# VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

# FAKULTA CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

Hydrotermální podmínky při syntéze a identifikaci keramických surovin a simulaci stárnutí různých keramických materiálů

Habilitační práce

Ing. ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ, CSc.

Ústav skla a keramiky

Praha, 2017

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon). Souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Praze dne 26. 5. 2017

A. Manstorn

## Poděkování

Děkuji všem spolupracovníkům, především kolegyním Ing. Martině Kohoutkové Ph.D, Ing. Martině Šídlové, Ph.D a Ing. Petře Zemenové, za spolupráci při řešení výzkumných úkolů. Zvláštní dík ve formě vzpomínky patří Prof. Šatavovi, DrSc. a Doc.Hanykýřovi, DrSc. za nedocenitelné rady a pomoc, kterých se mi od nich dostalo za dobu společného působení na Ústavu skla a keramiky. Rovněž musím poděkovat všem zúčastněným studentům. Své rodině děkuji za pochopení a trpělivost, které mému počínání věnovala.

## OBSAH

ÚVOD	4
1. Syntéza leucitových dentálních surovin v hydrotermálních podmínkách	5
1. 1. Syntéza leucitu iontovou výměnou	7
1. 2. Syntéza leucitu kalcinací amorfního prekurzoru	10
1. 3. Kinetika krystalizace leucitu z amorfního prekurzoru	11
1. 4. Příprava leucitové dentální suroviny	16
2. Identifikace jílové složky v nízkopálené archeologické keramice	17
2. 1. Kaolinit	17
2. 2.	
Montmorilonit	19
2. 3. Příklady identifikace jílové složky u vybraných archeologických nálezů	20
3. Stárnutí klasické keramiky a degradace zirkoničitých kompozitů v hydrotermálních	
podmínkách – predikce životnosti keramických materiálů	23
3.1. Stárnutí pórovité keramiky vyrobené z jílových surovin	23
3.2. Nízkoteplotní koroze ZrO <sub>2</sub> keramiky	25
ZÁVĚR	27
Literatura	28
SEZNAM PŘEDLOŽENÝCH PRACÍ	32

## ÚVOD

Keramika je nejstarší uměle vyrobený kompozitní materiál a světové prvenství výroby keramiky dosud drží Věstonická venuše vytvořená před 25 tis. lety z moravské spraše. Od pravěku až po současnost byly hledány a vyvíjeny nové suroviny, technologické postupy a technická zařízení, které by vedly ke zdokonalování výroby klasické keramiky. Objev některých chemických procesů umožnil výzkum a vývoj nových anorganických materiálů s řízenými vlastnostmi, které jsou používány v různých oblastech od stavebnictví, přes automobilový průmysl až po aplikace v medicíně.

Využití hydrotermálních podmínek při syntéze minerálů probíhá v zemské kůře už od vzniku Země hluboko před počátkem lidské existence. Typickým produktem hydrotermálních procesů jsou hydrotermální žíly obsahující např. křemen, uhličitany, baryt, fluorit, sulfidické minerály atd..[1] Prvenství cíleného použití páry v uzavřené nádobě při chemických procesech bylo starověkými autory přiřknuto "matce laboratorní techniky" **Marii Hebrejské** (cca 1. stol. n. l.) a jejímu kerotakisu (uzavřená nádoba pojená tmelem z hlíny tzv. "blátem moudrosti"). O řadu let později nádobu výrazně vylepšil francouzský vědec **Denis Papin** (1647–1712), který se v laboratoři Akademie věd Ludvíka IV. pod vedením holandského fyzika Christiana Huygense podílel na pokusech se stlačeným vzduchem. Ve Velké Británii, kde působil díky pozvání Roberta Boyla, patentoval v r. 1679 tlakový hrnec. Při jeho vyvíjení sledoval především urychlení přípravy jídel a první publikaci o něm vydal Papin pod názvem "**Nový digestor čili přístroj k změkčení kostí"**. Tlakový hrnec našel uplatnění nejdříve v laboratoři, později v průmyslu, a v gastronomii až ve 20. století. Zcela zásadní je jeho využití v medicíně při sterilizaci nástrojů a tzv. "sterilizace vlhkým teplem" je dnes základní klasickou sterilizační metodou.

Vliv hydrotermálních podmínek na krystalizaci látek studovali geologové a mineralogové od počátku dvacátého století. Průkopníky ve zkoumání hydrotermální výroby minerálů byli George W. Morey na Carnegie Institution a později Percy W. Bridgman na Harvardské univerzitě. V současné době se používá hydrotermální syntéza k výrobě rubínů, smaragdů, alexandritů a dalších minerálů. S termínem hydrotermální proces se lze velmi často setkat v souvislosti s tzv. hydrotermální karbonizací (HTC). Byla poprvé popsána již v roce 1913 Fridrichem Bergiem a spolu s dalšími objevenými chemickými procesy mu za ni v roce 1931 byla udělena Nobelova cena za chemii. Tento proces, vedoucí k jednoduché a vysoce účinné výrobě hnědého uhlí a syntézního plynu z biomasy za uvolnění energie trvá pouze několik hodin (v přírodě 50 000 až 50 milionů let) a byl pro praktické využití vyvinut

M. Antoniettim v Max-Planckově institutu. Web of Science obsahuje cca sto tisíc publikací s klíčovým slovem hydrothermal, z toho je téměř 3 tisíce prací z keramické oblasti. Zajímavou aplikací je využití hydrotermálních podmínek ke studiu degradačních procesů a predikci životnosti materiálů. U technické keramiky se jedná především o kompozity na bázi oxidu zirkoničitého a biokeramické aplikace, u klasických výrobků o obkladové prvky a cihlářské výrobky.

Předložená práce shrnuje výzkumy z keramické oblasti, při nichž byly aplikovány hydrotermální podmínky a na jejichž řešení jsem se v průběhu svého působení na Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha podílela:

- ✓ syntéza leucitových dentálních surovin v hydrotermálních podmínkách,
- stárnutí klasické keramiky a degradace ZTC (Zirconia Toughened Ceramics) v hydrotermálních podmínkách- predikce životnosti keramických materiálů včetně možnosti rehydroxylační datace archeologické keramiky,
- ✓ identifikace jílové složky v surovině nízkopálené archeologické keramiky.

#### 1. Syntéza leucitových dentálních surovin v hydrotermálních podmínkách

V současné době jsou keramické materiály velmi často používány pro protetické aplikace. Důvodem jsou především jejich pozitivní vlastnosti: poměrně vysoká chemická odolnost a pevnost, relativně nízká cena surovin a v případě dentálních aplikací možnost napodobení barevných odstínů původního zubu. Hlavním nedostatkem je nízká hodnota lomové houževnatosti, relativně vysoká tvrdost a poměrně vysoká cena celé náhrady, což je dáno především náročnou přípravou kompozitního prášku a jeho následným zpracováním.

Dentální keramika je používána jak pro přípravu faset, jednotlivých korunek a můstků, tak i celých zubních náhrad. Nejrozšířenější jsou nyní kovokeramické systémy, které tvoří 70 - 80 % všech zubních náhrad. Jedním z nejpoužívanějších typů dentálních keramických materiálů jsou leucitové kompozity, které jsou tvořeny amorfní skelnou matricí s homogenně rozptýlenými zrny leucitu [2-7]. Jeho předností je vysoký koeficient teplotní roztažnosti (KTR tetragonálního leucitu ~ 25 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup>). Výše jeho obsahu ve skelné matrici umožňuje řídit hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti keramické části dentální náhrady a díky tomu dosáhnout bezporuchového spájení leucitového kompozitu s kovovou konstrukcí kovokeramických systémů. V současné době je, vzhledem k různým alergiím, výzkum dentální keramiky zaměřen především na náhrady celokeramické. U tohoto typu je leucitový kompozit používán zejména na povrchové vrstvy faset a korunek, jejichž vnitřní část je tvořena převážně polykrystalickou nebo krystalickou keramikou (např. korundem popř.

kompozity na bázi ZrO<sub>2</sub>). Hlavní krystalická fáze výše uvedených kompozitů - leucit (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) se vyskytuje ve dvou polymorfních modifikacích. Za vysokých teplot je stabilní kubická forma, při ochlazování na teplotu  $605 \pm 5$  °C dochází k martenzitické fázové přeměně na tetragonální leucit [6-7].

Vysokoteplotní modifikaci lze stabilizovat do pokojových teplot přídavkem stabilizátoru (např. CsO, RbO apod.) a část autorů předpokládá možné využití transformace ke zvýšení lomové houževnatosti obdobně jako u keramiky se stabilizovaným ZrO2. Při vhodném surovinovém složení a teplotě výpalu může leucit vykrystalizovat z taveniny, což byl jeden z prvních způsobů přípravy leucitu pro dentální aplikace [2-3]. Další možností je příprava sklokeramiky několikastupňovou řízenou krystalizací [7]. Příprava dentálních leucitových surovin v současné době spočívá v oddělené syntéze leucitu a matrice, což vede ke zjednodušení přípravy leucitového kompozitu a především k lepšímu řízení jeho mikrostruktury a zlepšení mechanických vlastností. Proto je výzkum zaměřen na nalezení vhodné nízkoteplotní technologie přípravy leucitu (průmyslově se vyrábí krystalizací z taveniny při cca1550°C). Jednou ze sledovaných metod je např. sol-gel, zde jsou, však finančně náročné vstupní suroviny a výsledný produkt obsahuje nežádoucí příměsi. Nadějnou a v současné době již patentovanou metodou je příprava leucitu hydrotermální syntézou (HS) přes jeho sodný analog- analcim [9-12; 15-16] popř. příprava přes amorfní prekurzor, který musí být následně kalcinován [14-20]. Schémata obou metod jsou uvedena na Obr. 1, který je doplněn o postup dvojnásobné iontové výměny vedoucí k syntéze stabilizovaného kubického leucitu [13; 20; 22].



Obr. 1: Schéma přípravy leucitu

Pro uvedené syntézy leucitu byly použity různé suroviny a jejich kombinace, viz tab. I. V případě dvoustupňové přípravy s iontovou výměnou je prvním krokem syntéza meziproduktu sodného analogu leucitu – analcimu (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) [15]. Při výzkumu těchto hydrotermálních syntéz byly sledovány následující parametry: poměr SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poměr H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molarita KOH/NaOH, intenzita míchání vstupních křemičitanových a hlinitanových roztoků, teplota a čas hydrotermální zátěže (Tab. I [9-21]). V průběhu testování vhodných podmínek vznikaly nežádoucí produkty, především různé typy zeolitů např. faujasit. Analcim s optimální velikostí částic cca 3 µm lze připravit ze vstupního gelu dvouhodinovou reakcí v autoklávu (HS) s teflonovou vložkou při teplotě 200 °C (Obr. 2).

	I
	Zdroj Si: amorfní práškový SiO <sub>2</sub> (Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice, PL nebo
	Lach-Ner, CZ), koloidní sol SiO <sub>2</sub> (Ludox, Aldrich), saze SiO <sub>2</sub> (HiChem, CZ),
	metakaolinit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , kaolin Sedlec Ia, CZ, pálený 1h při 700°C)
Vstupní suroviny	Zdroj Al: práškový Al (5 zdrojů - Lachema, CZ; Alfa Aesar GmbH & Co KG; Aipra,
	Al Mníšek pod Brdy, CZ; Al - odpad výroba Morava, CZ), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Lachema, CZ),
	Al(OH) <sub>3</sub> (Lachema, CZ), metakaolinit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , kaolin Sedlec Ia, CZ, pálený při
	700°C 1h)
Molarita KOH; NaOH	1M až 5M roztok
Reakční teplota	100°C; 125°C; 150°C; 160°C; 175°C; 200°C
Reakční čas	15 minut až 3 dny
Poměr SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3; 3,5; 4; 4,5; 5

Tab. I: Použité vstupní suroviny jako zdroje Si a Al a přehled sledovaných reakčních proměnných

#### 1. 1. Syntéza leucitu iontovou výměnou

Plně krystalický tetragonální leucit je získán 3h iontovou výměnou iontů Na<sup>+</sup> za K<sup>+</sup> (4M roztok KCl) v hydrotermálním prostředí při teplotě 200 °C (Obr. 2). Sledování průběhu iontové výměny prokázalo, že velikost výsledného produktu je dána vstupní velikostí analcimu (Obr. 3) [9-12; 15-16; 20]. Pomocí SEM a výpočtem z dat XRD bylo upřesněno, že



*Obr. 2: Difraktogramy (vlevo) vzorků po 2 h HS při teplotě 100°C, 125°C, 150°C, 160°C, 175°C a 200°C; difraktogramy (vpravo) ilustrující iontovou výměnu při 200°C v 4M KCl od výchozího analcimu až po výsledný leucit* 

se jedná o sférolity složené z primárních částic, jejichž velikost je v řádu desítek nanometrů (cca 70 nm). Syntetizovaný analcim, lze použít jak pro přípravu t- leucitu, tak pro plně nebo částečně stabilizovaný kubický leucit. Stupeň stabilizace lze řídit dobou iontové výměny Cs<sup>+</sup>



Obr. 3: Snímky SEM syntetizovaného analcimu (vlevo) a t- leucitu (vpravo a detail) [26-28]

a Na<sup>+</sup> iontů v prostředí 4M roztoku CsCl. Polucit ( $Cs_xNa_{(1-x)}AlSi_2O_6.xH_2O$ ) obecně obsahuje jak ionty Na<sup>+</sup>, tak ionty Cs<sup>+</sup>, které tvoří řadu s proměnlivým složením od analcimu až k



Obr. 4: Ramanova spektra syntetizovaného a přírodního analcimu a polucitu při použití vlnové délky 488 nm ; nahoře difraktogramy syntetizovaných produktů kubického plně stabilizovaného leucitu (9,7 mol%  $Cs_2O$ ) a polucitu [26]

polucitu, který neobsahuje ani Na<sup>+</sup> ionty ani vodu a má sumární vzorec CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Při hodnocení iontové výměny Na-Cs pomocí XRD je problematické určení přechodu analcimpolucit, ke zpřesnění kvalitativní fázové identifikace byla použita Ramanova spektroskopie doplňující informace o strukturně vázané vodě. Na Obr. 4 jsou Ramanova spektra přírodních a syntetizovaného vzorku, s patrnými dvěma výraznými píky: při vibrační frekvenci *v* 483 - 484 cm<sup>-1</sup> pro analcim a 479 - 781 cm<sup>-1</sup> pro polucit a druhý asymetrický OH pík při vibrační frekvenci 3550 - 3660 cm<sup>-1</sup>.)

Konečný krok syntézy c-leucitu spočívá v 4 h iontové výměně zbylých Na<sup>+</sup>iontů z polucitu za K<sup>+</sup> ionty ze 4M roztoku KCl při 200°C. Výsledným produktem syntézy je řada částečně stabilizovaných kubických leucitů, v nichž poměr modifikací t/c závisí na množství přítomných Cs<sup>+</sup> iontů (tj. na délce iontové výměny analcim-polucit, Obr. 5) [13; 20; 22; 26-27].



*Obr. 5: Difraktogramy leucitu s různým podílem kubické a tetragonální modifikace v oblasti 25-28* °2*Theta (vlevo), z jejichž ploch bylo vypočítáno procentuální zastoupení kubické a tetragonální modifikace leucitu (vpravo) [13; 20; 27]* 

Závislost velikosti a morfologie stabilizovaných produktů na vstupním analcimu je obdobná jako u nestabilizovaného tetragonálního leucitu (Obr. 6). Při použití těchto leucitových prášků k přípravě kompozitu lze morfologii sférolitů (tvořících aglomeráty cca 10-30 μm), kterou si zachovají i po tepelném zpracování sledovat na vyleštěných, chemicky leptaných nábrusech (Obr. 7) [20, 28-30].



Obr. 6: SEM snímky syntetizovaného plně kubického leucitu [20; 29-30]



*Obr.* 7: SEM kompozitu s 20 hmotn. % t – leucitu [20; 29-30]

#### 1. 2. Syntéza leucitu kalcinací amorfního prekurzoru

Druhá metoda syntézy tetragonálního leucitu spočívá v přípravě amorfního prekurzoru a jeho následné kalcinaci (uprostřed Obr. 1). Optimální příprava prekurzoru probíhá při teplotě 150°C po dobu 1,5 h a pak následuje výpal v laboratorní peci při různých



teplotách v rozmezí 800-1100°C. Byly připraveny i očkované prekurzory (Obr. 8), snížením molarity KOH na 2,5 popř. 2 mol/l (byl přítomen bayerit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), gibsit ( $\gamma$ - Al(OH)<sub>3</sub>) a dickit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) a sledována kinetika krystalizace t-leucitu obou typů prekurzorů.

Obr. 8: Difraktogramy amorfního prekurzoru P1 a očkovaného prekurzoru P2 [28]

#### 1. 3. Kinetika krystalizace leucitu z amorfního prekurzoru

Stupně přeměny krystalizace tetragonálního leucitu byly vypočteny z termických křivek (DTA) a rovněž z příslušných difraktogramů (Obr. 9).



Obr. 9: Ukázka difraktogramů znázorňujících průběh krystalizace tetragonálního leucitu při teplotě 950°C z prekurzoru P1 a P2 (očkovaný), uprostřed graf znázorňující stupeň přeměny prekurzoru P1 (žlutě) a P2 (červeně) v závislosti na teplotě a době kalcinace [20; 28]

Při hodnocení kinetických parametrů procesu iontové výměny (z XRD dat) byla aplikována rovnice Avrami-Eroféevova (1), která se používá k popisu krystalizací zeolitů, křemičitanů a mullitu [31-36]:  $\alpha = 1 - \exp\{-[k(t-t_0)]^n\}$ , (1) kde  $\alpha$  je stupeň konverze (Avramiho exponent) v čase t, k je krystalizační rychlostní

konstanta, n je kinetický parametr nesoucí informaci o mechanizmu studovaného procesu a geometrii růstu krystalů, t je čas krystalizace,  $t_0$  je indukční čas.



Obr. 10: Krystalizační křivky produktů kalcinace pro prekurzor P1 a P2 [28]

K výpočtu kinetických parametrů n a k v Tab. II byla použita data reprezentující lineární akcelerační periodu krystalizačních křivek t-leucitu (Obr. 10). Lineární závislost, ze které byly určeny kinetické parametry pro prekurzoru P1 je na Obr. 11.



Obr. 11: Závislost ln  $[-ln(1-\alpha)]$  na  $ln(t-t_0)$  popisující krystalizaci t-leucitu z prekurzoru P1 při teplotách 850 – 1050°C [20; 29]

Se zvyšováním teploty kalcinace se doba krystalizace zkracuje a stoupá hodnota rychlostní konstanty krystalizace k. Kinetický parametr n je v intervalu 2,5 – 3.1 (kromě hodnoty n = 4,8). V souladu s rovnicí Avrami-Eroféev při n ~ 3 je řídícím dějem studovaného procesu nukleace s možností dvou různých dějů vzniku a růstu nukleí, resp. krystalů. Pokud dochází k nulovému růstu nukleí, tj. pokud všechna nuklea vznikají hned na počátku přeměny a dále již jen rostou, dochází k tří-dimenzionálnímu růstu krystalů (kulový tvar). Pro výpočet aktivační energie studované chemické reakce  $E_a$  a předexponenciálního (frekvenčního) faktoru A bylo použito grafické metody vycházející z Arrheniovy rovnice (Obr. 12). Očkováním prekurzoru došlo k výraznému snížení aktivační energie. (Tab.III) [20; 29].



Tab III: Hodnoty předexponenciálního faktoru A a aktivační energie Ea

Prekurzor	A [h <sup>-1</sup> ]	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
P1	2.36 x 10 <sup>15</sup>	385
P2	6.58 x 10 <sup>10</sup>	246

Obr. 12: Graf závislosti lnk na 1000/T pro prekurzor P1 a P2 [20;29]

V případě dat z termických analýz lze k výpočtu  $E_a$  použít metody, které nevyžadují znalost řídícího mechanismu (Tab. IV), tj. metody model-free (např. Kissingerova metoda) nebo lineární isokonverzní metody např. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metoda či Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metoda [37-39]. Tyto metody byly navrženy především pro výpočet  $E_a$  z TG nebo dTG křivek. Zpracováním termických křivek (Obr. 13) byly vypočteny stupně přeměny  $\alpha$  jejichž závislost na teplotě znázorňuje průběh krystalizace t- leucitu (13b). Výpočet aktivační energie pomocí metod Kissingera a Kissinger-Akahira-Sunose z dat DTA pro očkovaný prekurzor dokumentuje Obr. 14.



Tab IV: Rovnice použité pro výpočet aktivační energie krystalizace leucitu [40]

*Obr. 13: DTA křivky krystalizace leucitu z amorfního prekurzoru 2,5M\_1 (molarita výchozího roztoku KOH 2,5 mol/l, surovina Al Aipra), vpravo - závislost stupně přeměny α na teplotě T* 

Slope Correction (µV/mg)





*Obr. 14: Výpočet aktivační energie pomocí metod Kissingera a Kissinger-Akahira-Sunose z dat DTA pro očkovaný prekurzor [25]* 

Souhrn hodnot aktivačních energií  $E_a$  krystalizace tetragonálního leucitu (v případě metod Kissinger-Akahira-Sunose a Flynn-Wall-Ozawa jsou uvedeny průměrné hodnoty aktivačních energií  $E_a$ ) potvrzuje pozitivní vliv očkování ve formě gibsitu a bayeritu (Tab. V). Snížení  $E_a$  dvoustupňovou krystalizací přes meziprodukt kalsilit, který je považován za

nežádoucí příměs syntézy [41-42] a jeho přítomnost byla uměle vyvolána vyšší molaritou KOH, nebylo prokázáno [24-25].

Prekurzor očkovaný		Prekurzor neočkovaný		prekurzor s kalsilitem		
Metoda	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	Metoda	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	Metoda	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	
Kissinger	145	Kissinger	332	Kissinger	370	
Kissinger-Akahira- Sunose	131	Kissinger-Akahira- Sunose	357	Kissinger-Akahira- Sunose	352	
Flynn-Wall-Ozawa	147	Flynn-Wall-Ozawa	363	Flynn-Wall-Ozawa	359	
Matusita-Sakka	169	Matusita-Sakka	37	Matusita-Sakka	396	
Augis-Bennett	157	Augis-Bennett	344	Augis-Bennett	383	
Ozawa	160	Ozawa	422	Ozawa	421	

Tab. V: Hodnoty aktivačních energií krystalizace leucitu z prekurzorů [25]

Mikrostruktura produktů kalcinace prekurzorů je zcela odlišná od předchozích monodisperzních prášků tvořených sférolity, ale i zde lze pozorovat pravidelné uspořádání se symetrií podobnou typickým leucitotvarům (Obr. 15C3). S ohledem na výše uvedenou kinetiku krystalizace t-leucitu z prekurzoru lze konstatovat, že tří-dimenzionální tvar částic svědčí o okamžitém vzniku nukleí na počátku přeměny a jejich následném růstu.



*Obr. 15: SEM snímky produktů kalcinace prekurzoru P1 při teplotě 1000°C a době 1h(A), 3h (B) a 6h (C), vpravo přírodní krystal leucitu, pod ním typický leucitotvar – 24 stěn [25]* 

Oběma uvedenými metodami lze připravit plně krystalické tetragonální leucity (popř. i stabilizovaný) lišící výrazně morfologií a stupněm aglomerace, časová náročnost je obdobná, energetická v případě kalcinační cesty zahrnující energeticky náročné procesy (kalcinace a mletí) výrazně vyšší (Tab. VI).

Tab. VI: Porovnání časové náročnosti o	obou metod syntézy	tetragonálního	leucitu	včetně	distribuce
velikosti částic (vpravo)			100 0.3(x)		

metoda	1. krok	2. krok	přípravné a dokončovací práce	doba inicializace zařízení	chemikálie
lontová výměna	sušárna + autokláv <b>2 hod</b>	sušárna + autokláv <b>4 hod</b>	příprava roztoků, chlazení, promývání, sušení <b>5 hod</b>	sušárna 1,5 hod	NaOH Al SiO <sub>2</sub> KCl
Kalcinace amorfního prekurzoru	sušárna + autokláv <b>1,5 hod</b>	pec 3 hod	příprava roztoků, chlazení, promývání, sušení <b>6 hod</b>	sušárna - <b>1hod</b> pec - <b>2 hod</b> mlýn - <b>0,5 hod</b>	KOH Al SiO <sub>2</sub>



## 1. 4. Příprava leucitové dentální suroviny je založena na smísení dvou odděleně připravených conte složek:

- matriční složka skelné frity připravené klasickým tavením sklářských surovin a následným mletím,
- ✓ 10, 20, 30 a 40 hmotn. % syntetizovaného leucitu (testovány byly všechny tři produkty).



*Obr. 16: Difraktogramy skelné matrice bez leucitu spodní křivka a kompozitu (obsahujícího 20 hmot. % t-leucitu a 80 hmot. % matrice) - vrchní křivka kompozit po výpalu [43-44]* 

Následným tepelným zpracováním (výpalem ve vakuu při teplotě 950-1100 °C dle obsahu leucitu) lze získat kompozit s jedinou krystalickou fází – leucitem (Obr. 16-17). Dilatometrická měření prokázala, že kompozity připravené ze syntetizovaných leucitů jsou

vhodné jak pro kovokeramické systémy (např. kompozit s 20 hmotn. % t-leucitu má KTR v intervalu 20-450 °C 16,3.10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup>), tak při použití nižšího obsahu leucitu (nebo stabilizovaného) i pro

systémy celokeramické [43-44].





#### 2. Identifikace jílové složky v nízkopálené archeologické keramice

Jednou ze základních archeologických otázek, které pomáhají řešit další vědní obory zejména chemie s geologií, je původ keramických nálezů (lokální výroba nebo import) a jejich teplota výpalu. V případě nízkopálené keramiky (teploty výpalu do 1000°C) je prvním krokem určení typu ostřiva střepové hmoty a následné porovnání identifikovaných hornin s geologickými mapami. Hydrotermální zatížení matrix střepové hmoty lze využít ke "zpětné" identifikaci plastické složky resp. k "odhalení" jílových minerálů v surovinové směsi. Někdy jsou jílové minerály detekovány přímo v archeologických nálezech a je otázkou, zda se jedná o primární zdroj (ze suroviny) nebo sekundární (rehvdroxylovaný metajíl) popř. o kontaminaci z okolí. Přesná interpretace provedených analýz (XRD, TMA, IČ) před a po hydrotermálním zatížení spočívá ve znalosti chování uvažovaných jílových složek při tepelném zatížení resp. procesech dehydroxylace/rehydroxylace jílových minerálů. Proces stárnutí nízkopálené jílové keramiky spojený s rehydroxylací nestabilních zbytků po jílových minerálech lze urychlit simulací v laboratorním autoklávu [45-55]. Jemnozrnná část střepové hmoty obsahuje metajíly, které při hydrotermálním zatížení rehydroxylují do podobné struktury jako před výpalem. Prvním krokem při výzkumu tohoto procesu bylo vytvoření modelových vzorků a jejich následné tepelné (kalcinace) a hydrotermální zatížení (simulující stárnutí ve střepové hmotě).

#### 2.1. Kaolinit

V případě metakaolinu (získaného kalcinací kaoliínu Sedlec Imperial v rozmezí 600 – 950°C, po dobu 2h) dochází k při hydrotermálním zatížení HTZ (při "tvrdých" podmínkách, tj. 230°C po dobu 100h) k obnově OH vazeb kaolinitu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) [55].



*Obr.* 18: Difraktogramy vstupního "syrového" kaolinu K (včetně jeho snímku SEM a rozdělení velikosti částic), metakaolinu kalcinovaného na 600°C po dobu 2 hodin a hydrotermálně zatíženého metakaolinu po dobu 100h při 230°C (pík reflexe 001kaolinitu je při cca 12,3°)

Množství rehydroxylovaného kaolinitu lze identifikovat pomocí XRD (Obr. 18) a stupeň jeho strukturního uspořádání pomocí IČ spekter (Obr. 19). (Charakteristické pásy příslušející OH skupinám leží v oblastech 950-900 cm<sup>-1</sup> a 3700-3600 cm<sup>-1</sup>. Pás při cca 937 cm<sup>-1</sup> odpovídá vnějším OH skupinám a pás při cca 915 cm<sup>-1</sup> vnitřním. Vysoce strukturně uspořádaný kaolinit vykazuje pásy valenčních vibrací při cca 3654, 3668 a 3691 cm<sup>-1</sup> pro vnější OH skupiny a pás při 3620 cm<sup>-1</sup> pro vnitřní OH skupiny [47]. V případě nižšího strukturního uspořádání kaolinitu vykazují pásy při 3668, 3654, 935 cm<sup>-1</sup> nižší intenzitu a v případě velmi nízkého strukturního uspořádání jsou pásy při 3668 a 3654 cm<sup>-1</sup> nahrazeny jedním pásem při cca 3651 cm<sup>-1</sup> [48]).



*Obr.* 19:IČ spektra vstupního kaolinu K, metakaolinu kalcinovaného na 600°C po dobu 2 hodin a hydrotermálně zatíženého metakaolinu po dobu 100h při 230°Cvpravo OH skupiny v kaolinitu [49]



*Obr.* 20: Termické křivky vstupního kaolinu K a produktu po kalcinaci a HTZ včetně snímku SEM produktu HTZ (vlevo), výřezy DSC křivek (vpravo nahoře) zachycující dehydroxylaci kaolinitu v kaolinu K a ve vzorcích kaolinu po 1 až 4 cyklech kalcinace (600 °C, 2h) s následným HZ (10h při teplotě 230 °C) velký graf uvádí vypočítaný obsah kaolinitu a odečtenou hodnotu Tp (vrchol endotermního píku) ve vzorku kaolinu před a po 1 až 4 cyklech [55-56],

Na základě posunu vrcholu píku  $T_p$  na termických křivkách (DTA, DSC) lze rozlišit primární kaolinit od rehydroxylovaného sekundárního kaolinitu (Obr. 20 vlevo, Tp primárního kaolinitu je cca 542 °C). S rostoucím počtem cyklů dochází k posunu teplotního intervalu procesu dehydroxylace a minima endotermního píku (Tp) k nižší teplotě a ke snižování symetrie píku. V opakovaně vytvořeném metakaolinitu klesá počet aktivních center umožňující obnovu vazeb uvolněných hydroxylových skupin a to se odráží i v poklesu aktivační energie (Tab. VII, např. 100 %  $E_a$  pro první dehydroxylaci klesne na 88 % pro druhou dehydroxylaci a 66 % pro třetí dehydroxylaci) [42,46-47].

	•	0	• •			
metoda	dehydro	xylace		rehydroxylace		
	kaolin	kalcinace 600 °C 2 h 450 °C 96 h				
		10 h HZ 100 h HZ 10 h HZ			10 h HZ	Avrami-Eroféevova
						rovnice
		1 cyklus	2 cykly	1 cyklus	1 cyklus	
Kissinger	162	163	138	166	151	$E_a = 91,9$
KAS	170	156	116	166	148	n=1
FWO	172	161	122	170	153	$A=3,01.10^8  \mathrm{s}^{-1}$

Tab. VII: Hodnoty aktivační energie vypočítané z dTG píků [kJ.mol<sup>-1</sup>] po HZ [46,55]

#### 2. 2. Montmorillonit

Dalšími jílovými minerály vyskytujícími se v keramické surovině jsou třívrstvé minerály illit a montmorillonit. Vyjádření složení montmorillonitu není jednotné uvádí se (Ca,Na)<sub>0.25</sub>- $_{0,6}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$  nebo  $(Al_{2-v}Mg_v)Si_4O_{10}(OH_2).(M^+_vnH_2O)$ , kde první část odpovídá složení vrstvy a druhá část vyměnitelným kationtům s hydratačními obaly (tvořeny molekulovou vodou) [57]. Struktura montmorillonitu je tvořena dvěma tetraedrickými vrstvami [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> a jednou oktaedrickou vrstvou a protože vazba mezi trojvrstvím není příliš pevná, může do struktury montmorillonitu adsorbovat voda, která způsobuje expanzi strukturní mřížky [58]. Proces dehydratace je pak doprovázen postupným zhroucením jeho struktury v souvislosti s únikem této mezivrstevní vody a případnou výměnou přítomných kationtů (dle typu smektitu) [59-60]. Na difraktogramech se kolaps struktury montmorillonitu projeví u píku odpovídajícímu reflexi 001 poklesem intensity (u Ca-montmorillonitu při teplotě cca 110 °C, u Na-montmorillonitu již při teplotě 70 °C [59]) a posunem k vyšším hodnotám °2Theta (u Ca-montmorillonitu z cca 5-6° 2Theta (17 Å) na pozici 9° 2Theta (10 Å) v případě produktu kalcinace při teplotě 400 °C [59-60]), Obr. 21 [61]. Při termických analýzách probíhá proces uvolnění mezivrstevní vody v teplotním intervalu 120-200 a 200-350 °C dle typu montmorillonitu [60]. Rozlišení dvou píků je výraznější ve srovnání s illitem. Následná dehydroxylace montmorillonitu probíhá s dvojefektem dle typu v intervalu cca 600800 °C (Ca-typ) nebo při cca 400-800 °C (Na-typ). První hlavní efekt v teplotním intervalu cca 400-600 °C odpovídá dehydroxylaci v trans-vakantních vrstvách montmorillonitu a slabý efekt cca 600-800°C odpovídá cis-vakantním vrstvám [61].



*Obr. 21: Difraktogramy tureckého bentonitu B1 před a po kalcinaci (800°C/2h) a HZT po dobu 100h při 230°C (vlevo) a termické křivky stejných vzorků (vpravo) [61]* 

# 2. 3. Aplikace výše uvedeného postupu byla provedena na řadě archeologických nálezů, zde jsou uvedeny příklady výjimečné svou unikátností a rovněž průkazností:

- ✓ identifikace jílového minerálu v surovinách bílé dlažby z Břevnovského kláštera a románské dlažby z kostela v Chabrech,
- ✓ identifikace primárního a sekundárního jílového minerálu v mondidolu ze Zdib,
- ✓ identifikace plastické suroviny a podmínek výpalu (sekundární přepal, několika násobný výpal) v keramických nálezech z Roztok u Prahy.

## Identifikace suroviny bílé dlaždice z keramické mozaiky Břevnovského kláštera [52]

Část mozaikové dlažby byla silně porušena a vyžadovala rozsáhlý restaurátorský zákrok, nebyla zřejmá příčina degradace a znám surovinový zdroj. Vzorky bílých degradovaných dlaždic vykazovaly po HTZ přítomnost kaolinitu (Obr. 22). Následný proces dehydroxylace u HTZ vzorku byl zdokumentován jak TA, tak i IČ (jsou dobře znatelné OH vazby kaolinitu v obou intervalech). Na základě chemického i mineralogického složení předpokládané suroviny





Obr. 22: Grafy dokumentující přítomnost kaolinitu v surovině pro výrobu bílých dlaždic, vlevo difraktogram vzorku před a po HT, uprostřed křivky DTA, vpravo IČ spektra stejných vzorků

byl vytipován zdroj plastické složky z okolí Plzně (dnešní ložiska), které měl Břevnovský klášter v té době ve správě [55].

#### Identifikace jílového minerálu v surovině románské reliéfní mozaiky z Chaber [62]

Vzorky reliéfní dlaždice byly podrobeny HT zatížení, část byla kalcinována a následně rovněž podrobena HTZ. V obou HTZ vzorcích byl identifikován montmorillonit (Obr. 23). Křivky TA prokázaly průběh typický pro dehydroxylaci montmorillonitu a IR spektra vzorků po HT vykazovaly nárůst OH vazeb typických pro montmorillonit. [55; 62]





*Obr. 23: Grafy dokumentující přítomnost montmorillonitu v surovině pro výrobu chaberských dlaždic, vlevo difraktogram, uprostřed křivky DTA, vpravo IČ spektra* 

#### Identifikace primárního a sekundárního jílového minerálu v mondidolu ze Zdib [51]

Vzorky ze středu a okraje předmětu byly podrobeny HT zatížení. V okrajové části byl přítomen kaolinit a montmorillonit před i po HTZ, ve středu byly identifikovány pouze po



HTZ (Obr. 24). U identifikovaných (IR spektra) OH vazeb

nelze rozlišit příslušnost ke kaolinitu a montmorilonitu. Byl prokázán nerovnoměrný výpal, který pravděpodobně probíhal, až při používání předmětu v těsné blízkosti ohniště jako ohništního podstavce (přikládání, popř. ohřev potravin).



*Obr.* 24: Grafy dokumentující přítomnost kaolinitu a montmorillonitu v okrajových částech před i po HTZ, ve středu pouze po HTZ, vlevo difraktogram, uprostřed křivky DTA, vpravo IČ spektra [51]

Identifikace plastické suroviny a podmínek výpalu (nerovnoměrný, několikanásobný, sekundární) v nálezech z Roztok u Prahy [54]

U archeologických nálezů nádoby a suroviny ze 7. st. z multikulturního naleziště (3 př. n. l. - 13 st. n. l.) byly provedeny analýzy k identifikaci produktů přírodní i laboratorně vyvolané rehydroxylace.



Analýza TA (Obr. 25) prokázala přítomnost kaolinitu pouze u dna nádoby (pík dehydroxylace byl ve stejné poloze jako u nalezené suroviny). Po kalcinaci a HTZ došlo k posunu polohy píku doleva. U vzorku z okraje byly po HTZ identifikovány OH skupiny kaolinitu ve stejné poloze jako u dna po HTZ.



*Obr.* 25: *Grafy dokumentující přítomnost kaolinitu v surovině a ve dně nádoby, vlevo IČ spektra stejných vzorků* 

Předpoklad sekundárně přepálené nádoby při požáru byl potvrzen HTZ vzorků, kdy byly pomocí IČ a TA identifikovány stejné jílové minerály jako u ostatních vzorků obdobných nálezů. Bylo však nutné použít delší dobu HTZ (200h při 230°C), protože vzorky obsahovaly nižší podíl aktivních center, které neumožnily plnou rehydroxylaci nestabilních zbytků po jílových minerálech. Delší doba HTZ (100h, 200h, 300h, Obr. 26) byla použita i při identifikaci jílových minerálů v opakovaně používaných pražnicích pro pražení či sušení obilí. V obou vzorcích byly po HTZ na difraktogramech identifikovány píky odpovídající illitu. Přítomnost adsorbované a hydroxylově vázané vody byla prokázána ve všech vzorcích po hydrotermálním zatížení pomocí IČ spekter a MS křivek. Ve vzorku 1 byl po HTZ (200 a 300 hodin) identifikován XRD a TA garronit (zeolit (Na<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>20</sub>O<sub>64</sub>.27(H<sub>2</sub>O), který lze syntetizovat při vhodném poměru kalcitu, kaolinitu, křemene a vody v hydrotermálních podmínkách, např. 6 týdnů při teplotě 250 °C [63]), tím byl prokázáni i nízký obsah kaolinitu v surovině.



Obr. 26: Výřezy difraktogramů vzorků pražnic po HTZ po dobu 200 a 300 hodin při 230 °C (vlevo), MS křivky zachycují uvolnění  $H_2O$  ve vzorcích střepové hmoty pražnice 1 a 2 (inv. č. 16873) z Roztok u Prahy před a po hydrotermálním zatížením 100 až 300 hodin při 230 °C [55]

# **3.** Stárnutí klasické keramiky a degradace ZTA v hydrotermálních podmínkách - predikce životnosti keramických materiálů

#### 3. 1. Stárnutí pórovité keramiky vyrobené z jílových surovin [46]

Stárnutí pórovitého keramického střepu vytvořeného z přírodních surovin se projevuje zvětšováním jeho objemu tj. nevratnou vlhkostní roztažností a probíhá i za normálních atmosférických podmínek vlivem vlhkosti vzduchu. Příčinou tohoto nevratného procesu je postupná rehydratace a rehydroxylace nestabilních nekrystalických fází střepu- metajílů, které vzniknou při výpalu střepu na teploty v intervalu 500-1000 <sup>o</sup>C dehydroxylací jílových minerálů.

Snížit negativní účinky zvětšování objemu pórovitého střepu během jeho stárnutí je možné pouze vhodnou změnou výchozího surovinového a mineralogického složení a podmínek výpalu. Příkladem jsou havárie stropních konstrukcí s deskami HURDIS z počátku devadesátých let minulého století (Obr.27-28). Přestože bylo zhotoveno mnoho desítek tisíc stavebních objektů s těmito deskami (koncem minulého století činila produkce desek

HURDIS v cihelnách v ČR zhruba 5 až 6 mil. kusů ročně), poruchy stropů vznikly pouze v počtu řádu desítek. K těmto poruchám dochází stále, avšak v podstatně menším měřítku.

Z experimentálních i teoretických rozborů příčin těchto poruch vyplynulo, že přímou příčinou je chybná konstrukce

skladby stropů, která nerespektuje odlišné fyzikálně mechanické Obr.



Obr. 27: Pohled na havárii



Obr. 28: Detail defektu

vlastnosti dvou pevně spojovaných materiálů, betonu a keramiky. Jejich dlouhodobé objemové změny, tj. smršťování betonu, nevratná vlhkostní roztažnost keramiky a nestejná teplotní dilatace obou materiálů výrazně ovlivňuje bezpečnost těchto stropních konstrukcí.

Proces stárnutí lze urychlit varem ve vodě (24 hodin za atm. tlaku při teplotě 100 °C dle evropské normy EN 772-19, do systému ČSN převzata překladem jako ČSN EN 772-19), ve vodní páře (min. 4 hodiny za atm. tlaku, doba se prodlužuje na základě nadmořské výšky, resp. atm. tlaku, podle australské a novozélandské národní normy AS/NZS 1156.11:1997) nebo i varem v autoklávu za vyšších tlaků a teplot (5 hodin při 180 °C a tlaku 1 MPa podle francouzské národní normy NF P 13-302). K určování nevratné vlhkostní roztažnosti lze využít kromě "klasického" měření vzorků (délky min. 200 mm) i dilatometrické metody s řízeným nárůstem teploty. U kontrakčně-dilatační termické analýzy KDTA je možné použít vzorky malých rozměrů, což je výhodné v případě omezeného množství vzorků, u výrobků složitějších tvarů nebo u archeologických vzorků [46; 52]. Velikost takto stanovené roztažnosti je samozřejmě závislá na volbě procedury a

hodnoty získané různými postupy se nedají srovnávat – jedná se o určité smluvní hodnoty. Pokud je smluvní hodnota vlhkostní roztažnosti získána varem v autoklávu, předpokládá se, že její velikost odpovídá expanzi pro velmi dlouhou dobu užívání (odhaduje se přibližně 100 let). Smluvní hodnota nevratné vlhkostní roztažnosti zjištěná autoklávováním je největší a hodnota zjištěná varem v páře za atmosférického tlaku je nejmenší. Vlastní proces KDTA se skládá z několika kroků (Obr. 29):



Obr. 29: Dilatační křivky z analýzy KDTA

A. první ohřev vzorku, teplota se zvyšuje z teploty laboratorního prostředí na 685 °C rychlostí 5 °C/min, následuje výdrž 20 min. na maximální hodnotě, probíhá měření závislosti poměrné deformace na teplotě –

je ovlivněno teplotní roztažností střepu a kontrakcí vlivem dehydroxylace,

- B. **druhý ohřev** vzorku, příspěvek dehydroxylace je již nulový, naměřená závislost poměrného přetvoření na teplotě je ovlivněna pouze teplotní roztažností materiálu,
- C. vzorek podroben urychlenému stárnutí hydrotermálnímu zatížení v autoklávu,
- D. třetím ohřevem lze stanovit smluvní hodnotu nevratné vlhkostní roztažnosti, protože naměřená křivka je ovlivněna teplotní roztažností a určitou hodnotou vlhkostní expanze.

Rozdíl zjištěný při měření závislosti poměrné deformace v kroku A a B (resp. D a B) je projevem nevratné vlhkostní roztažnosti. Tímto způsobem lze určit přirozenou hodnotu vlhkostní expanze vzorku určitého stáří (A-B) i její smluvní hodnotu dle zvoleného standardního postupu urychlení stárnutí (C-D). V případě dlažeb z Břevnovského kláštera byly uvedenou metodou stanoveny hodnoty nevratné vlhkostní roztažnosti a identifikován stupeň proběhlé rehydroxylace (Tab. IX).

Tab.	VIII:	Hodnoty	nevratné	vlhkostní
roztaž	nosti			

Sample	Irreversible moisture expansion (μm m <sup>-1</sup> )	Standard deviation (µm m <sup>-1</sup> )
B57a	289	10
B101a	1329	122
B101d	768	98

CTE <sub>(20-550 °C)</sub> (°C <sup>-1</sup> )	expansion measurement					
	ceramic body					
	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	Δ2-1	Δ2-3	ratio of rehydroxylation (%)
B57a	8.93×10-6	9.09×10 <sup>-6</sup>	5.67×10-6	0.16	3.42	5
B101a	7.7×10-6	11.8×10-6	5.82×10-6	4.1	5.98	69
B101d	7.18×10-6	8.39×10 <sup>-6</sup>	4.75×10-6	1.21	3.64	33

Příkladem současného užívání autoklávové zátěže keramických prvků je kromě stanovení hodnot nevratné vlhkostní roztažnosti u stavební keramiky např. identifikace trhlin v glazurách a predikce stability glazur při použití ve vlhkém prostředí. Glazury jsou běžně nasazovány na střepové hmoty v tlakovém předpětí (je doporučen max. rozdíl v KTR cca 0,5 .10<sup>-6</sup> K). Pokud střepová vykáže příliš vysokou hodnotu nevratné vlhkostní roztažnosti, může dojít při používání keramického glazovaného prvku k degradaci v důsledku těchto dvou procesů. Obdobný degradační proces nastává u všech archeologických nálezů pálených max. do cca 1000°C a je podstatou tzv. RHX datace (Rehydroxylation Dating), která je založena na dlouhodobém sledování nárůstu hmotnosti střepu vlivem jeho rehydroxylace a v současné době je tato metoda velmi diskutována.

#### 3. 2. Nízkoteplotní koroze ZrO<sub>2</sub> keramiky

Aplikace ZTC (Zirconia Toughened Ceramics) v různých technických a medicínských oblastech je dána jejich vynikajícími mechanickými vlastnostmi a biokompatibilitou. Zejména u TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) vedly vysoké hodnoty lomové houževnatosti a pevnosti společně s velmi dobrými otěrovými vlastnostmi k aplikacím v oblasti kloubních a dentálních implantátů.

