backg  | Temp.: 980 °C - ht-<br>Operations: Y Scal | Temp.: 1100 °C - h<br>Operations: Y Scal | Temp.: 1280 °C - h<br>Operations: Y Scal |
| Temp.: 860 °C - ht-<br>Operations: Y Scal | Temp.: 1040 °C - h<br>Operations: Y Scal  | Temp.: 1160 °C - h<br>Operations: Y Scal | Temp.: 1340 °C - h<br>Operations: Y Scal |
| Temp.: 920 °C - ht-<br>Operations: Y Scal | Temp.: 1220 °C - h<br>Operations: Y Scal  |  | Temp.: 1400 °C - h<br>Operations: Y Scal |

*I* – indialit, *H* – hematit, *C* - cristobalit

# ht-XRD: Teplotní rozklad almandinu do 1400°C

teplota [°C]



2-Theta - Scale

# Změny optických vlastností minerálů vlivem teploty

- barva
- dvojlom
- pleochroismus
- tvar

*teplotní postižení minerálů*

**BIOTIT**  $K(Mg,Fe^{++})_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$



Nevypálený



700°C



1000°C

*foto Hanuláková*

# HNĚDÝ AMFIBOL



Nevypálený



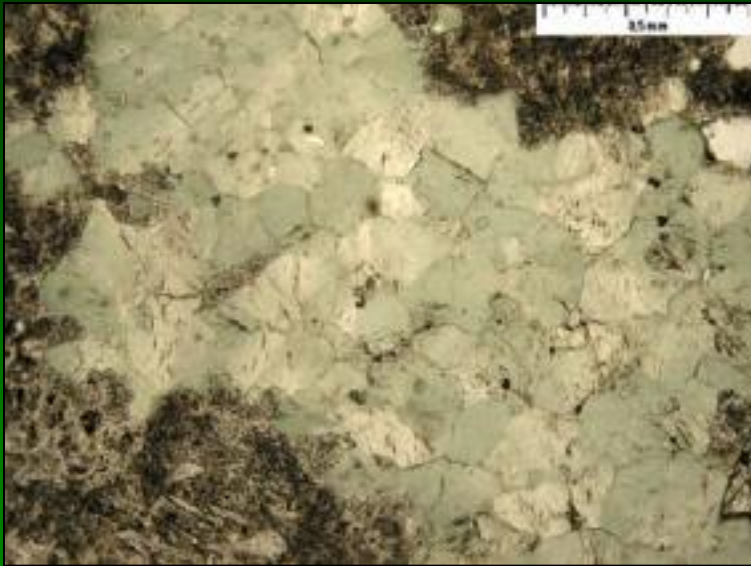
700°C



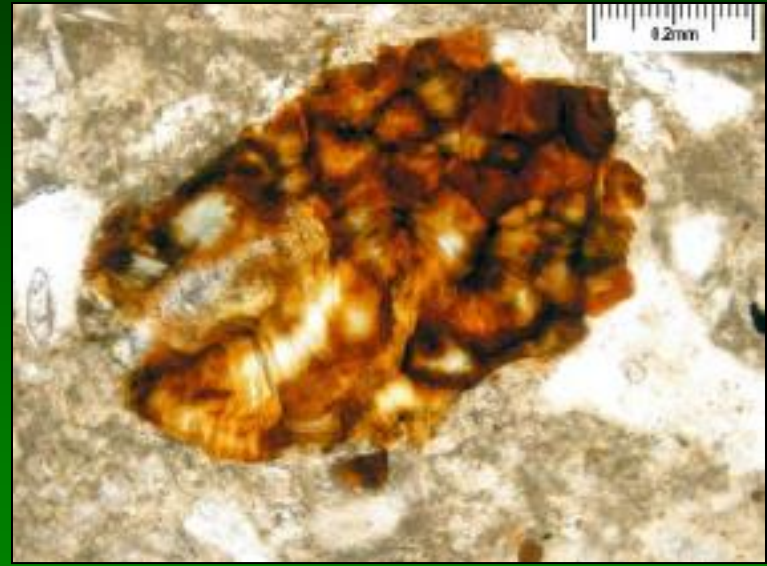
1000°C

*foto Hanuláková*

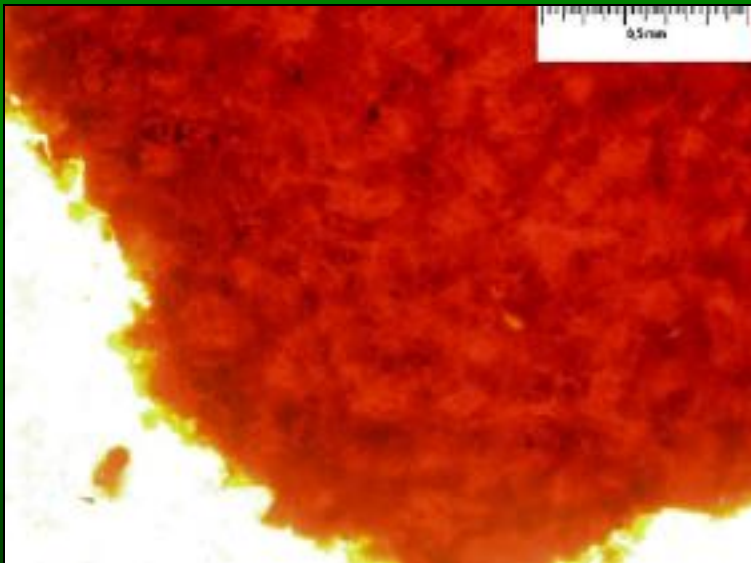
# CHLORIT



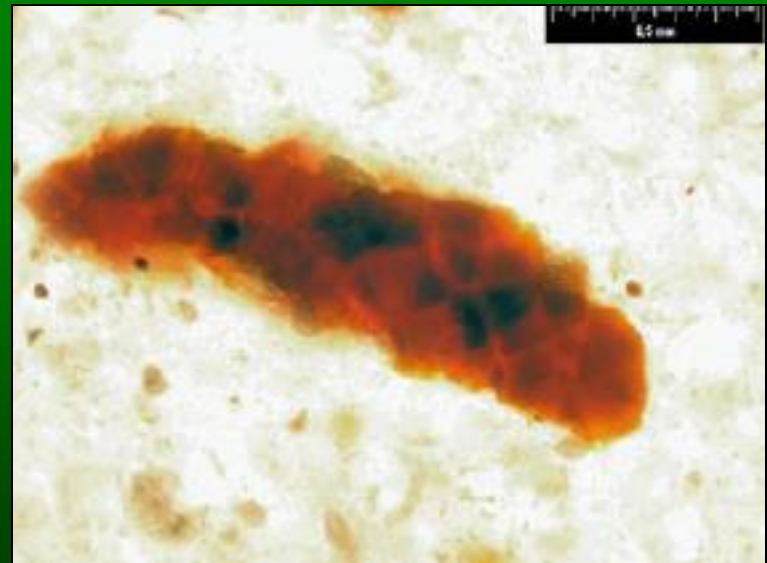
Nevypálený



500°C



700°C

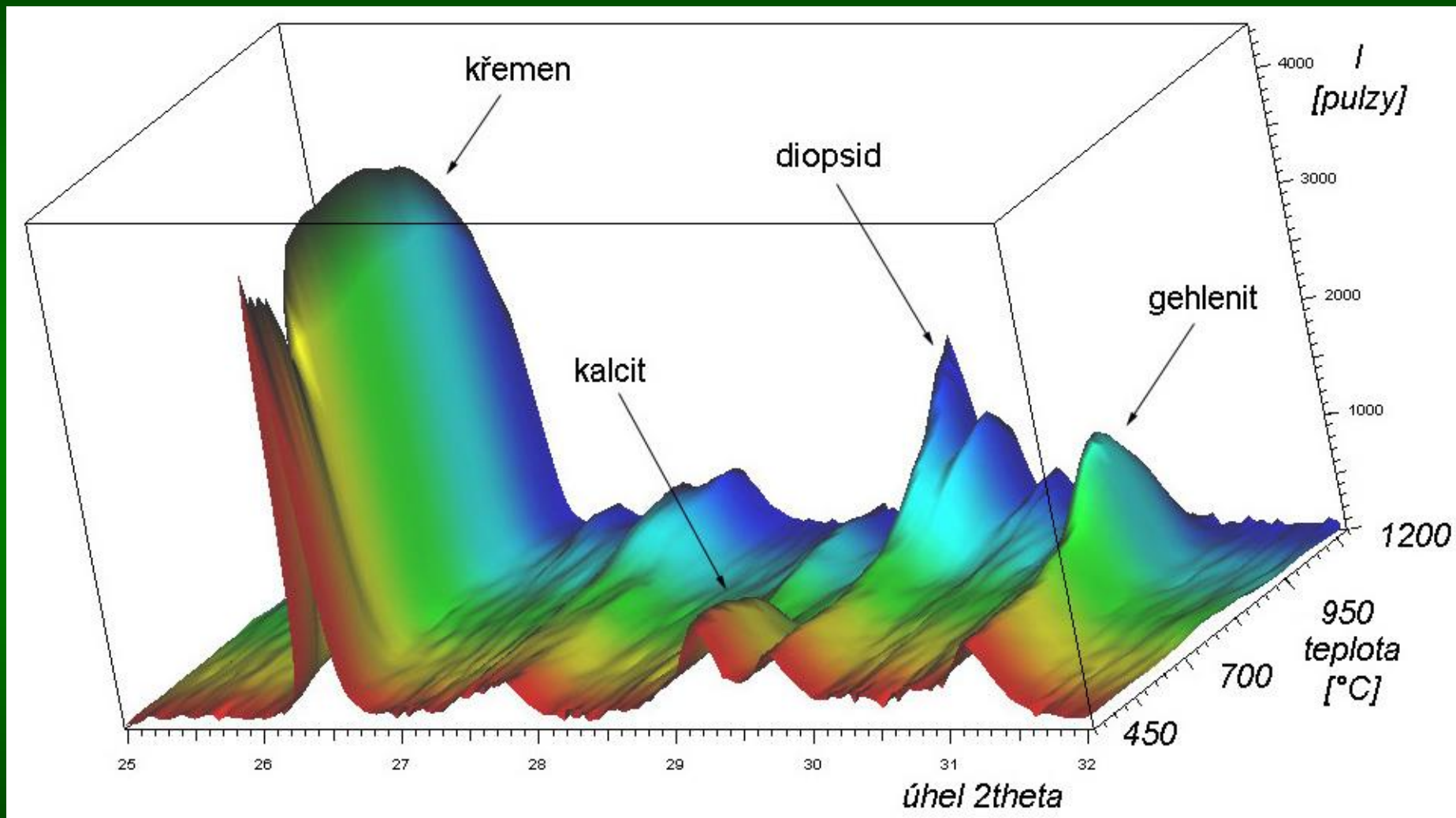


1000°C



Jsme schopní odhadnout teplotu výpalu?