Je známou skutečností, že ke zvýšení hodnot mechanických vlastností je u kompozitů s PSZ (partially stabilized zirkonia) využívána fázová transformace ZrO<sub>2</sub> z metastabilní tetragonální modifikace na monoklinickou, ke které musí dojít při působení vnějšího zatížení [64]. Pro všechny typy ZTC platí, že pokud má docházet ke zhouževnatění a zpevnění kompozitu musí být ZrO<sub>2</sub> v keramické matrici udržen v metastabilní tetragonální fázi pomocí stabilizátoru (nejčastěji Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Bylo prokázáno, že t- ZrO<sub>2</sub>, především

v Y-TZP, podléhá v přítomnosti vodních par neobvyklé spontánní t $\rightarrow$ m transformaci v teplotním intervalu 70 - 400 °C. Tato transformace probíhá z povrchu dovnitř materiálu, následná objemová expanze vede ke vzniku mikro i makrotrhlin a v důsledku toho dochází k degradaci mechanických vlastností. Tento jev se nazývá nízkoteplotní degradace (LTD) ZrO<sub>2</sub> - kompozitů a jeho kinetika je popisována pomocí Mehl-Avrami-Johnsononovy rovnice: f=1-exp.(-bt)<sup>n</sup>, kde f je přetransformovaný podíl t-fáze na m-fázi, t je čas, b a n jsou konstanty [65]. Při LTD se předpokládá působení 3 základních mechanismů:

- 1) koroze interakce vody a ZrO<sub>2</sub> za vzniku Zr-OH vazeb,
- destabilizace spočívá v reakci OH<sup>-</sup> s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za vzniku Y(OH)<sub>3</sub> nebo Y(O)OH a v důsledku toho dochází k destabilizaci t-zrn a jejich přechodu na m-formu,
- napětím vyvolaná transformace nukleace m-fáze je vyvolaná pnutím, které se vytváří při difúzi OH<sup>-</sup> a expanzi mřížky.

Při testování změn obsahu m-ZrO<sub>2</sub> různých mikrostrukturních typů ZTC [66-67] v dlouhém časovém období (vlhkost cca 40%, teplota cca 20 °C) [68-69] byla prokázána pomalá samovolná transformace nestabilizovaného (malá zrna pod kritickou velikostí transformace v matrici s vyšší hodnotou Youngova modulu pružnosti např. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i stabilizovaného t-ZrO<sub>2</sub>



Obr. 30: Difraktogramy dokumentující LTD kompozitů ATZ a TZP včetně snímků povrchů [68]

na povrchu, např. pro A20Z (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ 20% ZrO<sub>2</sub>) a A20Z2Y to bylo cca 10 obj. % za 1100 dní, pro A20Z3Y 3,5 obj. % za stejné období [68]. Vzhledem k použití ZTC (zejména TZP) v lidském těle je nezbytná možnost predikce jejich stability v dlouhodobém časovém horizontu. Při hodnocení LTD chování různých mikrostrukturních typů ZTA, TZP a ATZ se používají hydrotermální zátěže umožňující simulaci jejich stárnuti ve vlhkém prostředí (1h při 134°C odpovídá cca 3-4 letům in vivo [70]). Příkladem je použití izotermní degradace v prostředí vodních par při teplotě 80°C, 150°C a 200°C (4-40 dní) [68-69], viz Obr. 30.

Z porovnání jednotlivých typů ZTC materiálů [62] z hlediska dlouhodobého stárnutí bylo zřejmé, že u materiálů ZTA (příprava prášků koprecipitací, vytváření CIP s následným slinováním za řízeného vzniku různých mikrostrukturních typů) závisela rychlost degradace na podmínkách prostředí (teplota a vlhkost) a především na mikrostrukturním typu resp. způsobu přípravy kompozitních prekurzorů a následném zpracování. Z množství přetransformovaného podílu m-fáze u kompozitů se stejnou mikrostrukturou a různým obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo zřejmé, že stupeň degradace stoupá s obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kompozity s nižším obsahem stabilizátoru podléhaly stárnutí výrazně pomaleji (byl tím potvrzen předpoklad, že proces LTD zahrnuje vznik nové fázeY(OH)<sub>3</sub> nebo Y(O)OH) [68-69].

V průběhu dvaceti let byly ZTC (zejména TZP) materiály podrobeny řadě testů, byly sledovány vlivy obsahu stabilizátoru, způsobu jeho distribuce, podmínek stárnutí a mnoha dalších faktorů [70-74]. Na základě testů, které někdy neposkytovaly zcela kompatibilní výsledky, bylo konstatováno, že degradace těchto kompozitů ve vlhkém prostředí závisí především na obsahu a distribuci stabilizátoru v konečné mikrostruktuře a je proto nezbytné pečlivě řídit výrobu kompozitů i jejich prekurzorů. Technologie výroby především pro medicínské účely musí být pod neustálou kontrolou (resp. musí stále probíhat testování keramických ZTC náhrad pomocí HTZ).

## Závěr

Předložená práce uvádí soubor výzkumných témat, která byla řešena při použití hydrotermálních podmínek. Zpočátku se tato témata jevila jako nesouvisející a byla řešena odděleně nebo následně. Například po ukončení výzkumu Zirconia Toughened Ceramic (ZTC) bylo započato s vývojem hydrotermální syntézy leucitu. Hodnocení archeologických nálezů bylo zcela samostatnou oblastí. Další fáze přinesla prolnutí oddělených výzkumných směrů. V současné době se zabýváme možností přípravy celokeramických fazet nanášením syntetizovaných leucitových prekurzorů na Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) kompozity. Otvírají se rovněž nové výzkumné směry, např. sledování napěťových stavů v leucitové

vrstvě, protože je nutné eliminovat její odprýsknutí od podkladu. Budou při tom využity znalosti získané při hodnocení glazur a systémů glazura-střep současných výrobků i archeologického materiálu. Hydrotermální zátěž (HTZ) povede k zjišťování nízkoteplotní degradace (LTD) TZP složky. V případě klasické keramiky (současné nebo archeologické) by HTZ vedla podle volby zátěže a testovaného vzorku ke stanovení nevratné vlhkostní roztažnosti či dlouhodobé stability glazur. V předložené práci byly rovněž uvedeny příklady archeologických vzorků, které prokázaly možnost použití hydrotermálního zatížení k identifikaci jílových minerálů v surovinách nízkopálené keramiky. Tato informace může být dále použita k nalezení pravděpodobného surovinového zdroje, v ideálním případě odběrem předpokládané suroviny nebo na základě geologických map. Obě možnosti vedoucí k hodnocení provenience nálezů se dnes v archeometrii běžně používají, a proto je informace o přítomnosti určitého jílového minerálu velmi ceněná. Hodnocení historického materiálu na našem pracovišti vede k široké spolupráci s pracovišti zabývajícími se národním kulturním dědictvím a to především s Archeologickým ústavem AV ČR, Praha, v. v. i. [75-78], Národní galerií v Praze [79], Národním muzeem [81-82] a Muzeem hlavního města Prahy [83].

#### Literatura:

- [1] (http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/genet\_min/g\_33.php)
- [2] Kloužková, A.; Mrázová, M.; Kohoutková, M.; Kloužek, J. Leucitová dentální keramika. *Chemické listy.* **2013**, 107(11), 856-861.
- [3] Weinstein, M. et al.. Fused porcelain-to-metal teeth. US Patent No. 3,052,982 (1962).
- [4] Mackert, J. R.; Twiggs, S. W.; Russel, C. N.; Williams, A. L.. Evidence of a critical leucite particle size of microcracking in dental porcelains. *J. Dent. Res.* 2001, 80 (6), 1574-1579.
- [5] Rasmussen, S. T.; MC Laren C. I.; O'Brien, W. J. The effect of cesium-containing leucite additions on the thermal and mechanical properties of two leucite-based porcelains. *J. Biomed. Mat. Res.* **2004**, B69(2), 195-204.
- [6] Sheu T. S.; O'Brien W. J.; Rasmussen S. T.; Tien T. Y. Mechanical properties and thermal expansion behaviour in leucite containing materials. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29(1), 125 -128.
- [7] Šatava, V.; Kloužková, A.; Ležal, D.; Novotná, M. Leucite porcelain. *Ceramics-Silikáty* **2002**, 46 (1), 37-40.
- [8] Holand, W.; Schweiger, M.; Frank, M., Rheibeger, V. A. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress (R) 2 and the IFS Empress (R) glass-ceramics. J. Appl. Biomater. 2000, 53(4), 297 – 303.
- [9] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Leucit pro výrobu kovo-keramických či celokeramických zubních náhrad, synteticky získaný v hydrotermálních podmínkách. Vynálezci: Kohoutková M., Kloužková A., Šatava V., Mrázová M. Česká republika. Patent CZ 303284 B6. 30. 5. 2012.
- [10] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Způsob výroby leucitu, v hydrotermálních podmínkách pro výrobu kovokeramických či celokeramických zubních náhrad. Vynálezci: Kohoutková M., Kloužková A., Šatava V., Mrázová M. Česká republika. Patent CZ 303285 B6. 30. 5. 2012.
- [11] Novotná, M.; Šatava, V.; Ležal, D.; Kloužková, A et al. Preparation of leucite based materials. *Solid State Phenom.* **2003**, 90, 377-382. předložená práce

- [12] Kohoutková, M.; Kloužková, A.; Maixner J.; Mrázová M. Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analyses. *Ceramics-Silikáty*, 2007, 51 (1), 9-14. předložená práce
- [13] Kloužková, A.; Mrázová, M.; Kohoutková, M. Preparation of leucite powder with controlled cphase fraction for a variety od dental apploications. *Key Eng. Mater.* 2008, 361-363, 897-900. předložená práce
- [14] Kohoutková, M.; Kloužková, A.; et al. Synthesis and characterization of an amorphous precursor for leucite dental ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, 741-748. předložená
- [15] Kohoutková, M. Hydrotermální syntéza leucitu. Ph.D. Dissertation, VŠCHT Praha, 2007.
- [16] Pallich, M. Příprava leucitové suroviny pro dentální kompozity. Thesis, VŠCHT Praha, 2007.
- [17] Chocholoušková, Z. Kinetika krystalizace tetragonálního leucitu z amorfního gelu. Thesis, VŠCHT Praha, 2008.
- [18] Šantorová, P. Příprava leucitu očkováním amorfního prekursoru a studium jeho kinetiky. Thesis, VŠCHT Praha, 2009.
- [19] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kohoutkova, M. Synthesis of partially stabilized leucite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, 68, 1207–1210.
- [20] Mrázová, M. Leucitová keramika. Ph.D. Dissertation, VŠCHT Praha, 2010.
- [21] Hajtmarová, H. Dentální materiály. Bachelor thesis, VŠCHT Praha, 2010.
- [22] Dvořáková, P. Příprava kubického leucitu pro dentální aplikace. Bachelor thesis, VŠCHT Praha, 2016.
- [23] Kamlerová, H. Příprava dentálního kompozitu z kalcinovaného leucitového prekurzoru. Thesis, VŠCHT Praha, 2012. Thesis, VŠCHT Praha, 2012.
- [24] Čálek, P. Úloha kalsilitu při syntéze leucitu pro dentální aplikace, Bachelor thesis, VŠCHT Praha, 2015.
- [25] Štampochová, I. Kinetika krystalizace očkovaného leucitového prekurzoru. Thesis, VŠCHT Praha, 2015.
- [26] Presser, V.; Klouzkova, A.; Mrazova, M.; et al. .: Micro-Raman spectroscopy on analcime and pollucite in comparison to X-ray diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2008, 39(5), 587-592. předložená práce
- [27] Maixner, J.; Klouzkova, A.; Mrazova, M.; et al. X-ray phase analysis in leucite systems. *Zeitschrift Fur Kristallographie*. 26(2): 531-536, 2007. předložená práce
- [28] Mrazova, M.; Klouzkova, A.; Kohoutkova, M. Kinetic studies on leucite precursors. *Central European J. of Chemistry*, 2009, 7(2), 205-210.
- [29] Mrazova, M.; Klouzkova, A. Preparation of leucite- based composites. *Ceramics-Silikáty*, 2009, 53 (3), 341-346. předložená práce
- [30] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kloužek J., Kohoutková M. Preparation of leucite based composites In: Proceeding of the 12th Conference of the European Ceramics Society- ECErS XII Stokholm, Sweden-2011. předložená práce
- [31] Campos, A.; Kawachi, et al. Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seeded and non-seeded gel. *Mater. Sci. Engineering.* **2005**, B122, 169-173.
- [32] Campos, A., Silva; et al. Crystallization kinetics of orthorombic mullite from diphasic. J. Non-Cryst. Solids, 2002,304,19-24.
- [33] Chen, Y.; Wang, M.C..; et al. Kinetics of secondary mullite formation in kaolin–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Scripta Mater.* **2004**, 51, 231-235.
- [34] Boccaccini, A. R. et al. Activation energy for the mullitization of a diphasic gel obtained from fumed silica and boehmite sol. *Mater. Letters*, **1999**, 38, 116–120.
- [35] Y. Zhang, B. Li, P. Rao, M. Lu, J. Wu. Synthesis of leucite from potash feldspar .J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90(5) 1615.
- [36] Lee, H. J. et al. Y. M. Kim, O. S. Kweon, I. J. Kim: J. Eu. Ceram. Soc. 27 (2007) 581.
- [37] Dion, P. et al.. Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite. *Clay miner*. **1998**, 33, 269-276.
- [38] Mamleev, V. et al. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. *J Therm Anal Calorim.* **2004**, 78, 1009-1027.
- [39] Sahnoune, F. et al. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite. *J Therm Anal Calorim.* **2012**, 107(3), 1067-1072.

- [40] Zemenova, P.; Klouzkova, A.; Kohoutkova, M.; et al.. Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 116(2), 633-639. předložená práce
- [41] Zhang, Y.; Lv, M.; Chen, D. Leucite crystallization kinetics with kalsilite as a transition phase. J. Mater. Lett. 2007, 61, 2978-2981
- [42] Zhang, Y.; Li, B.; Rao, P.; Lü, M. Quantitative XRD Analysis od Hydrormally derived Leucite Content in Dental Porcelan in Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90(5), 1615-1618.
- [43] Kloužková, A.; Kohoutková, M.; Kloužek, J.; Kavanová M. In: Book of contributions The 2nd International Conference on Ceramic Science and Technology (CST 2016), pp. 25 Suzhou, China
- [44] Kloužková, A.; Kohoutková M.; Kavanová M.: Příprava dentálních kompozitů z leucitových prášků syntetizovaných v hydrotermálních podmínkách. Sborník příspěvků 18. ročníku Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, 2016, s. 36-39.
- [45] Albenque, M. Action de la vapeur d'eau les silicates ayant pris naissance á la cuision de pâtes céramiques, Theses presentees pour l'obtention du titre de Docteur de l'Universite de Paris VI, 1974.
- [46] Kloužková, A.; Bouška, P.; Hanykýř, V.; Vokáč, M.: Objemové změny keramiky. Sborník ze semináře Objemové změny pórovité keramiky, Hevlín, říjen 2009 Silis. ISBN 978-80-86821-54-2
- [47] Madejová, J.; Komadel, P. Baseleline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays Clay Miner*. **2001**, 49(5), 410–432.
- [48] Vaculíková, L. et al. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodyn Geomater*. 2011, 8 (1)(161), 59–67.
- [49] Frost et al. The effect of pressure on the intercalation of an ordered kaolinite. American Mineralogist, 1998, 83,1182–1187.
- [50] Zemenová, P.; Kloužková, A et al. Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J Therm Anal Calorim.* 2014, 116(2), 633-639. předložená práce
- [51] Kloužková, A.; Zemenová, P. et al. Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age. *Applied Clay Science*, 2016, 119(2), 358-364. předložená práce
- [52] Kloužková, A.; Kavanová, M.; et al. Identification of causes of degradation of Gothic ceramic tiles by thermal analyses. *J Therm Anal Calorim.* **2016**, 125(3), 1311-1318. předložená práce
- [53] Kloužková, A.; Kohoutková, M.; Zemenová, P. Characterisation of a prehistorical ceramics object - moon-shaped idol, by means of thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.* 2014, 116(2), 641-645. předložená práce
- [54] Kloužková, A.; Zemenová, P.; Kohoutková, M.; Kloužek J. Hydrothermal rehydroxylation of kaolinite studied by thermal analysis. *Ceramics-Silikáty*. 2013, 57(4), 342-347. předložená práce
- [55] Zemenová, P. Mikrostruktura nízkopálené archeologické keramiky, Ph.D. Dissertation, VŠCHT Praha, 2017. [51]
- [56] **Kloužková, A** ; Kavanová, et al.: In: Proceeding of the XIIth International Conference Preparation of ceramic materials, Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2017, v tisku.
- [57] Chvátal, M. Úvod do systematické mineralogie. Praha: Silikátový svaz, 2005.
- [58] Kužvart, M. Ložiska nerostných surovin. Praha: Academia, 1984.
- [59] Weiss, Z.; Kužvart, M. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005.
- [60] Földvári, M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.
- [61] Poppe, L.J. et al. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. (staženo 3. 9. 2016) https://www.bucknell.edu/Documents/Geology/USGS%20XRD%20Manual.pdf
- [62] Kloužková, A.; Kavanová, M.; Zemenová, P.: Hodnocení mikrostruktury a technologie výroby chaberské dlažby pomocí přírodovědných analýz, kapitola v monografii NPU Praha v tisku).
- [63] Bayliss, P.; Levinson, A.A. Low temperature hydrothermal synthesis from dolomite or calcite, quartz and kaolinite. *Clays Clay Miner*. **1971**, 19, 109-114.
- [64] Garvie, R.C.; Nicholson, P.S. Phase analysis in zirconia systems. J. Am. Ceram. Soc. 1972, 55, 33-35.

- [65] Tsubakino, H.; Hamamoto, M.; Nozato, R. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation during thermal cycling and isothermal ageing in yttria-partially stabilized zirconia. J. Mater. Sci. 1991, 20(26), 5521-5526.
- [66] Kloužková, A.: Ph.D. Dissertation, VŠCHT Praha, 1993.
- [67] Špringer, J. Degradace ZTC kompozitů. Thesis, VŠCHT Praha, 1995.
- [68] **Kloužková, A.**; Maixner J.: Zborník IV. seminára Príprava keramických materiálov. Košice: Slovenská hutnícka spoločnosť, 2001, s. 28-29. ISBN 80-7099-660-9.
- [69] Kloužková, A.; Maixner, J.: Nízkoteplotní koroze ZrO<sub>2</sub>. In: Zborník IV. seminára Príprava keramických materiálov. Košice: Slovenská hutnícka spoločnosť, 2005, s. 30-32. ISBN 80-7099-660-9. předložená práce
- [70] Chevalier, J. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(8), 2150-54.
- [71] Piconi, C.; Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 1999, 20, 1-25.
- [72] Ziozios, N. et al. The influence of sandblasting and aging on y-tzp ceramics during static and dynamic loading. Ceramics-Silikáty, **2017**, 61(2), 81-90.
- [73] Swain, M., V. Unsatble cracking (chipping) of venering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomaterialia*, **2009**, 5, 1668-1677.
- [74] Mereilles, P. D.; Spigolon, Y.O. et al.: Dental materials, 2016, 32, e392-e388.
- [75] Kloužková A.; Kohoutková, M. et al.: Charakterizace složení střepových hmot a glazur vybraných nádob renesanční keramiky. In: Blažková G. A kol. Nálezy hmotné kultury z renesančních odpadních jímek z Pražského hradu. Castrum Pragense 13. 1. vydání, Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., 2016, s. 205-238.
- [76] Kloužková, A.; Hanykýř, V.; Zemenová, P. Chemická a technologická analýza keramiky. In: Kuna M. a kol. Nálezy z pozdní doby bronzové v Roztokách a otázky depoziční analýzy archeologického kontextu,99-104. 1 vydání. Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., 2012, s. 99-104.
- [77] Kloužková, A.; Hanykýř, V.; Bartuška, M.. Pohřebiště Klecany I a hradiště Klecany Analýza historické keramiky. Klecany. Pohřebiště Klecany Raně středověká pohřebiště II.,39-48. 1 vydání. Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., 2011, ISBN 978-80-7425-052-1.
- [78] Svobodová L.; Kloužková A.: Proměny restaurování keramických nálezů v čase. Fórum pro konzervátory-restaurátory, 2016, s. 110-115. předložená práce
- [79] **Kloužková, A**.; Šefců, R.; Trojek, T.; Turková, I.: Průzkum a analýza barokních keramických sochařských skic. Fórum pro konzervátory-restaurátory, 2014, 1, 34-44. předložená práce
- [80] Trefný, M., Hanykýř, V., Kloužková, A., Polišenský, T. Hodnocení chemického a mineralogického složení vzorků střepů z časně laténského sídliště v Praze Pitkovicích. Archeologie ve středních Čechách. 2009, 13 (2), 841- 848. ISSN 1214-3553
- [81] Kloužková, A.; Klápšťová, K.; Novotná, M.: Pigmenty mayských plastik ze sbírky Národního muzea, Sborník z Konference konzervátorů - restaurátorů konané 7. 9. - 9. 9. 2010 v Uherském Hradišti, Technické muzeum v Brně, 146-148
- [82] Kutmanová, L.; Cyprisová, L.; Kloužková, A.: Vývěsní štít cechu hrnčířů, čištění a průzkum keramického reliéfu. *Fórum pro konzervátory restaurátory*. 2015, 1, 100-104. předložená práce

#### Seznam předložených prací, řazeno dle posloupnosti v textu:

- [1] Satava, V; Klouzkova, A.; Lezal, D; et al. Leucite porcelain. Ceramics-Silikáty, 2002, 46(1), 37-40.
- [2] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kohoutkova, M.; et al.: Leucite Dental Ceramics. *Chemické listy*. 2013, 107(11), 856-861.
- [3] Kohoutková, M.; Kloužková, A.; Maixner J.; Mrázová M. Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analyses. *Ceramics-Silikáty*, **2007**, 51 (1), 9-14.
- [4] Mrázová, M.; Kloužková, A.; Pallich, M. et al. The preparation of dental glass-ceramic composites with controlled fraction of leucite crystals. *Processing and Application of Ceramics*. 2008, 2 (1), 23– 26.
- [5] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kohoutkova, M. Preparation of leucite powder with controlled cphase fraction for a variety od dental applications. *Key Engineering Materials*, **2008**, 1-2, 361-363.
- [6] Kohoutkova, M.; Klouzkova, A.; Kostka, P.; et al. Synthesis and characterization of an amorphous precursor for leucite dental ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2008**, 354(2-9), 741-748.
- [7] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kohoutkova, M. Synthesis of partially stabilized leucite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, 68(5-6), 1207-1210.
- [8] Presser, V.; Klouzkova, A.; Mrazova, M.; et al. Micro-Raman spectroscopy on analcime and pollucite in comparison to X-ray diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2008, 39(5), 587-592.
- [9] Maixner, J.; Klouzkova, A.; Mrazova, M. et al. X-ray phase analysis in leucite systems. *Zeitschrift Fur Kristallographie*. 2007, 26(2) 531-536.
- [10] Kloužková, A.; Mrázová, M.; Kloužek, J.; Kohoutková, M. Preparation of leucite based composites. In: Proceeding of the 12th Conference of the European Ceramics Society- ECErS XII Stockholm, Sweden-2011.
- [11] Mrazova, M.; Klouzkova, A. Leucite porcelaned fused to metals for dental restoration. *Ceramics-Silikáty.* 2009, 53(3), 225-230.
- [12] Mrazova, M.; Klouzkova, A.; Kohoutkova, M. Kinetic studies on leucite precursors. *Central European of Chemistry*. 2009, 7(2), 205-210.
- [13] Klouzkova, A.; Mrazova, M.; Kohoutkova, M. Preparation of leucite- based composites. *Ceramics-Silikáty*, **2012**, 56(4), 341-346.
- [14] Zemenova, P.; Klouzkova, A.; Kohoutkova, M. et al. Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J Therm Anal Calorim.* 2014, 116(2), 633-639.
- [15] **Klouzkova**, **A**; Zemenova, P.; Kohoutkova, M. et al. Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age. *Applied Clay Science*, **2016**, 119 (2), 358-364.
- [16] Klouzkova, A.; Kavanova, M.; Kohoutkova, M. et al.: Identification of causes of degradation of Gothic ceramic tiles by thermal analyses. *J Therm Anal Calorim.* **2016**, 125(3), 1311-1318.
- [17] Kloužková A.; Kohoutková, M.; Zemenová, P. Characterisation of a prehistorical ceramics object moon-shaped idol, by means of thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.* 2014, 116(2), 641-645.
- [18] Kloužková, A.; Zemenová, P.; Kohoutková, M.; Kloužek J. Hydrothermal rehydroxylation of kaolinite studied by thermal analysis. *Ceramics-Silikáty*. **2013**, 57(4), 342-347.
- [19] Vokac, M.; Klouzkova, A.; Hanykyr, V.; et al.: Dilatomateric analysis of ceramic roof tiles for determining irreversible moisture expansion: Ceramics-Silikáty, 2009, 53(4): 303-309.
- [20] Kloužková, A.; Maixner, J. Nízkoteplotní koroze ZrO<sub>2</sub>. In: Zborník IV. seminára Príprava keramických materiálov. Košice, 2005, s. 30-32. ISBN 80-7099-660-9.
- [21] Svobodová, L.; Kloužková, A. Proměny restaurování keramických nálezů v čase. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, **2016**, 1,110-115.
- [22] Kloužková, A.; Šefců, R.; Trojek, T.; Turková, I. Průzkum a analýza barokních keramických sochařských skic. Fórum pro konzervátory-restaurátory, **2014**, 1, 34-44.
- [23] Kutmanová, L.; Cyprisová, L.; Kloužková, A. Vývěsní štít cechu hrnčířů, čištění a průzkum keramického reliéfu. Fórum pro konzervátory restaurátory 2015,100-104.
- [24] Pabst, W.; Gregorova, E.; Klouzek, J.; Klouzkova, A. et al: High-temperature Young's moduli and dilatation behavior of silica refractories. *Journal of the European Ceramic Society*, **2016**, 36(1), 209-220.

## LEUCITE PORCELAIN

VLADIMÍR ŠATAVA, ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*, DIMITRIJ LEŽAL, MARTINA NOVOTNÁ

Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry ASCR and Institute of Chemical Technology, Prague, V Holešovičkách 41, 180 00 Prague, Czech Republic E-mail: lezal@iic.cas.cz

> \*Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

Submitted May 14, 2001; accepted July 30, 2001.

Keywords: Leucite, Dental prosthetics, Phase transformation

#### INTRODUCTION

A number of properties of potassium and cesium aluminoslilicates suitable for utilization in technical practice have been discovered during the last fifteen years. It was above all the possibility of immobilising radioactive cesium <sup>131</sup>Cs because its fixing into the tructure of borosilicate glass involves big difficulties, particularly due to extractability of cesium out of the materials. Tests have been carried out with aluminosilicates, phosphates, titanates, and various zeolites; however, the best results were obtained with pollucite  $(CsAlSi_2O_6)$ . Its high melting temperature (above 1900°C), relatively low density (3.3 g/cm<sup>3</sup>) and a relatively low thermal expansion coefficient ensure a good resistance to thermal shocks. A low creep at 1400 - 1500°C and chemical inertness allow materials suitable for high-temperature parts of combustion engines, gas turbines and the like to be prepared.

However, dental prosthetics appears to be the most significant field of application. The way was found how to improve the properties of dental porcelain, in particular its fused adhesion to metals and fracture toughness. The innovation is based on the properties of leucite (KALSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) whose presence in porcelain allows its thermal expansion to be adjusted to that of metals, so that the suppression of changes occurring during the cooling down of the product lead to enhanced fracture toughness of the porcelain.

#### Utilization in dental prosthetics

Use of porcelain in dental prosthetics was already known in the 18th century [1]. In principle, a thin layer of the porcelain mix (quartz, feldspar, kaolin) was applied in paste form onto the roughened surface of a metallic skeleton and then fired at a suitable temperature, usually  $900 - 980^{\circ}$ C, at which sintering took place, and on cooling down the ceramic material

Ceramics - Silikáty 46 (1) 37-40 (2002)

achieved an aesthetically satisfactory appearance, i.e. translucence, colour shade and also satisfactory strength. This technological process has therefore been known for a long time, but the principles of weldability with metal and the causes of brittleness of the product have been understood only not far ago. This fact can be regarded as the main reason why nowadays polyacrylates reinforced with a metallic structure are increasingly used in dental prosthetics in spite of a number of more advantageous properties of porcelain (hardness, colour fastness, biological tolerance, resistance to the oral environment, and also durability). The problem of reliable weldability between ceramics and metals has been satisfactorily examined by Hahn and Teuchert [2] who showed that the primary requirement is to reduce the difference in thermal expansion coefficients of the ceramic material and the metal. In place of the mix used in the manufacture of conventional feldspar porcelain they have chosen a composition corresponding to the region of primary crystallization of leucite in the system K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and demonstrated that leucite crystallized during the cooling of the product raises the thermal expansion coefficient of porcelain to a value close to the expansion of metal  $(13 - 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ . At the same time they found that admixtures of lithium, rubidium and cesium promote crystallization, which is suppressed by sodium admixtures. On this basis, which represented a leap forward in the development of dental porcelain, it was eventually possible to prepare leucite porcelain which is readily fusible with many metals. This is borne out by a number of patents [3 - 5], and also by the launching of industrial production of the raw material mix for stomatological laboratories.

Further development of leucite porcelain was influenced by several significant studies. Morena [6] found that glasses containing dispersed crystals of leucite exhibit higher fracture toughness than the same glasses free from leucite crystals. Mackert [7] and also Denry [8] discovered that in the vicinity of leucite crystals in porcelain there were microcracks whose origin they ascribed to the difference between thermal expansion of leucite and that of the glass matrix. On the basis of these findings, Rasmussen [9] assumed that the mechanism of increased fracture toughness of leucite porcelain could be similar to that of ZTA composites (Zirconium Toughened Alumina) [10]. It has been proved that their high fracture toughness is due to martensitic transformation of metastable tetragonal  $ZrO_2$  to its monoclinic form. Rasmussen supported his hypothesis by the plausible convincing evidence for the fact that the transformation of metastable cubic leucite in porcelain may be initiated by stress in a mechanically loaded material. This hypothesis had subsequently turned the research to another direction, namely at seeking a material exhibiting not only fusibility with metals, but at the same time also a high fracture toughness. It has been proved that leucite porcelain containing 6.2vol.% of leucite in its vitreous matrix achieves a fracture toughness higher by up to 60% than the classical feldspar porcelain [11].

A completely new field of study aimed at finding new structural materials has thus been opened for the materials science. To understand the behaviour of leucite, it was first necessary to study in depth its structure and its behaviour in the course of phase transformations.

# Crystal structure and phase transformations of leucite

The structure of leucite represents a continuous three-dimensional skeleton formed by  $(Si,Al)O_4$  tetrahedra, each of which shares all its oxygens with its neighbours [12, 13]. The tetrahedra are arranged into four-, six- and eight-member rings, where the six-member ones form a sequence of parallel layers, passed through by open channels in the perpendicular direction. Potassium cations are placed in the channels. The structure of leucite is stable above the temperature of 893 K. It is cubic, characterized the spatial group Ia3d, and the elementary cell contains 48 tetrahedra and 16 potassium cations.

On cooling down the cubic structure is transformed into a tetragonal one. This conversion is rapid, reversible and continuous (transformation of the 2nd order). The change in the volume and size of the elementary cell in terms of temperature is shown by figures 1a and b.

The cubic structure of leucite has the significant property of being extremely tolerant with respect to change in composition.  $K^+$  cations are readily replaceable for  $Rb^+$  or  $Cs^+$ , but also aluminium cations in the tetrahedral can be easily substituted with those of boron or iron [14]. By the substitution of alkali cations the stability of the cubic modification is shifted towards lower temperatures and the size of the elementary cell grows.

The conversion of cubic leucite into the tetragonal modification involves deformation of the six-member



Figure 1. Temperature dependence of *a*) volume of the elementary cell, *b*) dimensions of the elementary cell.

tetrahedron layers, as established by Palmer [13] on the basis of neutron diffraction.

The transformation is martensitic, that is anisotropic and athermal, proceeds at the speed of sound in solids and exhibits temperature hystereses. It proceeds diffusion-free, by the slipping or twinning mechanism, during which processes the atoms retain their neighbours and move over a distance that is smaller than their original mutual one. In the case of leucite the martensitic transformation is facilitated by slippage of the six-member tetrahedron ring planes.



Figure 2. Temperature dependence of the structure of channels and of the placing of potassium ions.



Figure 3. Two mechanisms of martensitic transformation: twinning and slipping.

On the basis of a similarity between martensitic transformation of leucite with that of  $ZrO_2$  it may be assumed that the application of leucite represents a promising and so far non-utilized way of preparing new structural materials. A prerequisite for this is of course

a better understanding of the mechanisms of promoting fracture toughness, about which very little is so far known in contrast to the ZTA materials.

#### The actual aims of research

The problem of fusion joining of porcelain with metals can be regarded as a satisfactorily resolved one. However, attainment of a satisfactory fracture toughness of leucite porcelain has so far remained an open issue, both from the standpoint of dependence of fracture toughness on the microstructure of the material, as well as from that of viable technology.

A great problem is represented by the fact that nucleation and growth of leucite crystals from melt, on which the present technology of leucite porcelain manufacture is based, are extraordinarily slow processes requiring very long holding periods on firing [15]. The same problem arises in connection with the firing of precursors prepared by the sol-gel method [16] or by decomposition of zeolites of suitable composition [17]. It is also difficult to control these processes so as to produce a homogeneous dispersion of leucite crystals in the vitreous matrix, i.e. a microstructure that with ZTA materials has been found optimal in terms of fracture toughness. As shown by Hölland [18], nucleation of leucite in glass takes place at the surface only, and it may be assumed that this might also be the case of the other precursors mentioned.
A viable way of resolving the problems might be offered by hydrothermal synthesis of leucite.

It was this method that has been proved successful in the preparation of pollucite [19, 20, 21] at a temperature of 220°C and with a holding period of the order of tens of minutes. Control of nucleation [22] and crystal growth under hydrothermal conditions was studied in detail in connection with the synthesis of zeolites [23, 24]. It may be assumed that this method could allow also leucite with a particle size of the order of tens nanometres to be synthesized, and subsequently used in preparing, with a suitable matrix, a composite material whose fracture toughness (again due to similarity with ZTA materials) should attain values exceeding several times those of exhibiting by contemporary leucite porcelain.

#### References

- 1. Beek K.H.: Zahnärzteblatt 23, 418 (1969).
- 2. Hahn C., Teuchert K.: Ber. Dent. Keram. Ges. 57, 208 (1980).
- 3. Burk B., Burnett A.P.: US Patent 4,101,330 (1978).
- 4. Katz B.: US Patent 4,798,536 (1989).
- 5. Bedard H.L., Flaningen E.M.: US Patent 5,071,801 (1991).
- Morena R., Lockwood P.L.: J. Am. Ceram. Soc. 64, C 74 (1986).
- 7. Mackert J.R.: Dental Mater. 2, 32 (1986).
- 8. Denry I.L., Mackert Jr. J.R.: J. Dent. Res. 77, 1928 (1996).
- Rasmussen T., Groh C.L., O'Brien W.J.O.: Dental Mater. 14, 202 (1998).
- 10. Advances in Ceramics, Vol. 3: Sciences and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., Ohio 1981.

- 11. Drummond J.L., King I.J., Bapna M.S., Kofuski R.D.: Dental Mater. *16*, 226 (2000).
- 12. Liebau F.: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin 1985.
- Palmer D.C., Dove N.T., Ibberson R.M., Powell B.M.: Am. Mineral. *82*, 16 (1997).
- Yamase I., Kobayashi H., Mitamura T.: J. Thermal Anal. 57, 695 (1999).
- 15. Taylor D., Henderson C.M.: Am. Mineral 53, 1476 (1968).
- Liu Ch., Komarneni Sri., Roy R.: J. Am. Ceram. Soc. 77, 3105 (1994).
- 17. Bedard R.I., Flaningen E.M.: US Patent 5,071,801 (1991).
- Hölland W., Frank M., Rheinberger V.: J. Non-Cryst. Solids 180, 292 (1995).
- Yanagisawa K., Kanahara S., Nishioka M., Yanasaki N.: J. Nucl. Sci. Technol. 21, 558 (1984).
- 20. Mac Laren I., Cirre J., Ponton C.B.: J. Am. Ceram. Soc. 82, 242 (1999).
- Yanagisawa K., Nishioka M., Yamasaki N.: J. Nucl. Sci. Technol. 24, 51 (1987).
- 22. Li Q., Creaser D., Sterte J.: Microporous and Mesoporous Mater. *31*, 141 (1999).
- 23. Barrer R.M.: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London 1982.
- Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures. Vol. 69, Editors: Zones S.I., Occelli H.L., Kesler H., Chemical Industries, M. Dekker, New York 1997.
- 25. Misskra R.S., Mukherjee A.K.: Mater. Sci. Eng., A *301*, 97 (2001).
- 26. Srdic V.V., Winterek A.K., Hahn H.: J. Am. Ceram. Soc. *83*, 1853 (2000).
- 27. Betz U., Sturm A., Loffler J.F., Wagner W., Wiedemann A., Hahn H.: Mater. Sci. Eng., A 281, 68 (2000).

### LEUCITOVÁ DENTÁLNÍ KERAMIKA

### ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ<sup>a</sup>, MARTINA MRÁZOVÁ<sup>b</sup>, MARTINA KOHOUTKOVÁ<sup>c</sup> a JAROSLAV KLOUŽEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav skla a keramiky, <sup>b</sup> Laboratoř anorganických materiálů, společné pracoviště Vysoké školy chemickotechnologické v Praze a Ústavu struktury a mechaniky hornin AVČR, v.v.i., <sup>c</sup> Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 klouzkoa@vscht.cz

Došlo 29.5.12, přepracováno 3.2.13, přijato 7.5.13.

Klíčová slova: dentální keramika, leucit, koeficient délkové teplotní roztažnosti

### Obsah

- 1. Úvod
- 2. Stručný historický přehled
- 3. Klasifikace dentální keramiky
  - 3.1. Skelná (živcová) dentální keramika
  - 3.2. Částečně krystalická dentální keramika
  - 3.3. Polykrystalická keramika
- 4. Leucitová keramika
- 5. Způsoby přípravy leucitové keramiky
- 6. Závěr

### 1. Úvod

Keramické materiály jsou v současné době velmi často používány pro protetické aplikace. Důvodem jsou jejich výhodné vlastnosti, mezi které patří vysoká chemická odolnost, bioinertnost, možnost úpravy koeficientu teplotní roztažnosti umožňující spájitelnost s kovovou výztuží, mechanická pevnost a možnost napodobení barevného odstínu původního zubu. Hlavními nedostatky jsou vysoká křehkost, resp. nízká hodnota lomové houževnatosti, relativně vysoká tvrdost, která může vést k obrušování protilehlých zubů, a poměrně vysoká cena celé dentální náhrady, určená náročnou a zdlouhavou přípravou.

Dentální keramika, často nepřesně označovaná jako zubní porcelán, je používána pro přípravu jednotlivých korunek a můstků i celých zubních náhrad. Nejrozšířenější jsou kovokeramické systémy, které tvoří 70–80 % zubních náhrad. Častým keramickým dentálním materiálem těchto systémů jsou leucitové kompozity, které jsou tvoře-

2. Stručný historický přehled

mi zrny leucitu (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Používání keramiky pro zubní náhrady je z historického hlediska poměrně nová záležitost, i když touha po trvalém a esteticky vhodném materiálu nahrazujícím lidské zuby je odvěká. Již v době Etrusků (od cca 700 let př. n. l.) existovaly různé zubní techniky, které zůstaly prakticky bez povšimnutí až do 18. století. Jako náhradní materiály používané právě do této doby sloužily lidské a zvířecí zuby upravované do požadovaných tvarů, slonovina, později i opracované minerály a porcelán.

ny skelnou matricí s homogenně rozptýlenými krystalický-

První porcelánová korunka byla zhotovena záhy po objevení způsobu výroby tvrdého evropského porcelánu roku 1709. Přibližně o sto let později se zubní keramika z důvodu dosažení delší životnosti začala zpevňovat kovovou výztuží. V roce 1885 připravil Logan první známou keramickou korunku nanesenou na platinovou podpěru<sup>1</sup>. Kovokeramické systémy zaručovaly do té doby nebývalou všestrannost z hlediska estetičnosti i mechanických vlastností a způsobily výrazný pokrok v zubní protetice. Příprava kovokeramických systémů však přinesla závažný problém, kterým je odprýskávání keramiky od kovové konstrukce. Omezení této nevýhody přinesla práce Weinsteina<sup>2-4</sup>, který v 60. letech minulého století připravil zubní keramiku smísením jemně rozmletého skla a sklokeramické frity různého složení, které umožňovalo měnit koeficient teplotní roztažnosti (KTR) v širokém rozmezí. Tímto způsobem se podařilo připravit živcovou keramiku s do té doby nebývale vysokou hodnotou KTR až 17.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Připravený dentální materiál obsahoval skelnou fázi a krystaly tetragonálního leucitu, který se v přírodě vyskytuje jako minerál bazických výlevných hornin bohatých na draslík a hliník a patří do skupiny feldspatoidů, podtřídy tektosilikátů a třídy silikátů. V roce 1980 Hahn a Teuchert hlouběji studovali rekrystalizační mechanismus leucitu v sklo-keramickém systému K2O - Al2O3 - SiO2 a diskutovali princip bezporuchového napalování keramiky na kov. Prokázali, že pro získání požadované hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti živcové keramiky je nutná právě přítomnost tetragonálního leucitu, který má hodnotu KTR přibližně 26·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Postupné zdokonalování kovokeramických systémů ovládlo vývoj zubní protetiky až do současnosti.

Další oblastí výzkumu a vývoje dentálních aplikací jsou dnes především systémy celokeramické. Vykazují výborné estetické vlastnosti a k jejich rozvoji došlo zejména díky použití nově vyvinutých syntetických keramických surovin a vývoji nových technologií příprav, především v oblasti vytváření a výpalu. Jedním z prvních materiálů použitých jako keramický konstrukční materiál byl korund, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cit.<sup>6</sup>). V 80. letech 20. století pak přicházejí s celokeramickými systémy firmy Cerestore (Coors Biomedical, Lakewood, Colorado, USA) a Dicor (Dentsply/ York Division, York, Pennsylvania, USA).

Konec 20. a počátek 21. století přinesly strmý nárůst zájmu materiálových chemiků a zubařů o tento rychle se rozvíjející obor. Většina výzkumných týmů se primárně zaměřuje na materiální a mechanické aspekty. Důraz je kladen na zdokonalování mechanických vlastností zubní keramiky a na její nové způsoby přípravy. Vznikají stále nové dentální keramické materiály, což sebou přináší nutnost zavedení jejich systematické klasifikace podle dalších parametrů, které nebyly dříve specifikovány.

### 3. Klasifikace dentální keramiky

V současné době se používají náhrady kovokeramické i celokeramické. Pro klasifikaci dentální keramiky se používají dva základní způsoby<sup>7–9</sup>. Častěji používaná klasifikace zohledňuje podíl krystalické fáze ve skupinách skelné (živcové) dentální keramiky (1), částečně krystalické dentální keramiky (2) a polykrystalické dentální keramiky (3), viz tab. I.

Alternativní klasifikace zohledňuje, zda se jedná o kompozitní materiál nebo o jednofázový systém. Kompozitní materiál se skládá alespoň ze dvou fází, přičemž první fázi tvoří nejčastěji skelná matrice, druhou pak krystaly leucitu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> aj. Jednofázový systém se naopak skládá pouze z jedné fáze, a to buď skelné (např. živcová keramika), nebo krystalické (např. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>). Oba způsoby klasifikace se často prolínají a v literatuře lze nalézt i další způsoby klasifikace, např. podle druhu a množství krystalické fáze.

Na zhotovení korunky, resp. můstků se používá kombinace různých typů dentální keramiky. Vrstvení jednotlivých druhů dentální keramiky je odlišné pro kovokeramické a pro celokeramické systémy. V prvém případě, viz obr. 1, se na kovovou konstrukci nejprve nanáší opakní vrstva s vysokým podílem krystalické fáze, která zakrývá tmavou slitinu kovu. Následuje vrstva dentinová a nakonec vrstva nahrazující sklovinu, která vykazuje nejlepší optické vlastnosti a dodává keramickému zubu přirozený vzhled. Jednotlivé typy vrstev musí být často nanášeny

### Tabulka I

Základní složka	Další případné složky	Příklad komerčního materiálu	Použití
Skelná (živcova	á) dentální keramika		
Živcové sklo	Barvící oxidy Kaliva Sklo-frita	Vitadur Alpha, (Vita)	fasety na keramiku, inlay, onlay
Středně krystal	lická dentální keramika		
Živcové sklo	Leucit (~17–25 hm.%) Barvící oxidy Kaliva Sklo-frita	Omega 900 (Vita) Ceramco I, II, III (Dentsply) IPS d.Sign (Ivoclar)	fasety pro kovové podpěry, inlay, onlay
Vysoce krystali	ická dentální keramika		
Živcové sklo	Leucit (~33–55 hm.%) Barvící oxidy Kaliva	Empress I (Ivoclar) Finesse All-Ceramic (Dentsply)	jednotlivé korunky, inlay, onlay, fasety
Živcové sklo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~ 55 hm.%)	Vitadur-N (Vita)	jednotlivé korunky
Lanthanové sklo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~ 70 obj.%)	In-Ceram alumina (Vita)	jednotlivé korunky, můstky ve frontálním úseku
LABS (alumino- boro-křemičité sklo)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~ 50 obj.%) ZrO <sub>2</sub> (~ 20 obj.%)	In-Ceram Zirconia (Vita)	jednotlivé korunky, můstky
Upravená vyso	ce krystalická dentální keramika		
Živcové sklo	Lithiumdisikát (~ 70 obj.%)	Empress 2 (Ivoclar)	jednotlivé korunky, můstky ve frontálním úseku
Polykrystalicka	á dentální keramika		
na bázi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,5 hm.% příměsi	Procera (Nobel Biocare)	jednotlivé korunky
na bázi ZrO <sub>2</sub>	< 3-5 hm.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Procera (Nobel Biocare)	jednotlivé korunky, můstky

Klasifikace dentální keramiky z hlediska podílu krystalické fáze



Obr. 1. Schéma nánosu keramických vrstev na zubní konstrukci

vícekrát, aby bylo dosaženo optimálního tvaru a odstínu dané zubní náhrady. Zubní náhradu je nutné po nanesení každé vrstvy vypálit ve vakuové peci. U celokeramických systémů tvoří nosnou část keramická konstrukce, na kterou se nanáší alespoň jedna další vrstva s vyšší propustností světla.

#### 3.1. Skelná (živcová) dentální keramika

Nejlépe napodobuje optické vlastnosti skloviny a zuboviny, a proto se nejčastěji používá jako fasetovací materiál na povrchové vrstvy zubní náhrady<sup>7,10</sup>. Sklo je tvořeno trojrozměrnou sítí atomů a je charakteristické amorfní strukturou s vysokou propustností světla. Tato skla jsou poměrně odolná proti krystalizaci během výpalu a chlazení, vykazují široké rozmezí teplot pro výpal a jsou biokompatibilní. Název živcové sklo je odvozen od minerálů – živců, jejichž základními složkami jsou SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Živcová keramika dále obsahuje alkalické a jiné oxidy, které snižují teplotu výpalu, či zvyšují koeficient teplotní roztažnosti.

#### 3.2. Částečně krystalická dentální keramika

Je tvořena alespoň dvěma fázemi, přičemž jednu tvoří amorfní skelná matrice a druhou tvoří fáze krystalická<sup>7</sup>. Její přítomnost vede k zlepšení mechanických vlastností a ovlivňuje optické vlastnosti, zejména propustnost světla a barvu. V tomto případě můžeme hovořit o částečně krystalické keramice jako o kompozitním materiálu.

První úspěšně použitou krystalickou fází v dentální keramice byl leucit, který umožnil spájení keramiky s kovovou slitinou<sup>3,4</sup>. Rozdílné hodnoty KTR do té doby používané živcové dentální keramiky (KTR ~  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a kovových konstrukcí (KTR  $12 \cdot 10^{-6} - 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) způso-

bovaly odprýskávání keramiky od kovu. Přidání 17–25 hm.% leucitu umožnilo zvýšit KTR dentální keramiky na hodnotu blízkou hodnotě kovové konstrukce, a tak bylo možné napalovat keramiku na kov bez odprýskávání. Leucit přináší pro aplikaci v dentální protetice kromě vysoké hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti další dvě výhody<sup>7</sup>. Za prvé je to jeho index lomu velmi blízký indexu lomu živcových skel, což je důležité z hlediska docílení optimálních optických vlastností dentální keramiky. Za druhé se leucit oproti živcovému sklu podstatně snáze leptá, což umožňuje vznik velmi dobrých mikro-mechanických vazeb mezi keramikou a tmelem.

#### 3.3. Polykrystalická keramika

Neobsahuje na rozdíl od skelné a částečně krystalické dentální keramiky amorfní skelnou fázi. Obvykle je mnohem pevnější a ve srovnání se sklokeramikou je podstatně obtížnější z ní připravit výrobek požadovaného tvaru (např. zubní korunku). Polykrystalická keramika zaznamenala výrazný úspěch s příchodem počítačových programů, které zvýšily přesnost rozměrů požadovaného tvaru náhrady. Velkou výhodou polykrystalické keramiky je přesné určení jejího smrštění po výpalu, což je důležité pro dodržení správného tvaru dané náhrady. Polykrystalická keramika je ve srovnání např. se sklokeramikou opakním materiálem s velmi malou propustností světla. To limituje její použití z hlediska estetiky a musí být tudíž kombinována s dalšími typy dentální keramiky. Polykrystalická keramika se proto nejčastěji používá jako podkladový materiál pro celokeramické zubní náhrady.

### 4. Leucitová keramika

Leucitová keramika je dvoufázový materiál skládající se z amorfní fáze, kterou tvoří skelná matrice, a krystalické fáze – leucitu. Základní kostru leucitu i matrice tvoří hlinité a křemičité složky doplněné o další důležité složky a příměsi, kterými jsou K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub> aj.

V následující tab. II je uvedeno základní surovinové složení zubní keramiky doplněné o složení klasického živcového porcelánu<sup>11,12</sup>.

Je zřejmé, že surovinové složení je velmi podobné, avšak procentuální zastoupení jednotlivých surovin se výrazně liší. Nízký obsah kaolínu u zubní keramiky způsobuje malé smrštění zubní náhrady po výpalu, což je důležité z hlediska dosažení požadovaného rozměru zubní náhrady. Naproti tomu vysoký podíl živců v zubní keramice zajišťuje vhodné optické vlastnosti s vysokou propustností světla.

Chemické složení některých komerčně dostupných keramických dentálních materiálů uvádí tab. III. Všechny tyto dentální materiály obsahují minerál leucit, kromě materiálu Vitadur Alpha, který je bezleucitový<sup>13</sup>.

Oxidy alkalických kovů jako jsou Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O se k leucitové keramice přidávají z důvodu snížení teploty

Referát

Tabulka II

Základní surovinové složení zubní keramiky a klasického živcového porcelánu

Materiál	Zubní keramika [hm. %]	Klasický živcový porcelán [hm. %]
Kaolin	1–10	> 40
Živec	70–90	20–35
Křemen	1-18	< 40
Pigmenty	1–3	_

Tabulka III

Chemické složení vybraných komerčně dostupných dentálních materiálů v hm.%

Složky	Ceramco II	Finese All-Ceramic	IPS d.Sign	Vitadur Alpha
SiO <sub>2</sub>	62,1	62,2	58,2	68,1
$Al_2O_3$	13,9	9,6	13,1	15,1
K <sub>2</sub> O	12,4	12,1	10,9	10,0
Na <sub>2</sub> O	3,4	5,0	4,4	3,3
CaO	3,1	3,1	3,0	2,6
$ZrO_2$	-	-	2,4	0,6
MgO	-	2,4	-	-

tavení základních vstupních surovin, kterými jsou převážně živce (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaKAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Oxid ZrO<sub>2</sub> působí jako nukleační činidlo, tj. urychluje krystalizaci leucitu z taveniny. Oxidy CaO, MgO, ale i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O a SrO snižují viskozitu taveniny a tím snižují napalovací teplotu celého kompozitu, tj. teplotu výpalu potřebnou na přípravu kompozitu<sup>13</sup>. Oxid B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je tavivem a jeho přítomnost vede ke zvýšení chemické odolnosti materiálu. Důležitou skupinou jsou barviva jak anorganická, tak organická. Organická barviva při vypalování shoří beze zbytku a přidávají se pro rozlišení jednotlivých vrstev keramické hmoty. Anorganická barviva způsobují zbarvení keramické náhrady po jejím výpalu. Tyto složky jsou po výpalu barevně stálé a mají za úkol napodobit odstín přírodního zubu.

### 5. Způsoby přípravy leucitové keramiky

Leucitová keramika se dnes vyrábí vysokoteplotně převážně inkongruentní krystalizací, při které složení leucitových krystalů neodpovídá stechiometrickému poměru složek v tavenině. Výroba probíhá z živců a surovin bohatých na K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>, a to řízenou nukleací a krystalizací leucitu<sup>2</sup>. Výsledný sklo-keramický materiál nese vlastnosti jak skelných, tak keramických materiálů.

Konvenční způsoby přípravy leucitové keramiky zahrnují několik obecných kroků<sup>2,15</sup>. Výchozí suroviny jsou míchány ve vhodném poměru v kulovém mlýnu po dobu 1 až 3 hodin. K výchozí směsi se přidají nukleační činidla, např. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt v kombinaci s MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>. Tavením výchozích surovin za vysokých teplot (nad 1300 °C) vzni-

ká tavenina, která je poté prudce ochlazena vodou. Vytvořená frita se opět zahřeje na teplotu 900 až 1100 °C po dobu několika hodin, kdy dochází k tvorbě a růstu potřebného množství krystalů leucitu. Po ukončení růstu krystalů je frita opět ochlazena vodou, rozdrcena a rozemleta na jemný prášek. Proces prvního ochlazení a znovu zahřátí může být přeskočen a tavenina může být rovnou ochlazena na krystalizační teplotu leucitu a poté chlazena již s určitým obsahem tohoto minerálu. Je zřejmé, že výše popsaný proces je poměrně zdlouhavý, energeticky náročný a ne vždy je možné kontrolovat nukleační mechanismus. Vzniká tak leucit s různou velikostí částic, čímž jsou ovlivněny i mechanické vlastnosti výsledného kompozitu. Produktem krystalizace navíc není pouze čistý leucit, ale materiál obsahující poměrně velké množství amorfní fáze. Tato leucitová frita s vysokým KTR a vysokou teplotou výpalu je pro potřeby použití v kovokeramice dále míchána se skelnou fritou s nízkým KTR a nízkou teplotu výpalu v požadovaném poměru tak, aby výsledná dentální keramika vykazovala potřebné vlastnosti.

Od roku 1962, kdy Weinstein patentoval přípravu leucitové keramiky, se mnoho vědců a vědeckých týmů pokusilo připravit leucit, resp. leucitovou keramiku jinými způsoby. Mnoho prací a patentů zabývajících se vysokoteplotní přípravou leucitové keramiky<sup>16–20</sup> vystřídala snaha připravit leucit novými "nízkoteplotními" metodami jako je sol-gel, koprecipitace, hydrotermální syntéza, aj. Souběžně s tím se výzkum zaměřil i na způsoby zlepšení mechanických a optických vlastností leucitové keramiky<sup>21–24</sup>.

V roce 1994 připravil Sheu a spol. tetragonální leucit koprecipitační metodou<sup>25</sup>. Leucitové krystaly byly identifikovány v produktu až při teplotě výpalu vyšší než 1200 °C, přičemž zároveň byl v produktu přítomen kalsilit (KAlSiO<sub>4</sub>) a amorfní skelná fáze<sup>26</sup>. Nad teplotou 1300 °C již kalsilit v produktu nebyl přítomen.

Ve stejném roce byla použita metoda sol-gel Liuem a spol.<sup>27</sup>, a to k přípravě leucitu z čistých jedno- a vícefázových gelů a ze skla bez a s očkováním při relativně nízké teplotě 900 °C. Touto metodou se však nepodařilo připravit čistý leucit, výsledný produkt obsahoval velké množství amorfní fáze. V roce 2003 Yang a spol.<sup>28</sup> připravil taktéž metodou sol-gel vysoce čistý leucitový prášek, který vznikal z vysušeného gelu nad teplotou 900 °C. Metoda sol-gel byla použita i v roce 2006 Zhangem a spol.<sup>29</sup>. Jako modifikátor ke snížení teploty syntézy použili CaF<sub>2</sub>. Výsledky ukázaly, že přítomnost 1,5 hm.% CaF<sub>2</sub> může snížit teplotu syntézy z 1100 °C na 850 °C. Roku 1997 Erbe a spol.<sup>30</sup> připravil leucit kongruentní

Roku 1997 Erbe a spol.<sup>30</sup> připravil leucit kongruentní krystalizací, při které leucitové krystaly vznikají z taveniny o stejném složení. K přípravě použil pouze čisté složky, jako jsou oxidy kovů, nepoužil žádné minerály. Výhodou této metody byla především relativně nízká teplota zpracování (960 °C) a vznik jemných leucitových zrn rovnoměrně rozptýlených v amorfní matrici o stejném chemickém složení. Většina syntetizovaných vzorků však obsahovala jako nečistotu minerál kalsilit.

V roce 2003 Novotná a spol.<sup>31,32</sup> poprvé syntetizovali čistý tetragonální leucit hydrotermální metodou, a to ve dvou krocích přes meziprodukt analcim (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $\cdot$  2 H<sub>2</sub>O). Teplota syntézy se pohybovala do 200 °C, což byla a dosud je vůbec nejnižší teplota přípravy tohoto tektosilikátu. Výsledný leucitový prášek byl homogenní s úzkým rozdělením velikosti částic cca 3 µm, které byly tvořeny jednotlivými leucitovými krystaly o velikosti desítek až stovek nanometrů v závislosti na podmínkách syntézy analcimu. O rok později (2004), Novotná a spol.<sup>33</sup> syntetizovali tetragonální leucit z hydrotermálně připraveného amorfního prekurzoru kalcinací při teplotě 1000 °C.

### 6. Závěr

Dentální keramika je nejpoužívanějším materiálem pro zhotovování zubních náhrad. V současné době převládá výroba kovokeramických systémů, u nichž je keramická část napalována na kovovou konstrukci. Díky nově vyvinutým technologiím dochází rovněž k velkému nárůstu aplikací celokeramických náhrad, které mohou být tvořeny různými typy keramických materiálů s různým obsahem skelné fáze. Tyto systémy jsou velmi estetické, avšak díky technicky náročné přípravě finančně méně dostupné. Jak u celokeramických, tak u kovokeramických systémů je významnou částí těchto náhrad leucitová keramika. Velkou výhodou technologie založené na oddělené syntéze leucitu a následném smísení s matriční složkou je možnost řídit nejen konečnou mikrostrukturu kompozitu, ale také hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti a tím rozšířit možnosti použití těchto materiálů. Průmyslová syntéza samotné krystalické složky - leucitu je časově a energeticky náročná, a proto se v posledních letech hledají nové cesty její přípravy, které by vedly ke snížení nákladů na výrobu dentálních náhrad. Jednou z perspektivních cest je hydrotermální syntéza, jejíž výhodou je nízká teplota a konečný produkt ve formě uniformních částic, které lze snadno smísit a následně slinout při relativně nízkých teplotách (cca 1000 °C) ve stávajícím vybavení dentálních laboratoří. Lze očekávat, že tento způsob přípravy přinese rovněž zlepšení mechanických vlastností keramické složky resp. snížení její křehkosti, což je obecně zásadní problém keramických materiálů.

### LITERATURA

- 1. Jones D. W.: Dent. Clin. North. Am. 29, 621 (1985).
- 2. Mrázová M., Kloužková A.: Ceram.-Silik. 53, 225 (2009).
- 3. Weinstein M. et al.: US 3,052,982 (1962).
- 4. Weinstein M. et al.: US 3,052,983 (1962).
- 5. Hahn C., Teuchert K.: Ber. Dent. Keram. Ges. 57, 208 (1980).
- 6. McLean J. W., Hughes T. H.: Br. Dent. J. 119, 251 (1965).
- 7. Kelly J. R.: Dent. Clin. North Am. 48, 513 (2004).
- 8. Denry I. L.: Crit. Rev. Oral Biol. Med. 7, 134 (1996).
- 9. Giordano R.: Gen. Dent. 48, 38 (2000).
- 10. Kelly J. R.: Annu. Rev. Mater. Sci. 27, 443 (1997).
- 11. http://www.bethesda.med.navy.mil/, staženo 1. 4. 2010.
- Hanykýř V., Kutzendörfer J.: *Technologie keramiky*. Vega s.r.o., Hradec Králové 2002.
- Cesar P. F., Soki F. N., Yoshimura H. N.: Dent. Mater. 24, 1114 (2008).
- 14. Hoshikawa et al.: US 6,797,048 B2 (2004).
- 15. Panzera C.: US 6,086,662 (2000).
- 16. Panzera C.: US 4,455,383 (1984).
- 17. Katz B.: US 4,798,536 (1989).
- 18. Bukr B., Burnett A. P.: US 4,101,330 (1978).
- 19. Bedard H. L., Flaningen E. M.: US 5,071,801 (1991).
- 20. Brodkin D.: US 6,086,662 (2000).
- Rasmussen S. T., Groh C. L., O'Brian W. J.: Dental. Mater. 14, 202 (1998).
- 22. McLean J. W.: US 3,464,837 (1969).
- 23. Morena R., Lockwood P. L.: J. Am. Ceram. Soc. 64, 74 (1986).
- 24. Mackert R.: Dental. Mater. 2, 32 (1986).
- Sheu T., O'Brien W. J., Rasmussen S. T., Tien T.: J. Mater. Sci. 29, 125 (1994).
- Yoon C. K., Rasmussen S. T., O'Brien W. J., Tien T.: J. Mater. Res. 9, 2285 (1994).
- 27. Liu C., Komarneni R.: J. Am. Ceram. Soc. 77, 3105 (1994).
- Yang Y., Wu J. Q.: Acta Metalurg. Sinica 16, 256 (2003).
- Zhang Y., Wu J., Rao P., Lv M.: Mater. Lett. 60, 2819 (2006).
- 30. Erbe E. M.: US 5,622,551 (1997).
- Novotná M., Šatava V., Ležal D., Kloužková A., Kostka P.: Solid State Phenom. 90, 377 (2003).

- 32. Novotná M., Kloužková A., Maixner J., Šatava V.: Ceram.-Silik. 49, 252 (2005).
- Novotná M., Šatava V., Kostka P., Ležal D., Maixner J., Kloužková A.: Glass Technol. 45,105 (2004).
- Kohoutková M.: Disertační práce, VŠCHT Praha, Praha 2007.

A. Kloužková<sup>a</sup>, M. Mrázová<sup>b</sup>, M. Kohoutková<sup>c</sup>, and J. Kloužek<sup>b</sup> (<sup>a</sup> Department of Glass and Ceramics, <sup>b</sup> Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Chemical Technology, Prague and Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, <sup>c</sup> Central Laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague): Leucite Dental Ceramics

Dental ceramics are the most frequently used materials for dental prostheses. They are usually prepared from metal - ceramic systems where the ceramic part is fused to the metal construction. At present, newly developed technologies brought about an increasing use of all-ceramic replacements which are composed of different types of ceramic materials with varying glass content. Leucite ceramic is an important crystalline component of most allceramic and in particular metal-ceramic replacements. Industrial synthesis of leucite is time-consuming and so new synthetic ways are currently sought. One of the promising ways is the preparation by hydrothermal synthesis having the advantage of a low preparation temperature and the product consisting of uniform particles, which can be mixed and subsequently sintered at relatively low temperatures (~1000 °C) in equipment of dental laboratories. Improved mechanical properties of dental ceramics, in particular its fragility, can be expected.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANALCIME POWDERS BY X-RAY AND SEM ANALYSES

MARTINA KOHOUTKOVÁ, ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*, JAROSLAV MAIXNER\*\*, MARTINA MRÁZOVÁ

Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of the Institute of Chemical Technology Prague and the Institute of Inorganic Chemistry AS CR, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic \*Department of glass and ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic \*Central laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

E-mail: Martina.Kohoutkova@iic.cas.cz

Submitted May 20, 2006; accepted September 25, 2006

Keywords: Analcime, Hydrothermal synthesis, X-ray diffraction

Analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) powders having controlled particle size distribution were designed [1, 2] as a potential precursor for the fabrication of leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) dental ceramics retaining high fracture toughness and the thermal expansion coefficient adjusted those of metals. The purpose of this study is to investigate the synthesis of analcime and the effect of principal factors influencing its crystallisation. Analcime powders were prepared by hydrothermal synthesis in a Teflon-lined stainless steel autoclave. The role of the composition of the reaction mixture (raw materials, OH concentration, and water content), reaction temperature and time were studied. Prepared analcime was in form of homogenous powders with the uniform particle size at intervals 1-5  $\mu$ m depending on process parameters.

### INTRODUCTION

Analcime is a zeolite (and feldspathoid) having a complex aluminosilicate framework that is common to all leucite-type feldspathoids. The framework is based on corner sharing (Al,Si)O<sub>4</sub> tetrahedra, arranged in fourfold, sixfold and eightfold rings. The sixfold rings are arranged axially, forming structural channels parallel to 111 [1]. Such a channel arrangement shows many possibilities for structural modification, including framework distortion, channel collapse, and ionic mobility. Due to the similarities in structure, analcime can serve as a precursor for the synthesis of leucite [2, 3]. The latter might become an essential component of composite dental materials designed to exhibit high fracture toughness.

Leucite ceramics used in stomatology is prepared from highly viscous alkaline alumosilicate glasses containing leucite as a main crystalline phase [4-7]. Nucleation and leucite crystals growth from a melt are very slow processes and consequently the thermal treatment requires very long time. In addition using this procedure it is very difficult to control final microstructure of a material, especially leucite particles size and their homogenous distribution in a glassy matrix.

Nowadays it is assumed that preparation technology of composite materials would be more suitable for the fabrication of leucite ceramics having controlled microstructure realized by homogenous dispersion of leucite particles in a glassy matrix [8]. The principal of this new technology is based on a separate synthesis of leucite and matrix, both with controlled particle size distribution. Final microcomposite is obtained by sintering of these two phases. This technology ensures reproducible control of leucite ceramics' microstructure, which is requited to improve its fracture toughness and persistence. The fundamental step for an extensive use of this technology consists in the reproducible synthesis of leucite. A viable route is ion-exchange, using analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) as a precursor. As the particle size and shape do not change during the ion-exchange to leucite, the synthesis of analcime represents the most important part of the preparation.

In this paper we report on the synthesis of analcime in hydrothermal conditions. Special attention was paid to the investigation of the reaction parameters - reaction temperature and time, composition of the reaction mixture (raw materials, OH<sup>-</sup> concentration, and water content), with the ultimate goal of efficiently controlling the synthesis procedure, i.e. the phase composition of the reaction product, its particle size and particle size distribution.

#### EXPERIMENTAL

Starting sols were made by mixing aluminate and silicate solutions, which had been prepared separately by dissolving silica and aluminium raw materials in a sodium hydroxide solution while being stirred permanently. Thoroughly homogenized synthesis mixtures were treated hydrothermally in a Teflon-lined stainless steal autoclave (figure 1). The reaction products were thoroughly washed in boiling distilled water; vacuum filtered and dried in an oven at 100°C.

Phase composition was identified by X'Pert PRO powder diffractometer using parafocusing Bragg-Brentano geometry using CuK<sub> $\alpha$ </sub> radiation ( $\lambda = 1.5418$  A, U = 40 kV, I = 30 mA). The particle size and their distribution were observed by optical microscopy (Olympus BX 51) and determined by image analyser (LUCIA). The particle size and morphology analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM, Philips XL 30 CP).



Figure 1. Scheme of the preparation procedure of analcime.

Influence of reaction temperature and time

Long reaction time as well as higher temperatures enhances analcime crystallisation (table 1). At 200°C only two hours were required to synthesize pure analcime. On the other hand, at 150°C a reaction time of four hours was required and at 100°C the crystallization of analcime was not observed even after 24 hours.

Figure 2 illustrates the crystallization process at  $150^{\circ}$ C. After one-hour treatment no crystalline phase was identified in the reaction product. The first reaction product was zeolite P1 (Na) - sodium aluminium silicate hydrate (Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>·12H<sub>2</sub>O). Later in the process, this metastable phase dissolved gradually and at the same time analcime started to crystallize. After four hours of the hydrothermal reaction the only substance present in the product was analcime.



Figure 2. XRD patterns of samples representing the crystallization process of analcime at 150°C.

rubie 1. Rebuilding phase compositions and particle sizes as a runetion of the process parameter	Table 1.	Resulting phase	compositions and	particle sizes as a	a function of the	process parameters
--	----------	-----------------	------------------	---------------------	-------------------	--------------------

Starting composition	Reaction temperature (°C)	ReactionPhasetime (h)composition		Particle size (µm)
	100	2	amorphous	~ 5-20
		15	Na <sub>6.4</sub> Al <sub>6.4</sub> Si <sub>9.6</sub> O <sub>32</sub> ·4,6H <sub>2</sub> O zeolite P	~ 11
		24	Na <sub>6.4</sub> Al <sub>6.4</sub> Si <sub>9.6</sub> O <sub>32</sub> ·4,6H <sub>2</sub> O zeolite P	~ 10
	150	1	amorphous	~ 9
Raw mat SiO <sub>2</sub> , Al		2	zeolite P	~ 10
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4,8		3	zeolite P analcime	~ 6
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> - 16		4	analcime	~ 5
NaOH molarity - 4M		15	analcime	~ 5
		24	analcime	~ 4
	200	1	zeolite P analcime	~ 5
		2	analcime	~ 3
		15	analcime	~ 4
		24	analcime	~ 4

As to particle size, it was observed that it changes with increasing temperature (figure 3). These changes can be mainly attributed to changes of phase compositions of the reaction products. On the other hand scanning electron microscopy showed no significant changes in particle size or shape at the identical phase composition of the product.

### Influence of raw materials

Raw materials used for the synthesis and corresponding final phase compositions are listed in table 2. Using colloidal  $SiO_2$  sol as the silica source and  $Al_2O_3$ as the aluminium source led to a deceleration of the analcime synthesis, as zeolite P1 and residual  $Al_2O_3$ ,

Starting composition	Raw materials	Reaction time (h)	Phase composition	Particle size (µm)
	amorph. SiO <sup>2</sup>	2	analcime	~ 3-4
	Al	24	analcime	~ 4
	Colloidal SiO <sub>2</sub> sol	2	analcime zeolite P	~ 10-30
	Al	24	analcime	~ 15-20
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4,8	Fumed SiO <sub>2</sub>	2	analcime	~ 2-20
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> - 16	Al	24	analcime	~ 25-30
NaOH molarity - 4M	Amorph. SiO <sub>2</sub>	2	analcime	~ 8-16
Temperature - 200°C	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	24	analcime	~ 5-7
	Amorph. SiO <sub>2</sub>	2	analcime Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 3-12
	$Al_2O_3$	24	analcime Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sim 5-20$
	Amorph. SiO <sub>2</sub>	2	analcime	~ 7
	Al(OH) <sub>3</sub>	24	analcime	~ 4

Table 2. Review of raw materials and corresponding final phase compositions.



Figure 3. SEM images of products prepared by 2 hours of hydrothermal synthesis at 100°C (A), 150°C (B) and 200°C (C).

Table 3. Resulting phase compositions and particle sizes as a function of the NaOH molarity.

Starting composition	NaOH molarity	Phase composition	Particle size (µm)
Raw mat - SiO Al	1M	amorphous	~ 5 - 15
Sign / Alo = 4.8	2M	analcime	~ 8
$H_0/S_0 = 16$	3M	analcime	~ 6
$T_2O/SIO_2 = 10$	4M	analcime	~ 4
Time 24 h	5M	analcime faujasite-Na	~ 3
111110 - 24 11	6M	faujasite-Na	~ 1

1M NaOH amorphous s. 100 25 0 2-4M NaOH analcime 1600-Counts 400 0 1600 5M NaOH analcime faujasite-Na 900 400 0 6M NaOH faujasite-Na 400 100 mm 0 10 20 30 40 50 2θ (°)

Figure 4. XRD of samples illustrating the role of NaOH.

respectively, were detected in the reaction product. Compositions based on amorphous  $SiO_2$  powder as the silica source and Al or Al(HO)<sub>3</sub> as the aluminium sources were found to be suitable for the synthesis of homogeneous analcime powders.

Table 4. Resulting phase compositions and particle sizes as a function of the  $H_2O/SiO_2$  ratio.

Starting composition	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ratio	Phase composition	Particle size (µm)
	6	amorphous	~ 1-10
	8	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O zeolite P	~6-8
	10	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 5-6
	12	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~4-5
Raw mat SiO <sub>2</sub> , Al	14	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 5
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4,8	16	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 3-4
NaOH - 4M	18	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 4
Temp 200°C	20	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 3
Time - 24 h	22	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 3-4
	24	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 1-2
	26	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 3
	20	$Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}$ ·6H <sub>2</sub> O	,
	28	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	~ 3
	20	$Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$	)



Figure 5. SEM images of analcime (A) prepared from 4M NaOH, sample prepared from 5M NaOH containing spherical particles of analcime and needle - like particles of faujasite (B), faujasite prepared from 6M NaOH (C).



Figure 6. SEM images of samples prepared from reaction mixtures with H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 6 (A), 16 (B) and 28 (C).

### Influence of OH<sup>-</sup> concentration

The role of the initial molarity of sodium hydroxide solution was monitored in samples listed in table 3. The NaOH molarity significantly effects both phase composition and the particle size of the resulting product. It has been proved that the particle size decreases with the increasing molarity of the solution.

Figure 4 represents XRD patterns of the aforementioned samples, i.e. the amorphous substance prepared using 1M NaOH (figure 4 - top), analcime synthesized using 2-4M NaOH (figure 4 - second from top), the mixture of analcime and faujasite-Na (Na<sub>14</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>51</sub>·6H<sub>2</sub>O) prepared using 5M NaOH (figure 4 - third from top), and the Na-faujasite resulting when 6 M NaOH is used (figure 4 - bottom), cf. also the micrographs on figure 5.

### Influence of H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio

Starting reaction conditions and resulting phase compositions and particle sizes of prepared samples monitoring the effect of H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio in the reaction gel are listed in table 4. The results show that analcime crystallizes in relatively wide range of H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> values

from 8 to 28 and pure analcime between 10 and 24. Starting reaction gels having low  $H_2O/SiO_2$  ratio lead to deceleration of the hydrothermal reaction. In case of the  $H_2O/SiO_2 = 8$  metastable phase zeolite P1 (Na) -Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub> ·12H<sub>2</sub>O was identified in the reaction product analogues to the samples prepared at lower temperatures and shorter times respectively. Product prepared from gel with  $H_2O/SiO_2 = 6$  was even amorphous (figure 6 - A). On the other hand samples prepared from gels having high  $H_2O/SiO_2$  ratios (equal to 26, 28) contained besides analcime also particles of faujasite-Na (Na<sub>14</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>51</sub>·6H<sub>2</sub>O) (figure 6 - C).

The particle size of prepared analcime powders slightly decreases with increasing  $H_2O/SiO_2$  ratio (table 4).

### CONCLUSION

Homogeneous analcime powders with the particle size of approx. 2  $\mu$ m were prepared under hydrothermal conditions. As a result of the detailed investigation of the synthesis of analcime, i.e. of the effect of process parameters and starting compositions, it is now possible to control the particle size, shape and structure of the

reaction product efficiently. The results show that long reaction times as well as higher temperatures lead to enhanced analcime crystallisation. The choice of raw materials affects especially homogeneity and morphology of the product. The initial molarity of sodium hydroxide solution significantly affects both phase composition and the particle size. It has been proved that the particle size decreases with increasing molarity of NaOH solution and  $H_2O/SiO_2$  ratio. Low values of  $H_2O/SiO_2$  ratio in starting reaction gels lead to deceleration of the hydrothermal reaction.

### Acknowledgement

The authors are very grateful to S. Bakardjieva for her kind assistance with SEM. This work was a part of the project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under financial support of the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic.

#### References

- Hovis G.L., Roux J., Rodrigues E.: American Mineralogist 87, 523 (2002).
- Novotná M., Šatava V., Ležal D., Kloužková A., Kostka P.: Solid State Phenomena 377, 90 (2003).
- Novotná M., Kloužková A., Maixner J., Šatava V.: Ceramics-Silikaty 49, 252 (2005).
- 4. Ota T., Takahashi M., Ymai J., Suzuki H.: J.Am.Ceram. Soc. *76*, 2379 (1993).
- 5. Mackert J. R.: Jour.Dent.Mater. 2, 32 (1986).

- 6. Denry I. R., Meckert J., Dent J.Res. 77, 1928 (1996).
- 7. Burk B., Burnett A.P." US Patent 4,101.330 (1978).
- 8. S. Katz" US Patent 4,498.536 (1989).
- Srdic V. V., Hahn H.,: J.Am.Ceram.Soc. 83, 1853 (2000).

### PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ANALCIMOVÝCH PRÁŠKŮ ANALÝZAMI RTG A SEM

### MARTINA KOHOUTKOVÁ, ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*, JAROSLAV MAIXNER\*\*, MARTINA MRÁZOVÁ

Laboratoř anorganických materiálů, společné pracoviště Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a Ústavu anorganické chemie AVČR, Technická 5, 166 28 Praha 6 \* Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technolologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha \*\*Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technolologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha

Byl navržen postup syntézy analcimových prášků (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) s řízenou velikostí částic, které jsou vhodným prekurzorem pro přípravu leucitové dentální suroviny. Přítomnost leucitu (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) v dentální keramice vede k vyšším hodnotám lomové houževnatosti a koeficientu délkové teplotní roztažnosti oproti klasickému živcovému dentálnímu porcelánu. Cílem této studie bylo vyvinout novou metodu přípravy alnalcimu v hydrotermálních podmínkách a provést analýzu možných faktorů, které ovlivňují průběh jeho krystalizace, tj. složení reakční směsi (volba surovin, koncentrace OH iontů, vliv poměru H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>), reakční teplotu a čas. Bylo prokázáno, že vhodně zvolenými podmínkami syntézy lze tímto způsobem připravit homogenní analcimové prášky s uniformní velikostí částic v rozmezí 1-5  $\mu$ m.



# The preparation of dental glass-ceramic composites with controlled fraction of leucite crystals

Martina Mrázová<sup>1\*</sup>, Alexandra Kloužková<sup>2</sup>, Martin Pallich<sup>2</sup>, Martinac Kohoutková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and ICT, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic <sup>2</sup>Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 160 00 Praha 6, Czech Republic

Received 11 October 2007; received in revised form 4 April 2008; accepted 13 May 2008

### Abstract

This work is dealing with synthesis of leucite powder, which can be used for the preparation of dental glassceramic composites by subsequent thermal treatment. Newly developed procedure is based on preparation of dental raw material as a mixture of two separate compounds: the crystalline leucite powder prepared at relatively low temperature and a commercial matrix powder.

Hydrothermal synthesis of tetragonal leucite particles (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) with the average size of about 3  $\mu$ m was developed in our laboratory. The leucite dental raw material was prepared by mixing of 20 wt.% of synthetic tetragonal leucite with commercial matrix. Dental composites were prepared from the dental raw material by uniaxial pressing and firing up to 960°C. Dilatometric measurements confirmed that the coefficient of thermal expansion increased by 32% when 20 wt.% of the tetragonal leucite was added into the basic matrix. In addition, it was showed that the synthesized leucite powder was suitable for the preparation of leucite composites with controlled coefficient of thermal expansion. High value of the thermal expansion coefficient enables application of prepared composite in metal-ceramics restorations.

Keywords: leucite, analcime, hydrothermal synthesis, dental materials

### I. Introduction

Today, ceramics are one of the most common materials used in dentistry. Due to its esthetics, biocompatibility, strength, optical properties etc. ceramics fulfill all the requirements of a dental restoration. Dental ceramics can be distinguished in accordance with many criteria. In dependence on chemical composition and microstructure (resulting in different mechanical and optical properties) dental ceramics can be divided into three main classes: glass-ceramics (Vitadur<sup>®</sup> alpha, IPS Empress<sup>®</sup>, Paradig<sup>TM</sup> C), infiltrated (VITA In-Ceram) and polycrystalline (Lava<sup>TM</sup>) ceramics.

Leucite glass-ceramic composites considered as aluminosilicate, consisting of amorphous and crystalline parts, were introduced into the dentistry as a material having higher coefficient of thermal expansion

\* Corresponding author: tel: +420 22044 3777,

compared to the ceramics without leucite crystals [1]. This has enabled better fusion of ceramics with metal reinforcement. Afterwards, it was suggested that leucite presented in glassy matrix could increase the hardness [2,3] and fracture toughness [4] of the composite. Rasmussen et al. [5] demonstrated stress induced phase transformation from metastable cubic form of leucite to tetragonal one. Further they proposed that the martensitic transformation could be responsible for increasing the fracture toughness by mechanisms similar to ZTC (Zirconium Toughened Ceramics) [6,7]. Nowadays, leucite glass-ceramics are used both for metal and all ceramics restoration.

Preparation procedures of leucite glass-ceramics were firstly made by a classical technology of dental porcelain based on a crystallisation from a melt. In this way, it was difficult to control final microstructure of a material, especially leucite particles size and their homogenous distribution in a glassy matrix [8,9]. At pres-

fax:+420 224313200, e-mail: martina.mrazova@vscht.cz

ent, preparation of composite material, in which leucite and glassy matrix are synthesized separately, seems to be promising. This technology ensures reproducible control of leucite glass-ceramics microstructure, which is required to improve its fracture toughness and persistence.

To show that hydrothermally synthesized leucite powder is a suitable material for the preparation of leucite dental ceramics, following research was undertaken. Especially, this work was aimed at the preparation of dental glass-ceramic composites with controlled both the composition and the value of (its) thermal expansion coefficient by the addition of tetragonal leucite particles into a commercial leucite-free matrix.

### **II. Experimental**

Hydrothermal synthesis of tetragonal leucite powder was carried out in two step-process: i) synthesis of analcime by hydrothermal treatment of an aluminosilicate solution and ii) transferring of analcime to leucite by subsequent ion-exchange reaction. Starting sols were obtained by mixing aluminate and silicate solutions, which were prepared separately by dissolving amourphous SiO<sub>2</sub> (Lach Ner s.r.o., Czech Republic) and aluminium powder (Lachema, Czech Republic) in 4M sodium hydroxide solution (NaOH, Penta Chrudim Czech Republic). After two hours of hydrothermal treatment, analcime was identified as a product of the reaction. Tetragonal leucite was synthesized from analcime by ionexchange of Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions in 4M solution of KCl [10,11]. The reactions were carried out in teflon-lined stainless steal autoclaves in an oven at 200°C. The products of the syntheses were washed in boiling distilled water, vacuum filtered and dried in an oven at 100°C.

Commercial leucite-free matrix, Vitadur<sup>®</sup> alpha, was used for preparation of the dental raw material consisted of 20 wt.% of the hydrothermally prepared tetragonal leucite and 80 wt.% of the matrix. The raw materials were mixed together for 2 hours by the addition of about 5 wt.% of a commercial deflocculant (Modeling fluid VITA). A cylindrical stainless steel mold and hydraulic press (30 MPa pressure) were used to form the porcelain discs (30 mm in diameter and 5.5 mm thick). The discs were then fired in electric furnace (Clasic, Revnice, Czech Republic) at 960°C for 7 min following the commercial heating/cooling schedule. Pure matrix was prepared as a reference sample under the same conditions as the composites.

Philips X'Pert PRO  $\theta$ - $\theta$  powder diffractometer was used for X-ray powder diffraction analysis. The results for each specimen were analyzed using computer X'Pert High Score program. Average particle size was determined by optical (Jenapol, Zeiss, Germany) and electron (LEO VP 1450 instrument, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) microscope and laser method (FRITSCH Particle Sizer Analysette 22). The dilatometer (Adamel Lhomargy, Division d'Instruments s.a.) was used to measure the coefficient of thermal expansion (CTE) of samples. The specimens were heated with a constant heating rate 5 °C/min up to 700°C.

### **III. Results and Discussion**

Powdered synthetic analcime and tetragonal leucite were identified using X-ray diffraction analysis. It was confirmed that the peak positions and intensities of hydrothermally synthesized products well corresponded to XRD databased cards of analcime and tetragonal leucite, Fig. 1.



Figure 1. XRD patterns of synthetic analcime and tetragonal leucite



Figure 2. SEM images of hydrothermally synthesized analcime (a) and tetragonal leucite (b), at magnification 2500×

SEM studies showed that the particle size does not change within the ion exchange process from analcime to tetragonal leucite. The final teteragonal leucite grains are rounded polycrystalline particles having the average particle size of about 3 µm, Fig. 2. Rietveld refinement confirmed that these coarse particles consist of much smaller crystallites. The calculated size of crystallites was in the range 30-70 nm. XRD patterns of the pure matrix and composite consisting of 20 wt.% of tetragonal leucite and 80 wt.% of matrix, heat treated at 960°C, are presented in Fig. 3. It was proved that tetragonal leucite did not appear during the heating process in pure matrix. This demonstrated that the only crystalline phase in our composite originated from the hydrothermally synthesized leucite powder. Based on the previous results, it is possible to control the amount of tetragonal leucite easily using different ratio of leucite and matrix.

The dilatometric measurements confirmed the possibility to increase the coefficient of thermal expansion of the composite, which is important for metal-ceramics restorations. By the addition of 20 wt.% of tetragonal leucite CTE increased by 32 %, Fig. 4. In this way, it is possible to control the CTE of the composite using different ratio of leucite and the matrix.



Figure 3. XRD patterns of pure matrix Vitadur® alpha and the composite consists of 20 wt. % of t-leucite and 80 wt. % of matrix after the heat treatment

### **IV. Conclusions**

Presented work is dealing with the preparation of leucite glass-ceramic composites using leucite powder synthesized at low temperature. It was proved that the hydrothermally synthesized tetragonal leucite is suitable dental component for preparation of leucite dental composites. Different ratio of tetragonal leucite and matrix powders enables controlling of the CTE of the final composite. Dilatometric measurements showed that the coefficient of thermal expansion increased by 32 % when 20 wt.% of tetragonal leucite was added into matrix.

Acknowledgements: The authors are grateful to J. Maixner and S. Bakardjieva for their kind assistance with XRD and SEM analysis. This work was a part of the project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under financial support of the Ministry of industry and trade, Czech Republic.

### References

C. Hahn, K. Teuchert, "Importance of the glass ceramic system potassium oxide-aluminum oxide-silicon dioxide in dental porcelain", *Ber. Deut. Keramischen Ges.*, 57 (1980) 208–214.



Figure 4. Dilatometric measurements of the composite and pure matrix

- J.R. Mackert Jr., M.B. Butts, C.W. Fairhurst, "The effect of the leucite transformation on dental porcelain expansion", *Dent. Mater.*, 2 [1] (1986) 32–36.
- I.L. Denry, J.R. Mackert, J.A. Holloway, S.F. Rosenstiel, "Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain", *J. Dent. Res.*, 75 [12] (1996) 1928–1935.
- R. Morena, P.E. Lockwood, A.L. Evans, C.W. Fairhurst, "Toughening of dental porcelain by tetragonal zirconia additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [4] (1986) C75–C77.
- S.T. Rasmussen, C.L. Groh, W.J. O'Brien, "Stress induced phase transformation of a cesium stabilized leucite porcelain and associated properties", *Dent. Mater.*, 14 [3] (1998) 202–211.
- A.H. Heuer, L.W. Hobbs, *Advances in Ceramics, Vol.* 3: Science and Technology of Zirconia, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1981.

- F.F. Lange, "Transformation toughening. Part 2. Contribution to fracture toughness", J. Mater. Sci., 17 [1] (1982) 235–239.
- J.R. Mackert, Jr., S.W. Twiggs, C.N. Russell, A.L. Williams, "Evidence of critical leucite particle size for microcracking in dental porcelains", *J. Dent. Res.*, **80** [6] (2001) 1574–1579.
- S.T. Rasmussen, C.I. Mc Laren, W.J. O'Brien, "The effect of cesium-containing leucite additions on the thermal and mechanical properties of two leucite-based porcelains", *J. Biomed. Mater. Res.*, B69 (2004) 195–204.
- M. Novotná, V. Šatava, D. Ležal, A. Kloužková, P. Kostka, "Preparation of leucite based materials", *Solid State Phenom.*, **90** (2003) 377–382.
- M. Kohoutková, A. Kloužková, J.Maixner, M. Mrázová, "Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analysis", *Ceramics-Silikáty*, **51** [1] (2007) 9–14.



# Preparation of Leucite Powder with Controlled c-Phase fraction for a Variety of Dental Applications

A. Kloužková<sup>1,a</sup>, M. Mrázová<sup>2</sup> and M. Kohoutková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 160 00 Praha 6, Czech Republic

<sup>2</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of ASCR and ICT, Technická 5, 166 28, Praha, Czech Republic

<sup>a</sup>alexandra.klouzkova@vscht.cz

Keywords: leucite powder, dental materials

Abstract. Leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) is the main crystalline phase in feldspathic dental materials used for ceramic-fused-to-metal restorations. It occurs in two modifications, low temperature – tetragonal and at temperatures above 600 °C high temperature – cubic modification. Tetragonal leucite dispersed in a glassy matrix increases the thermal expansion coefficient  $\alpha$  of the ceramics to a value that of metals (13-15.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) and so enables its fusion to a metal substrate. However the difference in  $\alpha$  of the matrix (6-8.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) and t- leucite (20-25.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) induces stress leading to the development of flaws in the dental porcelain. Submicron leucite crystals stabilized in cubic modification can reduce the number of crack deflections in porcelain and increase the flexural strange. The aim of this work was to develop a low-temperature preparation technology of submicron leucite powders with varying ratio of tetragonal and cubic modification. The results show that analcime synthesized in hydrothermal conditions is the suitable precursor for the preparation of leucite with controlled fraction of the c-modification. Homogenous t-leucite having particle size from 2 - 5 µm was prepared by 4h ion-exchange in 4M KCl. Partially stabilized c-leucite was obtained by dual ion-exchange; 4h in 4M CsCl led to 48 % of c-modification in the final product.

### Introduction

Leucite ceramic is well known as a material commonly used for dental prosthetic restorations. Due to its excellent properties – aesthetical and chemical, it can serve as a material with longtime persistence. Tough, there is one big disadvantage of use of leucite, which enables fusion of ceramics with metal reinforcement. High thermal expansion mismatch between the leucite particles and the glass matrix generates stress during cooling to room temperature that causes microcracking in and around the leucite crystals. The formation of microcracks has considerable effect on mechanical properties of leucite ceramics. This negative effect could be restrained by two methods: 1) reduction of the tetragonal leucite grain size dispersed in the matrix [1]; 2) stabilization of cubic leucite.

Preparation procedures of leucite ceramics were up to now proceeded from a classical technology of dental porcelain based on a crystallisation from a melt. Nucleation and leucite crystals growth from a melt are very slow processes and consequently the thermal treatment requires very long time. In addition, using this procedure, it is very difficult to control final microstructure of a material, especially leucite particles size and their homogenous distribution in a glassy matrix [2, 3]. At present, preparation of composite material, in which leucite and glassy matrix are synthesised separately, seems to be promising. This technology ensures reproducible control of leucite ceramics microstructure, which is requited to improve its fracture toughness and persistence.

The aim of this work was to develop suitable and reproducible technology of preparation of K,Csleucite with varying ratio of tetragonal and cubic modification. The sodium analogue of leucite analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) [4, 5] was synthesized first and used as a precursor for the preparation of the tetragonal and also partially stabilized cubic leucite.