# STANDARD WARE - ht XRD - „přepal“ keramického artefaktu



Gehlenit -  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$

Diopsid -  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

# Povrchová úprava, zdobení

- glazura
- engoba – teplotní roztažnost blízká střepe
- malba
- leštění

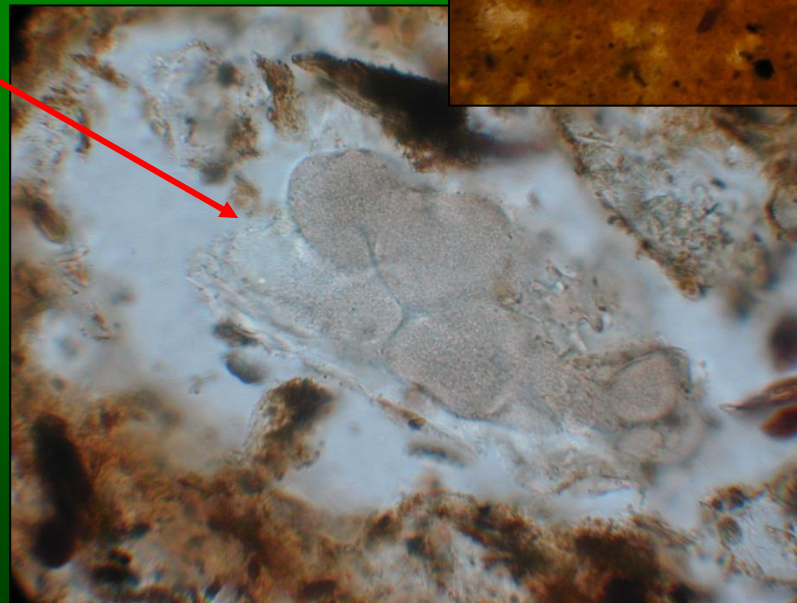
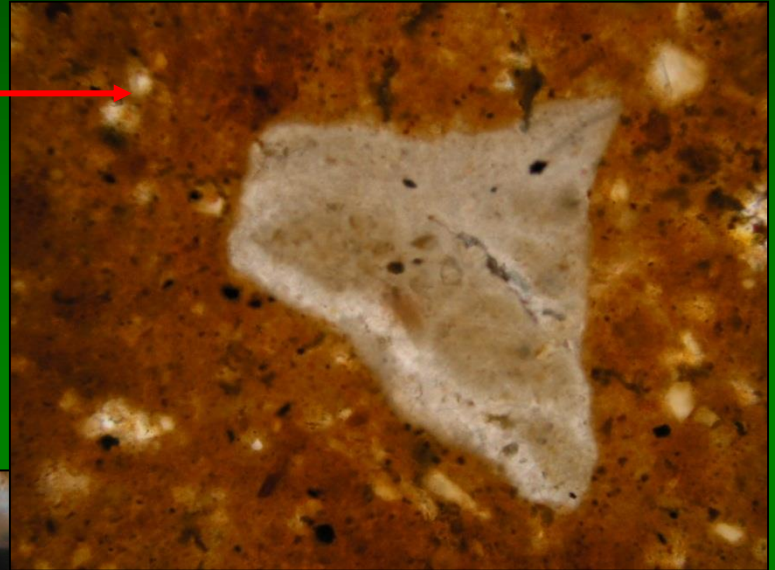
# Experiment přepálením

originál – 500°C  
700°C – 900°C



# Sekundární minerály v historické keramice

- karboráty
- sírany
- fosfáty (vivianit)
- biomasa



# PROČ TO VŠECHNO?

Studium:

- provenience
- technologie vytváření
- technologie výpalu

**Děkuji za pozornost**