### **Materials and Methods**

The preparation process of analcime, directly synthesized from inexpensive and widely available starting materials, has been introduced before [5]. Especially, starting sols were prepared by mixing aluminate and silicate solution, which were prepared separately by dissolving amourphous SiO<sub>2</sub> and aluminium powder in sodium hydroxide solution. Subsequently, pollucite having varying ratio of Cs<sup>+</sup> ions and Na<sup>+</sup> ions was prepared by ion-exchange of analcim in 4M solution of CsCl. K,Cs-leucite was obtained by ion exchange of remaining Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions from 4M solution of KCl [6]. Tetragonal leucite was synthesized directly from analcime by ion-exchange of Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions of KCl, fig. 1 [5]. All reactions were carried out in Teflon-lined stainless steal autoclave at 200 °C. The products of the syntheses were washed in boiling distilled water, vacuum filtered and dried in an oven at 100 °C.



Fig. 1: Scheme of the leucite synthesis with varying proportion of the cubic modification

Analcime, pollucite and leucite powders were placed in the holder of X'Pert PRO  $\theta$ - $\theta$  powder diffractometer with parafocusing Bragg-Brentano geometry using CuK<sub>a</sub> radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data were scanned with an ultrafast detector X'Celerator over the angular range 5-60° (2 $\theta$ ) with a step size of 0.02° (2 $\theta$ ) and a counting time of 0.3 s step<sup>-1</sup>. Data evaluation was performed in the software package HighScore Plus.

An ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer was used to perform XRF analysis. The analysed powders were pressed into pellets about 5mm thick and diameter of 40 mm without any binding agent and covered with 4  $\mu$ m supporting polypropylene (PP) film. All peak intensity data were collected by software WinXRF in vacuum. The obtained data were evaluated by standardless software Uniquant 4.

Particle size their distribution and morphology were measured using scanning electron microscopy (SEM, Philips XL 30 CP).

### **Results and discussion**

**Preparation of K,Cs-leucite.** Analcime having average particle size 4.8  $\mu$ m and a ratio of SiO<sub>2</sub>:0.32Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0.32Na<sub>2</sub>O was used as a precursor of hydrothermal synthesis for the preparation of tetragonal and cubic leucite. For the stabilization of cubic modification was used 4M solution of CsCl to produce pollucite by the first ion exchange. It was possible to control the amount of Cs<sup>+</sup>

ions and  $Na^+$  ions within the lattice of pollucite using different reaction times. As the reaction time increases (fig. 2) the amount of  $Na^+$  ions decrease and the amount of  $Cs^+$  ions increase rapidly within early 10 hours. After that the ion exchange slows down. The ratio of Si:Al is unchanged.



Fig. 2: Relationship between the Na/Cs, Si/Al ratio and the reaction time.

Leucite powders ( $Cs_xK_{(1-x)}AlSi_2O_6$ ) were obtained from pollucite by second ion exchange of remaining Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions from 4M solution of KCl. The reaction time of the 2<sup>nd</sup> ion exchange was 4 hours. It was confirmed the final phase composition of leucite powders (ratio of cubic and tetragonal phase) depends on the amount of Cs<sup>+</sup> ions within the lattice of pollucite. With the increasing reaction time of the 1<sup>st</sup> ion exchange increase the percentage of cubic leucite formed during the 2<sup>nd</sup> ion exchange, as determined from Rietveld phase analysis of the diffraction patterns, see fig. 3. Only 10 hours of low temperature three step processes were needed to produce powders containing cubic and tetragonal leucite in the ratio of approx. 1:1.



Fig. 3: Fraction of cubic and tetragonal leucite (A) calculated from XRD area under the peaks in the range of  $24 - 282\theta$  (B).

Fully stabilized cubic Cs - leucite was produced from hydrothermally synthesized pollucite powder containing 11.68 mol % Cs<sub>2</sub>O after 48 hours treatment. When no Cs<sup>+</sup> ions were added, only tetragonal leucite was observed, fig. 4. Traces of no other phases have been found by XRD within the detection limit of the diffractometer.



Fig. 4: XRD patterns of cubic and tetragonal leucite at a room temperature.

### Conclusion

From the experimental results, it is evident that the hydrothermal reactions are very fast, completed within hours at a relatively low temperature (200 °C). Analcime synthesized in hydrothermal conditions is the suitable precursor for the preparation of leucite with controlled fraction of the c-modification. Homogenous t-leucite having particle size of 2 - 5  $\mu$ m was prepared by 4h ion-exchange in 4M KCl. Partially stabilized c-leucite was obtained by dual ion-exchange; 4h in 4M CsCl led to 48 % of c-modification in the final product. The prepared leucite precursors represent a promising material for dentistry. The use of submicron powders with controlled fraction of the cubic modification enables their employment in a variety of dental applications.

### Acknowledgments

The authors are grateful to J. Maixner and S. Bakardjieva for their kind assistance with XRD and SEM analysis. This work was part of the Research programme MSM 6046137302 of Czech Ministry of Education, Youth and Sports and was a part of Project no. 2A-1TP1-063 of the Czech Ministry of Industry and Trade.

### References

- 1. J. R. Mackert at al. (2001) J. Dent. Res. 80(6): 1574-1579.
- 2. S.T. Rasmussen, C.I. Mc Laren, W.J. O'Brien (2004) J. Biomed. Mat. Res. B69: 195-201.
- 3. I. R. Denry, J. Meckert, J. Dent. Res. (1996) 77: 1928.
- 4. M. Novotná, V. Šatava, D. Ležal, A. Kloužková et al. (2003) Solid State Phenom. 90: 377-382.
- 5. M. Kohoutková, A. Kloužkova, J.Maixner, M. Mrázová (2007) Ceram-Silik. 51: 34-38.
- 6. A. Kloužková, M. Mrázová, M. Kohoutková (2007) J. Phys. Chem. Solids in press.



Available online at www.sciencedirect.com



JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 741-748

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

# Synthesis and characterization of an amorphous precursor for leucite dental ceramics

M. Kohoutková<sup>a,\*</sup>, A. Kloužková<sup>b</sup>, P. Kostka<sup>a</sup>, M. Mrázová<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR, V Holešovičkách 41, 182 00 Praha 8, Czech Republic <sup>b</sup> Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 160 00 Praha 6, Czech Republic

Available online 8 November 2007

### Abstract

Development of a new preparation technology of leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) dental ceramics is one of the most pursued goals in a present research of dental materials. Preparation procedure of leucite from an amorphous precursor was proposed in our previous work. The aim of this study was to investigate the synthesis of the precursor and to determine its optimal conditions. Leucite precursors were prepared by hydrothermal synthesis in a Teflon-lined stainless steel autoclave. The role of principal factors influencing its synthesis (composition of a reaction mixture, reaction temperature and time) was described. Crystallization properties of prepared precursors to form leucite were characterized by differential thermal analysis (DTA) and by X-ray powder diffraction (XRD) analysis of the calcinated samples. The research showed that leucite crystallizes only from precursors prepared at a specific interval of conditions. The optimal conditions for the precursor synthesis were determined as follows: at 150 °C, 2–6 h, at 200 °C, 1–2 h of the hydrothermal treatment; amorphous SiO<sub>2</sub> powder as the silica source and Al powder as the aluminum source; silica/alumina ratio equal to 3 or 3.5 and 3 M KOH solution.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.20.Ka; 81.40.-z; 81.05.Je; 81.70.Tx; 61.10.Nz

Keywords: Crystallization; Ceramics; X-ray diffraction

### 1. Introduction

Leucite is an important component of dental ceramics as it possess high coefficient of thermal expansion which enables the leucite dental ceramics to be compatible with most metals used in prosthodontics. In addition, it is assumed [1] that leucite, thanks to its phase-transition behavior, also improves fracture toughness and persistence of a final dental product.

Leucite ceramics used in stomatology is prepared from highly viscous alkaline alumosilicates, from which leucite crystallized as a main crystalline phase [2–5]. Nucleation and leucite crystals growth from a melt are very slow processes and consequently the thermal treatment requires very long time. In addition, it is very difficult to control final microstructure of a material using this procedure, especially leucite particles size and their homogenous distribution in a glassy matrix.

Nowadays, the technology of separated preparation of leucite crystals and glassy matrix seems to be more suitable (compared to high temperature process) for the fabrication of leucite ceramics having controlled microstructure realized by homogenous dispersion of leucite particles in a glassy matrix [6]. Final microcomposite is obtained by sintering of these two phases. This technology ensures reproducible control of leucite ceramics' microstructure, which is requited to improve its fracture toughness and persistence. The fundamental step for an extensive use of this technology consists in the reproducible synthesis of leucite. Preparation procedure of leucite from an amorphous precursor was proposed [7].

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +420 266009380; fax: +420 266009331. *E-mail address:* martina.kohoutkova@seznam.cz (M. Kohoutková).

<sup>0022-3093/\$ -</sup> see front matter @ 2007 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.075

In this paper, we report on the synthesis of a precursor suitable for leucite preparation by its crystallization during the subsequent processing. The precursor was synthesized from a gel containing aluminum, amorphous silica and potassium hydroxide solution in hydrothermal conditions. As the properties of the precursor are critical for subsequent leucite crystallization, the role of principal factors influencing its synthesis was studied. Crystallization properties of prepared precursors to form leucite were characterized by differential thermal analysis (DTA) and by X-ray powder diffraction (XRD) analysis of the calcinated samples.

### 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of a precursor and its characterization

Starting sols were made by mixing aluminate and silicate solutions, which had been prepared separately by



Fig. 1. Scheme of the preparation procedure of the precursor.

Table 1

Starting conditions of the synthesis and phase compositions of samples after hydrothermal synthesis and subsequent high temperature treatment as a function of reaction temperature and time

Starting composition	Temperature of the synthesis	Time of the synthesis	Phase composition after hydrothermal synthesis	Phase composition after calcination (4 h at 1000 °C)
Raw materials: $SiO_2$ , Al; $H_2O/SiO_2 = 16$ ;	100 °C	4 h	Amorphous	Amorphous
$SiO_2/Al_2O_3 = 4$ ; KOH – 3 M		24 h	Amorphous	Amorphous
		72 h	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	150 °C	30 min	Amorphous	Amorphous
	150 C	1 h	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		4 h	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		7 h	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		8 h	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot xH_2O$	Amorphous
		24 h	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot xH_2O$	Amorphous
	200 °C	30 min	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		2 h	Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
		3 h	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot xH_2O$	Amorphous
		4 h	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot xH_2O$	Amorphous
		24 h	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot xH_2O$	Amorphous



Fig. 2. XRD patterns of samples after 4 h of the hydrothermal synthesis at 100 °C, 150 °C and 200 °C.

dissolving silica and aluminum raw materials in a potassium hydroxide solution while being stirred permanently. Thoroughly homogenized synthesis mixtures were treated hydrothermally in a Teflon-lined stainless steal autoclave. Reaction temperature (100 °C, 150 °C and 200 °C), time (from 1 h to 72 h), source materials (amorphous SiO<sub>2</sub> powder, colloidal SiO<sub>2</sub> sol and fumed SiO<sub>2</sub> as the silica sources and Al powder, metakaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>, calcinated kaolin at 700 °C 1 h), Al(HO)<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the aluminum sources), silica/alumina ratio (from 3 to 4) and OH<sup>-</sup> concentration (from 1 M to 5 M KOH solution) were modified to provide optimal conditions for the synthesis of the precursor, which would lead to subsequent leucite crystallization on heating. The reaction products were thoroughly washed in boiling distilled water; vacuum filtered and dried in an oven at 100 °C, Fig. 1.

### 2.2. Methods of characterization

Phase composition of synthesized products was identified by X'Pert PRO powder diffractometer by means of parafocusing Bragg–Brentano geometry using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data evaluations were performed in the software package X'Pert High Score Plus.

The morphology and particle size analysis was performed using optical microscopy (Olympus BX 51) and scanning electron microscopy (SEM, Philips XL 30 CP). The behavior of prepared precursors at high temperatures and their ability to form leucite were studied during both continuous temperature increase (using differential thermal analysis) and the exposition at 1000 °C for 4 h (by X-ray powder diffraction analysis). For differential thermal analysis (DTA) 40 mg of a sample was used which was heated with rate 10 °C/min. Phase composition of samples after 4 h exposition at 1000 °C was characterized by XRD analysis at same conditions as in case of products of the hydrothermal synthesis.

### 3. Results

### 3.1. Influence of reaction temperature and time

Starting conditions of the synthesis and phase compositions of samples after hydrothermal synthesis and subsequent 4 h exposition at 1000 °C as a function of reaction temperature and time are listed in Table 1. Results show that long reaction time as well as higher temperatures enhances crystallization of a zeolite phase, zeolite K–H (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · xH<sub>2</sub>O), which is probably the stable phase in system with starting composition scheduled in the Table 1 in temperature interval 100–200 °C.

Figs. 2–5 illustrate the influence of increasing temperature of the hydrothermal synthesis on phase composition (Fig. 2), morphology (Fig. 3) and crystallization process



Fig. 3. SEM images of the same starting composition samples after 4 h of hydrothermal synthesis at 100 °C (A), 150 °C (B) and 200 °C (C) at magnifications  $10000\times(1)$ ,  $5000\times(2)$  and  $2000\times(3)$ .



Fig. 4. DTA curves of samples of the same starting composition after 4 h of the hydrothermal synthesis at 100 °C, 150 °C and 200 °C.

(Figs. 4 and 5) of the synthesized products. Reaction time of 4 h was chosen as products with different properties are obtained at the temperatures 100 °C, 150 °C and 200 °C.

Fig. 2 represents diffraction patterns of Roentgen amorphous substances prepared at 100 °C and 150 °C and of the zeolite K–H formed at 200 °C. The modification of the phase composition of samples with increasing temperature is evident also from SEM images (Fig. 3). Images A and B belonging to samples prepared at 100 °C (A1–A3) and 150 °C (B1–B3), respectively, correspond to particles with noncrystalline structure. While images C1–C3 represent crystalline particles of the zeolite K–H synthesized at 200 °C.

Crystallization process of the synthesized precursors is characterized by XRD and DTA analyses as shown in Figs. 4 and 5. Fig. 4 shows DTA curves of the synthesized samples for the temperature range between the room temperature and 1100 °C. For the first sample (prepared at 100 °C), only one endothermic peak at 100 °C, attributed to the evaporation of surface-bounded water, was observed. Second sample (reaction temperature 150 °C) shows beside endothermic peak at 100 °C also sharp exothermic peak at approximately 1050 °C indicating leucite crystallization. DTA of the sample synthesized at 200 °C shows broad endothermic peak related to H<sub>2</sub>O content decrease - surface-bounded at 100 °C and chemically bounded in structural channels of the zeolite K-H at approximately 220 °C. DTA cooling curves of all samples are smooth and do not show any thermally dependent changes.

The effect of 4 h exposition at 1000 °C on phase composition of the synthesized samples is demonstrated in Fig. 5. It is evident that only the sample synthesized at 150 °C leads to leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) crystallization in tetragonal form and so represents suitable precursor for its preparation.

### 3.2. Influence of raw materials



Raw materials used for the synthesis and corresponding final phase compositions are listed in Table 2. All samples

Fig. 5. Diffraction patterns of samples prepared by hydrothermal synthesis - 4 h at 100 °C, 150 °C and 200 °C, and after calcinations at 1000 °C.

Table 2

Review of raw materials and corresponding final phase compositions after the hydrothermal synthesis and subsequent high temperature treatment

Starting reaction conditions	Raw materials	Phase composition after hydrothermal synthesis	Phase composition after 4 h calcination at 1000 °C
$SiO_2/Al_2O_3 = 4$ ; $H_2O/SiO_2 = 16$ ; KOH 3 M; temperature 200 °C; time 2 h	Amorphous $SiO_2 + Al$ Colloidal $SiO_2$ sol + Al Fumed $SiO_2 + Al$	Amorphous Amorphous Amorphous	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Amorphous Amorphous
	Amorphous $SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Amorphous	Amorphous $+$ KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	Amorphous $SiO_2 + Al_2O_3$	$Amorphous + Al_2O_3$	Amorphous
	Amorphous $SiO_2 + Al(OH)_3$	$Amorphous + Al(OH)_3$	Amorphous

prepared by 2 h of hydrothermal synthesis show amorphous character. Using the X-ray analysis, the presence of residual raw materials was identified in samples synthesized from  $Al_2O_3$  or  $Al(OH)_3$  as the aluminum sources. This indicates that  $Al_2O_3$  and  $Al(OH)_3$  are less reactive compared to other aluminum sources used for the synthesis.

### 3.3. Influence of $SiO_2/Al_2O_3$ ratio

Starting reaction conditions and resulting phase compositions of prepared samples monitoring the effect of  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio in the reaction gel are listed in Table 3. Fig. 6 shows SEM images of the microstructure of the synthesized products after the hydrothermal treatments. SEM images A and B belong to amorphous substances with no specific particle shape or size prepared from the reaction mixtures with  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$  (A1–A3) and 3.5 (B1–B3). The synthesis from the mixture containing  $SiO_2/Al_2O_3 = 4$ (images C1-C3) lead to the product possessing better homogeneity and amorphous particles of  $5-7 \,\mu\text{m}$ . In the sample having  $SiO_2/Al_2O_3 = 4.5$  (D1–D3), besides to amorphous particles, the presence of forming particles characteristic of the zeolite K-H was observed. SEM images E1-E3 illustrate homogenous sample formed by particles of zeolite K-H, synthesized from reaction mixture containing  $SiO_2/Al_2O_3 = 5$ .

Crystallization process of hydrothermally synthesized precursors is characterized as shown in Figs. 7 and 8. Fig. 7 demonstrates DTA curves. The samples with  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$  and 3.5 are characterized by only one endothermic peak at 100 °C, attributed to the evaporation of surface-bounded water. Besides to endothermic peak at 100 °C, precursors prepared from reaction mixtures having

 $SiO_2/Al_2O_3 = 4$  and 4.5 show also sharp exothermic peak at approximately 1050 °C indicating leucite crystallization. On DTA curve of the last sample, containing zeolite K–H  $(SiO_2/Al_2O_3 = 5)$ , broad endothermic peak related to H<sub>2</sub>O content decrease, firstly surface-bounded at 100 °C and after it chemically bounded at 200 °C.

Fig. 8 illustrates diffraction patterns of studied samples after 4 h calcinations at 1000 °C: amorphous substance for ratios  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$  and 5 and leucite for  $SiO_2/Al_2O_3 = 3.5-4.5$ .

### 3.4. Influence of OH<sup>-</sup> concentration

The role of the initial molarity of potassium hydroxide solution was monitored in samples listed in Table 4. Stated results show that only precursor prepared from 3 M KOH solution leads to leucite crystallization during subsequent high temperature treatment and is thus suitable for its preparation.

### 4. Discussion

As it follows from the results, leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) crystallizes only from amorphous precursors. However, crystallization of leucite was not observed in amorphous samples prepared at low temperature or short reaction times. On the other hand precursors prepared at longer reaction times containing zeolite K–H loose their crystalline structure during firing and XRD analysis did not prove presence of any crystalline phase in the product (see Figs. 2–5). This leads to hypothesis, that there are formations of nuclei during the hydrothermal synthesis that crystallized either like

Table 3

Effect of SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio on r	phase composit	tion of samples a	fter the hydrothermal	synthesis and subseq	uent high temperature	treatment
/						

Starting reaction conditions	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio	Phase composition after hydrothermal synthesis	Phase composition after 4 h calcination at 1000 °C
Raw materials: SiO <sub>2</sub> , Al; H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> = 16; KOH 3 M; temperature 200 °C; time 2 h	3 3.5 4 4.5 5	Amorphous Amorphous Amorphous Amorphous K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · <i>x</i> H <sub>2</sub> O	Amorphous Amorphous + KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Amorphous



Fig. 6. SEM images of samples prepared from reaction mixtures having  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$  (A), 3.5 (B), 4 (C), 4.5 (D) and 5 (E) at magnifications  $10000 \times (1)$ ,  $5000 \times (2)$  and  $2000 \times (3)$ .

K–H zeolite under hydrothermal condition or like leucite during the firing above  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Crystallization of leucite was observed from precursors prepared from reaction mixtures using amorphous SiO<sub>2</sub> powder or metakaolinite as the silica sources and powdered Al or metakaolinite as the aluminum sources. However, the product prepared from reaction mixture containing metakaolinite showed substantial percentage of amorphous phase even after 4 h of heat treatment at 1000 °C. There was no crystallization of leucite or any other crystalline phases observed in other samples. The explanation could be in different compound of reaction gels and hydrothermally prepared precursors.

The effect of  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio in starting reaction mixture on the properties of the products of hydrothermal syntheses was monitored in interval  $SiO_2/Al_2O_3 = 3-5$ . The results show that increasing  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio in the starting reaction mixture enhances crystallization of zeolite K–H. The modification of  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio also significantly changes the microstructure of the synthesized precursors (see Fig. 6). As shown in Fig. 8 longer exposition leads to leucite crystallization even in sample with



Fig. 7. DTA curves of samples prepared by 2 h hydrothermal synthesis from reaction mixtures containing  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$ ; 3.5; 4; 4.5 and 5.



Fig. 8. Diffraction patterns of calcination (1000  $^{\circ}$ C) samples prepared by hydrothermal synthesis (2 h) from reaction mixtures with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of 3; 3.5; 4; 4.5 and 5.

Table 4

Resulting phase composition of samples after the hydrothermal synthesis and subsequent calcinations as a function of KOH molarity in the (cleny predelal Roman) starting reaction mixture

Starting reaction conditions	KOH molarity	Phase composition after hydrothermal synthesis	Phase composition after 4 h calcination at 1000 °C
Raw materials: SiO <sub>2</sub> , Al; SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 4; H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> = 16; temperature 200 °C; time 2 h	1 M 2 M 3 M 4 M 5 M	$\begin{array}{l} \mbox{Amorphous} \\ \mbox{Amorphous} \\ \mbox{Amorphous} \\ \mbox{K}_2\mbox{Al}_2\mbox{Si}_4\mbox{O}_{12}\cdot x\mbox{H}_2\mbox{O} \\ \mbox{K}_2\mbox{Al}_2\mbox{Si}_4\mbox{O}_{12}\cdot x\mbox{H}_2\mbox{O} \end{array}$	Amorphous Amorphous KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Amorphous Amorphous

 $SiO_2/Al_2O_3 = 3.5$ . XRD results of other samples are in accordance with DTA results as shown in Fig. 7, with  $SiO_2/Al_2O_3 = 3$  the sample remained amorphous, for ratio  $SiO_2/Al_2O_3 = 4$  and 4.5 the spectrum of tetragonal leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), and for SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 spectrum of an amorphous substance was identified.

The solution of KOH from 1 M to 5 M was used to assess influence of  $OH^-$  ions concentration on the properties of hydrothermal synthesis products. It was determined, that increasing molarity of KOH solution increases the affinity of reaction gel to the formation of K–H zeolite. Crystallization of leucite was proved only from precursors prepared from 3 M KOH.

### 5. Conclusions

Precursors for leucite dental ceramics were prepared by hydrothermal synthesis in a Teflon-lined stainless steal autoclave. Thermal analysis proved that leucite crystallizes only from amorphous precursors prepared at a specific interval of conditions. Detailed investigation of the precursor synthesis, i.e. of the effect of process parameters and starting compositions, made possible to control the process of the synthesis. The optimal conditions for the precursor synthesis were determined as follows:

• reaction temperature and time of hydrothermal treatment: 2-6 h at 150 °C or 1-2 h at 200 °C, • composition of the entering reaction mixture: amorphous SiO<sub>2</sub> powder as the silica source and Al powder as the aluminum source, silica/alumina ratio equal to 3 or 3.5 and 3 M KOH solution.

### Acknowledgments

The authors are grateful to J. Maixner and S. Bakardjieva for their kind assistance with XRD and SEM analysis. This work was a part of the Project No 2A-1TP1/063, 'New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing', realized under financial support of the Ministry of Industry and trade and was part of the Research Programme MSM 6046137302 of Czech Ministry of Education, Youth and Sports.

### References

- [1] S.T. Rassmusen et al., J. Biomed. Mater. Res. B 69 (2004) 195.
- [2] T. Ota, M. Takahashi, J. Ymai, H. Suzuki, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2379.
- [3] J.R. Mackert, J. Dent. Mater. 2 (1986) 32.
- [4] I.R. Denry, J. Meckert, J. Dent. Res. 77 (1996) 1928.
- [5] B. Burk, A.P. Burnett, US Patent 4101.330, 1978.
- [6] S. Katz, US Patent 4498.536, 1989.
- [7] M. Novotná, V. Šatava, J. Maixner, A. Kloužková, P. Kostka, D. Ležal, Glass Technol. 45 (2) (2004) 105.



Available online at www.sciencedirect.com



JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS

Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1207-1210

www.elsevier.com/locate/jpcs

# Synthesis of partially stabilized leucite

Alexandra Kloužková<sup>a,\*</sup>, Martina Mrázová<sup>b</sup>, Martina Kohoutková<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic <sup>b</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and ICT, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

Received 19 March 2007; received in revised form 27 March 2007; accepted 29 March 2007

### Abstract

Leucite is the dominating crystalline phase in most feldspathic dental porcelains used for ceramic-fused-to-metal restorations. The stable form of leucite at room temperature is a tetragonal one, which undergoes a phase transition to cubic form at 625 °C. This transformation is associated with 1.2% volume contraction that leads to the formation of microcracks in and around the crystals. The high amount of tetragonal leucite crystals may be the reason of developing large flaws within the glass matrix that would lead to a decrease of mechanical properties. Potentially, cesium-stabilized cubic leucite could be added to leucite porcelains to increase crystalline content without increasing flaw size and frequency.

The aim of this work was to develop a suitable and reproducible technology for the preparation of cubic leucite. Previously, the hydrothermal synthesis of tetragonal leucite was described. This method was modified for the preparation of cubic leucite. It was found that the final products consist of both tetragonal and cubic leucite up to 9.52 mol% of  $Cs_2O$ . Above this value fully stabilized leucite was observed. It was proved that the products of the hydrothermal syntheses are formed by spherolites having particle size of approximately  $2 \mu m$  that consist of particles tens of nm in size.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Ceramics; B. Chemical synthesis; C. X-ray diffraction; D. Phase transitions

### 1. Introduction

Leucite has become a very important part of composite dental ceramics in recent few years. The presence of leucite in a porcelain matrix increases the thermal expansion of final composite material, making possible its fusion to a metal reinforcement. In addition, leucite is used as a major crystalline phase in a new generation of dental porcelains for all-ceramics restorations. Thermal and mechanical properties of these materials are affected by the amount, average crystal size and structure of the crystalline phase.

Leucite undergoes a crystallographic transformation from tetragonal to cubic form at 625 °C. For dental porcelains this transformation occurs in the range of 400–600 °C [1,2]. The tetragonal (low-temperature) leucite possesses a high coefficient of thermal expansion  $(27.2 \times 10^{-6}$ °C over range from 25 to 650 °C) whereas cubic form exhibits lower value  $(15.9 \times 10^{-6} \,^{\circ}\text{C})$ . The coefficient of thermal expansion of feldspathic matrix is about  $8.4 \times 10^{-6}$  °C [3]. Leucite was initially introduced into dental porcelains to raise the composite coefficient of thermal expansion. In addition in the last few years it was found that the presence of leucite, owing to its martensitic tetragonal-cubic transition behavior, also improves fracture toughness and persistence of a final dental product. A high amount of tetragonal leucite crystals may be the source of microcracking within the matrix that would lead to decrease of especially fracture toughness. Potentially, cesium stabilized cubic leucite could be added to leucite porcelains to increase the crystallic content without increasing flaw size and frequency [3,4]. The demand for leucite ceramics having high-fracture toughness requires a new suitable technology of the preparation of composite material in which leucite and matrix are synthesized separately seems to be promising. Both these phases are subsequently homogenized and sintered in a dentist laboratory after application on framework (metal or

<sup>\*</sup>Corresponding author. Tel.: +420 22044 3777; fax: +420 22431 3200. *E-mail address:* alexandra.klouzkova@vscht.cz (A. Kloužková).

<sup>0022-3697/\$ -</sup> see front matter  $\odot$  2007 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.055



Fig. 1. Scheme of the preparation procedure of Cs-leucite by ion-exchange of analcime.

ceramic). This technology ensures reproducible control of leucite ceramics microstructure, which is required to improve its fracture toughness and persistence.

The aim of this research was to develop a suitable technology leading to the preparation of partially stabilized cubic leucite powders with controlled particle size distribution.

### 2. Experimental

The method of preparation of Cs-leucite consisted of three steps. The first step comprised synthesis of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> $\cdot$ H<sub>2</sub>O), that was prepared from a gel containing aluminum powder (Al, Lachema, Czech Republic), amorphous silica powder (SiO2, Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice, PL) and 4M solution of sodium hydroxide (NaOH, Lachema, Czech Republic). Analcime was subsequently used for dual ion exchange under hydrothermal conditions. In the second step, pollucite  $(Cs_xNa_{(1-x)}AlSi_2O_6, H_2O)$  was prepared by partial ion exchange of Na<sup>+</sup> ions from analcime for Cs<sup>+</sup> ions from 4 M solution of CsCl. The final step involves ion exchange of remaining Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions from 4 M solution of KCl. t-Leucite was prepared by single ion exchange of analcime (Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions, 4 M solution of KCl) [5,6]. All syntheses were carried out in autoclaves at a temperature of 200 °C. After the hydrothermal treatment, the content of the autoclave was washed with boiling distilled water, vacuum filtered and dried in an oven at 100 °C (Fig. 1).

A Philips X'Pert PRO  $\theta$ - $\theta$  powder diffractometer was used for X-ray powder diffraction analysis. The results for each specimen were analyzed using computer X'Pert High Score program. Chemical composition of powders and the degree of ion exchanges were determined by XRF analysis using ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer. Particle size and their distribution were observed by optical (Jenapol, Zeiss, Germany) and scanning electron microscope (SEM, Philips XL 30 CP, The Netherlands).

### 3. Results and discussion

### 3.1. Preparation of cubic leucite by dual ion exchange

The synthesis of precursor analcime is a very important part of preparation of Cs-leucite. It was proved that the



Fig. 2. Mol% Cs\_2O versus time is plotted into the graph for 3 and 14.5  $\mu m$  analcime.

Table 1Reaction times of the products of single synthesis

Sample	Cs <sub>2</sub> O (mol%)	Reaction time (h)				
		Analcime	Pollucite	c-Leucite	t-Leucite	
A		2	_	_	4	
В	3.84	2	5	4		
С	5.22	2	8	4		
D	9.52	2	72	4	—	

particle size of analcime is the main control factor for subsequent ion exchanges of pollucite and cubic leucite, respectively. By the observance of optimal reaction conditions [5], i.e. reaction time of synthesis—2 h, reaction temperature—200 °C and 4 M solution of NaOH, homogenous powders with uniform particle size at intervals  $2-3 \,\mu\text{m}$  were obtained.

X-ray fluorescence analysis was used to estimate the degree of ion exchange in the pollucite powder. It was found that the degree of ion exchange of Na<sup>+</sup> ions for Cs<sup>+</sup> ions depends both on the reaction time and on the particle size of analcime. The amount of Cs<sub>2</sub>O increased with the duration of the ion-exchange treatment and decreased with increasing particle size of analcime. The results of XRF analyses are graphically displayed in Fig. 2.

Reaction times of individual ion exchanges to Cs-leucite are listed in Table 1. X-ray diffraction patterns of tetragonal leucite, partially stabilized Cs-leucite and fully stabilized leucite are shown in Fig. 3. It is very important to



Fig. 3. XRD diffractograms of the products: A—t-leucite, B—leucite stabilized with 3.84 mol% Cs<sub>2</sub>O, C—leucite stabilized with 5.22 mol% Cs<sub>2</sub>O, D—leucite stabilized with 9.52 mol% Cs<sub>2</sub>O.

Table 2 Chemical composition of powders by XRF [wt%]

Sample	Na <sub>2</sub> O	$Al_2O_3$	$SiO_2$	K <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O
A	1.00	27.72	50.69	20.68	0.00
В	1.07	25.10	45.64	14.62	13.25
С	1.10	24.22	44.17	12.74	17.49
D	1.09	22.06	40.16	7.36	29.03

Table 3

Quantitative phase analysis and crystallite-size determination of products by Rietveld method.

Sample	<i>t</i> -Leucite (wt%)	c-Leucite (wt%)	$d_{\rm t}$ (nm)	$d_{\rm c} ({\rm nm})$
A	100	0	50	_
В	54	46	77	33
С	38	62	46	31
D	0	100	—	39

notice peaks from 25 to  $28^{\circ}2\theta$ . X-ray diffraction patterns for non-stabilized *t*-leucite A showed two peaks on position 25.86 and 27.31 ° 2 $\theta$  and for fully stabilized leucite D one peak on position 26.22 ° 2 $\theta$  in this range. It is evident from B and C X-ray patterns that leucite powders stabilized by the addition of 3.84 and 5.22 mol% Cs<sub>2</sub>O comprised both two tetragonal and one cubic peaks with different relative intensity. It is also evident that the amount of stabilized leucite increased with the amount of Cs<sub>2</sub>O contained in the pollucite lattice. Additionally, no detectable amount of pollucite was found in any of the preset powders.

Chemical compositions of the final products (*t*-leucite and Cs–leucite) are shown in Table 2. Table 3 gives results of quantitative phase analysis and crystallite determination

of products by the Rietveld method. Fig. 4 shows SEM images of analcime powder (I), used for preparation of pollucite (II) and fully stabilized cubic leucite (III, D). Scanning electron microscopy of the grains shows homogenous powders with uniform particle size  $\sim 2 \,\mu$ m and shape. SEM images revealed that these particles are spherolites that are compounded of much smaller particles. This result was confirmed by X-ray profile analysis, by which a particle size in the range 30–70 nm was identified.

### 4. Conclusion

The research was focused on the partial and full stabilization of Cs–leucite powders. It was shown that hydrothermal synthesis of analcime followed by dual ion exchange to Cs–leucite is a suitable method for the controlled preparation of partially stabilized cubic leucite. Leucite powders have been synthesized from relatively inexpensive precursors at a relatively low temperature (200 °C). Optimal conditions for the preparation of pollucite (Cs<sub>x</sub>Na<sub>(1-x)</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) with controlled Cs<sub>2</sub>O fraction were examined. XRD analyses showed that the powdered products are crystalline pollucite or crystalline leucite with no traces of other phases.

The degree of the stabilized leucite was evaluated by the  $Cs_2O$  ratio in pollucite. It was determined that the addition of 3.8 mol%  $Cs_2O$  is required for stabilization of 46% of cubic leucite. Fully stabilized cubic form of leucite was obtained by the addition of 9.5 mol%  $Cs_2O$ .

The main advantage of the hydrothermally prepared leucite powders is fine grain size. It was proved by evaluation from XRD data and microscopical analysis that the products of the hydrothermal synthesis—alcime, *t*-leucite, pollucite and Cs–leucite consist of spherolites



Fig. 4. SEM images of analcime (I), pollucite (II) and *c*-leucite (III).

having particle size of  $2 \mu m$ . These spherolites consist of much smaller particles (crystallites) in the range 30-70 nm.

The prepared leucite precursors are very promising dental raw materials, because the use of submicron powders leading to better homogeneity of the final composite microstructure. One of the major advantages of the technology consists in the achievement of a high proportion of homogenous dispersion of stabilized leucite grains in the matrix leading to the significant increase of fracture toughness in the leucite dental porcelain.

### Acknowledgments

The authors are very grateful to J. Maixner and S. Bakardjieva for their kind assistance with XRD and SEM, respectively.

This work was a part of the Project no. 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under financial support of the Ministry of industry and trade.

#### References

- [1] J.R. Mackert Jr, M.B. Butts, C.W. Fairhurst, Dent. Mater. 2 (1986) 32.
- [2] J.R. Mackert Jr, A.L. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 450.
- [3] S.T. Rasmussen, C.I. McLaren, W.J. O'Brien, J. Biomed. Mater. Res. B 69 (2004) 195.
- [4] I.L. Denry, J.R. Mackert, J.A. Holloway, S.F. Rosenstiel, J. Dent. Res. 75 (12) (1996) 1928.
- [5] M. Novotná, A. Kloužková, J. Maixner, V. Šatava, Ceram-Silik. 49 (4) (2005) 252.
- [6] M. Novotná, V. Šatava, J. Maixner, A. Kloužková, P. Kostka, D. Ležal, Glass Technol. 45 (2004) 105.



V. Presser,<sup>1</sup>\* A. Kloužková,<sup>2</sup> M. Mrázová,<sup>3</sup> M. Kohoutková<sup>3</sup> and C. Berthold<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute for Geosciences, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, Germany

<sup>2</sup> Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague

<sup>3</sup> Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and ICT, Prague

Received 28 June 2007; Accepted 21 October 2007

Natural and synthetic samples of analcime and pollucite (both zeolites belonging to the analcime group) were studied by means of micro-Raman spectrometry, X-ray fluorescence analysis (XFA) and X-ray diffraction (XRD). On knowing the chemical and structural characteristics of each solid-solution member, the observed shift in the spectral position of the Raman active modes can be explained and used for phase determination. As shown, the distinction between members of the analcime–pollucite solid-solution series using Raman spectroscopy is significantly more conclusive than the corresponding XRD findings. Also, information about the structurally bound water inside the zeolite structure can be gained using Raman spectroscopy as long as a suitable exciting wavelength is selected. Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: analcime; pollucite; Raman spectroscopy; X-ray diffraction

### INTRODUCTION

Analcime [Na(AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O] and pollucite [simplified:  $(Cs_{1-x}Na_x)(AlSi_2O_6)\cdot xH_2O]$  are zeolites with leucite-type framework and four-membered rings of SiO4 and AlO4 tetrahedra.<sup>1,2</sup> Cubic polymorphs of analcime and pollucite belong the same space group *Ia*3*d*, although tetragonal, orthorhombic, monoclinic and even triclinic modifications have also been described.<sup>3-6</sup> There exists a complete solid solution series between analcime and a water-free Cs endmember of pollucite. Figure 1 depicts the crystal structure of the members of the analcime-pollucite series. With increased pollucite content (%Poll), the sodium site (N) becomes more and more unoccupied and caesium occupies the site of structurally bonded water (W) because the N-site is too small for Cs.<sup>2,7</sup> While these exchange reactions take place, it is important to note that the atomic positions of the aluminosilicate lattice remain the same for each phase along the solid-solution line.

X-ray diffraction (XRD) is a standard application tool for fast qualitative phase determination and structure refinement of zeolite structures. Present-day X-ray databases comprise thousands of crystal structures, making structure determination of *a priori* unknown structures possible. Owing to the pronounced structural similarity between analcime and pollucite, these two phases are difficult to distinguish.

Raman spectroscopy complements qualitative phase determination, as vibrational spectroscopy yields the unique possibility to additionally access information about structurally bonded water. The latter can also be obtained via infrared spectroscopy (IR), which is frequently used for quantitative analysis of water.

In this paper, we focus on the advantage of a combination of Raman spectroscopy and XRD for the examination of synthetic and natural members of the analcime–pollucite series.

### **EXPERIMENTAL**

### Sample preparation

Synthetic samples were prepared via hydrothermal synthesis, yielding a powder with spherical particles ( $\emptyset \sim 2 \mu m$ ; *cf* Ref. 8).

Hydrothermal syntheses of analcime and pollucite were carried out in autoclaves at a temperature of 200 °C. Analcime was prepared from a gel containing aluminium powder (Lachema, Czech Republic), amorphous silica powder (Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice, Poland) and a 4 M solution of sodium hydroxide (Lachema, Czech Republic). After a 2 h hydrothermal treatment, the content of the autoclave was washed with boiling distilled water, vacuum

<sup>\*</sup>Correspondence to: V. Presser, Institute for Geosciences, University Tübingen, Wilhelmstrasse 56, 72074 Tübingen, Germany. E-mail: volker.presser@uni-tuebingen.de



Figure 1. Crystal structure of the cubic members of the analcime–pollucite solid-solution series (after Refs 1 and 3).

filtered and dried in an oven at  $100 \,^{\circ}$ C.<sup>9</sup> Pollucite was prepared by partial ion exchange of Na<sup>+</sup> ions from analcime for Cs<sup>+</sup> ions from a 4  $\times$  solution of CsCl.<sup>10</sup> All synthetic samples were cleaned in acetone using an ultrasonic bath in order to remove superficial contaminations.

The natural samples of pollucite were clear, transparent crystals from Paprok (Afghanistan) and Antsirabe (Madagascar), while the natural analcime came from the Cyclopean Isles (Italy). Only for Raman spectroscopy, single crystals were used. For XRD, all natural phases were thoroughly ground and all studies were performed on randomly distributed powders.

All samples were measured at room temperature and ambient pressure. Dehydration was performed under air atmosphere at 300 and 500 °C.

### Analytical methods

Raman spectra were obtained using a confocal Raman microprobe (HORIBA Jobin Yvon GmbH, Bensheim, Germany) with a grating of 1800 lines/mm. Both an internal He-Ne laser (632.8 nm) and an external Ar<sup>+</sup> laser (514.5 and 488.0 nm) were used to excite Raman scattering and corresponding notch filters were applied to filter the scattered radiation. The laser beam was focused onto the sample by a  $100 \times$  microscope objective (NA = 0.90), and a lateral resolution of  $<2 \,\mu m$  was obtained with a power of 2 mW at the sample surface. To ensure accurate calibration, diamond and silicon were used as reference materials. Depending on the used wavelength, the spectral resolution varied between 0.9 cm<sup>-1</sup> (632.8 nm) and 1.7 cm<sup>-1</sup> (488.0 nm). As an internal standard, plasma lines of the He-Ne or the argon-ion laser were used. Peak-fitting was performed using OriginPro 7.5 (OriginLab Corporation, Northampton, USA) applying a Voigt profile function in order to separate the instrument function and the true Raman profile function. For plasma lines, a Pearson-VII profile was chosen.

XRD studies were carried out using a Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) diffractometer with an area sensitive detector (GADDS) and Co K $\alpha$  radiation (1.78897 Å, 30 mA, 30 kV). The X-ray spot on the sample was ~300 µm (perpendicular incident) through the application of monocapillary optics (IFG GmbH, Berlin, Germany) and the samples were rotated during measurement. Rietveld refinement was performed with Bruker AXS software TOPAS 3.

For X-ray fluorescence analysis (XFA) studies, a Bruker AXS S4 Pioneer instrument (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) was used. As operation parameters, rhodium was chosen as anode material and the instrument operated at 4 kW power output.

### **RESULTS AND DISCUSSION**

### XFA and XRD

In this study, only water-containing pollucite was examined. The content of pollucite endmember (%Poll =  $(100 \times Cs)/(Cs + Na)$ ) varied between 32 and 48% (synthetic samples) and between 79 and 85% (natural samples) as determined via XFA.

XRD patterns of any member of the analcime-pollucite series differ only slightly in relative intensities owing to the strong structural similarities. These small deviations in relative normalized intensities are shown in Table 1. Only carefully conducted XRD studies using an area sensitive detector (showing Debye rings) are suitable to indicate that the differing relative intensities are not due to preferential

**Table 1.** Relative normalized intensities ( $l_{(004)} = 100\%$ ) of the calculated (*hkl*) reflections of analcime (PDF 41–1478) and end-member pollucite (PDF 47–0471)

			I (%	%)
h	k	1	Analcime	Pollucite
2	1	1	60	6
0	2	2	11	2
3	2	1	5	44
0	0	4	100	100
3	3	2	40	44
4	2	2	6	1
4	3	1	12	4
5	2	1	11	6
0	4	4	8	22
6	1	1	9	12
0	6	4	10	1
6	5	1	20	12
0	0	8	8	3
7	4	1	6	1



orientation. Natural and synthetic analcime showed a cell parameter of 13.73 and 13.75 Å, respectively. The literature values for body centred cubic analcime range from 13.72 to 13.73 Å.<sup>11,12</sup> Thus, the large value of 13.75 Å for the synthetic analcime sample might be due to oversaturation by water.

The *a* spacing of natural pollucite (13.68–13.69 Å) was significantly smaller than for the synthetic phases (13.71–13.73 Å). A higher Cs content generally correlates with a smaller water content and therefore with a smaller unit cell volume. This was found to be true for the pollucite samples, with values of 13.68 Å (85%Poll), 13.69 Å (83%Poll), 13.71 Å (54%Poll) and 13.73 Å (32%Poll) found for the lattice constant. The observed variation of the *a* values lies within the range of reported deviations (13.66–13.74 Å).<sup>5,6,13</sup>

The correlation between the cubic lattice constant and the amount of pollucite end-member %Poll is shown in Fig. 2. Using parabolic regression, Na-free pollucite would yield a lattice constant of 13.66 Å, which lies fully in the range of reported values. Natural analcime, however, does not lie along the regression function, which might be due to an abnormally increased cell spacing of hydrothermally synthesized samples.

A carefully conducted space group search corroborated the assignment to  $Ia\bar{3}d$ . Optical microscopy confirmed that the natural samples were cubic because complete extinction was observed under crossed polarization condition.

### Raman spectroscopy

Raman spectroscopy offers both the possibility for phase determination and information about water within the zeolite structure.<sup>14,15</sup> Fig. 3 shows the spectra (obtained using 488 nm) of analcime (Fig. 3(a)) and pollucite (Fig. 3(b)). The main features of these spectra are: (1) a strong



**Figure 2.** Correlation between cubic cell parameter *a* and the content of pollucite endmember (%Poll) showing a direct relationship between those two parameters.

band at 483-484 cm<sup>-1</sup> (analcime) or 479-481 cm<sup>-1</sup> (pollucite) and (2) strong asymmetric OH stretching modes at 3550-3660 cm<sup>-1</sup>. In general, substitution of lighter atoms for heavier ones will result in a downshift of  $\nu$ , while decreasing the bond length will upshift  $\nu$ . In case of water, decreasing the bond length decreases  $\nu$ .

Figure 4 depicts the correlation between the lattice mode at  $\sim$ 480 cm<sup>-1</sup> as a function of %Poll, which follows the same trend as the correlation between *a* and %Poll (Fig. 2).

The downshift of the band position with a smaller lattice parameter is due to a higher Cs content which substitutes for the lighter element oxygen while the sodium site becomes unoccupied. Natural analcime shows a lower value for the wavenumber shift ( $\nu \sim -0.6 \text{ cm}^{-1}$ ) than hydrothermally

Table 2. Raman band positions of synthetic and natural analcime and pollucite (\*: normalized to peak at ~480 cm<sup>-1</sup>)

Band position (cm <sup>-1</sup> )								
Pollucite			Analcime		Integral			
Natural Synthetic		hetic	Natural	Synthetic	relative			
Afghanistan	Madagascar	Sample C25	Sample P39	Italy	Sample PA 27	(%)*	Proposed mode assignment	
298	298	299	299	300	300	2-3		
391	391	390	390	391	389	9-11		
479	480	483	481	483	484	100	O-(Al,Si)-O bending	Vibrations
675	675	674	675	676	673	1-2		of alumino-
786	786	789	789	791	790	1		silicate
1034	1035	1032	1032	1035	1030	6-10	(Al,Si)-O stretching	tetrahedra
1109	1111	1101	1100	1111	1102	40 - 41	(Si,Al)-O stretching	
1626	1625	1629	1628	1628	1633	-	H–O–H bending	
_	_	_	_	-	3300	-	O-H stretching	Molecular
3589	3586	3552	3560	3557	3550	-	O-H stretching	water
3658	3660	3611	3619	3612	3611	-	O–H stretching	




Figure 3. Raman spectra of synthetic and natural (a) analcime and (b) pollucite using 488 nm as the exciting wavelength. For discussion see text.

synthesized analcime, possibly due to small structural differences.

The chemically induced shift of  $4 \text{ cm}^{-1}$  can be seen as a proxy for phase discrimination, as the spectral resolution of present day Raman spectrometers lies below  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Table 2 lists the spectral positions of the individual bands along with proposed mode assignment.

Natural pollucite samples show a characteristic upshift of the OH modes. Two sporadically found bands at  $\sim$ 2900 cm<sup>-1</sup> were caused by organic contamination and were removed via ultrasonic cleaning.

Many studies conducted on either pollucite/analcime, or zeolites in general, using Raman spectroscopy limit the spectral range from <100 to  $1500-2000 \text{ cm}^{-1}$  (*cf* Refs 16,17), as they focussed on differences in Raman active modes of the aluminosilicate network. Although IR spectroscopy is more sensitive for examining the presence of protons in crystal structures (detection limit up to ppb), Raman spectroscopy



**Figure 4.** Correlation between the Raman shift of the lattice vibration around 480 cm<sup>-1</sup> and the content of pollucite end-member (%Poll) showing a direct relationship between those two parameters as in Fig. 2.





**Figure 5.** (a) Raman spectra of synthetic pollucite using blue (488 nm, solid) and red (632.8 nm, dashed) laser light and as exciting wavelength. (b) Raman spectra of natural pollucite before (solid) and after (dashed) heating at  $500 \degree C$  (12 h).

also yields information about molecular water with two strong bands in the spectral range of 3100-3700 cm<sup>-1</sup>. The asymmetry can be ascribed to variations in the O–H bond length.

#### O-H mode detection and dehydratation

We found that not every exciting wavelength was equally suitable for observing  $H_2O$  or OH vibrations. Figure 5(a) depicts two spectra of the same synthetic pollucite powder using 632.8, and 488 nm as exciting wavelength (both spectra were normalized to the fourfold ring stretch 'breathing motion' at 484 cm<sup>-1</sup>). The spectrum with 514.5 nm was found to lie in between. It is evident that all framework-related modes (i.e. modes at lower vibrational wavenumbers) stay almost the same both in position and intensity. Only water-related modes (at 1622 and 3100–3700 cm<sup>-1</sup>) are weaker with increased wavelength owing to the frequency dependence of the intensity of scattered light ( $I \sim v^4$ ).<sup>18</sup> We therefore suggest that for Raman studies conducted on water-bearing materials

like zeolites, only small wavelengths such as 488 nm or less should be used.

Thermal treatment of the analcime and pollucite samples showed no significant dehydration taking place below 300 °C and 48 h. For this, four Gaussian peaks were fitted in the range of O–H stretching bands ( $3100-3700 \text{ cm}^{-1}$ ) to describe the asymmetric peak shape. Their relative integral intensities did not change significantly, and the ratio between the strong mode at ~480 cm<sup>-1</sup> and the OH band stayed almost unaffected (both deviations were below 5%). Higher temperatures, however, lead to a significant dehydration of the zeolites and the OH modes were no longer detectable after exposure at 500 °C for 12 h. Figure 5(b) depicts the Raman spectra of as-received and thermally treated material.

#### CONCLUSIONS

On studying members of the analcime–pollucite solidsolution series, we found a correlation between chemical and structural characteristics, i.e. between the unit cell spacing *a* and the content of pollucite end-member in the crystal: the higher the pollucite component, the smaller the *a*, due to the extraction of water and the vacancy of this atomic site. The chemical substitution of caesium for sodium causes a downshift of the strongest lattice vibration around 480 cm<sup>-1</sup>. By knowing this correlation, members along the solid-solution series can be differentiated via Raman spectroscopy much more accurately than using XRD. The latter only shows minor differences in relative intensities of individual reflections and yields information about the unit cell dimension but not about structurally bound water.

#### Acknowledgements

This study was part of the Czech–German cooperation project D2-CZ21/06-07 and part of the project No 2A-1TP1/063 realized under support of the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic. The authors gratefully acknowledge helpful discussion and input from Prof. Nickel and Prof. Nowak (Eberhard-Karls-Universität Tübingen) and Prof. Keppler (Bayerisches Geoinstitut Universität Bayreuth).

## REFERENCES

- Howie RA, Wise WS, Deer WA, Zusmann J. Framework Silicates. Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. Geological Society Publishing House: Bath, 2004; 528.
- 2. Strunz H, Nickel EH. *Strunz Mineralogical Tables*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart, 2001; 702.
- 3. Beger RM. Z. Kristallogr. 1969; **129**: 280.
- 4. Newham RE. Am. Mineral. 1967; 52: 1515.
- 5. von Naray-Szabo SI. Z. Kristallogr. 1938; 99: 277.
- Frank-Kamenetskaya OV, Rozhdestvenskaya IV, Bannova II, Kostitsyna AV, Kaminskaya TN, Gordienko VV. *Kristallografiya* 1995; 40: 698.
- 7. Teertstra DK, Cerny P. Eur. J. Mineral. 1995; 7: 1137.
- Novotna M, Klouzkova A, Maixner J, Satava V. Ceram. Silik. 2005; 49: 252.
- Kohoutkova M, Klouzkova A, Maixner J. Ceram. Silik. 2007; 50: 9.



- Klouzkova A, Mrazova M, Kohoutkova M. J. Phys. Chem. Solids 2007; 68: 1207.
- 11. Ferraris G, Jones DW, Yerkess J. Z. Kristallogr. 1972; 135: 240.
- 12. Knowles CR, Rinaldi F, Smith JV. Indian Mineral. 1965; 6: 127.
- 13. Yanase I, Kobayashi H, Shibasaki Y, Mitamura T. J. Am. Ceram. Soc. 1997; **80**: 2693.
- 14. Pechar F, Rykl D. Chem. Zvesti 1981; 35: 45.

- 15. Velde B, Besson JM. Phys. Chem. Miner. 1981; 7: 96.
- 16. Mozgawa W. J. Mol. Struct. 2001; 596: 129.
- Knight CL, Williamson MA, Bodnar RJ. Microbeam Anal. 1989; 24: 571.
- 18. Hummel DO. *Polymer Spectroscopy*. Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1974; 153.

# X-ray phase analysis in leucite systems

# J. Maixner<sup>1\*</sup>, A. Kloužková<sup>2</sup>, M. Mrázová<sup>3</sup>, M. Kohoutková<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Central Laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague, CZ,

<sup>2</sup>Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, CZ

<sup>3</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and Institute of Chemical Technology, Prague, CZ

\* Contact author; e-mail: maixnerj@vscht.cz

Keywords: cubic leucite, phase transformation, X-ray powder diffraction, Rietveld analysis

**Abstract.** X-ray powder diffraction analysis was used to determine quantitatively the amount of cubic and tetragonal forms of hydrothermally prepared Cs ion-exchanged leucite. The X-ray powder patterns exhibit severe overlap of reflections, since both forms have very similar unit cell parameters. Therefore Rietveld analysis occurred to be the best method to achieve this aim. Furthermore the concentrations of Cs<sup>+</sup>- ions present in both forms were elucidated from the refinement of mixed sites occupations and from the precise determination of the unit cell parameters. It was proved that the hydrothermally synthesised Cs - leucite is formed by spherolites having particle size of 2  $\mu$ m and consisting of crystallites in tens of nm scale as the result of X-ray line broadening analysis.

## Introduction

Leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) is the dominating crystalline phase in most feldspathic dental porcelains used for ceramic-fused-to-metal restorations [1]. It was found that 15 – 30 % leucite increased the thermal expansion coefficient of the base glass from  $10.7 \times 10^{-6}$  /°C to the 13-15 × 10-6 /°C range for porcelain bonding and also approximately two times the flexural strength of feldspathic porcelain [2, 3]. The mineral leucite can be incorporated into the dental porcelain either from the incongruent melting of feldspar or it can be added as a synthetic powder.

Leucite crystallises at high temperatures in the cubic form, with entries in ICSD [4] having space groups *Ia*-3 (n.206) or *Ia*-3d (n.230). On cooling below approximately 625°C, there is a phase transition to a tetragonal form, which has space group  $I4_1/a$  (n.88). Conversion of cubic leucite into the tetragonal modification involves deformation of the sixfold rings, i.e. the channels distortion is accompanied by slight movements of the K<sup>+</sup> ions. The transformation is martensitic, that means anisotropic, athermal, with speed of sound diffusion in solids and exhibits temperature hysteresis [5]. It proceeds by a slipping and twinning mechanism, during which the atoms retain their neighbours and move over a distance that is smaller than their original mutual one. Martensitic temperature M<sub>s</sub> is not constant, for example in the case of hydrothermally prepared leucite it is 550 °C [6]. For dental porcelains this transformation

occurs between 400 – 600 °C. High amount of tetragonal leucite crystals may be the reason for developing large flaws within the glass matrix that would lead to a decrease of the mechanical properties. Potentially, Cs stabilized cubic leucite could be added to leucite porcelains to increase the crystalline content without increasing flaw size and frequency [2, 3]. However, it is first necessary to develop a suitable and reproducible technology of leucite preparation and partially stabilize its high temperature cubic modification. This can be achieved by the ion - exchange (K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ·H<sub>2</sub>O) as a precursor prepared by hydrothermal synthesis [7].

The aim of this study is the quantitative determination of the amount of cubic modification of Cs - leucite, the estimation of the  $Cs^+$  - ions concentration present in both forms and the evaluation of crystallite size by profile analysis. Particle size and morphology analyses were completed by scanning electron microscopy (SEM).

# Experimental

#### Synthesis of partially stabilized cubic leucite.

Preparation of leucite powders proceeded in two steps, both in hydrothermal conditions: 1) synthesis of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $\cdot$ H<sub>2</sub>O) [7], and 2) preparation of Cs - leucite performed by ion exchange of analcime.

Analcime was synthesised in hydrothermal conditions at 200°C for 2h in a Teflon lined stainless steal autoclave. Starting sols were prepared from fine-ground amorphous silica powder (SiO<sub>2</sub>, Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice, PL), sodium hydroxide solution (NaOH, Lachema, CZ) and aluminium powder (Al, Lachema, CZ). After this hydrothermal treatment, the content of the autoclave was washed with boiling distilled water, vacuum filtered and dried in an oven at 100°C.

Tetragonal K-leucite was prepared by ion exchange of analcime (Na<sup>+</sup> ions for K<sup>+</sup> ions) from 4M solution of KCl in autoclave at 200 °C for 4 hours [8].

Cs - leucites were prepared by dual ion exchange of analcime. The synthesis was performed in hydrothermal conditions at 200 °C. First ion exchange proceeded in 4M CsCl for 4h. For second ion exchange a 4M KCl solution was used. The reaction time was modified to obtain the desired amount of cubic form in the final product. After the hydrothermal treatment, the content of the autoclave was washed, vacuum filtered and dried at 100 °C.

#### X-ray fluorescence, powder diffraction and scanning electron microscopy analyses

An ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer was used to perform the XRF measurements. The powders to be analyzed were pressed into pellets about 5 mm thick and diameter of 40 mm without any binding agent and covered with 4 mm supporting polypropylene film. The time of measurement was about 15 min. The data were evaluated with the standardless software Uniquant 4.

Powder XRD data were collected at room temperature with an X'Pert PRO  $\theta$ – $\theta$  powder diffractometer using CuK<sub> $\alpha$ </sub> radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å, U = 40 kV, I = 30 mA) in parafocusing Bragg-Brentano geometry. Data were scanned with an ultrafast X'Celerator detector over the angular range 15 - 90°(2 $\theta$ ) with a step size of 0.0167°(2 $\theta$ ) and a counting time of 100s step<sup>-1</sup>. Texture free samples were prepared by back-load technique thanks to the spherical particle

morphology (Fig. 2). Data evaluation, including Rietveld refinement, was performed with the software package HighScore Plus [9].

The morphology and particle size analysis of the synthesised samples were determined using SEM (Philips XL 30 CP). The images were scanned at different magnifications (20 000x, 10 000x and 2500x) to demonstrate the homogeneity and particle size distribution in the whole sample and to show the morphology of the single grains.

#### **Rietveld analysis**

All structural parameters were refined with the Rietveld refinement procedure. The starting models for tetragonal (t - leucite) and cubic leucite (c - leucite) were taken from ICSD:

T - leucite (ICSD n.9826): Space group  $I4_1/a$  (n.88) with cell edges – a = 13.090 Å and c = 13.750 Å. All atoms occupy the general positions 16 f – K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> at (0.3660, 0.3645, 0.1147) with 0.5 occupancy for both atoms; All, Si1 at (0.0579, 0.3964, 0.1666), Al2, Si2 at (0.1676, 0.6115, 0.1283), Al3, Si3 at (0.3924, 0.6418, 0.0860) with respective occupancies 0.32 and 0.68, and the framework oxygens O1 at (0.1318, 0.3131, 0.1100), O2 at (0.0921, 0.5107, 0.1303), O3 at (0.1453, 0.6798, 0.2275), O4 at (0.1333, 0.6841, 0.0354), O5 at (0.2900, 0.5772, 0.1205) and, finally, O6 at (0.4826, 0.6174, 0.1667).

C - leucite (ICSD n.78709): Space group *Ia*-3 (n.206) with a = 13.574 Å . K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> occupy the special position 16c (x,x,x; with x = 0.12508) both with 0.5 initial occupancy. All other atoms occupy general positions (48e) – Si at (0.1248, 0.6621, 0.5878), Al at (0.1248, 0.6621, 0.5878), O1 at (0.4670, 0.3836, 0.1452) and O2 at (0.1317, 0.7194, 0.1024).

The refinement procedure was divided into three steps:

1) All atomic positions, occupancies and atomic displacement parameters were kept fixed. Background was modelled by linear interpolation between background intensity points and Pearson VII function was used to describe individual line profiles. Scale factors, unit cell parameters, U and W line profile parameters for both phases and zero shift were refined.

2)  $K^+$  and  $Cs^+$  ions were constrained to share the same site coordinates, the same atomic displacement parameter and complementary occupancies. Their coordinates and occupancies were refined and the atomic displacement parameter was kept fixed. All corresponding Al and Si atoms in the framework were constrained to share the same site coordinates with one common atomic displacement parameter for all Al, Si atoms and complementary occupancies. Their coordinates were refined, but occupancies and atomic displacement parameter were kept fixed. The O atoms in the framework were not refined.

3) For size/strain analysis the Si standard (with no micro strain and no size broadening) was measured, refined and saved as size-strain standard in the HighScore Plus software. In this way the instrumental broadening parameters were available for further use in size/strain refinements of prepared leucite samples. Two methods supposing either only size broadening or size and strain broadening were applied. Both gave similar results for crystallite size, and negligible microstrain (0.2 - 0.5 %) for the second approach. Therefore line broadening in our samples is mainly due to the small size of the leucite crystallites (between 30 - 40 nm for c - leucite and 50 - 70 nm for t – leucite).

# Results and discussion

Partially stabilised cubic leucites were prepared by dual ion exchange of the synthesised analcime. The reaction time of the second ion exchange was modified to obtain the desired amount of cubic form in the final product: sample B - 5h, C - 8h and D - 72h. Sample A representing tetragonal K – leucite was prepared by single ion exchange of analcime. Chemical and phase composition of the products prepared by tuning the above mentioned synthesis procedure are shown in Table 1.

Figure 1 shows the X-ray powder diffraction patterns for tetragonal K - leucite (A), for partially stabilised mixtures of t - and c - leucite ( $3.84 \text{ mol } \% \text{ Cs}_2\text{O} - \text{B}$  and  $5.22 \text{ mol} \% \text{ Cs}_2\text{O} - \text{C}$ ) and for fully stabilised c-leucite ( $9.52 \text{ mol} \% \text{ Cs}_2\text{O} - \text{D}$ ).

Sample	Na <sub>2</sub> O	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	t - leuc.	c -leuc.	$R_{wp}$ [%]
А	1.0 (6)	27.7(2)	50.6(3)	20.6(2)	0.00	100	0	5.26
В	1.1 (6)	25.1(2)	45.6(3)	14.6(1)	13.2(2)	54 (1)	46(1)	7.15
С	1.1 (6)	24.2(2)	44.2(3)	12.7(1)	17.5(2)	38 (1)	62(1)	4.63
D	1.1 (1)	23.0(2)	40.2(3)	6.1 (1)	25.4(2)	0	100	7.31

Table. 1 Chemical and phase composition of the products by XRF and XRD [weight %]



Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of the products of ion-exchange from analcime: A t- leucite (100 %), B t - leucite (54 %) and c - leucite (46 %), C t- leucite (38 %) and c- leucite(62 %), D c- leucite (100 %).

Prepared samples were in form of homogenous powders with uniform particle size  $\sim 2 \ \mu m$  and shape (Fig. 2). SEM images revealed that these particles are spherolites composed by much smaller particles. As confirmed by X-ray line profile analysis, the particle size is in the interval  $30 - 70 \ nm$ .

Table 2 includes the unit cell parameters and the occupancy values of four selected samples marked A, B, C, D and the corresponding data taken from ICDD [10] for t-K-leucite (PDF card 38-1423), t-Cs-leucite (PDF card 85-1628), high-temperature c-K-leucite (PDF card 76-2298) and c-pollucite (PDF card 88-0055).

Sample	$a_t[Å]$	$c_t[Å]$	$a_{c}[Å]$	t- K <sub>occ</sub>	t- Cs <sub>occ</sub>	c- K <sub>occ</sub>	c- Cs <sub>occ</sub>
A-K-leuc.	13.062(1)	13.744(1)	-	1	0	-	-
B-Cs-leuc.	13.196(2)	13.749(3)	13.477(2)	0.77(3)	0.23(3)	0.77(3)	0.23(3)
C-Cs-leuc.	13.218(1)	13.751(3)	13.496(2)	0.73(3)	0.27(3)	0.75(3)	0.25(3)
D-Cs-leuc.	-	-	13.570(1)	-	-	0.56(3)	0.44(3)
t-K-leuc.	13.06	13.75	-	1	0	-	-
t-Cs-leuc.	13.65	13.72	-	0	1	-	-
c-K-leuc.	-	-	13.46	-	-	1	0
c-polluc.	-	-	13.66	-	-	0	1

*Table. 2 Lattice parameters and occupancies for*  $(K^+, Cs^+)$  *mixed sites.* 

The respective radii of  $K^+$  and  $Cs^+$  are 1.33 and 1.65 Å. From the ICDD data it is seen that the  $a_t$  parameter of t - leucite is very sensitive to  $K^+$ ,  $Cs^+$  ion exchange, while  $c_t$  remains almost unchanged. Also, the  $a_c$  parameter of c - leucite shows significant but smaller change than  $a_t$  of t - leucite. The degree of ion exchange estimated from the variations of the unit cell parameters using the ideal Vegard's law and obtained as occupancy factors for the measured samples A, B, C, D are in good agreement and agree with the XRF analysis. The unit cell parameters and the occupancies of the  $K^+$ ,  $Cs^+$  site clearly demonstrate the partial  $K^+$ ,  $Cs^+$  ion exchange and the fact that  $K^+$ ,  $Cs^+$  ion exchange can partially or fully stabilize hightemperature c - leucite at room temperature.



Figure 2. SEM images of D -Cs -leucite product (magnification of 20 000x, 10 000x, 2500x)

# Concluding remarks

XRPD analysis showed that partially stabilized Cs - leucite powders prepared by dual ion exchange of analcime correspond to crystalline Cs - leucite in both tetragonal and cubic forms.

XRF analysis was used to estimate the degree of ion - exchanges  $(K^+, Cs^+)$  in the samples – it cannot explain ion - exchanges  $(K^+, Cs^+)$  in separate phases. The method is fast and reliable in the stage of tuning the synthesis procedure.

SEM was used to study the grain morphology and size distribution. The final products are spherolites about 2  $\mu$ m large consisting of particles of tens nm scale. This was supported by XRPD giving 50 nm as average crystallite size.

Finally, Rietveld quantitative analysis was used to determine the phase content of t - leucite and c - leucite, as well as the degree of  $(K^+, Cs^+)$  exchanged in t - leucite and c -leucite by refining the occupancies and measuring the unit cell parameters and their comparison with the literature data.

## References

- Šatava, V., Kloužková, A., Ležal, D. & Novotná, M., 2002, Ceramics Silikáty, 46, 37.
- 2. Denry, I.L., Mackert, J.R., Holloway, J. & Rosenstiel, S., 1996, J. Dent. Res., 75(12), 1928.
- 3. Rasmussen, S.T, McLaren, C.I. & O'Brien, W.J., 2004, J. Biomed. Mater. Res. B, 69, 195.
- Bergerhoff, G., Hundt, R., Sievers, R. & Brown, I.D, 1983, J. Chem. Inform. Comput. Sci., 23, 66.
- 5. Palmer, D.C., Dove, M.T. & Poqwell, B.M., 1997, Am. Miner., 82, 16.
- 6. Novotná, M. & Maixner, J., 2006, Z. Kristallogr. Suppl., 23, 455.
- Novotná, M., Šatava, V., Maixner, J. & Kloužková, A., 2003, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5, 1405.
- Novotná, M., Kloužková, A., Maixner, J. & Šatava, V., 2005, *Ceramics-Silikáty*, 49, 252.
- 9. HighScore Plus, Full Powder Pattern Analysis Software, V2.2, PANALYTICAL, Almelo, Holland.
- ICDD (2005). "Powder Diffraction File," International Centre for Diffraction Data, edited by Frank McClune, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania 19073-3272.

Acknowledgements. The authors are very grateful to S. Bakardjieva for her kind assistance with SEM. This work was supported by Grant MSM 6046137302 and was a part of the project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under financial support of the Ministry of industry and trade.

# **Preparation of leucite based composites**

# Alexandra Kloužková<sup>1</sup>, Martina Mrázová<sup>1</sup>, Jaroslav Kloužek<sup>2</sup>, Martina Kohoutková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Glass and Ceramics Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic

## Alexandra.Klouzkova@vscht.cz

## Abstract

Dental leucite composite consisting of two separately synthesized components; tetragonal leucite and glassy matrix was prepared. Newly developed procedure is based on the preparation of crystalline tetragonal leucite powder by relatively low temperature synthesis in hydrothermal condition. Matrix powder was prepared by classical melting process and subsequent milling of the quenched glass. The dental composites were prepared by mixing of 10 wt. % and 20 wt.% of synthesized tetragonal leucite with glass powder followed by pressing and firing. The dilatometric measurements proved that the coefficient of thermal expansion for the composite increased up to 30 % in comparison with the basic matrix.

**Keywords:** Leucite ceramics, hydrothermal, dilatation, coefficient of thermal expansion.

## Introduction

(KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), respectively leucite Leucite ceramics has became the aim of many scientific studies, in recent few years - especially in the field of dental prosthetics. The reason for its extension was the fact that the leucite crystals presented in dental ceramics increased the coefficient of thermal expansion and so allowed the fusing of ceramics with metal reinforcement. This assignment enabled to produce metal-ceramic dental prostheses having satisfactory mechanical properties. Nowadays, metal-ceramic systems are the most extensive dental restorations in dental prosthetics and occupy 70 - 80% from the total number of all dentures. In addition, leucite ceramics with a higher content of leucite crystals > 40 wt. % is used for all-ceramic systems.

<sup>2</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of Institute of Inorganic Chemistry ASCR, v.v.i and Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic

As it was mentioned, the coefficient of thermal expansion is one of the most important properties, especially for metal-ceramics systems. The mismatch in CTE of metal framework and of ceramics material after the firing process causes the formation of tension, which can lead to the scaling of these materials from each other.

It was reported by Ong et al.<sup>1</sup> that the addition of 15 - 25 % of t-leucite in to the glassy matrix increased the CTE of resulting composite materials from 17 to 29 %. Yang et al.<sup>2</sup> published a significantly lower increase in the CTE of composite materials containing 5 - 25 % of t-leucite. The highest addition of leucite (25%) in to the glassy matrix caused the CTE increase of 14.5 %. Moreover, it was found that the increasing amount of leucite crystals in composite materials increased the CTE values linearly.

The CTE values of some selected commercial dental materials are provided in the following Table 1. Leucite ceramics suitable for metalceramic restorations is represented by folowing systems; IPS Classic, IPS d.Sign, Empress I and Ceramco II containing up to 25 wt. % of leucite crystals. Two systems OPC and Vitadur-N are used for all-ceramics restorations and contain a higher amount of the crystalline phase. Firstly mentioned system OPC contains ~ 41 wt. % of t-leucite. System Vitadur-N represents leucite-free ceramics with ~ 55 wt. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the comparison it should be noted<sup>2,3,4</sup> that the CTE of commercially available Ni-Cr alloys and alloys of rare metals for metal-ceramics systems ranged from 12.0 to 15.7 x  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

The aim of this work was to prepare a leucite dental composite and to measure its coefficient of thermal expansion due to its possible use for metal or all ceramics restorations.

	IPS Classic <sup>6</sup> IPS d.Sign <sup>6</sup> Empress I <sup>7</sup> Ceramco II <sup>7</sup> OPC <sup>4</sup> Vitadua						
CTE x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	12.6 ± 0.5	12.0 ± 0.5	14.4	13.4 ± 0.1	19.2 ± 0.6	7.1 ± 0.1	
	[20-600°C]	[20-600°C]	[25-500°C]	[25-500°C]	[25-500°C]	[25-500°C]	

**Table 1:** Values of CTE of some selected commercial dental materials.

# Experimental

Leucite free glass frit F2<sup>8</sup> having the following composition wt%; 60.9% SiO<sub>2</sub>, 9.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11.8% K<sub>2</sub>O, 8.6% Na<sub>2</sub>O, 2.3% CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.6%, BaO 0.1% was prepared. The mix of raw materials was melted in a Pt crucible placed in a laboratory furnace heated to 1500°C for 2 hours. After being melted, the specimens were quenched and crushed to pass through the sieve with a mesh size of 1.5 mm. Crushed samples were grinded in the planetary mill to obtain average particle size of 27  $\mu$ m.

Leucite powders having particle size of about 4 µm were prepared by hydrothermal method in two steps. The first step comprises synthesis of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>•H<sub>2</sub>O) followed by ion exchange of analcime to tetragonal leucite<sup>9</sup>.

Frit F2 and leucite powder containing 5 wt% of water were homogenized and pressed into the bars using the pressure 50 - 60 MPa. These bars (12. 7 mm in diameter) were sintered in laboratory vacuum furnace (Clasic, Czech Republic) according to the temperature calculated from the commercial software Sci Glass. The heating rate was 30°C/min and the sintering temperature was held for 1-2 minutes, Tab 1.

Table 1 Firing schedule.

Initial temperature (IT) [°C]	500
Drying time on IT [min]	10
Vacuum [mbar]	1 – 10
Heating rate [°C/min]	30
Maximum temperature [°C]	800 - 1150
Vacuum off temperature [°C]	= max. temperature

The surface of the bars was further grinded, polished and etched in 3% HF for 10 s to increase the contrast between amorphous and crystalline phases.

The microstructure of the specimens was characterized using optical (Olympus BX 51P) and electron (Hitachi S-4700) microscopy.

XRD measurements were performed on the X'Pert PRO powder diffractometer by means of parafocusing Bragg–Brentano geometry using Cu K $\alpha$  radiation (k = 1.5418 Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data evaluations were performed in the software package X'Pert High Score Plus.

The thermal expansion coefficient values (CTE) were obtained from thermomechanical analysis of the samples. The blocks of samples 5x5x3 mm were heated (the heating rate of 5 K min<sup>-1</sup>) in the TMA CX04 equipment (R.M.I. Pardubice, Czech Republic). From the thermal expansion curves using the slope intercept method the values of CTE were determined.

## **Results and Discussion**

Figure 1 represents the diffraction pattern of the amorphous matrix and of the composite powders containing 10 and 20 wt. % of t-leucite .



**Fig. 1:** XRD diffraction patterns of the matrix and of the composite powders containing 10 and 20 wt.% of leucite.

The composite powders containing 0 - 20 wt.% of leucite were pressed in to the bars and sintered in a vacuum furnace. The sintering process was observed using an optical microscope. It was found; the higher amount of crystalline phase the higher the temperature required for sintering of the composite material, Tab 2.

sample	Amount of t-leucite [wt. %]	Firing temperature [°C]		
F2	0	750		
F2_10t	10	800		
F2_20t	20	870		

Table 2 Firing temperature of the prepared samples.

Figure 2 shows SEM images of the composite material containing 20 wt. % of leucite crystals dispersed in the matrix F2. On the upper picture the etched areas of leucite grains in the dark areas corresponding to the matrix phase are presented. It can be concluded, it was prepared a relatively well-homogeneously dispersed composite material at the temperature of 800°C. The lower image showes the etched surfaces of the spherical particles of t-leucite composed of single crystallite grains.

The following Figure 3 shows the thermomechanical measurement of the composite containing 20 wt. % of t-leucite. The value of CTE of the amorphous matrix F2 was  $10.08 \ 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  and of the composite F2\_20t was  $14.01 \ 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in the temperature range 50 - 450°C. The addition of 20 % of t-leucite caused the increase of CTE of 30 .%.



Fig. 2 SEM images of the composite F2 20t



Fig. 3 Thermomechanical measurement of the composite F2 20t.

## Conclusions

Dental leucite composite consisting of two separately synthesized components; tetragonal leucite and glassy matrix was prepared. Leucite powder was synthesized at relatively low temperature in hydrothermal condition. Matrix powder was prepared by classical melting process and subsequent milling of the quenched glass. The dental composites were obtained by mixing of 10 wt. % and 20 wt. % of synthesized tetragonal leucite with glass powder followed by pressing and firing. It can be concluded, a relatively well-homogeneously dispersed composite material was prepared at the temperature of 800°C. The dilatometric measurements proved that the coefficient of thermal expansion for the composites increased up to 30. % in comparison with the basic matrix. Prepared composite material having the value of CTE 14.01  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> in the temperature range 50 - 450°C is the suitable material for metal or all ceramics restorations.

## Acknowledgement

This work was supported by project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under the financial support of the Ministry of industry and trade, Czech Republic and by Grant MSM 6046137302.

## References

1. J. L. Ong, D. W. Farley, B. K. Norl, Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction: *Dent. Mater.* **16** (2000) 20-25.

2. Y. Yang, J. Q. Wu, P. Rao, C. Xin, D. Chen, The Influence of Nanosized Leucite on Dental Porcelain Properties: *Key Engineer. Mater. Vols.* **280** (2005) 1605-1608.

3. J. R. Kelly, Dental ceramics: current thinking and trends: *Dent. Clin. N. Am* **48** (2004) 513-530.

4. P. W. Piche, W. J. O'Brien, C. L. Groh, K. M. Boenke, Leucite content of selected dental porcelains: *J. Biomed. Mater. Res.* **28** (1994) 603-609.

5. M. Mrázová, A. Kloužková, Leucite porcelain fused to metals for dental restoration: *Ceram-Silikaty* **53(3)** (2009) 225-230.

6. *Scientific Documentation IPS Classic*, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein 2003.

7. S. Assmann, M. Ermrich, K. Kunzmann, Determination of quantitative leucite content in pressable ceramics compared to conventional dental porcelains: *J. Mater. Sci.* **12** (2000) 833-835.

8. M. Mrázová, J. Kloužek, A. Kloužková, Glass frits for leucite based composites: *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ECERS Conference, Krakow* (2009) 463-466.

9. M. Novotná, A. Kloužková, J. Maixner, V. Šatava, Preparation of leucite powdes with controlled particle size distribution: *Ceram-Silikaty* **49** (4) (2005) 252-258.

# LEUCITE PORCELAIN FUSED TO METALS FOR DENTAL RESTORATION

MARTINA MRÁZOVÁ, ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*

Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of the Institute of Chemical Technology Prague and the Institute of Inorganic Chemistry ASCR, v.v.i., Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic \*Institute of Chemical Technology Prague, Department of Glass and Ceramics, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

E-mail: Martina.Mrazova@vscht.cz

Submitted January 12, 2009; accepted May 14, 2009

Keywords: Dental restoration, Leucite, Ceramics, Crystallization

The aim of this work is to provide an overview of dental porcelains fused to metal used for dental restorations. The paper shortly adverts to a historical development of leucite ceramics as well as to a description of leucite itself. A ternary-phase equilibrium diagram of the  $K_2O-Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> system with its area of the primary crystallisation of leucite is briefly discussed. The methods of preparing industrially produced leucite powder as well as new, 'low temperature' methods are presented. The fusing temperature of leucite porcelain with regards to its resultant properties is also discussed.

#### INTRODUCTION

Porcelains are widely used in dentistry these days as natural-looking tooth restorations thanks to their numerous advantages such as colour, strength, aesthetic, opacity, translucency, durability etc. On the other hand the biggest disadvantage of dental porcelains is its brittleness. Another major drawback is the potential to cause abrasive wear on the opposing dentition. Today, there are two principal types of ceramic restorations all-ceramic and metal-ceramic. Newer, all-ceramic systems generally comprise a ceramic body instead of the traditional metal, with at least one additional porcelain layer. All-ceramic systems are made from a ceramic with substantial crystal content (> 50 vol.%) from which their higher strength and toughness are derived. These systems, which have generated greater and greater interest in the past two decades, can provide more natural translucency and therefore improve the aesthetics. Nevertheless, metal-based restoration is still common; there, several layers of porcelain powder in aqueous slurry are sequentially fused to a metal framework to simulate natural teeth [1, 2], see Figure 1. These layers have three different levels of translucency. The first, opaque layer is used to mask the dark metal substrate. The intermediate layer, the so-called dentine, is the principal bulk construction of the artificial tooth structure and is also used to provide translucency of the porcelain. The upper, most translucent layer is called the enamel or incisal porcelain. Each layer must subsequently be fused in an electric or vacuum furnace at about 1000°C to obtain the optimal properties. It is evident that these dental porcelains must blend many frits or components, which are variously combined to achieve the desired properties, such as colour, strength, translucency, shock resistance and the coefficient of thermal expansion  $\alpha$ .

#### Metal ceramics

First attempts of firing ceramics on metal alloys are dating back to the eighteenth century. In 1886 Land firstly introduce the fused feldspathic porcelain crowns on platinum foil. Though, because of many problems, the attempts remained unsuccessful for many decades [3]. Before the 1960s, the only materials available for metalceramic restorations were conventional dental porcelains with a maturing temperature of 1000-1300°C which were fused to platinum alloys of iridium or ruthenium [2]. Their use involved serious procurement problems and difficult fabrication techniques, finally yielding a product which was liable to a high degree of failure. As a consequence, the role of dental ceramic materials was limited mainly to an aesthetic one in the anterior teeth. Another significant limitation of these dental porcelains



Figure 1. Metal framework and ceramic layers on an anterior crown.

was their low coefficient of thermal expansion, which was only about  $8 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, and therefore bonding it to a metal framework was extremely difficult.

In 1962, Weinstein obtained porcelain by mixing glass and glass-ceramic frits of different compositions and different coefficients of thermal expansion. Using this method, Weinstein prepared dental porcelain with  $\alpha$ of up to  $17 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, which was a significantly higher value than had been hitherto presented. Due to this invention it was possible to fuse such prepared porcelain to a metal frame without bigger difficulties. Weinstein successfully demonstrated how to bond porcelain to a metal during the firing and therefore he may be considered as an inventor of metaloceramic. Later, it was ascertained that Weinstein's porcelain consisted of a glassy matrix and tetragonal leucite particles. In 1964 O'Briand et al. firstly mentioned leucite as a component of dental porcelain. Sixteen years later, in 1980 Hahn and Teuchert satisfactorily examined the problem of reliable weldability between ceramics and metals [4]. They deeply studied recrystallization mechanism of leucite mineral in the glass ceramic system K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and showed its importance for metal ceramic restorations. Tetragonal leucite was recognised as a critical component in glassceramics for obtaining the correct thermal expansion matching. Additionally, its presence in dental porcelain was acknowledged as advantageous, because it could impart higher strength, greater durability as well as the desired translucency to the final porcelain.

At present, dental ceramics exhibit a wide range of coefficients of thermal expansion, from as low as about  $\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (e.g. aluminia) to as high as approximately  $\alpha = 18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (e.g. some leucite-reinforced ceramics). It is very important for metal ceramic systems that the coefficient of thermal expansion of the porcelain either matches or is slightly lower than that of the metal base (commonly  $13.5-14.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , range 20-500°C), as a result of which no cracks are produced in the porcelain layers due to the thermal expansion mismatch stress occurring during cooling. In this way, the ceramic is placed in compression, when it is strongest, rather than in tension, when it is weakest. It is also important to be the thermal expansion coefficient of individual ceramic layers in agreement so as to attain high strength in the multiple layer arrangement. In addition, repeated heat treatments are known to push dental porcelain thermal expansion to lower values.

#### Leucite



Figure 2. The single leucite crystal (left) and the crystal structure of tetragonal leucite (right); spheres  $- K^+$  ions, tetrahedra  $- [SiO_4]^4$ ,  $[AIO_4]^5$ .

Leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) is a potassium aluminium silicate mineral formed by (Si,Al)O<sub>4</sub> tetrahedra, each of which shares all its oxygens with its neighbours [5-7], see Figure 2. Leucite exists as two polymorphs. The stable form of leucite at high temperature is cubic (high leucite), and as it cools, there is a phase transformation to the tetragonal form (low leucite) in a temperature range of 500-600°C. This transformation is rapid, reversible and continuous (a transformation of the 2<sup>nd</sup> order). Figure 3 shows XRD line patterns of tetragonal [01-085-1626] and high temperature cubic [01-085-1420] leucite.



Figure 3. The X-ray diffraction lines of tetragonal [01-085-1626] and cubic [01-085-1420] leucite.

#### Crystallisation

The glass-ceramics used in dentistry are produced from highly viscous alkali aluminosilicate glasses [8]. Conventionally, leucite crystallises incongruently from a precursor containing potassia, alumina, silica and other components like alkali fluxes, nucleating agents etc. [1, 2, 9, 10, 11]. The volume crystallisation of leucite was described for example in US Patent No. 4,455,383 by Panzera [12] or in US Patent No. 4,798,536 by Katz [13]. Leucite is usually formed by a surface crystallisation [14, 15]. Leucite, or leucite-containing frit, is derived by processing naturally occurring minerals such as potash feldspar (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), albite feldspar (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), or nepheline syenite (NaKAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). In order to crystallise a significant amount of leucite, a minimum of ca 12 wt.% of potassium is required. These conventional processes require additional alkalis (e.g. Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>O) as fluxing agents to reduce the liquidus temperature of the parent mineral source. Additionally, nucleating agents (e.g. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P1, MgO, CaO, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or their combination) are generally added to initiate an incongruent crystallisation of leucite or to lower the maturing temperatures. The porcelains may further comprise other additives such as opacifiers, pigments (e.g., chromates, vanades, manganates and such) as well as fluorescing agents (e.g.  $CeO_2$ ,  $Tb_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  and the like).

The properties of leucite porcelain can be adjusted by applying well-known principles [22]. The coefficient of thermal expansion can be increased by increasing the leucite content, by decreasing the proportion of SiO<sub>2</sub> and by increasing the proportion of the alkali metal oxides. The addition of small quantities of Cs<sub>2</sub>O, where the molar ratio of Cs<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O is less than 0.1, may increase the expansion of the resulting porcelain. Lithia (Li<sub>2</sub>O) may be used like potash, which can lower the fusing ranges and increase the coefficient of thermal expansion of porcelain. Additionally, sodium oxide tends to raise the  $\alpha$  more than Li<sub>2</sub>O. On the other hand, sodium (in comparison with lithium) suppresses the crystallisation of tetragonal leucite. The influence of other additives was specified above.

Figures 4 and 5 contains a ternary-phase equilibrium diagram of the  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  system, from which leucite may crystallise [17-19]. This system has several primary fields of crystalline phases - crystobalite (1), tridymite (2), quartz (3), potassium tetrasilicate (4), potassium disilicate (5), potash feldspar (6), leucite (7), mulli-



Figure 4. A ternary-phase equilibrium diagram of the K2O-Al2O3-SiO2 system.

te (8) and corundum (9), see Figure 4a. These phases are separated by heavy curves with arrows, which indicate the direction of the falling temperature. In the leucite field, the lowest temperature is  $810 \pm 5^{\circ}$ C, which rises up to  $1686 \pm 5^{\circ}$ C, a congruent melting point of leucite. Tie lines divide the K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system into triangular areas. The composition of leucite for dental applications commonly lies in the ternary subsystem of silica-potassium disilicate-leucite (SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ). Leucite-glass compositions mostly lie either in compatibility triangles of silica-potasium tetrasilicate-potash feldspar or of potassium tetrasilicate-potassium disilicate-potash feldspar. The first mentioned triangle of SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·4SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> becomes completely crystalline at  $710 \pm 20^{\circ}$ C (ternary eutectic E1) and consists of crystals of potassium tetrasilicate, quartz and potash feldspar. The second triangle of K<sub>2</sub>O·4SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> becomes crystalline at  $695 \pm 5^{\circ}C$  (ternary eutectic E<sub>2</sub>) and consists of potassium tetrasilicate, potash feldspar and potassium disilicate. The crystallisation paths on the cooling of the compositions lying in these areas are shown in Figure 5b. The initial composition for the triangle of SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·4SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> lies in the primary field of leucite and is characterised by Point A. During cooling, the first leucite crystals appears at 1300°C. The crystallisation path continues by Line AB, which is an extension of the line  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - A$ . As soon as Point B reaches the boundary curve, potash feldspar appears as the second solid phase. The composition of the liquid runs along this boundary curve in the direction of the arrow (Line BC). At Point C, all the leucite is resorbed and the crystallisation path leaves the boundary curve and crosses the field of potash feldspar in the direction of  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - C$  (Line CD). At Point D, potassium tetrasilicate appears as the second solid phase and the crystallisation path continues to the eutectic Point E1, where feldspar, quartz and potassium tetrasilicate are in equilibrium. The crystallisation path for the triangle of  $K_2O.4SiO_2-K_2O.2SiO_2-K_2O.Al_2O_3$ .  $\cdot 6SiO_2$  is characterised by curve PQRSE2 and is analogous to path ABCDE1.

Due to the high viscosity of liquidus in this system, it is very difficult to obtain equilibrium. During the crystallisation of the compositions of any of the previously discussed areas (where leucite is the primary phase), leucite can be obtained by a rapid cooling of the melt. Metastable leucite is then accompanied by a desired amount of the amorphous phase and/or by other phases like potash feldspar, quartz, and potassium tetrasilicate. According to the ternary-phase diagram, potash feldspar must be present as an equilibrium phase at low temperatures (below 900°C) and leucite at high temperatures.

#### The preparation of leucite or leucite porcelains

The preparation of leucite porcelain from a glass has conventionally consisted of several steps described approximately as follows: raw materials are blended by ball milling and then fused to form a glass at a temperature of about 1300°C and usually higher. After the fusion, the material is quenched (in water) and then reheated to an elevated temperature (of e.g. 1000°C) for several hours to form the desired amount of leucite. After that, the glass comprising leucite particles is quenched, crushed and reduced to a fine powder. Alternately, the reheating process can be skipped with the cooling process being continued at a lower temperature for a few hours to crystallise leucite. Each step requires several hours to complete. As is evident from the description above,



Figure 5. The primary fields of the crystalline phases in the  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  system (a). The crystallisation paths in the  $SiO_2-K_2O\cdot4SiO_2-K_2O\cdot4l_2O_3\cdot6SiO_2$  triangle (1) and in the  $K_2O\cdot4SiO_2-K_2O\cdot4l_2O_3\cdot6SiO_2$  triangle (2) (b).

crystallisation of leucite from alkali aluminoslicate glasses is very demanding in terms of energy. Often, crystallisation processes occur via uncontrolled nucleation mechanisms, which leads to crystals of different sizes and a microstructure that is not uniform. These problems are why research has focused for the past few decades on finding new methods of preparing leucite, or leucite porcelains.

Since Weinstein prepared porcelain consisting of a glassy matrix and tetragonal leucite in 1962, many scientists have prepared leucite or leucite porcelain by different methods, resulting in various properties.



Figure 6. The SEM micrographs of tetragonal leucite prepared by the hydrothermal method at 200°C.

Ceramics – Silikáty 53 (3) 225-230 (2009)

Originally, research focused on the crystallisation of leucite from a melt, which led to numerous patents [12, 13, 20, 21, 22]. Further, it was discovered that tetragonal leucite can also improve the mechanical properties of the final porcelain [23-26]. Nevertheless, the crystallisation process is not quite optimal for the preparation of leucite porcelain. Acceptable leucite porcelain requires an optimal microstructure created by a homogeneous dispersion of leucite 'submicron' particles in a glassy matrix. To prepare material with such a structure, it is desirable to replace the classical technology when leucite was crystallised from a melt with a preparation procedure for a composite material. The reason to prepare leucite ceramic as a composite material is therefore the tendency to simplify manufactural process as well as to improve properties of leucite ceramic especially to increase the value of fracture toughness. At present, several different experimental methods like sol-gel, co-precipitation, hydrothermal etc. for leucite preparation can be found in literature. In 1994, Sheu et al. [27] prepared porous specimens containing leucite particles employing the co-precipitation method. The powders were sintered at 1200°C. In 1997, Erbe et al. [9] prepared congruently crystallised tetragonal leucite using only pure components in dispersion (i.e. using no mineral sources such as feldspar). They found that the coefficient of thermal expansion of some of the leucite powders was greater than the  $\alpha$  of leucite derived from feldspathic minerals using conventional thermal processing. 'Unfortunately', many of the samples had a kalsilite phase as an impurity. Liu et al. [28] used the sol-gel method to synthesise leucite at a relatively low temperature of 900°C, although their final leucite specimens contained a high amount of amorphous phase. In 2006, Zhang et al. [29] prepared high-purity leucite powders at 850°C employing the sol-gel method and using CaF<sub>2</sub> as a modifier. In 2003, Novotná et al. [30] firstly synthesised highly pure tetragonal leucite using the hydrothermal method in a two-step process at the lowest temperature ever. Homogeneous leucite powders with a particle size of 3  $\mu$ m were prepared by an ion exchange of hydrothermally synthesised analcime at 200°C. The reaction occurred in a solution of KCl in a teflon-lined stainless steel autoclave [31, 32], see Figure 6. One year later (2004), Novotná et al. [33] hydrothermally synthesised leucite from an amorphous precursor, followed by a subsequent high temperature treatment at 1000°C.

#### The fusing process

The fusing temperature of the leucite porcelains is always limited by the melting temperature of the metal and must occur below this value. In terms of temperature, dental porcelains can be classified as 'high' and 'low' fusing porcelains [1]. The high-fusing porcelains fuse above 950°C and have been found to be more resistant to thermal and mechanical shock as well as to erosion by mouth fluids. Low-fusing porcelains (650°C-950°C) are less desirable but are preferred in dentistry because of their workability. However, the leucite crystal phase is instable in low-fusing porcelains [34]. It has been stated that if leucite porcelain is maintained at a temperature of 950°C or lower, or if it is slowly cooled, it has a tendency to devitrify or to change its coefficient of thermal expansion. More specifically, when leucite ceramic is fused to a metal, Na-K feldspatic crystals start to appear after a certain period. Leucite crystals begin to decrease and finally may even disappear, because the leucite crystal phase is metastable. The precipitation of feldspatic crystals is undesirable, because it lowers the coefficient of thermal expansion and causes opacification of the porcelain. This may be the reason why most of the commercially manufactured leucite porcelains at present are coated to a metal frame at a temperature of 900°C or higher.

#### CONCLUSIONS

Leucite dental porcelains are currently made by admixing a glass frit (imparting a low  $\alpha$  and low sintering temperature and optionally providing pigments and fluorescence) and a leucite-containing frit (having a high  $\alpha$  and high sintering temperature) in appropriate ratios. From the discussion above, it is quite clear that the preparation of leucite by some other method than by the high temperature process would be more suitable in future. In addition, it is obvious that leucite ceramics still need to be improved to satisfy all the requirements of dental restorations (a low-processing temperature, high coefficient of thermal expansion, fine-grain and uniform leucite particles in the matrix etc.). This implies firstly a knowledge of the material and then its correct technical application.

#### Acknowledgement

This work was a part of the project No. 2A-1TP1/063, 'New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing', implemented with the financial support of the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic. This study was also a part of the research programme MSM 6046137302 preparation and research of functional materials and material technologies using micro and nanoscopic methods

#### References

- 1. Weinstein M. et al.: US Patent No. 3,052,982 (1962).
- 2. Weinstein M. et al.: US Patent No. 3,052,983 (1962).
- 3. Kelly J. R. et al.: J. Prosthet. Dent. 75, 18 (1996).
- 4. Hahn C., Teuchert K.: Ber. Dent. Keram. Ges. 57, 208 (1980).
- Šatava V., Kloužková A., Ležal D., Kohoutková M.: Ceramics-Silikáty 46, 37 (2002).
- Liebau F.: Structural Chemistry of Silicates, Springer-Verlag, Berlin 1985.
- Palmer D. C., Dove N. T., Ibberson R. M., Powell B. M.: Am. Mineral. 82, 16 (1997).
- Ota T., Takahashi M., Zamai J., Suzuki H.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 2379 (1993).
- 9. Erbe E. M. et al.: US Patent No. 5,622,551 (1997).
- 10. Denry I. R., Meckert J., J. Dent. Res. 77, 1928 (1996).
- Rouf M. A., Hermansson L., Carlsson R.: Trans. J. Br. Ceram. Soc. 77, 36 (1978).
- 12. Panzera C.: US Patent No. 4,455,383 (1984).
- 13.Katz B.: US Patent No. 4,798,536 (1989).
- Holand W., Frank M., Rheinberger V.: J. Non-Cryst. Solids 180, 292 (1995).
- 15.Holand W., Frank, Rheinberger V.: Quintessenz Zahnarzt 44, 761 (1993).
- 16.Brodkin D. et al.: US Patent No. 6,120,591 (2000).
- 17.Levin E. M. et al.: *Phase Diagrams for Ceramics*, The American Ceramics Society INC, Ohio 1964.
- Schairer J. F., Bowen N. L.: American Journal of Science 253, 681 (1955).
- 19.Barreiro M. M., Rlesgo O., Vicente E. E.: Dent. Mater. 5, 51 (1989).
- 20. Burk B., A. P. Burnett: US Patent No. 4,101,330 (1978).
- 21.Bedard H. L., Flaningen E. M.: US Patent No. 5,071,801 (1991).
- 22. Brodkin D.: US Patent No. 6,086,662 (2000).
- 23. McLean et al.: US Patent No. 3,464,837 (1969).
- 24. Morena R., Lockwood P. L.: J. Am. Ceram. Soc. 64, C 74 (1986).
- 25. Mackert J. R.: Dental Mater. 2, 32 (1986).
- 26. Rasmussen T. et al.: Dental Mater. 14, 202 (1998).
- 27. Sheu T., O'Brien W. J., Rasmussen S. T., Tien T.: J. Mater. Sci. 29, 125 (1994).
- 28. Liu C., Komarneni R.: J. Am. Ceram. Soc. 77, 3105 (1994).
- 29. Zhang Y., Wu J., Rao P., Lv M.: Mater. Lett. 60, 2819 (2006).
- Novotná M., Šatava V., Ležal D., Kloužková A., Kostka P.: Solid State Phenomena 90, 377 (2003).
- Novotná M., Kloužková A., Maixner J., Šatava V.: Ceramics-Silikáty 49, 252 (2005).
- 32.Kohoutková M., Kloužková A., Maixner J., Mrázová M.: Ceramics-Silikáty 51, 9 (2007).
- 33.Novotná M., Šatava V., Kostka P., Ležal D., Maixner J., Kloužková A.: Glass Technol. 45, 105 (2004).
- 34. Hoshikawa et al.: US Patent No. 6,797,048 (2004).



Central European Journal of Chemistry

# Kinetic studies on leucite precursors

SSC-2008

Martina Mrázová<sup>1\*</sup>, Alexandra Kloužková<sup>2</sup>, Martina Kohoutková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Inorganic Materials, Institute of Inorganic Chemistry of AS CR and ICT, 166 28 Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, 160 00 Prague, Czech Republic

#### Received 04 July 2008; Accepted 12 November 2008

Abstract: Kinetic studies were performed on two types of leucite precursors. These precursors were prepared using a hydrothermal method at 150°C; the reaction time was 1.5 hours. In order to obtain precursors having different amounts of seed the molarity of KOH was changed. These intermediate products were subsequently calcinated from 5 minutes to 72 hours at temperatures of 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C and 1050°C. The crystallinities of the powders were calculated by X-ray diffraction analysis. The crystallization curves for the synthesis of leucite exhibited a typical sigmoidal characteristic. Using different kinetic equations it was found that the Avrami-Eroféev model is the most appropriate to describe the experimental data. Using the Avrami-Eroféev model *n* reaches an average value of 2.9 which is connected with the three-dimensional growth of nuclei. The calculated activation energy of crystallization of leucite was 385 kJ mol<sup>-1</sup> for non-seeded precursors and 246 kJ mol<sup>-1</sup> for seeded precursors, respectively.

Keywords: Leucite • Crystallization kinetics • Hydrothermal • XRD • Seeding

© Versita Warsaw and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

# 1. Introduction

Leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) is a potassium aluminum silicate mineral formed by (Si,Al)O<sub>4</sub> tetrahedra, each of which shares all its oxygens with its neighbours [1-3]. Leucite exists as two polymorphs. The stable form of leucite at high temperature is cubic (high leucite) and as it cools there is a phase transformation to the tetragonal one (low leucite) in the temperature range of 500 – 600°C. This transformation is rapid, reversible and continuous (transformation of the 2<sup>nd</sup> order).

Leucite was first introduced into the field of dentistry to increase the coefficient of thermal expansion (CTE) of final composite in a ceramics fused-to-metal system [4]. Conventionally, leucite dental ceramics are made by mixing a glass frit (having a low CTE and optionally containing pigments and fluorescent additives) and a leucite-containing frit (having a high CTE) in appropriate ratios. At present, several methods can by found for successful preparation of leucite. Typically, leucite crystallizes by the heat treatment of a precursor containing potassia, alumina, silica and other components such as alkali fluxes, nucleating agents etc. [5,6]. Nucleation and crystal growth of leucite from a melt are very slow processes with control of leucite particle size being difficult. The glassceramics obtained by this method generally contain less than about 40 vol% of tetragonal leucite with the residual glass matrix. In 1994 Sheu et al. [7] prepared porous specimens containing a leucite phase, to improve its flexural strength. These specimens were prepared using the co-precipitation method and were sintered at 1200°C. Erbe and Sapieszko [8] used the sol-gel method to prepare leucite at 1000°C having the kalsilite phase as an impurity. Liu et al. [9] used the sol-gel method to synthesize leucite at a relatively low temperature of 900°C. Their final leucite specimens however contained a high amount of amorphous phase. In 2006 Zhang et al. [10] prepared high purity leucite powders at 850°C using the sol-gel method with CaF, as the modifier. In 2003 Novotná et al. [11] for the first time synthesized leucite by the hydrothermal method in

<sup>\*</sup> E-mail: martina.mrazova@vscht.cz

a two step process at a very low temperature 200°C. Homogenous leucite powders with the particle size of 3  $\mu$ m were prepared using ion-exchange of analcime. The reaction was preceded in a solution of KCl in a teflon–lined stainless steal autoclave [12,13]. One year later (2004) Novotná *et al.* [14] hydrothermally synthesized leucite from an amorphous precursor followed by subsequent high temperature treatment at 1000°C.

In the last few decades the research was focused on different methods of preparation of leucite based materials followed by study of its properties. Though, the crystallization kinetic of leucite has still not been very well described. In 2007 Zhang et al. [15] firstly studied leucite crystallization kinetics with kalsilite as a transition phase using a non-isothermal DTA method. They found that the Avrami exponent n was 4.4 for kalsilite and 4.5 for leucite respectively. The calculated activation energy for the kalsilite crystallization was 103 kJ mol<sup>-1</sup> and it was 125 kJ mol-1 for the leucite crystallization via kalsilite. However, the activation energy of crystallization usually depends upon many criteria (starting materials, preparation method, morphology, seeding etc.), and therefore it may vary widely. The aim of this work was to study crystallization kinetics of leucite formed from hydrothermally prepared amorphous precursor by heat treatment [14].

# **2. Experimental Procedures**

### 2.1. Synthesis

Hydrothermal synthesis of amorphous precursors is described below [16]. Starting sols were made by mixing aluminate and silicate solutions, which had been prepared separately by dissolving amorphous SiO, (Lach Ner s.r.o., Czech Republic) and aluminum powder (Lachema, Czech Republic) in a potassium hydroxide (Penta Chrudim, Czech Republic) solution while being stirred constantly. Thoroughly homogenized synthesis mixtures were treated hydrothermally in a Teflon-lined stainless steal autoclave. Reaction temperature was 150°C and the time was 1.5 hours for both precursors. The molarity of KOH solution was 3 mol L<sup>-1</sup> for precursor 1 (P1) resp. 2.5 mol L<sup>-1</sup> for precursor 2 (P2). The reaction products were thoroughly washed in boiling distilled water; vacuum filtered and dried in an oven at 100°C. Subsequently, the precursors were fired in electric furnace (Clasic, Revnice, Czech Republic) from 5 minutes to 72 hours at temperatures of 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C and 1050°C.

#### 2.2. Characterization

Phase composition of synthesized products was identified by a X'Pert PRO powder diffractometer by means of parafocusing Bragg–Brentano geometry using Cu K $\alpha$  radiation (k = 1.5418 Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data evaluations were performed in the software package X'Pert High Score Plus. The crystallinities of the samples were calculated by comparing the sum of intensities of the XRD reflection peaks in the range 24 – 35° 20 with that of the sample having the largest sum of the intensities in the previously mentioned range. The kinetics curves were obtained using the software Origin. The morphology and the particle size analyses were performed using scanning electron microscopy (SEM, HITACHI S4700).

# 3. Results and Discussion

X-Ray diffraction patterns of precursors are described on Fig. 1. As it is shown, precursor 1 is fully amorphous while precursor 2 contained certain amounts of crystalline phases. These crystalline phases were determined as a various modifications of  $AI(OH)_3$ , possibly due to the low molarity of KOH solution The main phase was bayerite ( $\alpha$ -AI(OH)\_3) followed by gibbsite ( $\gamma$ -AI(OH)\_3) and dickite ( $AI_2Si_2O_5(OH)_4$ ).



Figure 1. X-Ray diffraction patterns of leucite precursors.

After the calcination of the precursors, leucite crystallization was calculated from XRD patterns of the samples obtained at different crystallization temperatures and times. The degree of crystallinity was evaluated by the ratio of sum of the XRD areas  $(2\Theta = 24 - 35^{\circ})$  of the samples under consideration to that of most crystalline sample obtained during the studies [17-21]. Fig. 2 demonstrates the crystallization process for temperatures 950°C and 1000°C for both precursors. Characteristic peaks of leucite start to appear at different period in dependence on both temperature







and time. The influence of the seeded samples is also evident from Fig. 2. The seeded precursors make the crystallization temperature and time of tetragonal leucite significantly lower. For the unseeded precursor P1 and a temperature 850°C, leucite did not appear even after 3 days while using the seeded precursor P2, leucite occurs already after 1 hour. The experimental data for both precursors were fitted to the Avrami-Eroféev expression (1):

$$\alpha = 1 - \exp[-k(t - t_0)^n] \tag{1}$$

where  $\alpha$  is the crystallinity at time *t*, *t*<sub>o</sub> is the induction time, *k* is the reaction constant and *n* is the Avrami exponent.



Figure 3. Crystallization kinetics curves of non-seeded and seeded precursor.

Table 1. Avrami-Eroféev parameters and induction times for leucite synthesized from P1 and P2.

Tomporatura [°C]	precursor 1				precursor 2			
	t <sub>o</sub> [min]	n	k [h <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	t <sub>o</sub> [min]	n	k [h-1]	R <sup>2</sup>
850	-	-	-	-	60	3.1	0.22	0.9991
900	-	-	-	-	30	2.1	0.73	0.9910
950	240	5.4	0.09	0.9651	10	3.0	2.22	0.9657
1000	45	3.1	0.33	0.9713	8	2.6	4.65	0.9356
1020	30	3.1	0.66	0.9962	-	-	-	-
1050	15	2.8	1.53	0.9594	-	-	-	-



Figure 4. Plots of Ink against 1000/T.

The crystallization kinetics curves were simulated using the software Origin, Fig. 3. The curves exhibit a typical sigmoidal shape (S-shaped) characteristic of a process indicating different rates of crystallization at different times. The curves of the crystallization can be divided into three periods; induction period, transition period and crystal growth [22]. Table 1 gives the parameters of the crystallization process which where obtained from the Avrami-Eroféev expression. Induction time  $t_o$  of the studied process was determined as a time at which the X-ray diffraction reflections started to appear. The parameters n, k and R were calculated in the linear range of conversion by Sharp-Hancock method.

Using the Avrami-Eroféev model *n* has values between 2.6 and 3.1 (average value of n = 2.9). The exception is for values n = 5.4 (precursor 1, temperature 950°C) and n = 2.1 (precursor 2, temperature 900°C) which are significantly higher. According to Avrami-Eroféev the values of  $n \sim 3$  are connected with three-dimensional growth of nuclei [23]. The activation energy (E<sub>a</sub>) of the crystallization of leucite was calculated from a plot of lnk obtained from the Avrami-Eroféev equation (2) against 1000/*T* (Fig. 4).

$$k = A \exp(-E_{a}/RT) \tag{2}$$

where *k* is the reaction constant, *A* is a frequency factor, *R* is the gas constant and *T* is the absolute temperature. The activation energy calculated from the slope was  $385 \text{ kJ} \text{ mol}^{-1}$  (precursor 1) and 246 kJ mol<sup>-1</sup> (precursor 2), respectively.

Fig. 5 shows SEM images of both precursors (P1-percursor 1, P2-precursor 2) used for the syntheses. It is evident, there is no obvious difference in morphology for these gels. The gels mainly consist of aggregates with three-dimensional submicron particles having diameters of 30 - 100 nm.



Figure 6. SEM micrographs showing calcinated powders from precursore P1; A - 1 h, B - 3 h and C - 6 h at the temperature 1000°C.

SEM images of calcinated samples from precursor 1 are given in Fig. 6. The temperature of calcination was 1000°C and time 1 h (A), 3 h (B) and 6 h (C). SEM photographs of sample A show both the gel particles and the leucite. This observation is in agreement with XRD seen in Fig. 3. Images B and C show hard agglomerates of calcinated samples, where leucite particles were observed. It was found, these particles have a tendency to increase its particle size with increasing calcinated sample C-3, interestingly it was found that the particles possess a structure, similar to a pseudo-trapezohedron, which is typical for leucite.

# 4. Conclusion

Results on the crystallization kinetics for seeded and non-seeded precursors along with characterization of the products were reported here. The experimental data were fitted to the Avrami-Eroféev expression.

#### References

- V. Šatava, A. Kloužková, D. Ležal, M. Kohoutková, Ceram.-Silik. 46 (1), 37 (2002)
- [2] F. Liebau, Structural Chemistry of Silicates (Springer-Verlag, Berlin, 1985)
- [3] D.C. Palmer, N.T. Dove, R.M. Ibberson, B.M. Powell, Am. Mineral. 82, 16 (1997)
- [4] J.R. Kelly, I. Nishimura, S.D. Campbell, J. Prosthet. Dent. 75, 18 (1996)
- [5] I.R. Denry, J. Meckert, J. Dent. Res. 77, 1928 (1996)
- [6] M.A. Rouf, L. Hermansson, R. Carlsson, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 77, 36 (1978)
- [7] T. Sheu, W.J. O'Brien, S.T. Rasmussen, T. Tien, J. Mater. Sci. 29, 125 (1994)
- [8] E.M. Erbe, R.S. Sapieszko, US patent 5622551 (1997)
- [9] C. Liu, R. Komarneni, J. Am. Ceram. Soc. 77, 3105 (1994)
- [10] Y. Zhang, J. Wu, P. Rao, M. Lü, Mater. Lett. 60, 2819 (2006)
- [11] M. Novotná, V. Šatava, D. Ležal, A. Kloužková, P. Kostka, Solid State Phenomena Vols. 90, 377 (2003)
- [12] M. Novotná, A. Kloužková, J. Maixner, V. Šatava, Ceram.-Silik. 49 (4), 252 (2005)
- [13] M. Kohoutková, A. Kloužková, J. Maixner, M. Mrázová, Ceram.-Silik. 51 (1), 9 (2007)

The calculated Avrami constant was n = 2.9 for both precursors. The formation process was nucleation with three-dimensional growth of nuclei. The calculated activation energy of crystallization of leucite was 385 kJ mol<sup>-1</sup> (precursor 1) and 246 kJ mol<sup>-1</sup> (precursor 2), respectively. It was showed that seeding of the precursor enhances the crystallization of tetragonal leucite. This enabled lowering the temperature and time of heating process significantly.

# Acknowledgment

The authors are grateful to J. Maixner, J. Prokop and P. Novák for their kind assistance with XRD and SEM analyses. This work was a part of the project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", realized under the financial support of the Ministry of industry and trade, Czech Republic.

- [14] M. Novotná, V. Šatava, P. Kostka, D. Ležal, J. Maixner, A. Kloužková, Glass Technol. 45(2), 105 (2004)
- [15] Y. Zhang, M. Lü, D. D. Chen, J. Q. Wu, Mater. Lett. 61, 2978 (2007)
- [16] M. Kohoutková, A. Kloužková, P. Kostka, M. Mrázová, J. Non-Cryst. Solids 354, 741 (2008)
- [17] L. Lv, F. Su, X. S. Zhao, Microporous Mesoporous Mat. 76, 113 (2004)
- [18] W.J. Kim, S.D. Kim, H.S. Jung, D.T. Hayhurst, Microporous Mesoporous Mat. 56, 89 (2002)
- [19] H.J. Lee, Z.M. Kim, O.S. Kweon, I.J. Kim, J. of Eur. Ceram. Soc. 27, 581 (2007)
- [20] D. Uzcátegui, G. González, Catal. Today 107-108, 901 (2005)
- [21] P.N. Joshi, A.N. Kotasthane, V.P. Shiralkar, Zeolites 10, 598 (1990)
- [22] R.J. Francis, D. O'Hare, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3133, (1998)
- [23] J. Pluhař, A. Puškár, J. Koutský, K. Macek, V. Beneš, Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu, (SNTL, Prague, 1987) (in Czech)

# PREPARATION OF LEUCITE-BASED COMPOSITES

<sup>#</sup>ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ, MARTINA MRÁZOVÁ\*, MARTINA KOHOUTKOVÁ\*\*, JAROSLAV KLOUŽEK\*

Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

\* Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of the Institute of Chemical Technology Prague

and the Institute of Rock Structure and Mechanics ASCR, v.v.i., Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic

\*\*Central laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague,

Technická 5, Prague, 166 28, Czech Republic

<sup>#</sup>E-mail: alexandra.klouzkova@vscht.cz

Submitted August 28, 2012; accepted November 26, 2012

Keywords: Leucite ceramics, Hydrothermal, Dilatation, Coefficient of thermal expansion

The aim of this study was to prepare leucite dental composites from two separately synthesized components - tetragonal leucite and glassy matrix. The newly developed procedure is based on the preparation of crystalline tetragonal leucite powder by relatively low temperature synthesis under hydrothermal conditions. Matrix powder was prepared by a classical melting process and subsequent milling of the quenched glass. The dental composites were prepared by mixing of 10 wt. %, 20 wt. % and 30 wt. % of synthesized tetragonal leucite with glass powder followed by pressing and firing. The sintering process was observed by optical microscope and the optimal firing temperature for each composite was determined. Optical and electron microscopy was used to characterise the microstructure of the composites, especially the distribution of the leucite particles in the matrix. Dilatometric measurements proved that the coefficient of thermal expansion of the composites increased up to 44 % in comparison with the basic matrix.

#### INTRODUCTION

In the last few years leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) and leucite ceramics have become the aim of many scientific studies, especially in the field of dental prosthetics. The reason for its extension was the fact that the leucite crystals presented in dental ceramics increased the coefficient of thermal expansion and so allowed the ceramics to be fused with a metal reinforcement. This feature enabled the production of metal-ceramic dental prostheses with satisfactory mechanical properties. Nowadays, metal-ceramic systems are the most extensive dental restorations in dental prosthetics and occupy 70 - 80 % of the total number of all dentures. In addition, leucite ceramics with a higher content of leucite crystals > 40 wt. % is used for all-ceramic systems.

As mentioned above, the coefficient of thermal expansion is one of the most important properties, especially for metal-ceramic systems. The mismatch in CTE of a metal framework and of a ceramic material after the firing process causes the formation of tension, which can lead to the scaling of these materials from each other.

It was reported by Ong et al. [1] that the addition of 15-25 % of t-leucite to the glassy matrix increased the CTE of the resulting composite materials from 17 to 29 %. Yang et al. [2] published a significantly lower increase in the CTE of the composite materials containing 5 - 25 % of t-leucite. The highest addition of leucite (25 %) to the glassy matrix composite caused a CTE increase of 14.5 %. Moreover, it was found that the increasing amount of leucite crystals in composite materials increased the CTE values linearly.

The CTE values of some selected commercial dental materials are provided in the following Table 1. Leucite ceramics suitable for metal-ceramic restorations are represented by the following systems: IPS Classic, IPS d.Sign, Empress I and Ceramco II (containing up to 25 wt. % of leucite crystals). The two systems OPC and Vitadur-N are used for all-ceramic restorations and contain a higher amount of crystalline phase. The afore mentioned system OPC contains ~ 41 wt. % of t-leucite, whereas the system Vitadur-N represents leucite-free ceramics with ~ 55 wt. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For comparison it should be noted that the CTE of commercially available Ni–Cr alloys and alloys of rare metals for metal-ceramic systems ranges from 12.0 to  $15.7 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> [3-5].

The aim of this work was to prepare a leucite dental composite from hydrothermally synthesised t-leucite and glassy matrix and to measure its coefficient of thermal expansion with respect to its possible use for metal or all-ceramic restorations.

Kloužková A., Mrázová M., Kohoutková M., Kloužek J.

	IPS Classic [6]	IPS d.Sign [6]	Empress I [7]	Ceramco II [7]	OPC [4]	Vitadur-N [4]
CTE × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	12.6 ± 0.5	$12.0 \pm 0.5$	14.4	$13.4 \pm 0.1$	$19.2 \pm 0.6$	$7.1 \pm 0.1$
	[20-600°C]	[20-600°C]	[25-500°C]	[25-500°C]	[25-500°C]	[25-500°C]

Table 1. Values of CTE of some selected commercial dental materials.

#### EXPERIMENTAL

Dental leucite composites were produced from two separately prepared components – tetragonal leucite and glassy matrix. Leucite powders were prepared by a hydrothermal method in two steps [8]. The first step comprises the synthesis of analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) from aluminate and silicate solutions, which had been prepared separately by dissolving silica and aluminium raw materials in a 4M sodium hydroxide solution while being stirred permanently. In the second step, t-leucite was prepared by ion exchange of Na<sup>+</sup> ions from analcime for K<sup>+</sup> ions from a 4M solution of KCl. Both syntheses were carried out under hydrothermal conditions in Teflon-lined autoclaves at 200°C. The prepared powders were washed by boiling distilled water, vacuum filtered and dried in an oven at 100°C.

A leucite-free glass frit of the composition 60.9  $SiO_2$ , 9.4  $Al_2O_3$ , 11.8  $K_2O$ , 8.6  $Na_2O$ , 2.3 CaO, 6.6  $B_2O_3$ , 0.1 BaO (all in wt.%) was prepared by melting in a Pt crucible placed in a laboratory furnace heated to 1500°C for 2 hours. After being melted, the specimens were quenched and crushed to pass through a sieve with mesh size 1.5 mm. Crushed samples were grinded in planetary mill to obtain an average particle size of 27  $\mu$ m.

As-prepared powders of t-leucite and the frit containing 5 wt. % of water were well homogenized in a tilting mixer equipped with corundum balls for 1 hour and subsequently pressed into the bars using the pressure 50-60 MPa. These bars having 12.7 mm in diameter were fired in a laboratory vacuum furnace (Clasic, Czech Republic) according to the temperature calculated from the commercial software Sci Glass. The sintering process was observed by optical microscopy, and the optimal firing temperature for each composite was determined. The heating rate was 30°C/min and the sintering temperature was held for 1-2 minutes (Table 2).

The microstructure of the specimens was characterized using optical (Olympus BX 51P) and electron (Hitachi S-4700) microscopy. The surface of the bars

Table 2. Firing schedules.

Initial temperature (IT) (°C)	500
Drying time on IT (min)	10
Vacuum (mbar)	1-10
Heating rate (°C/min)	30
Maximum temperature (°C)	800-1150
Vacuum off temperature (°C)	= max. temperature

was grinded, polished and etched in 3 % HF for 10 s to increase the contrast between amorphous and crystalline phases.

XRD measurements of powder samples were performed on the X'Pert PRO powder diffractometer by means of parafocusing Bragg–Brentano geometry using Cu K $\alpha$  radiation (k = 1.5418 Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data evaluations were performed in the software package X'Pert High Score Plus.

Thermal expansion coefficients (CTEs) were obtained from thermomechanical analysis. The blocks of samples  $5 \times 5 \times 3$  mm were heated (heating rate 5 K min<sup>-1</sup>) in the TMA CX04 equipment (R.M.I. Pardubice, Czech Republic). From the thermal expansion curves using the slope intercept method the values of CTE were determined.



S4700 15.0kV 9.9mm x3.00k SE(M)



Figure 1. SEM images of t-leucite.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

Leucite powders for dental composites were prepared by hydrothermal synthesis. Figure 1 shows SEM images of the analcime obtained in the first step of the preparation procedure. The resulting t-leucite is shown in Figure 2. It can be seen, that homogenous leucite powders with a uniform particle size of  $4\mu$ m have been prepared. These spherical particles of leucite are composed of much smaller crystallite grains of 100 nm (Figure 2 c, d).

Figure 3 shows the diffraction pattern of the amorphous matrix and of the composite powders containing 10, and 20 wt. % of t-leucite. The left image clearly demonstrates the loss of the amorphous phase at the expense of crystalline phase. The second figure shows the angular range 24-32.5° (20) in greater detail, clearly indicating an increase of the amount of crystalline phase (tetragonal leucite).

The powders of the basic matrix and of the composites containing up to 30 wt. % of leucite were pressed into bars and sintered in a vacuum furnace. The sintering process was observed using an optical microscope. Figure 4 shows an insufficiently sintered sample of the matrix material fired at 720°C and a sintered sample fired at 750°C. It was found that the increasing amount of crystalline phase increased the temperature required for sintering of the composite material. Optimal firing temperatures of the composites are listed in Table 3.

Microscopic analysis (Figures 5 and 6) demonstrates that a relatively well (homogeneously) dispersed composite material was prepared at temperatures from 800°C to 1000°C, depending on the content of the crystalline phase. Figure 5 shows images of the sintered samples of the basic matrix and of the composites containing 10, 20 and 30 wt. % of t-leucite obtained by optical microscopy.

Table 3. Firing temperatures of the prepared samples.

	Amount of t-leucite	Firing temperature
Sample	(wt.%)	(°C)
М	0	750
M_10t	10	800
M_20t	20	870
M_30t	30	1000



S4700 15.0kV 10.0mm x100k SE(N

d)

Figure 2. SEM images of t-leucite.

S4700 15.0kV 10.0mm x35.0k SE(M)

Ceramics - Silikáty 56 (4) 341-346 (2012)

c)

The microstructure of the prepared composites was also characterised by scanning electron microscopy (see Figure 6). The first image shows the distribution of leucite particles in the dark matrix (Figure 6a). In the second image etched surface of the spherical leucite particle composed of crystallite grains having average size of 100nm can be seen (Figure 6b).

The thermal expansion coefficient values (CTE) were obtained from dilatometric measurements and are listed in Table 4. The value of CTE increased from  $10.08 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  for the basic matrix to  $14.52 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  for the composite M\_30t in the temperature range 50-450°C. The addition of 30 wt. % of t-leucite caused the increase of CTE of 44 %. In case of the composite M\_20t the increase was 39 % to a CTE value  $14.01 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

#### CONCLUSIONS

Dental leucite composites consisting of two separately synthesized components (tetragonal leucite and glassy matrix) were prepared. Homogenous leucite

Table 4. CTE values of the prepared samples.

	Amount of t-leucite	CTE
Sample	(wt. %)	$(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
М	0	10.08
M_10t	10	12.24
M_20t	20	14.01
M_30t	30	14.52



Figure 3. XRD patterns of the matrix and of the composites containing 10 and 20 wt. % of t-leucite.



Figure 4. OM images of the matrix fired at 720 and 750°C.

powders having a uniform particle size of 4  $\mu$ m were synthesized at 200°C under hydrothermal conditions. The matrix powder was prepared by a classical melting process and subsequent milling of the quenched glass. The dental composites were obtained by mixing of 10 wt. %, 20 wt. % and 30 wt. % of the synthesized tetragonal leucite with glass powder followed by pressing and firing. Microscopic analysis showed that relatively well-homogeneously dispersed composite material was prepared at temperatures from 800°C to 1000°C, depending on the content of the crystalline phase. Dilatometric measurements proved that the coefficient of thermal expansion of the composites increased up to 44 % in comparison with the basic matrix. Prepared composite materials containing 20 wt. % and 30 wt. % of the t-leucite and having the CTE values  $14.01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  and



Figure 5. OM images of the matrix (a) and of the composites containing 10 wt. % (b), 20 wt. % (c) and 30 wt. % (d) of t-leucite.



Figure 6. SEM images of the composite M\_30t containing 30 wt.% of t-leucite.

 $14.52\times10^{-6}\,K^{-1},$  respectively, in the temperature range 50-450°C are suitable materials for metal or all-ceramic restorations.

## Acknowledgement

This work was part of the project No 2A-1TP1/063, "New glass and ceramic materials and advanced concepts of their preparation and manufacturing", supported by the Ministry of Industry and Trade, Czech Republic and by Grant MSM 6046137302.

## References

- 1. Ong J. L., Farley D. W., Norl B. K.: Dent. Mater. 16, 20 (2000).
- Yang Y., Wu J. Q., Rao P., Xin C., Chen D.: Key Engineer. Mater. 280, 1605 (2005).
- 3. Kelly J. R.: Dent. Clin. N. Am. 48, 513 (2004).
- Piche P. W., O'Brien W. J., Groh C. L., Boenke K. M.: J. Biomed. Mater. Res. 28, 603 (1994).
- 5. Mrázová M., Kloužková A.: Ceramics-Silikaty 53, 225 (2009).
- 6. Scientific Documentation IPS Classic, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein 2003.
- 7. Assmann S., Ermrich M., Kunzmann K.: J. Mater. Sci. 12, 833 (2000).
- Novotná M., Kloužková A., Maixner J., Šatava V.: Ceramics-Silikaty 49, 252 (2005).

# Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite

Petra Zemenová · Alexandra Kloužková · Martina Kohoutková · Robert Král

Received: 1 October 2013/Accepted: 9 March 2014/Published online: 10 April 2014 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2014

**Abstract** Raw material kaolin Sedlec Imperial and four types of rehydroxylated samples were used to study the processes of the first and second dehydroxylation of kaolinite by thermal analysis and IR spectroscopy. Activation energy ( $E_a$ ) of these processes was calculated from DSC curves using five isoconversional methods. IR spectroscopy was used to compare structures of the original and rehydroxylated samples. It was proven that the structure of rehydroxylated metakaolinite can closely resemble that of the raw kaolinite under intensive hydrothermal treatment but does not reach the original structure. The  $E_a$  values of the second dehydroxylation reach 87–92 % of  $E_a$  values of the first dehydroxylation.

**Keywords** Kaolinite · Dehydroxylation · Rehydroxylation · Thermal analysis · Kinetics

P. Zemenová (⊠) · A. Kloužková
Department of Glass and Ceramics, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic
e-mail: petra.zemenova@vscht.cz

A. Kloužková e-mail: alexandra.klouzkova@vscht.cz

M. Kohoutková Central Laboratories, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic e-mail: martina.kohoutkova@vscht.cz

#### R. Král

Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, 162 00 Prague, Czech Republic e-mail: kralr@fzu.cz

#### Introduction

Kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) is a two-layer clay mineral lying between dioctahedral 1:1 phyllosilicate. Crystals of kaolinite are hexagonal in shape and are formed by layers of the tetrahedral  $[SiO_4]^{4-}$  and layers of the octahedral  $[Al(OH)_6]^{9-}$  which alternate periodically [1]. Water is bound in the form of four hydroxyl groups in each unit cell. The inner hydroxyl group lies between tetrahedral and octahedral sheet, while three inner-surface hydroxyl groups lie between adjacent kaolinite layers [2]. Characteristic positions of kaolinite peaks in the infrared spectrum (ATR-ZnSe crystal) are found at 3620 cm<sup>-1</sup> for inner hydroxyl group and at 3650, 3671 and 3695 cm<sup>-1</sup> for inner-surface hydroxyl groups. In case of the kaolinite structure with lower degree of ordering, peaks at 3650 and 3671 are replaced by one peak at the position of 3651 cm<sup>-1</sup> [2, 3].

When kaolinite is heated, it loses any physically absorbed water between 100 and 200 °C, i.e. dehydration occurs. Kaolinite transforms to an unstable non-crystalline product, metakaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), after calcination at 450–600 °C, by losing the chemically bound water molecules [4, 5]:

 $Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \ \rightarrow \ Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + \ 2H_2O.$ 

Hydroxyl groups in kaolinite structure are released in two steps. At first, the hydroxyl groups from the surface layer are released, and subsequently the release of inner hydroxyl groups occurs [6]. This process is called dehydroxylation and is accompanied by a mass loss of approximately 14 mass % as estimated from the theoretical composition (46.54 mass % SiO<sub>2</sub>, 39.5 mass % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 13.96 mass % H<sub>2</sub>O) [1]. The process of dehydroxylation is characterised by endothermic effect at curves measured by thermal analysis (DTA or DSC). Exact positions of this

Table 1	Equations	for the	calculation	of	activation	energy
---------	-----------	---------	-------------	----	------------	--------

Kissinger method	[17, 21]
$\ln rac{eta}{T_{ m m}^2} = { m C} - rac{E_{ m a}}{{ m R} T_{ m m}}$	
Kissinger-Akahira-Sunose method	[18]
$\ln rac{eta}{T_{lpha}^2} = \mathrm{C} - rac{E_{\mathrm{a}, lpha}}{\mathrm{R} T_{lpha}}$	
Flynn-Wall-Ozawa method	[18, 22]

 $\ln\beta = C -$ RT. Starink method [18]

$$\ln \frac{\beta}{T_z^{192}} = C - \frac{1.0008 E_{a,x}}{R T_x}$$
  
Tang method [19]

[19]  $\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^{1.894661}} = \mathbf{C} - \frac{1.00145033 E_{\mathrm{a},\alpha}}{\mathbf{R}T_{\alpha}}$ 

 $T_{\rm m}$  Temperature of peak (K),  $T_{\alpha}$  Temperature of the degree of conversion  $\alpha$  (K),  $\beta$  Heating rate (K min<sup>-1</sup>), R Gas constant (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),  $E_a$  Activation energy (kJ mol<sup>-1</sup>), C Constants

effect are influenced by particle size, structure ordering of kaolinite and also by heating rate [7, 8]. Partial dehydroxylation can occur already during the processing of raw materials containing kaolinite, e.g. dry grinding [9, 10].

Processes of rehydration and rehydroxylation are reverse to dehydration and dehydroxylation processes of kaolinite. They occur immediately after low-temperature calcination (below ca. 1,000 °C) of ceramics prepared from clay raw materials by the influence of moisture. At first, physically absorbed water,

which was lost during heating at 100-200 °C, is regained, i.e. rehydration occurs. It is followed by rehydroxylationrecovering of structural hydroxyl groups, during long-time influence of moisture [11–15]. The first reaction of atmospheric moisture with the fired clay is called first rehydroxylation. The second dehydroxylation and subsequent second rehydroxylation can occur when kaolinite is heated repeatedly and then exposed to atmospheric moisture.

The kinetics of dehydroxylation can be studied by several analytical methods (XRD, IR, TA). Thermal analysis can proceed under isothermal or non-isothermal conditions. Dehydroxylation of kaolinite is a reaction of  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$  type. Using thermal analysis for studying kinetic parameters, non-isothermal conditions are often applied. Kinetic parameters can be calculated by simple model-free and isoconversional methods or by more complicated methods based on the direct mechanism [16]. Kissinger method is a well-known model-free method (Table 1) [17]. Using isoconversional methods (e.g. Kissinger-Akahira-Sunose, Flynn–Wall–Ozawa, Starink, Tang (Table 1) [18–22]), activation energy is calculated via degree of conversion, which is constant with values from 0 to 1. The degree of conversion can be calculated from the mass difference at TG curve or by the integration of peak areas from DTA or DSC curves. Activation energy values of the kaolinite dehydroxylation usually range from 140 to 240 kJ mol<sup>-1</sup> [6, 21–23].

 Table 2
 Chemical composition of the raw material [mass %]

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Content/mass %	49.89	46.89	1.10	0.30	0.40	0.30	1.10	0.03



material

Fig. 2 Infrared spectra of the raw material

Fig. 3 DSC curves of the raw

material at different heating

rates



 Table 3
 Values of the temperature of peak extremum for the first

dehydroxylation					
Heating rate/K min <sup>-1</sup>	5	10	20	30	40
Temperature of peak extremum/ °C	518	541	565	578	597
TG/mass %	12.08	12.10	12.09	12.09	12.10

The aim of this work was to study the process of kaolinite dehydroxylation using thermal analysis and to compare activation energies of the first and second dehydroxylation.

#### Experimental

Kaolin Sedlec Imperial (Czech Republic) in the form of welldried gently ground powder was used as the raw material. It was heated in a Pt crucible in a laboratory furnace at the rate of 10 K min<sup>-1</sup>. The choice of calcining conditions (C)—2 h at 600 °C and 96 h at 450 °C—was based on previous research [24]. Products of calcinations were subsequently hydrothermally treated (HA) in laboratory autoclaves at 230 °C (2.77 MPa) for 10 and 100 h. A solid/solution ratio of 1 g sample/20 mL water was used in the experiments. All samples were dried until a constant mass (2 h at 105 °C) was attained before IR and thermal analyses.

Fig. 4 DSC curves of the raw material and hydrothermally aged samples at the heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>



**Fig. 5** Infrared spectra of the raw material and hydrothermally aged samples



The chemical composition of the raw material was determined by X-ray fluorescence analysis (Sequential WD-XRF spectrometer ARL 9400 XP<sup>+</sup>). The particle size distribution was evaluated by laser diffraction (Fritsch Analysette 22 NanoTec). X-ray diffraction analysis (Diffractometer PANalytical X'pert Pro) was used to identify accessory minerals in the raw kaolin sample. The structural ordering of the raw material and treated samples was characterised by infrared spectroscopy (spectrometer Nicolet IS 10, Thermo Scientific). Measured data were evaluated using programs Omnic and Origin. Thermal analyses were performed with a Setaram Setsys Evolution 16 system (DSC-TG) using  $25 \pm 0.02$  mg of sample at the heating rates of 5, 10, 20, 30 and 40 K min<sup>-1</sup> in the temperature range of 20–1200 °C in argon flow at atmospheric pressure. DSC data were used to calculate the activation energy of the dehydroxylation process using five methods listed in Table 1. The degree of conversion was calculated by the integration of endothermic peak area from the DSC curve. The percentage of kaolinite in samples was calculated from TG curves and related to its theoretical composition [25].

**Fig. 6** Degree of conversion of the raw material at different heating rates



637

**Fig. 7** Degree of conversion of the raw material (1) and hydrothermally aged samples (2) at the heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>



Table 4 Values of the activation energy for the first and second dehydroxylation

Method	1. Dehydroxylation activation energy/kJ mol <sup>-1</sup>	2. Dehydroxylat energy/ % 600 °	cion activation <sup>o</sup> C (2 h)	2. Dehydroxylation activation energy/ % 450 °C (96 h)		
		10 h 230 °C	100 h 230 °C	10 h 230 °C	100 h 230 °C	
Kissinger	149	94.0	105.4	92.5	98.9	
Kissinger-Akahira-Sunose	157	87.9	92.1	87.4	89.6	
Flynn–Wall–Ozawa	162	88.1	92.3	87.7	90.0	
Starink	157	88.0	92.1	87.4	89.6	
Tang	159	87.3	91.6	86.5	88.9	

#### **Results and discussion**

The raw material (kaolin) is characterised by chemical composition of the main oxides recalculated to 100 mass % listed in Table 2 and particle mean value 3.2  $\mu$ m. Raw material contains kaolinite as the main crystalline phase accompanied by small amount of quartz and mica (Fig. 1). The samples contained only quartz and mica after calcinations at 450 °C as well as at 600 °C. IR spectrum of kaolin with detailed positions of hydroxyl groups is shown in Fig. 2. The band at 3620 cm<sup>-1</sup> belongs to inner hydroxyl group and bands at 3654, 3668 and 3691 cm<sup>-1</sup> belong to inner-surface hydroxyl groups.

Figure 3 shows DSC curves of the first kaolinite dehydroxylation (raw material) measured at different heating rates. The extremum of peak shifts to higher temperatures, and the peak area increases with the increasing heating rate. All curves are symmetric, and the initial stage of the dehydroxylation process is very similar. The shape of the peak corresponds to the structure ordering and the value of the reaction order. The values of peak extremum for particular heating rates are listed in Table 3. The mass change measured at 10 K min<sup>-1</sup> is 12.1 mass %, which corresponds to 86.9 % of kaolinite in the raw material.

Four types of rehydroxylated samples were used to study second dehydroxylation of kaolinite. The effect of calcination conditions and hydrothermal treatment on the structure and the amount of rehydroxylated kaolinite was monitored. Figure 4 shows dehydroxylation DSC curves of the raw material and the rehydroxylated samples at the heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. The dehydroxylation of all rehydroxylated samples proceeded at lower temperatures compared to the raw material. The temperature of the extremum of peaks of the rehydroxylated samples shifts to lower temperature with the increasing disorder of the kaolinite structure. The curves of rehydroxylated samples are asymmetric, which are due to the decreasing structural order. The process of rehydroxylation of the studied samples is affected especially by the conditions of hydrothermal treatment, not by the conditions of calcination. The amount of kaolinite in hydrothermally treated samples was 50.7 % (C600 °C\_HA10 h), 60.7 % (C600 °C\_HA100 h), 51 % (C450 °C\_HA10 h) and 57.9 % (C450 °C\_HA100 h).

The structure of rehydroxylated samples was studied by IR spectroscopy (Fig. 5). It is obvious that the conditions of rehydroxylation have a strong effect on the degree of ordering of the kaolinite structure—i.e. on the existence and the distance of OH bonds. The IR spectra of the hydrothermally treated samples at 230 °C for 100 h very closely resemble that of the raw kaolinite, but do not reach the original structure. They show all four characteristic positions of hydroxyl groups, but do not reach the intensity of the raw material.

The kinetics of dehydroxylation was studied using five methods. Figure 6 shows degrees of conversion of the raw material at five different heating rates for the first dehydroxylation. Degrees of conversion for the first and second dehydroxylation at the heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> are compared in Fig. 7. Calculated values of the activation energies  $(E_{\rm a})$  of the first and second dehydroxylation are listed in Table 4. The  $E_a$  value of the first dehydroxylation calculated by Kissinger method was 149 kJ mol<sup>-1</sup>. Using other four methods, the  $E_a$  value ranges from 157 to 162 kJ mol<sup>-1</sup>, which is in good agreement with the literature data  $(176 \text{ kcal mol}^{-1} [6], 195 \text{ kJ mol}^{-1} [23] \text{ or } 178 \text{ kJ mol}^{-1}$ [26]). The activation energy was calculated also for four types of rehydroxylated samples. The  $E_a$  values of the second dehydroxylation are related to the corresponding  $E_a$  of the first dehydroxylation and presented in % in Table 4. Samples which were hydrothermally treated for 10 h at 230 °C reached approximately the same values of  $E_a$ . In the case of harsher conditions (100 h at 230 °C), the values of  $E_a$  were higher and closer to the  $E_a$  values of the raw kaolinite. With regard to the asymmetry of DSC curves for rehydroxylated samples, the Kissinger method was found unsuitable for comparing the first and second dehydroxylation.

#### Conclusions

It was proven that the process of dehydroxylation of rehydroxylated samples (second dehydroxylation) proceeds at lower temperatures compared to the dehydroxylation of the raw material (first dehydroxylation). The shift is influenced by the degree of ordering of the kaolinite structure. Using intensive hydrothermal treatment, the structure of the rehydroxylated metakaolinite resembles that of the kaolinite, but even after 100 h at 230 °C, it does not reach the original structure. The activation energy  $(E_a)$  value was calculated from DSC curves using five methods. The  $E_a$  values of the first dehydroxylation of kaolinite range from 149 to 162 kJ mol<sup>-1</sup>. The  $E_a$  values of the second dehydroxylation reach 87–92 % of  $E_{\rm a}$  values of the first dehydroxylation. Kissinger method was found unsuitable for describing dehydroxylation processes in kaolinite, while the other four methods provide comparable values.

Acknowledgements The financial support was obtained from Specific University Research (MSMT No. 21/2012 and MSMT No. 20/2013).

#### References

- Murray H. Applied Clay Mineralogy. Volume 2. Elsevier Science; 2007.
- Madejová J. FTIR techniques in clay minerals studies. Vib Spectrosc. 2003;31:1–10.
- Vaculíková L, Plevová E, Vallová S, Koutník I. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Acta Geodyn Geomater. 2011;8(1):59–67.
- 4. Davies TW, Hooper RM. Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation. J Mat Sci Lett. 1985;4(4):39–42.
- Hanykýř V, Kutzendörfer J. Technologie Keramiky. Praha: Silikátový svaz; 2008.
- Stoch L, Waclawska I. Dehydroxylation of kaolinite group minerals I. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. J Therm Anal. 1981;20:291–304.
- 7. Castelein O, Soulestin B, Bonnet JP, Blanchart P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. Ceram Intern. 2001;27:517–22.
- Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. J Res Natl Bur Stand. 1956;57: 217–21.
- Redfern SAT. The kinetics of dehydroxylation of kaolinite. Clay Miner. 1987;22:447–56.
- Kristóf J, Frost R, Kloprogge J, Horváth E, Makó É. Detection of four different oh-groups in ground kaolinite with controlled-rate thermal analysis. J Therm Anal Calorim. 2002;69:77–83.
- Shoval S, Yadin E, Panczer G. Analysis of thermal phases in calcareous iron age pottery using FT-IR and Raman spectroscopy. J Therm Anal Calorim. 2011;104:515–25.
- Wilson MA, Carter MA, Hall C, Hoff WD, Ince C, Savage SD, Mckay B, Betts IM. Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics. Proc R Soc A. 2009;465: 2407–15.
- Tosheva L, Mihailova B, Wilson MA, Carter MA. Gravimetric and spectroscopic studies of the chemical combination of moisture by as-fired and reheated terracotta. J Eur Ceram Soc. 2010;30: 1867–72.
- Bowen PK, Drelich J, Scarlett TJ. Modeling rehydration/rehydroxylation mass-gain curves from Davenport ceramics. J Am Ceram Soc. 2013;96(3):885–91.

- Hall C, Hamilton A, Wilson MA. The influence of temperature o rehydroxylation [RHX] kinetics in archaeological pottery. J Archaeol Sci. 2013;40:305–12.
- Saikia N, Sengupta P, Gogoi PK, Borthakur PC. Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge. Appl Clay Sci. 2002;22:93–102.
- 17. Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem. 1957;29:1702–6.
- Starink MJ. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. Thermochim Acta. 2003;404(1):163–76.
- Tang W, Liu Y, Zhang H, Wang C. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. Thermochim Acta. 2003;408: 39–43.
- Dion P, Alcover JF, Bergaya F, Ortega A, Llewellyn PL, Rouquerol F. Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite. Clay Miner. 1998;33:269–76.
- Sahnoune F, Saheb N, Khamel B, Takkouk Z. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite. J Therm Anal Calorim. 2012;107(3):1067–72.
- Mamleev V, Bourbigot S, Le Bras M, Lefebvre J. Three modelfree methods for calculation of activation energy in TG. J Therm Anal Calorim. 2004;78:1009–27.
- Ptáček P, Soukal F, Opravil T, Havlica J, Brandštetr J. The kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. Powder Technol. 2011;208:20–5.
- Zemenová P, Kloužková A, Kohoutková M. Ageing of low-firing prehistoric ceramics in hydrothermal conditions. J Process Appl Ceram. 2012;6(1):59–64.
- Haq A, Iqbal Y, Khan MR. Phase and microstructural characterization of kaolin clays from north western Pakistan. J Park Mater Soc. 2009;3(2):77–90.
- Prodanović D, Živković ŽD, Dumić M. The kinetics of dehydroxylation and mullitization of Zettlitz kaolin in the presence of Calcium(II) as an ingredient. Thermochim Acta. 1989;156:61–7.

Contents lists available at ScienceDirect

# **Applied Clay Science**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay



Research paper

# Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age



## Alexandra Kloužková<sup>a</sup>, Petra Zemenová<sup>a</sup>, Martina Kohoutková<sup>b,\*</sup>, Zdeněk Mazač<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic

<sup>b</sup> Central Laboratories, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic

<sup>c</sup> Regional Museum in Kolín, Brandlova 35, 280 02 Kolín, Czech Republic

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 11 May 2015 Received in revised form 27 October 2015 Accepted 1 November 2015 Available online 14 November 2015

Keywords: Ceramics Rehydroxylation Kaolinite IR TA Moon-shaped ceramic idol

### ABSTRACT

Sources of raw materials and identification of the provenance of ancient ceramics as well as the estimation of the firing temperatures of ceramic findings are two principal problems archaeologists solve with material scientists. These two problems are closely interconnected. This paper is focused on the identification of clay mineral kaolinite in a ceramic body of archaeological ceramic idol in comparison with a reference kaolinitic raw material. Kaolinite identified in studied ceramic samples can be from a primary source or a product of rehydroxylation of metakaolinite of the ceramics. The rehydroxylation process is simulated here in laboratory conditions in an autoclave by modifications of standardized test methods. The rehydroxylation process was studied on a kaolinitic raw material and the acquired results were then applied to evaluate samples of a unique archaeological object from the Late Bronze Age — a moon-shaped ceramic idol, which was found at an archaeological site near Prague in the Czech Republic, XRF, XRD, TG-DTA, TG-DSC and IR analyses were used to study this process, XRD and TA proved the presence of the clay mineral kaolinite in its end parts. A small amount of kaolinite was also detected in the central part, but only by TA. It was proved that kaolinite in the end parts originated from raw material and that its presence in the central part was caused by the rehydroxylation of the metakaolinite. It was probably due to the use of the moon-shaped ceramic idol as an andiron in an open fireplace.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The Czech Republic has been settled since prehistoric times and ceramic objects were produced ever since. Archaeological ceramics were produced especially from natural raw materials and were fired usually at temperatures below 1000 °C (Kloužková et al., 2009). These raw materials were usually from local sources near the settlement (Podborský, 1997). Low-fired archaeological ceramics usually contained quartz, feldspars (microcline, orthoclase, plagioclase as albite), micas (muscovite, biotite, sericite), carbonates (calcite, dolomite), fired clay minerals as well as reformed clay minerals (kaolinite, illite or/and montmorillonite) (Albeque, 1974; Hanykýř et al., 2009). Mineralogical composition of ceramic objects also depended on their firing temperature (Hanykýř et al., 2009; Kloužková et al., 2009). Some crystalline phases disappeared and some new phases arose during a firing process. Other changes proceed during the long-time burial of ceramic objects under the ground, such as ageing of the low fired clays. This paper is focused on changes of a clay mineral kaolinite during firing and ageing processes.

Corresponding author. E-mail address: martina.kohoutkova@vscht.cz (M. Kohoutková).

### 1.1. Kaolinite

Kaolinite Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> is a clay mineral which is used for a ceramics fabrication from its very beginnings.

When kaolinite is heated, it looses any physically absorbed water between 100 °C and 200 °C. i.e. dehvdration occurs. Kaolinite transforms to an unstable non-crystalline product, metakaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), after calcination at 450-600 °C, by loss of chemically bound water, (Hanykýř and Kutzendörfer, 2008; Ilić et al., 2010), i.e. dehydroxylation occurs. Residues of the crystalline kaolinite can still be detected at 500 °C by XRD (McConville et al., 1998). During dehydroxylation, two hydroxyl-groups in the kaolinite structure interact together to form one molecule of water (Brindley and Nakahira, 1957). The process of dehydroxylation is accompanied by a mass loss of approximately 14 wt.% (Drzal et al., 1983). A spinel  $(2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2)$  is formed from metakaolinite above temperature 925 °C, and then spinel transforms to mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) and cristobalite (SiO<sub>2</sub>) at 1050 °C, (Ptáček et al., 2010; Wilson et al., 2009).

The unstable meta-clay (metakaolinite) fired at temperatures below 950 °C can partially rehydroxylate to the structures close to that of the original clay (kaolinite) (Hanykýř et al., 2004; Pollard and Heron, 2008; Shoval et al., 1991; Wilson et al., 2009). The difference between rehydration and rehydroxylation lies in the bonding of water molecules. Rehydration is the process of regaining of physically absorbed water, which was lost during heating at 100–200 °C, while rehydroxylation implies recovering most of the structural hydroxyl groups. Both processes — rehydration and rehydroxylation are influenced especially by humidity (Drelich et al., 2013) and temperature (Wilson et al., 2009). The processes of rehydration and rehydroxylation are called ageing. Natural ageing occurring during the long-time burial of a ceramic object under the ground can be simulated in laboratory by using hydro-thermal conditions in an autoclave by standardized test methods — e.g. according to the French standard method (NF P 13–302, 1983) and its modifications.

Ageing can lead to moisture expansion (Hanykýř et al., 2004). Moisture expansion of a ceramic body is affected by chemical composition, firing temperature and also by the surrounding temperature (Almeida et al., 1997; Cole, 1962). Especially the firing temperature is very important in the study of moisture expansion as it determines the formation of crystalline phases that reduce the moisture expansion.

Kaolinite can be identified by analytical methods such as X-ray diffraction (XRD), thermal analyses or Infrared spectroscopy (IR) (Ion et al., 2010; Krapukaityté et al., 2008; Shoval et al., 2011; Shoval and Paz, 2015). XRD is a traditional method used for mineralogical analyses of crystalline phases in ceramic objects (Drebushchak et al., 2005; Kloužková et al., 2012; Papadopoulou et al., 2006), however it is unsuccessful in an identification of non-crystalline phases, so the presence of metakaolinite cannot be detected by XRD. IR spectroscopy is used to monitor frequency bands attached to kaolinite hydroxyl groups. Characteristic positions of the OH deformation hydroxyl groups and of the OH stretching hydroxyl groups of kaolinite in IR spectrum measured using reference kaolin KGa-1b (Georgia, USA) by ATR crystal (ZnSe) are found at 912 and 937, and between 3619 and 3689 cm<sup>-1</sup> respectively. Kaolinite can have different ordering of the structure. Kaolinite with ordered structure has IR bands at 3689, 3669 and 3651  $\text{cm}^{-1}$ , belonging to inner-surface OH bonds, and peak at  $3619 \text{ cm}^{-1}$  which belongs to the inner OH bond. Kaolinite with a lower degree of ordering has peaks at 3689, 3619 and 3650  $\text{cm}^{-1}$ , with the last two substituting the bands at 3669 and 3651 cm<sup>-1</sup> (Madejová and Komadel, 2001). Thermal analyses are used to study processes of kaolinite dehydration and dehydroxvlation. The studies (Kissinger, 1956; Ptáček et al., 2010) have shown that increasing the heating rate shifts both the extremum of endothermic peak (related to dehydroxylation) and the extremum of exothermic peak (related to crystallisation) to higher temperatures. The temperature of the peak extremum of the kaolinite dehydroxylation for the heating rate 10 °C min<sup>-1</sup> lies in the interval 500–560 °C (Ptáček et al., 2010; Sahnoune et al., 2012; Vaculíková et al., 2011).

The aim of this work was to determine whether kaolinite that was identified in an object of archaeological ceramics was from the primary

Zdiby - end part 2

source or if it was a product of rehydroxylation of metakaolinite. The process of rehydroxylation is studied here on a kaolinitic raw material under hydrothermal conditions, and the results were then applied to the study of an archaeological ceramic idol.

### 2. Materials and methods

The process of ageing was studied on the samples of the kaolinitic raw material and on the samples of archaeological ceramics from prehistoric times — a moon-shaped ceramic idol.

### 2.1. Kaolinitic raw material

The kaolinitic raw material (KRM) was a reference Kaolin Sedlec Imperial. It corresponded in chemical and mineralogical composition to the plastic component in the studied archaeological object, but with a higher amount of kaolinite in order to monitor well its changes during calcination and subsequent hydrothermal treatment.

#### 2.2. Archaeological samples

Zdiby - end part 1

The archaeological object -a moon-shaped ceramic idol (Fig. 1), was found in Zdiby-Přemyšlení, near Prague in the Czech Republic in a prehistoric settlement and is dated to the Late Bronze Age (Reinecke HaB stage). Moon-shaped idols were remarkable types of archaeological ceramic artefacts, sometimes also called moon idols, mondidoles or firedogs. The first moon-shaped idols originate from the 9th century BC. During the Late Bronze Age and subsequently early Iron Age they became typical in the wide region of the Western and Central Europe (Matzerath, 2009; Zemenová, 2010; Tikonoff, 2011). In the Late Iron Age their appearance gradually diminished and remained only in Northern Germany, Scandinavia and Balkan Peninsula (Steuer, 1993; Mazač and Kloužková, 2012). The function of these objects was not satisfactorily resolved so far. It is supposed, that their use could be ritual or practical (e.g. as an andiron) (Hager, 2007; Steuer, 1993). In the Czech territory, moon shaped ceramics idols are usually associated with the Urnfield Culture, but the research in last twenty years have proved their presence also in the settlements (Mazač, 2000; Mazač and Kloužková, 2012).

The studied archaeological moon-shaped ceramic idol is long ceramic block, trapezoidal in section, with horns at both ends, which is typical for Štítary culture in Bohemia (Zemenová, 2010; Mazač and Kloužková, 2012). Samples for analyses were taken from the middle part (Zdibycentral part) and from both horns at the end parts (Zdiby – end part 1 and end part 2).



Fig. 1. The moon-shaped idol from the Bronze Age found in Zdiby. Photo by Z. Mazač.

### 2.3. Sample preparation and experimental methods

Powder samples of the archaeological ceramic idol (Zdiby - central part, end part 1 and end part 2 - Fig. 1) and of the kaolinitic raw material (KRM) were prepared in an agate mortar in the form of fine powder. The KRM samples were calcined at 600 °C with soaking times from 10 to 120 min. In line with the study of archaeological ceramics, the effect of prolonged calcination at lower temperature (96 h at 450 °C) was also studied for the KRM samples. The sample of Zdiby-end part 2 was calcined at 600 °C with a soaking time of 120 min. The original sample of Zdiby-central part and the calcined samples of the KRM and Zdibyend part 2 were treated in an autoclave under laboratory conditions by French standard method (conditions 5 h at 180 °C) and its modifications of time and temperature (10 h at 230 °C). A solid/solution ratio of 1 g sample/20 ml water was used in the experiments. After the run times the samples were immediately centrifuged and dried in an oven at 105 °C for 120 min. All samples were analysed by XRD and IR spectroscopy, selected ones also by thermal methods (TG-DTA, TG-DSC). XRF analysis was used only for the original samples of the archaeological ceramic idol and for the kaolinitic raw material (KRM).

The chemical composition of the dried powder samples was determined by X-ray fluorescence analysis using an ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer equipped with a Rh anode end-window X-ray tube type 4GN fitted with 50 µm Be window. All peak intensity data were collected by software WinXRF in vacuum. The generator settingscollimator-crystal-detector combinations were optimised for all 82 measured elements with an analysis time of 6 s per element. The obtained data were evaluated by standardless software Uniquant 4. The analysed powders were pressed into pellets about 5 mm thick and diameter of 40 mm without any binding agent and covered with 4 µm supporting polypropylene (PP) film. The time of measurement was about 15 min.

Mineralogical composition of powder samples was identified by Xray diffraction analysis (XRD). X-ray powder diffraction data were collected at room temperature with an X'Pert PRO  $\theta$ – $\theta$  powder diffractometer with parafocusing Bragg–Brentano geometry using CuK<sub> $\alpha$ </sub> radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data were scanned with an ultrafast detector X'Celerator over the angular range 5–60° (2 $\theta$ ) with a step size of 0.0167° (2 $\theta$ ) and a counting time of 20.32 s step<sup>-1</sup>. Data evaluation was performed in the software package HighScore Plus 3.0e.

For thermal analysis (DTA, DSC, TG) the STA Setaram Setsys Evolution 16 system for  $25 \pm 0.02$  mg of samples was used with the heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in the temperature range of 20–1200 °C in argon flow in an alumina crucible. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> release was measured by mass spectrometer Omni Star, Pfeiffer Vakuum, in the range of 300 AMU.

Infrared spectroscopy was used for the identification of OH bonds in kaolinite (IR-Spectrometer Nicolet IS 10, Thermo Scientific). The spectra of dried powder samples were measured by ATR crystal of ZnSe under ambient conditions in the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup> by collecting 128 scans. Data were evaluated by the programmes Omnic and Origin. Measured spectra were arranged to the same position according to the position at 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Results and discussion

The chemical composition of the samples of archaeological ceramic idol and of the kaolinitic raw material (KRM) is presented in Table 1

 Table 1

 Chemical composition (XRF analysis) of the archaeological ceramics and of the kaolinitic raw material [wt.%].

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O
Kaolinitic raw material	50	47	1.1	0.3	0.4	0.3	1.1	0
Zdiby-central part	68	22	3.5	0.9	1.5	1.1	2.3	0.2
Zdiby-end part 1	68	23	3.4	0.9	1.1	1.3	2.1	0.2
Zdiby-end part 2	68	23	3.5	0.9	1.3	1.3	2.2	0.2

#### Table 2

Chemical composition-trace elements (XRF analysis) of the archaeological ceramics and of the kaolinitic raw material [wt%].

	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$Cr_2O_3$	ZnO	SrO	$ZrO_2$	BaO	$Nb_2O_5$	MnO
Kaolinitic raw mat.	0.1	0	0	0	0	0.01	0	0	0
Zdiby-central part	0.2	0.02	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1	0.01	0.02
Zdiby-end part 1	0.1	0.02	0.01	0.01	0	0.1	0	0.02	0.02
Zdiby-end part 2	0.2	0.02	0.01	0.01	0	0.1	0.04	0.02	0.02

(main components) and Table 2 (admixtures). Samples of the ceramic idol exhibit very small differences, which are the result of an inhomogeneity of the ceramics materials. The archaeological ceramic idol contains higher amount of SiO<sub>2</sub> compared to that of kaolinitic raw material, which is caused by the differences in mineralogical composition as can be seen in Fig. 2 showing XRD patterns of the samples. The archaeological ceramic idol contains as the dominant crystalline phase quartz, while kaolinite was the dominant phase in the original KRM sample. Samples of the archaeological ceramic idol also contain mica (muscovite and sericite), and feldspars (orthoclase, microcline and plagioclase). The samples from the end parts contain also kaolinite. Small amounts of quartz and mica were also identified in the KRM sample.

Fig. 3 shows the results of thermal analysis (TG, DTA, release of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) for the KRM and the archaeological ceramic idol. In case of the KRM and the end parts of the ceramic idol the loss of a water was registered at 100–250 °C, related to the loss of remaining loosely bound water and to a dehydration of kaolinite, and at 400–600 °C, related to a dehydroxylation of kaolinite (removal of chemically bound water). The sample from the central part showed only a very small effect in the dehydroxylation stage (400–600 °C). Accordingly, the presence of an unstable product of dehydroxylation — metakaolinite, is expected. DTA curves of all three samples showed endothermic peaks related to a transformation from  $\beta$ -quartz to  $\alpha$ -quartz (~570 °C), then an endothermic peak, which is related to the crystallisation of a spinel structure (~940 °C). The release of CO<sub>2</sub> and the corresponding exothermic effect indicated the presence of organic substances.

Fig. 4 shows the IR results in identification the degree of ordering of kaolinite structure in the original samples in the band ranges 4000–3000 cm<sup>-1</sup>. The KRM sample has a degree of ordering indicated by four bands in the range 3619–3690 cm<sup>-1</sup>. The sample of Zdiby-end part 2 has a lower degree of ordering compared to the KRM sample, indicated by the bands at the positions 3619 and 3689 and a very small peak at the position 3650 cm<sup>-1</sup>. IR spectroscopy did not prove the presence of kaolinite in the sample Zdiby-central part. The KRM



Fig. 2. XRD patterns of the kaolinitic raw material and of the archaeological ceramics Zdiby — central part, end part 1 and end part 2.



Fig. 3. Curves of DTA, TG, release of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>: a) KRM, b) Zdiby-central part and c) Zdiby-end part 2.

sample also shows a wide band at about  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , which is ascribed to absorbed water.

Fig. 5 shows the influences of soaking time and different hydrothermal conditions during the ageing on the presence and structure of kaolinite were studied first on the KRM samples. The KRM samples with the soaking time 10 min contained kaolinite after calcination and also after hydrothermal ageing at different conditions. The amount of kaolinite increased with increasing temperature and time of the hydrothermal treatment. The sample after hydrothermal treatment 10 h at 230 °C showed higher amount of kaolinite compared to the original sample (see the intensity of peaks at 12.5 °2 Theta). The apparently lower content of kaolinite in the original sample can be caused by its delamination or by an increase of the structure disordering during its preparation to fine powder (Horváth et al., 2003).

All the samples of the original and the treated KRM had a very similar degree of ordering of the kaolinite structure as evidenced by infrared spectra (Fig. 6). Positions of the bands at 3693, 3667 and 3654 cm<sup>-1</sup> belonging to the inner-surface OH bond and the band at 3620 cm<sup>-1</sup> belonging to the inner OH bond were identified. Differences at positions 3620 and 3693 cm<sup>-1</sup> are only in their absorbance. Samples after calcination showed a lower peak at 3654 cm<sup>-1</sup> compared to the other samples. The intensity of OH bonds is affected by defects in the kaolinite structure.



**Fig. 4.** IR spectra of the KRM sample and of the archaeological ceramics Zdiby – central part and end part 2.

KRM samples with soaking times from 30 to 120 min showed the same results after calcination and hydrothermal ageing by the modified French standard method (5 h at 180 °C) — no kaolinite was identified. Strong XRD peak of kaolinite was observed only after hydrothermal ageing at 230 °C for 10 h (Fig. 7), but the IR degree of ordering of the kaolinite structure is very low (Fig. 8). The KRM sample with soaking time 120 min had the same degree of ordering as the sample with soaking time 30 min (Fig. 9), but the XRD amount of kaolinite was lower (Fig. 10). The KRM sample with prolonged calcination at lower temperature (96 h at 450 °C) showed similar results as the KRM sample calcined at 600 °C for 120 min, i.e. a smaller amount of kaolinite with a lower degree of structural ordering compared to the original sample. Soaking times as well as calcination temperatures have a strong effect on the breakdown of the kaolinite structure and the formation of metakaolinite.

Fig. 11 shows DSC curves of the original and treated KRM samples. The peaks of the rehydroxylated samples shift to lower temperatures with increasing disorder of the kaolinite structure. The shift in the dehydroxylation temperature is related to the difference in the OH–OH distance. The distance in rehydroxylated samples is shorter than in the original sample, so the release of hydroxyl groups from the structure occurs at a lower temperature (Muller et al., 2000). The asymmetry of the DSC curves is related to decreasing order of reaction of the rehydroxylation processes. DSC curves of the samples calcined for 2 h at 600 °C and 96 h at 450 °C and subsequently hydrothermally treated for 10 h at 230 °C are nearly overlapping.

The samples of the archaeological ceramic idol were hydrothermally treated by harsher conditions, as the modified French standard method did not have any effect on rehydroxylation of the KRM samples calcined



Fig. 5. XRD patterns of the KRM after calcination 10 min at 600 °C and hydrothermal ageing.



Fig. 6. IR spectra of the KRM after calcination 10 min at 600 °C and hydrothermal ageing.

for times longer than 30 min. In the case of the studied archaeological object long-time firing can be assumed. The sample from the end part did not contain kaolinite after calcination at 600 °C for 120 min and after its hydrothermal ageing at 230 °C for 10 h, according to the XRD analysis. The same result was obtained for the sample from the central part, which was only hydrothermally aged. Fig. 12 shows by IR that the sample Zdiby-central part was not exposed to higher temperature than 950 °C and contained the unstable phase metakaolinite, which absorbed a small amount of water in form of OH groups during the hydrothermal treatment, as apparent at positions 3620 and 3654 cm<sup>-1</sup>.

The presence of OH groups in the hydrothermally treated sample Zdiby-central part was also confirmed by thermal analysis (Fig. 13). The endothermic peak, which is characteristic for the dehydroxylation, of the sample Zdiby-central part is at approximately the same position as the peak of the hydrothermally treated sample from the end part Zdiby-end part 2. However, the peak position, i.e. temperature of kaolinite dehydroxylation in the original sample Zdiby-end part 2 is about 50 °C higher.

### 4. Conclusions

Experiments with the samples of kaolinitic raw material using hydrothermal conditions proved that unstable non-crystalline metakaolinite



Fig. 7. XRD patterns of the KRM after calcination 30 min at 600 °C and hydrothermal ageing.



Fig. 8. IR spectra of the KRM after calcination 30 min at 600 °C and hydrothermal ageing.

had the ability of rehydroxylation. The degree of the partial recovery of OH bonds was influenced not only by the temperature but also by the soaking time of the firing process. Long soaking times at lower temperatures had the same effect on kaolinite structure ordering as short soaking times at higher temperatures. It was showed that conditions of the hydrothermal treatment simulating natural ageing process were very important for kaolinite rehydroxylation studies. Hydrothermal ageing by the modified French standard method did not lead to rehydroxylation in the calcined kaolinitic raw material for soaking times longer than 30 min. Rehydroxylation of the OH bond into the metakaolinite structure was observed when harsher conditions of the hydrothermal treatment (10 h at 230 °C) were used.

Comparing the results of the treated kaolinitic raw material and the studied samples of the archaeological moon-shaped ceramic idol from Prague–Zdiby, it can be concluded that kaolinite identified in the end parts of the object represents primary kaolinite (from natural raw material) and is not a product of rehydroxylation process. It was proved that dehydroxylation of the rehydroxylated kaolinite proceeded at lower temperature compared to the primary kaolinite as the dehydroxylation peak at DSC curve shifted to lower temperature. The presence of primary kaolinite in the end parts and its absence from the central part suggest that the object was not fired uniformly, probably due to



Fig. 9. IR spectra of the KRM after calcination 2 h at 600  $^\circ\rm C$  and 96 h at 450  $^\circ\rm C$  and hydrothermal ageing.

0.03



Fig. 10. XRD patterns of the KRM after calcination 2 h at 600  $^\circ C$  and 96 h at 450  $^\circ C$  and hydrothermal ageing.

its exposure to an open fireplace. The end parts were exposed to a temperature lower than 450–600 °C. The central part was exposed to higher temperatures (600–800 °C) compared to the end parts and kaolinite was not detected by XRD analysis. It was proved that the small amount of kaolinite detected in the central part by thermal analysis was a product of rehydroxylation. The presented study confirmed the hypothesis of archaeologists that the ceramic idol was used as an andiron in an open fireplace.

### Acknowledgements

Financial support by Specific University Research (MSMT No. 20/2014) is gratefully acknowledged.

The authors are grateful to the Institute of Physics CAS for the permission to perform thermal analyses using their equipment.



Fig. 11. DSC curves of the first and second dehydroxylation of the kaolinitic raw material.



**Fig. 12.** IR spectra of archaeological ceramics Zdiby-central part-original and after hydrothermal ageing, and Zdiby-end part 2-original, after calcination 120 min. 600 °C and after hydrothermal ageing.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.002. These data include the Google map of the most important areas describe in this article.

### References

Albeque, M., 1974. Action de la vapeur d'eau les silicates ayant pris naissance á la cuision de pâtes céramiques. Theses presentees pour l'obtention du titre de Docteur de l'Universite de Paris VI, Paris.



**Fig. 13.** DSC curves of archaeological ceramics Zdiby-central part-original and after hydrothermal ageing, and Zdiby-end part-original, after calcination 120 min. 600 °C and after hydrothermal ageing.

Almeida, I.V., Ferreira, V.M., Correia, A.M.S., 1997, Moisture expansion in ceramic building materials. Key Eng. Mater. 132-136, 2176-2179.

Brindley, G.W., Nakahira, M., 1957. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. I Am Ceram Soc 40 346–350

- Cole, W.F., 1962. Moisture-expansion characteristics of a fired kaolinite-hydrous micaguartz clav. J. Am. Ceram. Soc. 45, 428–434.
- Drebushchak, V.A., Mylnikova, L.N., Drebushchak, T.N., Boldyrev, V.V., 2005. The investigation of ancient pottery. Application of thermal analysis. J. Therm. Anal. Calorim. 82. 617–626.

Drelich, J., Bowen, P.K., Scarlett, T.J., 2013. Effect of humidity instability on rehydroxylation in fired clay ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 96 (4), 1047-1050.

- Drzal, L.T., Rynd, J.P., Fort, T., 1983. Effects of calcination on the surface properties of kaolinite, J. Colloid Interface Sci. 93, 126-139.
- Hager, D., 2007. Einführung in die Aufarbeitung und Auswertung prähistorischer Keramik, Skulpturen der Spätbronzezeit, Seminararbeit, Universität Basel, Basel,
- Hanykýř, V., Kutzendörfer, J., 2008. The Technology of Ceramics. Silikátový svaz, Praha. Hanykýř, V., Kloužková, A., Bouška, P., Vokáč, M., 2004. Formation of a ceramic body and its ageing (part I). Silika 14 (5-6), 130-135.
- Hanykýř, V., Kloužková, A., Bouška, P., Vokáč, M., 2009. Ageing of historical ceramics. Acta Geodyn. Geomater. 6 (1), 59-66.
- Horváth, E., Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Cseh, T., 2003. Thermal treatment of mechanochemically active kaolinite. Thermochim. Acta 404, 227-234.
- Ilić, B.R., Mitrović, A.A., Miličić, L.R., 2010. Thermal treatment of kaolin clay to obtain
- metakaolin. Hem. Ind. 64 (4), 351–356. Ion, R.M., Ion, M.L., Fierascu, R.C., Serban, S., Dumitriu, I., Radovici, C., Bauman, I., Cosulet, S., Niculescu, V.I.R., 2010. Thermal analysis of Romanian ancient ceramics. J. Therm. Anal. Calorim. 102, 393-398.
- Kissinger, H.E., 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. J. Res. Natl. Bur. Stand. 57, 217–221.
- Kloužková, A., Hanykýř, V., Vokáč, M., Bouška, P., 2009. Aging of historical ceramics. In: Bouška, P., Kloužková, A. (Eds.), Volume Changes of Porous Ceramics. Silikátový svaz, Prague, pp. 56-68.
- Kloužková, A., Hanykýř, V., Zemenová, P., 2012. 3.5 Chemical and technological analysis of pottery. In: Kuna, M., Němcová, A., et al. (Eds.), The Evidence of Settlement Discard: Finds From the Final Bronze Age at Roztoky and the Depositional Analysis of Archaeological Context. Institute of Archaeology of the CAS, Prague, v.v.i., pp. 99-104.
- Krapukaityté, A., Tautkus, S., Kareiva, A., Zalieckiene, E., 2008. Thermal analysis a powerful tool for the characterization of pottery. Chemija 19 (2), 4-8.
- Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clay Clay Miner. 49 (5), 410-432.
- Matzerath, S., 2009. Feuerböcke und Mondidole aus Gräbern-Ein Beitrag zum Symbolgut der späten Bronze- und frühen Eisenzeit Mitteleuropas. Arch. Inf. 32 (1&2), 165-172.
- Mazač, Z., 2000. Měsícovité podstavce z pozdní doby bronzové a starší doby železné v Čechách Bachelor thesis FF UK in Prague, Prague.

- Mazač, Z., Kloužková, A., 2012, Crescent-shaped pedestals, In: Kuna, M., Němcová, A., et al. (Eds.), The Evidence of Settlement Discard: Finds From the Final Bronze Age at Roztoky and the Depositional Analysis of Archaeological Context. Institute of Archaeology of the CAS Prague v vi pp 116–125
- McConville, C.J., Lee, W.E., Sharp, J.H., 1998. Microstructural evolution in fired kaolinite. Br. Ceram. Trans. 97, 162-168.
- Muller, F., Plancon, A., Drits, V.A., 2000. Studies of the dehydroxylated-rehydroxylated montmorillonite: structure of the layers and intercalation of water molecules. I Phys IV 10 481-487
- NF P 13–302, 1983, Entrevous en terre cuite pour planchers a poutrelles préfabriquées. AFN Paris
- Papadopoulou, D.N., Lalia-Kantouri, M., Kantiranis, N., Stratis, J.A., 2006. Thermal and mineralogical contribution on the ancient ceramics and natural clays characterization. I Therm Anal Calorim 84 39-45
- Podborský, V., 1997. The History of Primeval Ages and Early Historical Ages. Masarykova univerzita Brno
- Pollard, A.M., Heron, C., 2008. Archaeological Chemistry. RSC Publishing, Cambridge.
- Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Nosková, M., Havlica, J., Brandštetr, J., 2010. The nonisothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique, Powder Technol, 203, 272-276.
- Sahnoune, F., Saheb, N., Khamel, B., Takkouk, Z., 2012. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite. J. Therm, Anal. Calorim. 107, 1067-1072.
- Shoval, S., Paz, Y., 2015. Analyzing the fired-clay ceramic of EBA Canaanite pottery using FT-IR spectroscopy and LA-ICP-MS. Period. Mineral. 84 (1), 213-231.
- Shoval, S., Beck, P., Kirsh, Y., Levy, D., Gaft, M., Yadin, E., 1991. Rehydroxylation of clay minerals and hydration in ancient pottery from the 'Land of Geshur'. J. Therm. Anal. 37, 1579-1592
- Shoval, S., Yadin, E., Panczer, G., 2011, Analysis of thermal phases in calcareous Iron Age pottery using FT-IR and Raman spectroscopy. J. Therm. Anal. Calorim. 104, 515–525.
- Steuer, H., 1993. Feuerböcke. In: Hoops, J., et al. (Eds.), Reallexikon der Germanischen Altertumskunde, Bd. 8. Berlin - New York, pp. 390-398.
- Tikonoff, N., 2011. Les croissants d'argile et les pseudo «tuiles faîtières » de l'Âge du Bronze à travers quelques exemples lorrains. Rev. Archéol. Est. 60, 511-522.
- Vaculíková, L., Plevová, E., Vallová, S., Koutník, I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Acta Geodyn. Geomater. 8 (1), 59-67.
- Wilson, M.A., Carter, M.A., Hall, C., Hoff, W.D., Ince, C., Savage, S.D., Mckay, B., Betts, I.M., 2009. Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics. Proc. R. Soc. A 465, 2407-2415.
- Zemenová, P., 2010. Hodnocení mikrostruktury keramických měsícovitých podstavců Diploma thesis UCT Prague, Prague.



# Identification of causes of degradation of Gothic ceramic tiles by thermal analyses

Alexandra Kloužková<sup>1</sup> · Mária Kavanová<sup>1</sup> · Martina Kohoutková<sup>2</sup> · Petra Zemenová<sup>1</sup> · Zdeněk Dragoun<sup>3</sup>

Received: 13 November 2015/Accepted: 16 April 2016/Published online: 29 April 2016 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2016

Abstract Thermal analyses are suitable methods when studying not only nowadays, but also archaeological ceramic materials. In this case, they were used to study the mineralogical composition and the ageing process of a collection of fragments of Gothic mosaic tiles which were found during archaeological research of Břevnov Benedictine Monastery in Prague. The ceramic bodies of the tiles were differently coloured and showed different degrees of degradation. The ageing process of low-fired ceramics is accompanied by irreversible moisture expansion of a ceramic body which can lead to its degradation. The expansion of ceramic bodies of selected tiles was evaluated by the modified dilatation method. Thermal analyses with the combination of other methods (XRF, XRD and IR) and induced hydrothermal treatment proved the presence of clays in raw materials and helped to identify the causes of different degrees of degradation of the studied tiles.

Keywords Ceramic tiles  $\cdot$  Gothic  $\cdot$  Thermal analyses  $\cdot$  XRD  $\cdot$  XRF

Martina Kohoutková martina.kohoutkova@vscht.cz

- <sup>1</sup> Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic
- <sup>2</sup> Central Laboratories, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic
- <sup>3</sup> National Heritage Institute, Na Perštýně 12, 110 00 Prague, Czech Republic

### Introduction

Archaeological ceramic findings are being studied by material scientists to identify the provenance and raw materials, and to clarify technological procedures. The methods of characterization are similar to those used for modern ceramic materials, especially X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy (RS) and thermal analyses (TA). In case of some ceramic materials, it is necessary to study further characteristics which are related to the stability of a ceramic body. It is well known that ceramics prepared from clay materials fired at low temperatures below 1000 °C (common for historical ceramics, bricks, floor tiles, some types of roofing, etc.) can undergo rehydroxylation of clay minerals residua (metaclays) by the influence of moisture [1-8]. This process is called ageing and is accompanied by a volume expansion of a ceramic body (moisture expansion) which can lead to its degradation. In 1928, Schurecht [9] firstly described crazing of glazed surfaces due to irreversible moisture expansion of ceramics. It was proved that in case of modern materials, the inaccurate technology of composite concrete-ceramic floor structures in civil engineering resulted in occasional failures [10-13], where moisture expansion was one of the dominant loadings.

The ageing of porous ceramics by rehydroxylation of meta-clays can be accelerated by curing in an environment of high temperature and humidity. There are several standard methods used for determination of a conventional irreversible moisture expansion such as boiling in water for 24 h [14, 15], steaming above boiling water for 4 h [16] or high-pressure steaming in an autoclave at 180 °C for 5 h [17]. These methods evolved for modern ceramic materials were, however, found unsuitable for archaeological ceramics,

where the amount of studied material is limited. For this kind of materials, the method based on dilatation thermal analysis was proposed [3]. The testing method consists of several stages (Fig. 1).

The first annealing is performed with a dried sample from the laboratory temperature to 700 °C. The straintemperature relationship measured during first annealing is affected by thermal expansion and by contraction due to the elimination of hydroxyl groups. The second annealing is performed on the already annealed sample. The difference between the first and second annealing is due to the release of hydroxyl groups and is equal to the natural irreversible moisture expansion of an analysed sample. Similarly, the difference between the third measurement and the second measurement is equal to the irreversible expansion due to the accelerating test. The derivatives are plotted in Fig. 2, where the hatched area indicates the irreversible moisture expansion. Although we cannot assume a perfect thermal steady state, the transition point of quartz at 573 °C can be identified, as well as the coefficient of thermal expansion [3].

Hydrothermal loading at harsher conditions (230  $^{\circ}$ C, 100 h) was also used for identification of clay minerals in a ceramic body using different methods such as STA, IR or XRD [18–20].

Raw materials used for fabrication of prehistoric ceramics were usually from local sources. The ceramic products were fired at temperatures below 1000 °C, and so they contained mainly quartz, feldspars, micas and sometimes residua of carbonates, possibly also new phases as gehlenite, etc. Clay minerals (kaolinite, illite, etc.) were usually present in the form of reactive non-crystalline phases (meta-clays), but their presence in a crystalline form is also possible depending on the firing temperature. The



Fig. 1 Strain-temperature relationships measured using a dilatometer on a sample from historical clay ceramics (1 first measurement of a historical sample, 2 second measurement of the same sample, 3 third measurement of the sample subjected to an accelerating test by highpressure steaming) [3]



**Fig. 2** Derivatives of strain-temperature relationships of sample from historical clay ceramics (*1* first measurement of a historical sample, 2 second measurement of the same sample) [3]

presence of particular minerals then can help to estimate the approximate firing conditions [21–23].

Ceramic pavements have been indivisible and significant part of buildings already from ancient times. Ceramic material was preferably used for its colour scheme, texture, possibility of detail elaboration and decoration. Among the oldest types of ceramic tiles in Europe were especially geometric fair-faced (unglazed) tiles. They differed in the colour of the ceramic body according to the origin of raw materials and also the process of firing [22, 23]. One of the most significant types is represented by unglazed mosaic tiles which were manufactured in different shapes and colours. Tiles were subsequently set together to form geometric patterns and fixed in a lime mortar. Later, tiles started to be glazed by lead or lead-tin glazes. This type of floor mosaic tiles was produced substantially by Cistercian monasteries, e.g. in Pontigny in France, during the twelfth century or in Eberbach in Germany in the second half of the thirteenth century. The unique three-coloured geometric Gothic floor tiles were found also in the Benedictine Monastery in Břevnov in Prague in the Czech Republic [24, 25].

This work deals with characterization of the ceramic bodies of the floor mosaic tiles of Břevnov. The main aim was to evaluate the mineralogical composition by thermal analyses, to consider the similarity of ceramic bodies and to determine causes of the destruction of white tiles.

### Experimental

The subject of this study was a collection of fragments of Gothic tiles which were found during archaeological research of Břevnov Monastery in 1991–1992. (Břevnov Monastery was established in 993 by Prince Boleslav II and Saint Adalbert, the Bishop of Prague and the oldest



Fig. 3 Břevnov Monastery [26]



Fig. 4 Partial restoration of the Gothic ceramic mosaic

male monastery in the Czech Republic, Fig. 3.) Ceramic tiles formed the floor of the west cloister of the monastery. A part of fragments of tiles constituted a ceramic mosaic that was made of circles. Each circle was formed by three different types of colour-contrasting ceramic tiles (Fig. 4).

The collection of excavated fragment of ceramic tiles was dated to the end thirteenth century and contained fragments of the ceramic mosaic (Fig. 4) and also fragments of individual tiles of different types [24, 25]. Samples for analyses of ceramic bodies were taken from six different tiles: five (B101a, B101b, B101c, B101d, and B101s) from the mosaic (Fig. 4) and one (B57a) from the individual tile of a geometric shape and grey-brown colour. The samples of ceramic bodies were ground in an agate mortar to the form of fine powder, well dried (at 105 °C) and used for the following analyses:

- X-ray fluorescence analysis (XRF); ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer equipped with a Rh anode end-window X-ray tube type 4GN fitted with 50-μm Be window. All peak intensity data were collected by software WinXRF in vacuum. The generator settings–collimator–crystal–detector combinations were optimized for all 82 measured elements with an analysis time of 6 s per element. The obtained data were evaluated by standardless software Uniquant 4. The analysed powders were pressed into pellets of about 5 mm thickness and diameter of 40 mm without any binding agent and covered with 4-μm supporting polypropylene (PP) film. The time of measurement was about 15 min.
- X-ray diffraction analysis (XRD); X-ray powder diffraction data were collected at room temperature with an X'Pert PRO θ-θ powder diffractometer with parafocusing Bragg-Brentano geometry using CuKα radiation (λ = 1.5418 Å, U = 40 kV, I = 30 mA). Data were scanned with an ultrafast detector X'Celerator over the angular range 5°-60° (2θ) with a step size of 0.0167° (2θ) and a counting time of 20.32 s step<sup>-1</sup>. Data evaluation was performed in the software package HighScore Plus 3.0e.
- Thermal analyses (DTA, TG, DSC)—STA LINSEIS STA PT1600/1750 °C HiRes using  $45 \pm 0.06$  mg of sample in Pt crucible and the heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in the temperature range of 25–1000 °C in helium flow. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> release was measured by mass spectrometer OmniStar, Pfeiffer Vacuum, in the range of 300 AMU.

Table 1 Semiquantitative chemical composition of the samples determined by XRF (mass%), presented in oxides

Sample	Content/r	nass%							
	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Others
B101a	63	33	1.1	1.6	0.6	0.3	0.4	0.1	0.18
B101b	72	16	4	0.9	2.0	1.3	2.6	0.9	0.51
B101c	75	14	4	0.8	1.9	1.0	2.4	0.9	0.80
B101d	72	16	4	0.9	1.6	1.3	2.7	1.0	0.46
B101s	74	13	3	0.8	1.6	1.0	2.3	0.8	2.98
B57a	67	15	4	0.9	7	1.9	2.4	1.2	0.46

Others-P2O5, V2O5, Cr2O3, MnO, ZrO2

 Table 2 Mineralogical compositions of raw materials of the samples calculated from chemical composition by software MINLITH

	Q	Kn	I11	Chl	Mm	Ab	An	Cc	Ank	Rt	Ht	Sd
101a	19	70	4	1	3	0	0	0	2	1	0	0
101b	40	4	26	0	19	2	0	0	6	1	0	1
101c	46	4	25	0	13	4	0	0	6	1	0	0
101d	40	3	28	0	19	4	0	0	5	1	1	0
101s	49	2	24	0	14	3	0	0	5	1	0	0
57a	35	0	24	4	18	5	1	9	4	1	0	0

Q quartz, Kn kaolinite; Ill illite, Chl chlorite, Mm montmorillonite, Ab albite, An anorthite, Cc calcite, Ank ankerite, Rt rutile, Ht haematite, Sd siderite



Fig. 5 XRD pattern of ceramic bodies of selected samples of tiles

The accelerated ageing process was induced by hydrothermal conditions in Teflon-lined autoclaves at 230 °C (2.77 MPa) for 100 h and at 180 °C (1.00 MPa) for 5 and 100 h. A solid/solution ratio of 1 g sample/20 mL water was used in the experiments [20, 21].

Values of irreversible moisture expansion were measured by the dilatometric method using dilatometer LIN-SEIS L75 Platinum Series Horizontal in helium flow at the rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. Compact samples ( $20 \times 10 \times 8$  mm) of tiles B101a, B101b, B101d, B57a dried at 105 °C to constant mass were used for the measurements.

### **Results and discussion**

Table 1 shows chemical composition of the studied Gothic tiles measured by X-ray fluorescence analysis (XRF). It was found that the composition of samples B101b, B101c, B101d, and B101s was very similar and if we consider typical heterogeneity of an archaeological material, it can be denoted as the same. The other two samples differ especially in calcium content. While the sample B57a



Fig. 6 XRD pattern of ceramic body B101a (original, calcinated, hydrothermally treated)



Fig. 7 IR spectra of ceramic body B101a before and after hydrothermal treatment (HT) at different conditions of temperature and time

contained the highest amount of calcium from all the samples (7 mass%), the lowest content of calcium (0.6 mass%) was identified in the sample of the white tile B101a. This information displaced the presumption about the use of a highly calcareous white material for manufacturing white parts of the mosaic as the monastery owned a limekiln from 996 [27].

The results of XRF analysis were used for the calculation of a theoretical mineralogical composition by the program MINLITH (Table 2). This program is used especially in geology [28–30], and the results do not provably determine the mineralogical composition as, e.g., XRD analysis, but give an idea what the composition could be. The program generated similar mineralogical composition for samples with the very similar chemical composition (B101b, B101c, B101d and B101s) as could be expected. The dominant mineral for these samples should be quartz, followed by clays as illite and montmorillonite. Quartz should be the dominant mineral also in the sample B57a.



Fig. 8 DTA curves and the curves of H<sub>2</sub>O release of the ceramic body B101a before and after hydrothermal treatment (HT)



Fig. 9 DTA curves of calcareous (B57a) and non-calcareous (B101d) sample of tiles

This sample should contain unlike other samples calcite. The program generated a very different mineralogical composition for the sample B101a, where kaolinite should be the dominant crystalline phase.

Mineralogical compositions of differently coloured ceramics bodies of tiles were determined also by X-ray diffraction analysis as shown in Fig. 5. The analysis confirmed the results of XRF about the similarity of samples B101b, B101c, B101d and B101s; all the samples contained quartz as the dominant crystalline phase, then small amount of feldspars. The different grey colouring of the B101b tile compared to the reddish-brown of the other samples was probably caused by the firing in reducing atmosphere. Sample B57a contained quartz, feldspar and also a small amount of calcite. In the sample of the white tile (B101a), besides quartz only a very small amount of  $TiO_2$  in the form of anatase was detected. This sample was subsequently subjected to accelerated ageing process (hydrothermal treatment in an autoclave at 230 °C for 100 h). The experiment proved the presence of kaolinite in the



**Fig. 10** Strain-temperature relationships of B101a and B101d (*1* first measurement, 2 second measurement of the same sample, 3 third measurement of the sample subjected to hydrothermal steaming)

treated sample (Fig. 6). The sample was also fired at 1200 °C, and XRD then proved the presence of mullite and rutile (Fig. 6). The results of XRD are in good agreement with the theoretical mineralogical composition determined by program MINLITH. The difference can be seen only in determination of a clay mineral illite, which was not identified by XRD. The reason can be that the illite is present in the form of a non-crystalline meta-clay (fired clay) and so cannot be detected by XRD.

Figure 7 shows IR spectra of the sample B101a, illustrating the process of metakaolinite rehydroxylation under different hydrothermal conditions. Only the sample treated by the harshest hydrothermal conditions (100 h at 230 °C) showed the pronounced degree of ordering of the kaolinite structure represented by bands at ~3687, 3659 cm<sup>-1</sup> belonging to inner surface bonds and the band of inner OH bond at 3622 cm<sup>-1</sup> [31, 32].

Figure 8 shows results of thermal analyses (DTA-MS mode) of the white tile B101a used for identification of clay minerals in a plastic component of the ceramic raw material. The DTA curve of the hydrothermally treated sample B101a shows strong endothermic effect in the temperature interval  $\sim$ 400–550 °C, which corresponds to dehydroxylation of kaolinite (removal of chemically bound



Fig. 11 Derivatives of strain-temperature relationships of B101a and B101d (l first measurement, 2 second measurement of the same sample, 3 third measurement of the sample subjected to hydrothermal steaming)

water). Other endothermic peaks were registered at  $\sim 570$  °C, which are related to a transformation from  $\beta$ -quartz to  $\alpha$ -quartz. The DTA curve of hydrothermally treated sample also shows an exothermic peak related to the crystallization of defect spinel structure.

Figure 9 shows the results of thermal analyses (DTA-MS mode) of the calcareous sample B57a and the sample B101d representing the group of mosaic samples with the similar chemical and mineralogical composition. The presence of calcite in the sample B57a detected by XRD was confirmed by the endothermic peak between  $\sim 600$  °C and 750 °C due to its decarbonation. This endothermic peak corresponds to MS line of CO<sub>2</sub>. DTA curves of both samples showed endothermic peaks related to transformation from  $\beta$ -quartz to  $\alpha$ -quartz (~570 °C) and then a broad endothermic effect between  $\sim 200$  and 500 °C due to dehydration and dehydroxylation of clays. The MS lines of H<sub>2</sub>O confirm the dehydroxylation in wide temperature ranges for both samples; however, in case of the sample B101d, additional small endothermic effect in the temperature interval ~400-550 °C which probably corresponds to dehydroxylation of kaolinite was monitored.



Fig. 12 Strain-temperature relationships of B57a on the top and derivates on the bottom (1 first measurement, 2 second measurement of the same sample, 3 third measurement of the sample subjected to hydrothermal steaming)

 Table 3 Natural irreversible moisture expansion determined by dilatometric measurement

Sample	Irreversible moisture expansion/ $\mu m m^{-1}$	Standard deviation/ $\mu m m^{-1}$
B57a	289	10
B101a	1329	122
B101b	687	47
B101d	768	98

Values of irreversible moisture expansion were measured by the dilatometric method. Figure 10 shows dilatation curves of the samples B101a and B101d representing a typical example of rehydroxylation. The difference between the first and second annealing is due to the release of chemisorbed water from the ceramic body and is equal to the natural irreversible moisture expansion of the samples B101a and B101d. After the second annealing, the samples were subjected to the hydrothermal steaming (100 h at 230 °C) and then measured for the third time. The difference between second and third measurement

CTE <sub>(20-550 °C)</sub> /K <sup>-1</sup>	Expansion measu	rement									
	Ceramic body	Ceramic body									
	First	Second	Third	$\Delta_{2-1}$	$\Delta_{2-3}$	Ratio of rehydroxylation/%					
B57a	$8.93 \times 10^{-6}$	$9.09 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-6}$	0.16	3.42	4.68					
B101a	$7.7 \times 10^{-6}$	$11.8 \times 10^{-6}$	$5.82 \times 10^{-6}$	4.1	5.98	68.56					
B101d	$7.18 \times 10^{-6}$	$8.39 \times 10^{-6}$	$4.75 \times 10^{-6}$	1.21	3.64	33.24					

Table 4 Coefficients of thermal expansion (CTE) determined by dilatometric measurement

indicates the maximum of the possible expansion. The derivatives of the measured dilatometric curves are plotted in Fig. 11. The derivative curve of the sample B101a confirms pronounced dehydroxylation of metakaolinite in the temperature interval 450–550 °C, which is in good agreement with the results of thermal analyses presented in Fig. 8. Also, the dilatometric results of the sample B101d are consistent with the DTA-MS H<sub>2</sub>O curves (Fig. 9), that is the release of water from meta-clays.

Figure 12 shows dilatation curves of the sample B57a. The curves display minor differences between the first and second annealing, so the ceramic body expanded less. This was as expected as the presence of CaO reduces irreversible moisture expansion [3]. The mean values of the natural irreversible expansions are listed in Table 3. The highest value (1329  $\mu$ m m<sup>-1</sup>) was obtained for the sample of the white tile B101a, where high amount of kaolinite was proved. The lowest value was obtained for the sample of the calcareous tile B57a.

Table 4 shows the values of coefficients of thermal expansion (CTE) of the samples B101a, B101d and B57a determined by dilatometric measurement. The column  $\Delta_{2-1}$  represents values of the natural rehydroxylation, whereas the column  $\Delta_{2-1}$  represents values of the maximum rehydroxylation induced by the hydrothermal treatment in an autoclave. The measured values were used for calculating the ratio of rehydroxylation in the studied samples. The calculated ratios of rehydroxylation along with dilatation curves show the different degrees of the natural rehydroxylation in the ceramic bodies of the studied samples by the influence of soil moisture. High degree of natural rehydroxylation ( $\sim 70 \%$ ) was proved in the sample of the white tile B101a. Volume expansion of meta-clays and a low degree of kaolinite sintering caused extensive degradation of the white tile. Apparently lower degree of degradation showed terracotta ceramic bodies represented by the sample B101d with the ratio of rehydroxylation  $\sim 30$  %. The lowest ratio of rehydroxylation ( $\sim 5$  %) was calculated for the tile B57a, which is related to the content of calcium restraining the volume expansion of meta-clays. Accordingly, this calcareous tile showed the lowest degree of degradation.

### Conclusions

Thermal analyses (STA and dilatometry) with the combination of other methods (XRF, XRD and IR) were used to study the causes of degradation of ceramic bodies of Gothic mosaic tiles which were found during archaeological research of Benedictine Monastery in Prague. Analyses of hydrothermally treated (100 h, 230 °C) ceramic bodies proved that the raw material for fabrication of white tile (B101a) was mainly kaolin. Due to a low firing temperature (below 1000 °C), the ceramic body contained a high amount of an unstable phase-metakaolinite, which underwent rehydroxylation accompanied by volume expansion (the ratio of rehydroxylation was nearly 70 %). This process along with a low degree of sintering due to high amount of kaolinite caused extensive degradation of the white tiles. Apparently lower degree of rehydroxylation  $\sim 30$  % was proved in the coloured ceramic body of terracotta tile B101d. The lowest degree of degradation showed the tile B57a, which was as expected due to the presence of calcium restraining the volume expansion of meta-clays.

Thermal analyses confirmed the presence of clay minerals or meta-clays in all samples, which is typical for archaeological material.

Acknowledgements This work was financially supported by specific university research (MSMT No 20/2015).

### References

- Hanykýř V, Kloužková A, Bouška P, Vokáč M. Ageing of historical ceramics. Acta Geodyn Geomater. 2009;6(1):59–66.
- Hanykýř V, Kloužková A, Bouška P, Vokáč M. Stárnutí pórovitého keramického střepu. Sborník ze semináře Objemové změny pórovité keramiky. Praha: Silikátový svaz, 2009, 33–43.
- Vokáč M, Kloužková A, Hanykýř V, Bouška P. Dilatometric analysis of ceramic roof tiles for determining irreversible moisture expansion. Ceramics-Silikáty. 2009;53(4):303–9.
- Savage SD, Wilson MA, Carter MA, KcKay B, Hoff WD. Mass gain due to the chemical recombination of water in fired clay brick. J Am Ceram Soc. 2008;91(10):3396–8.
- Drelich J, Bowen PK, Scarlett TJ. Effect of humidity instability on rehydroxylation in fired clay ceramics. J Am Ceram Soc. 2013;96(4):1047–50.

- Shoval S. Rehydroxylation of clay minerals and hydration in ancient pottery from the 'Land of Geshuŕ. J Therm Anal. 1991;37:1579–92.
- Burakov KS, Nachasova IS. Archaeomagnetic study and rehydroxylation dating of fired clay ceramics. Izv-Phys Solid Earth. 2013;49(1):111–9.
- 8. Moinester M, Piasetzky E, Braverman M. RHX dating of archaeological ceramics via a new method to determine effective lifetime temperature. J Am Ceram Soc. 2015;98(3):913–9.
- Schurecht HG. Methods for testing crazing of glazes caused by increases in size of ceramic bodies. J Am Ceram Soc. 1928;11:271–7.
- Bouška P, Hanykýř V, Vokáč M, Pume D. Failures of floor structures made from concrete and fired clay units. In: Proceedings of construction materials'05 and Mindess Symposium. The University of British Columbia, Vancouver 2005, 1711–20.
- 11. Hauck D, Hilker E. Moisture expansion behaviour of brick. Ziegelindustrie-Jahrbuch: Bauverlag Wiesbaden; 1989.
- Albenque M. Action de la vapeur deau sur les silicates ayant pris naissance à la cuision de pâtes céramiques. Dissertation thesis. Universite de Paris VI, 1974.
- Pavlovic LJ, Tosic M. Kinetics of moisture expansion in some fired clay bricks. Tile Brick Int. 1997;13(2):105–9.
- ČSN EN 772-19. Methods of test for masonry units—part 19: determination of moisture expansion of large horizontally perforated clay masonry units. Prague: Český normalizační institut, 2000. p. 12.
- ČSN EN ISO 10545-10. Ceramic tiles—part 10: determination of moisture expansion. Prague: Český normalizační institut, 1998. p. 8.
- AS/NZS 4456.11. Standard, masonry units and segmental pavers—methods of test. Method 11: Determining coefficients of expansion. Australian/New Zealand: Standards Australia, 1997. p. 12.
- NF P 13–302. Entrevous en terre cuite pour planchers a poutrelles préfabriquées, Paris: AFN, 1983. p. 26.
- Kloužková A, Zemenová P, Kohoutková M, Mazač Z. Ageing of fired-clay ceramics: comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age. Appl Clay Sci. 2016;119(2):358–64.
- Kloužková A, Zemenová P, Kohoutková M, Kloužek J. Hydrothermal rehydroxylation of kaolinite studied by thermal analysis. Ceramics-Silikáty. 2013;57(4):342–7.

- Zemenová P, Kloužková A, Kohoutková M, Král R. Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. J Therm Anal Calorim. 2014;116:633–9.
- Kloužková A, Zemenová P, Kohoutková M, Mazač Z. Characterisation of a prehistorical ceramic object: moon-shaped idol, by means of thermal analysis. J Therm Anal Calorim. 2014;116:641–5.
- Quinn PS. Ceramic petrography. The interpretation of archaeological pottery & related artefacts. In Thin Section. Oxford: Archaeopress; 2013.
- Reedy C. Thin-section petrography of stone and ceramic cultural materials. London: Archetype Books; 2008.
- Dragoun Z. Středověké podlahy a dlaždice z břevnovského kláštera. Zprávy památkové péče. 1993;53(5):170–6.
- Dragoun Z, Tryml M, Mjartan J. Restaurování torz středověkých podlah z Dolních Chaber a Břevnovského kláštera. Staletá Praha. 2010;26(2):122–9.
- http://praha.idnes.cz/brevnovsky-klaster-musi-zaplatit-pokutu-zakaceni-stromu-pnb-/praha-zpravy.aspx?c=A110406\_104053\_ praha-zpravy\_jj.
- 27. Rovnaníková P. Omítky: Chemické a technologické vlastnosti. Praha: STOP; 2002.
- Rosen OM, Abbyasov AA, Tipper JC. MINLITH–an experiencebased algorithm for estimating the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses. Comput Geosci UK. 2004;30:647–61.
- 29. Gregerová M, Čopjaková R, Beránková V, Bibr P, Goš V, Hanuláková D, Hložek M, Holubová Závodná B, Kristová L, Kuljovská Z, Macháček J, Mazuch M, Procházka R, Škoda R, Všianský D. Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2010.
- Adams AE. Mackenzie WS, Guilford C. Atlas of sedimentary rocks under the microscope. Essex: Longman Scientific & Technical; 1984.
- Vaculíková L, Plevová E, Vallová S, Koutník I. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Acta Geodyn Geomater. 2011;8(1):59–67.
- Madejová J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clay Clay Miner. 2001;49(5):410–32.

# Characterisation of a prehistorical ceramic object

Moon-shaped idol, by means of thermal analysis

Alexandra Kloužková · Martina Kohoutková · Petra Zemenová · Zdeněk Mazač

Received: 1 October 2013/Accepted: 17 February 2014/Published online: 18 March 2014 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2014

Abstract Archaeological ceramics findings are usually characterised by a combination of methods to provide as many as possible information about their origin, use and deposition. Unique moon-shaped idol approximately 0.5 m long from the Final Bronze Age was studied by XRD, XRF, Raman spectroscopy and thermal analyses (TG, DTA, DSC). Special attention was given to processes occurring during its thermal treatment, which were specified by thermal analysis. It was proved that the process of kaolinite dehydroxylation proceeded less intensively in the central part of the object and the maximum of peak was shifted to lower temperature compared to the border parts. It is supposed that the moon-shaped idol was thermally treated not until its use, and the border parts of the object were exposed to lower temperatures compared to the central part.

Keywords Prehistoric ceramics  $\cdot$  Moon-shaped idol  $\cdot$ Thermal analysis  $\cdot$  XRD  $\cdot$  XRF

A. Kloužková · P. Zemenová (⊠)
 Department of Glass and Ceramics, Faculty of Chemical
 Technology, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech
 Republic
 e-mail: petra.zemenova@vscht.cz

A. Kloužková e-mail: alexandra.klouzkova@vscht.cz

M. Kohoutková Central Laboratories, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic e-mail: martina.kohoutkova@vscht.cz

Z. Mazač

Regional Museum in Kolín, Brandlova 35, 280 02 Kolín, Czech Republic e-mail: mazac@muzeumkolin.cz

### Introduction

Archaeological ceramic findings from various historical periods have been a subject of many studies in recent years. Results of analytical methods enable to characterise ceramic materials and have become an important aspect for their interpretation. Ceramic shards are usually characterised by a combination of method such as XRF, XRD, OM, IR, Raman and TA [1-3]. Chemical composition is the most frequently determined by XRF analysis, sometimes supplemented by ICP. Mineralogical composition is usually characterised by XRD analysis and by optical microscopy providing additional information about microstructure of a material. Thermal analyses (DTA/DSC-TG) help to describe processes proceeding in a studied material (dehydration, dehydroxylation, transformations, decompositions, formation of new phases, etc.). In case of prehistoric low-firing ceramics containing clay minerals or their non-crystalline residues, processes of dehydration, dehydroxylation and rehydroxylation, respectively, are considered. Process of dehydroxylation, when kaolinite transforms to an unstable non-crystalline product, metakaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), after calcination at 450-600 °C, is described by following equation [4]:

 $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O \rightarrow Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + 2H_2O.$ 

A process of rehydroxylation is reverse to dehydroxylation, it is induced by the influence of moisture and accompanied by volume expansion of a ceramic body. This process can be simulated in laboratory conditions by a hydrothermal treatment in autoclaves and is called hydrothermal ageing [5].

Morphology of a possible surfacing is usually studied by optical or electron microscopy. Colouring, binders or impurities can be identified by IR or Raman spectroscopy [6, 7].

Moon-shaped idols are large ceramic objects of trapezoidal shape usually finished by horns at the borders. These artefacts or their remains have been found in the Central Europe in the context of settlements of the Final Bronze Age. Later they became a part of burial equipments in the form of miniature imitations in the Late Iron Age. Owing to their unusual shape, various theories exist about their possible functions. The objects could have a cult-religious character or they could have a practical use. The use as an andiron (a device which hold up the firewood and so allowing proper burning) is often discussed [8–10].

Prehistoric ceramics were produced from natural raw materials from local sources. They were fired at temperatures below 1,000 °C and consequently they contained mainly quartz, micas, feldspars and carbonates. Clay minerals (kaolinite, illite, etc.) are usually present in the form of reactive non-crystalline phases, but their presence in crystalline form is also possible depending on the firing temperature [11]. On the basis of the presence of particular minerals, the approximate firing temperature can be estimated [12]. The aim of this work was to characterise the composition, homogeneity and surfacing of a unique archaeological ceramic finding-the moon-shaped idol from Přemyšlení. The presence of accessory substances in the prehistoric ceramic material and the processes occurring during its thermal treatment were specified by thermal analysis.

### Experimental

The moon-shaped idol from Přemyšlení–Zdiby, near Prague in the Czech Republic was found in a store hole during an archaeological excavation of a prehistoric settlement from the Final Bronze Age (Reinecke HaB stage). This period in central Bohemia is characterised by the Štítary culture.

Moon-shaped idols of the Final Bronze Age are known especially from settlements, in a small scale also from burial grounds, of the Western and Middle Europe [8, 13, 14]. Moon-shaped idols of the Štítary culture are usually undecorated, long ceramic blocks, trapezoidal in section, with horns at both ends [9, 10]. The function of these objects was not so far satisfactorily resolved. It is supposed that their use could be ritual or practical (e.g. as an andiron) [13, 14]. Considering its size and wholeness, it is regarded as a unique finding (Fig. 1) [9, 10].

Samples for analyses were taken from five different sites of the object—three body samples from the central (A) and border parts (B, C) (Fig. 1) and two compact samples from surfaces of the central and border parts. The body samples



Fig. 1 The picture of moon-shaped idol from Přemyšlení-Zdiby (taken by Z.Mazač)

A, B, C were ground in an agate mortar to the form of fine powder, well dried and used for the following analysis:

- X-ray fluorescence analysis (XRF), sequential WD-XRF spectrometer ARL 9400 XP<sup>+</sup>,
- X-ray diffraction analysis (XRD) in the range of 5–60°2θ, diffractometer PANalytical X'pert Pro with Cu anode, XRD patterns were evaluated by the program X'pert High Score Plus,
- Infrared spectroscopy (IR) in the range of 400–4,000 cm<sup>-1</sup>, spectrometer Nicolet IS 10, Thermo Scientific, ATR crystal of ZnSe,
- Thermal analysis (DTA, TG, DSC)–STA Setaram Setsys Evolution 16 system using 25 ± 0.02 mg of a sample and the heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in the temperature range of 20–1,200 °C in argon flow. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> release was measured by mass spectrometer Omni Star, Pfeiffer Vakuum, in the range of 300 AMU.

Compact samples from the surfaces were used for Raman spectroscopy (RS)–Labram HR spectrometer Jobin–Yvon, with the resolution 100-4,000 cm<sup>-1</sup>.

Hydrothermal ageing (HA) was induced by hydrothermal conditions in Teflon lined autoclaves at 230 °C (2.77 MPa) for 10 and 100 h. A solid/solution ratio 1 g sample/20 mL water was used in the experiments. The samples from border parts were calcined at 600 °C for 2 h before the hydrothermal treatment to simulate conditions closely after firing of the archaeological object. [5].

### **Results and discussion**

The chemical compositions of the samples were determined by XRF. Measured data of the main elements were adjusted according measurement error, recalculated to 100 % and are presented in oxides (Table 1). Chemical compositions of the samples were very similar. Small differences were noticed only in the contents of CaO, MgO and K<sub>2</sub>O, which demonstrates a good homogeneity of the raw material.

Table 1 Chemical composition (main elements) of the samples determined by XRF [mass %], presented in oxides and recalculated to 100 %

	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
A (center)	68.28	22.30	3.49	0.88	1.52	1.08	2.26	0.20
B (border)	68.28	22.80	3.38	0.90	1.10	1.28	2.15	0.16
C (border)	68.01	22.63	3.50	0.90	1.27	1.28	2.23	0.22



Fig. 2 XRD patterns of the original samples from the central (A) a border parts (B, C)

The phase composition was determined by XRD analysis which is presented in Fig. 2. The main crystalline phases in all three samples were quartz, K-feldspar and micas (muscovite, biotite). The principal difference between the central and border parts was in the presence of the clay mineral kaolinite, which was identified only in the border parts of the object.

The presence of kaolinite in the border parts (B, C) was confirmed by simultaneous thermal analysis (TG, DTA)

**Fig. 3** DTA, TG and  $H_2O$  and  $CO_2$  release curves of the border part (*B*)

showed in Fig. 3. In case of the border parts, the loss of water vapour was monitored in two temperature areas:

- 100–200 °C related to the loss of remaining loosebound water (in pores) and to a dehydration of kaolinite (removal of physically absorbed water),
- (2) 400–600 °C related to a dehydroxylation of kaolinite (removal of chemically bound water).

The sample from the central part (Fig. 4) showed only a very small effect in the dehydroxylation stage (400–600 °C). Accordingly, the presence of an unstable product of dehydroxylation-metakaolinite is expected. DTA curves of all three samples showed endothermic peak related to a transformation of quartz (-570 °C), then an endothermic peak related to mica dehydroxylation (-880 °C) and an exothermic peak, which is related to the crystallisation of a spinel structure (-940 °C). The release of CO<sub>2</sub> and the corresponding exothermic effect indicated the presence of organic substances. Considering the differences between samples from the central and border parts in the intensity and position of the dehydroxylation peak at DTA curves, more detailed DSC measurements concerning hydrothermally aged samples were performed.

Figure 5 shows DSC curves of the original and hydrothermally aged (HA) samples. The endothermic peak,





0

-0.01

-0.02

-0.03

-0.04

-0.05

300

Heat flow/µV mg<sup>-</sup>



Fig. 5 DSC curves of the original and treated samples

Zdiby A – center

center Zdiby C – border

border

- border

400

600

450

Zdiby A

Zdiby C

Zdiby C

350

which is characteristic for the dehydroxylation, of the original sample from the central part (A) is shifted to lower temperature compared to the original sample from border part (C). The dehydroxylation peak of the sample A after hydrothermal treatment (10 h at 230 °C) is shifted to higher temperature and has higher intensity compared to the original sample. Similar peak was measured for the sample C calcined 2 h at 600 °C and subsequently hydrothermally treated 10 h at 230 °C. The shift in the dehydroxylation temperature is related to the difference in the OH-OH distance and to the disorder of the kaolinite structure, i.e. dehydroxylation temperature decreases with the increasing disorder of the kaolinite structure. The DSC curve of the sample C after calcination and hydrothermal ageing at 230 °C for 100 h shows that the structure of the rehydroxylated kaolinite gets closer to the original

Fig. 6 IR spectra of the original samples

structure with the increasing time of the hydrothermal treatment.

IR spectroscopy (Fig. 6) confirmed the presence of kaolinite in the samples from the border parts via the characteristic positions of OH bonds in kaolinite between  $3,620 \text{ and } 3,690 \text{ cm}^{-1}$  [15].

The moon-shaped idol had a dark colouration on the surface of the border parts (Fig. 1). This surface layer was identified as a graphite coating by Raman spectroscopy (Fig. 7). Graphite coating was intentionally used as a type of decoration already from prehistoric times. On the contrary, amorphous carbon was identified in the central part down to a depth of at least 50 µm, where the measurement was performed (Fig. 8). It could be of secondary origin caused by the use of the object near an open fireplace.



Fig. 7 Raman spectra of graphite in the sample of the surface of border part (B)



Fig. 8 Raman spectra of amorphous carbon in the sample of the surface of central part (A)

### Conclusions

A moon-shaped idol was characterised by XRF, XRD, IR, RS and thermal analysis. It contained crystalline phases which are typical for low-firing ceramics, mainly quartz, feldspars, micas and clay minerals. The clay mineral kaolinite was identified only in the border parts of the examined archaeological object by XRD. It was proved that the process of kaolinite dehydroxylation proceeded less intensively in the central part of the object and the maximum of peak was shifted to lower temperature compared to the border parts. It was concluded that the dehydroxylation of kaolinite due to a primary firing of the object occurred only in its central part. Kaolinite, which was identified in the central part, was a product of rehydroxylation caused by long time storage of the object under the ground. On the other hand, kaolinite identified in border parts was from the primary source. It is supposed that the moon-shaped idol was thermally treated not until its use near to an open fireplace and the border parts were exposed to apparently lower temperatures compared to the central part. The surface of the object was decorated on the borders by a graphite coating.

Acknowledgements Financial support from specific university research (MSMT No. 20/2013).

### References

- Campanella L, Favero G, Flamini P, Tomassetti M. Prehistoric terracottas from the Libyan tadrart acacus: thermoanalytical study and characterization. J Therm Anal Calorim. 2003;73:127–42.
- Papadopoulou DN, Lalia-Kantouri M, Kantiranis N, Stratis JA. Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization. J Therm Anal Calorim. 2006;84(1):39–45.
- Ion RM, Dumitriu I, Fierascu RC, Ion MC, Pop SF, Radovici C, Bunghez RI, Niculescu VIR. Thermal and mineralogical investigations of historical ceramic. J Therm Anal Calorim. 2011;104:487–93.
- Wang H, Li C, Peng Z, Zhang S. Characterisation and thermal behavior of kaolin. J Therm Anal Calorim. 2011;105:157–60.
- Zemenová P, Kloužková A, Kohoutková M. Ageing of low-firing prehistoric ceramics in hydrothermal conditions. J Process Appl Ceram. 2012;6(1):59–64.
- Edward HGM, Chalmers JM. Raman spectroscopy in archaeology and art history. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2005.
- Striova J, Lofrumento C, Zoppi A, Castellucci EM. Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy. J Raman Spectrosc. 2006;37:1139–45.
- Mazač Z. Moon-shaped idols of the Late Bronze Age and the Early Iron Age in Bohemia. Bachelor thesis. Charles University Prague; 2000.
- Zemenová P. Evaluation of microstructure of ceramic moon shaped idols. Diploma thesis. ICT Prague; 2010.
- Mazač Z, Kloužková A. (2012) Crescent-shaped pedestals. In: M. Kuna, A. Němcová et al., editors. The evidence of settlement discard. Finds from the Final Bronze Age at Roztoky and the depositional analysis of archaeological context. The Institute of Archaeology of Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague v.v.i., Prague.
- Hanykýř V, Kloužková A, Bouška P, Vokáč M. Ageing of historical ceramics. Acta Geodyn Geomater. 2009;6(1):59–66.
- Rasmussen KL, de La Fuente GA, Bond AD, Mathiesen KK, Vera SD. Pottery firing temperatures: a new method for determining the firing temperature of ceramics and burnt clay. J Archaeol Sci. 2012;39:1705–16.
- Hager D Einführung in die Aufarbeitung und Auswertung prähistorischer Keramik. Skulpturen der Spätbronzezeit. Seminararbeit. Universität Basel; 2007.
- Steuer H (1994) Feuerböcke. In: J. Hoops et al., editors. Reallexikon der Germanischen Altertumskunde Bd. 8, 390–8.
- Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vib Spectrosc. 2003;31:1–10.

# HYDROTHERMAL REHYDROXYLATION OF KAOLINITE STUDIED BY THERMAL ANALYSIS

<sup>#</sup>ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*, PETRA ZEMENOVÁ\*, MARTINA KOHOUTKOVÁ\*\*, JAROSLAV KLOUŽEK\*\*\*

\*Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic, \*\*Central Laboratories, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, Prague, 166 28, Czech Republic \*\*\* Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of the Institute of Chemical Technology Prague and the Institute of Rock Structure and Mechanics ASCR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic

<sup>#</sup>E-mail: alexandra.klouzkova@vscht.cz

Submitted July 8, 2013; accepted December 2, 2013

Keywords: Kaolinite, Thermal analysis, Dehydroxylation, Rehydroxylation, Archaeological ceramics

The effect of hydrothermal conditions on process of kaolinite rehydroxylation at 180°C and 230°C and for soaking times from 1 to 200 hour was studied by thermal analysis (DTA, DSC, TG). It is shown that the kaolinite dehydroxylation of rehydroxylated samples shifts to lower temperatures compared to the original kaolinite. Amounts of kaolinite in rehydroxylated samples were calculated from TG curves. The curve of the kaolinite mass gain ( $\Delta m$ ) plotted against the time of hydrothermal treatment indicates a two stage process with a different mass gain rate representing short and long-time measurements. Multiple dehydroxylation was studied by repeated calcinations (2 h at 600°C) and hydrothermal treatments (10 h at 230°C). It was proved that values of activation energy ( $E_a$ ) of multiple dehydroxylations decreased with the increasing number of repeated treatments. Conclusions of the study were applied for the investigation of kaolinite origin in archaeological samples from Roztoky near Prague.

### INTRODUCTION

Kaolinite  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  is a clay mineral which is used as one of the main components of raw materials mixtures in ceramics fabrication from its very beginnings. Kaolinite is a dioctahedral 1:1 phyllosilicate, which is formed by layers of tetrahedral SiO<sub>4</sub> and octahedral AlO<sub>6</sub> which alternate periodically. Each unit cell includes four hydroxyl groups. The inner hydroxyl group lies between the tetrahedral and octahedral sheet, while the three inner-surface hydroxyl groups lie between adjacent kaolinite layers [1].

When kaolinite is heated, it loses any physically absorbed water between 100°C and 200°C, i.e. dehydration occurs. Kaolinite transforms to an unstable noncrystalline product, metakaolinite ( $Al_2Si_2O_7$ ), after calcination at 450 - 600°C, by loss of chemically bound water [2, 3]. This product can partially rehydroxylate to structures close to the original kaolinite, recovering most of structural hydroxyl groups, by the influence of atmospheric or soil moisture [4, 5]. The first reaction of moisture with fired clay is called first rehydroxylation. The second dehydroxylation and subsequent rehydroxylations can occur when kaolinite is heated repeatedly and then exposed to atmospheric moisture.

In case of conventional ceramic materials, the process of rehydroxylation is called "ageing" and is related to a moisture expansion of a ceramic body [5]. The process of natural rehydroxylation occurs in ceramic materials containing residua of clay minerals due to a long-time influence of soil or atmospheric moisture. This process can be accelerated by a hydrothermal treatment in autoclaves in laboratory conditions.

The process of kaolinite rehydroxylation can be studied by several analytical methods such as X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy, solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy [6, 7]. Previous studies [8] have shown that the process of rehydroxylation can be well studied especially by thermal analysis (DTA, DSC and TG). DTA and DSC curves show that the endothermic peak related to the kaolinite dehydroxylation and the temperature of the peak maximum of a raw kaolinite lies in the interval 500 - 560°C [9, 10]. The position and shape of the peak as well as the temperature of the peak maximum are influenced by several factors such as particle size, degree of kaolinite structure ordering or conditions of measurements (e.g. heating rate, furnace atmosphere, sample charge or type of a crucible) [11]. Partial dehydroxylation can occur already during processing of raw materials containing kaolinite, e.g. dry grinding [12, 13]. Kaolinite loses 13.96 wt. % of water during dehydroxylation as estimated from the theoretical composition (46.54 wt. % SiO<sub>2</sub>, 39.5 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 13.96 wt. % H<sub>2</sub>O) [14]. This value is used as the standard value for the determination of kaolinite content in the studied materials from TG curves.

The process of kaolinite rehydroxylation has been studied in our laboratory for a long time. The research was firstly related to a problem of brick hourdises [15, 16, 17, 18], later extended to the field of archaeological ceramics [19, 20, 21]. In connection with archaeological ceramics, conditions of a hydrothermal treatment, which could simulate long time storage of ceramic materials under the ground and help to identify the origin of clay minerals in a ceramic body, are being studied.

The aim of this work was to determine the effect of temperature and time of hydrothermal treatment on the ability of kaolinite rehydroxylation, to define differences in thermal behaviour between original and rehydroxylated kaolinite and to quantify the amount of rehydroxylated kaolinite.

### **EXPERIMENTAL**

Kaolin Sedlec Imperial (K), from Sedlecký kaolin a.s. (Czech Republic), was used in this study as a raw material. Powder samples were prepared from a dried granulate in an agate mortar in the form of fine powder. Samples were subsequently fired in a Pt crucible in a laboratory furnace with the heating rate 10°C·min<sup>-1</sup>. The choice of calcining conditions -2 hours at 600°C was based on previous research [21]. Products of calcinations were subsequently hydrothermally treated (HT) in laboratory autoclaves at 230°C (2.77 MPa) and 180°C (1 MPa) with soaking times from 1 to 200 hours. Multiple dehydroxylation (with the maximum of four rehydroxylation processes) was studied by repeated experiments of calcinations (2 h at 600°C) and hydrothermal treatments (10 h at 230°C). A solid/solution ratio of 1 g sample/ 20 ml water was used in the hydrothermal experiments. All samples were dried to constant weight (2 hours at 105°C) before thermal analysis.

The raw material was characterised by its particle size distribution, and further by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and thermal analysis (TA). Processes of dehydroxylation and rehydroxylation were studied by thermal analyses. The particle size distribution was evaluated by laser diffraction (Fritsch Analysette 22 NanoTec). The chemical composition was determined by XRF (Sequential WD-XRF spectrometer ARL 9400 XP+). XRD (Diffractometer PANalytical X'pert Pro) was used to identify accessory minerals in the raw kaolin sample. The structural ordering of kaolinite was characterised by IR spectroscopy in the range 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> (spectrometer Nicolet IS 10, Thermo Scientific). Measured data were evaluated using programs Omnic and Origin. Thermal analyses were performed with a Setaram Setsys Evolution 16 system in DTA - TG or DSC - TG mode using  $25 \pm 0.02$  mg of a sample and heating rate  $10^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> in the temperature range of 20 - 1200°C in nitrogen flow.

The amount of kaolinite in the original sample of kaolin and in rehydroxylated samples ( $\Delta m$ ) was determined from TG curves with end conditions from dTG. The activation energy  $E_a$  (kJ·mol<sup>-1</sup>) of the dehydroxylation was calculated by Kissinger-Akahira-Sunose method from DSC data [9] according to Equation 1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}}\right) = C - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha}} \tag{1}$$

where  $\beta$  is the heating rate (K·min<sup>-1</sup>), *R* is the gas constant (8.314 J·K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>),  $T_{\alpha}$  is the temperature (K) for a constant degree of conversion  $\alpha$  (calculated by integration of peak area) and C is the constant.

### **RESULTS AND DISCUSSION**

The process of kaolinite rehydroxylation was studied in samples prepared from the technical raw material kaolin Sedlec Imperial. The granulated raw material was grinded to the form of fine powder with the particle



Figure 1. Raw material - kaolin Sedlec Imperial.

median size of 3.2 µm. The chemical composition of the raw kaolin was 50 wt. % SiO<sub>2</sub>, 47 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.1 wt. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 wt. % TiO<sub>2</sub>, 0.4 wt. % CaO, 0.3 wt. % MgO and 1.1 wt. % K<sub>2</sub>O. Figure 1a shows XRD pattern of the raw material. It contains kaolinite as the main crystalline phase accompanied by a small amount of quartz and mica. Figure 1b shows the structural ordering of kaolinite in the raw material characterised by IR bands at 3654, 3668 and 3691 cm<sup>-1</sup>, belonging to three inner-surface OH bonds, and a peak at 3620 cm<sup>-1</sup> which belongs to the inner OH bond. The kaolinite behaviour during temperature increase is presented by curves from thermal analysis (Figure 2). The dehydroxylation of kaolinite to metakaolinite proceeds in the temperature interval from 420 to 665°C with the maximum at 542°C. In the course of dehydroxylation the loss of 12.1 wt. %  $\mathrm{H_2O}$ was monitored. Owing to the high amount of kaolinite, the peaks related to quartz transformation and mica dehydroxylation could not be seen in the DSC curve. The release of water was confirmed by the curve related to the release of water vapour detected by the mass



Figure 2. Thermal analysis of the raw material: DTA-TG, release of  $CO_2$  and  $H_2O$ .

spectrometer. DSC curve also showed an exothermic peak at 987°C, which is related to the crystallisation of a defective spinel structure.

Rehydroxylation of kaolinite was studied in samples fired for 2 h at 600°C, in which any kaolinite was identified by XRD and IR spectroscopy. The content of kaolinite in rehydroxylated samples ( $\Delta m$ ) was determined from dTG curves.

Figure 3a shows dehydroxylation DSC curves of the raw material (first dehydroxylation) and rehydroxylated samples (second dehydroxylation) for the hydrothermal treatment at 230°C. The curves of the second dehydroxylation show higher asymmetry compared to the first dehydroxylation which is due to decreasing degree of structural ordering of the rehydroxylated kaolinite. The shape of endothermic peak and the temperature interval of dehydroxylation reflect the effect of hydrothermal conditions on the process of kaolinite rehydroxylation. The dehydroxylation process in rehydroxylated samples starts in the very narrow temperature range 340 - 350°C. The temperature of the dehydroxylation end shifts to higher temperatures with increasing time of the hydrothermal treatment. Figure 3b shows mass differences in form of TG curves of the samples, which were used for the determination of the kaolinite amount  $(\Delta m)$  in the samples.

Figure 4 shows the maximum of peak  $T_p$  and mass gain ( $\Delta m$ ) plotted against the time of hydrothermal treatment. Both curves exhibit the same two stage process. The first stage represents early-time measurements, approximately first 10 hours, with relatively high mass gain rate. The second stage representing longtime measurement proceeds with a much lower rate. Comparing values of the peak maximum temperatures (i.e. the temperature of the highest reaction rate), the most profound effect of the time of hydrothermal treatment on the rehydroxylation is visible in the course of the first few hours. Only a slight effect was registered for treatments of 50 hours and longer.



Figure 3. Dehydroxylation of the raw kaolin and rehydroxylated samples at HT 230°C.



Figure 4. The effect of hydrothermal treatment at 230°C on  $T_p$  and  $\Delta m$ .



Figure 5. DSC curves of rehydroxylated samples at 180 and 230°C and soaking times of 10, 25, 100 and 200 hours.



Figure 6. Amount of kaolinite  $(\Delta m)$  plotted against the time of hydrothermal treatment at 180 and 230°C.

The effect of the conditions of hydrothermal treatment (time and temperature) on the process of rehydroxylation is presented in Figure 5, where DSC curves of samples treated at 180 and 230°C and different

soaking times are compared. Lower temperatures and times of hydrothermal treatment shift the kaolinite dehydroxylation to lower temperatures. For example, the temperature of the peak maximum was 520°C for 200 hours at 230°C and 491°C for 200 hours at 180°C.

Figure 6 shows  $\Delta m$  values plotted against the time of hydrothermal treatment at 180°C and 230°C. Both curves exhibit two stage processes. The kaolinite mass gain proceeds at an apparently higher rate in case of 230°C in the first stage. On the contrary, approximately the same trend at both temperatures was found in the second stage. The amount of rehydroxylated kaolinite is increasing with increasing temperature of the hydrothermal treatment. The biggest differences were found for short soaking times, e.g. for 10 h at 180°C the mass gain was 9 wt. %, compared to 51 wt. % at 10 h at 230°C.

Results of a multiple dehydroxylation of kaolinite are presented in Figure 7. The figure shows that the ability of metakaolinite to rehydroxylate to kaolinite decreases with an increasing number of repeated calcinations and hydrothermal treatments, which is characterised by a decreasing amount of rehydroxylated kaolinite and a shift of  $T_p$  values to lower temperatures. The most pronounced



Figure 7. Multiple dehydroxylation of kaolinite.

decrease of the amount of rehydroxylated kaolinite is between the first and second dehydroxylation, where it is about 28 wt. %. Comparing DSC curves, the sample shows approximately same dehydroxylation peak during the third and fourth treatment. Values of activation energy ( $E_a$ ) of multiple dehydroxylations decreased with an increasing number of repeated treatments. The  $E_a$ value was 157 kJ·mol<sup>-1</sup> for the first dehydroxylation, 133 kJ·mol<sup>-1</sup> for the second dehydroxylation and 102 kJ·mol<sup>-1</sup> for the third dehydroxylation.

### Aplication of the study for archaeological ceramics

Kaolinite rehydroxylation and the use of hydrothermal treatment were studied already during researches of several archeological objects such as a moon-shaped idol from the Bronze age [21], a Gothic ceramic tile pavement from Břevnov Monastery (NPÚ), a Romanic ceramic tile pavement from Dolní Chabry (NPÚ) and Medieval vessels from Roztoky near Prague (ARU) [22]. Archaeological findings from the  $6^{th} - 7^{th}$  century from Roztoky near Prague, comprising besides fired potsherds of ceramic vessels also unfired ceramic material (Figure 8a), were found as a very suitable material for kaolinite rehydroxylation studies. This unfired material could serve as a raw material for the fabrication of ceramic vessels. The material contained kaolinite from a primary source (thermally untreated) and was chosen as a comparative material to kaolinite, which was identified in the archaeological vessel 8714 (Figure 8b).

Figure 9 shows DSC curves of original and rehydroxylated samples from untreated ceramic material and two different parts of the archaeological vessel (Figure 8b). The dehydroxylation process of the unfired material starts in the temperature range 370 - 570°C with the peak maximum at 491°C. Fired (2 h at 600°C) and hydrothermally treated (100 h at 230°C) material shows similar curves as in the case of the natural raw material - kaolin (Figure 3a). The dehydroxylation range of the rehydroxylated material shifts to lower temperature ( $355 - 525^{\circ}$ C) and the peak maximum is at 460°C. In case of the archaeological vessel the dehydroxylation of the sample from bulge occurs in the temperature range 325 - 555°C with the maximum at 480°C and of the sample from rim in the range 325 - 530°C with the maximum at 450°C. Comparing the curves it was concluded that the kaolinite identified in the rim was a product of rehydroxylation. On the contrary, kaolinite in the sample from the bulge was from a primary source. This information proved that the firing process in early



Figure 9. DSC curves of unfired ceramic material 7957 and vessel 8714.



a) unfired ceramic material 7957

b) ceramic vessel 8714

Figure 8. Pictures of archaeological findings unfired ceramic material 7957 (a) and ceramic vessel 8714 (b) (ARU AV ČR, Praha, v. v. i.).

medieval times was very irregular and parts of a same vessel could be fired at different temperatures depending on the distance from a fireplace.

### CONCLUSION

The effect of hydrothermal conditions on the process of kaolinite rehydroxylation at 180°C and 230°C and for soaking times from 1 to 200 hour was studied by use of thermal analysis. The results proved that metakaolinite cannot rehydroxylate to kaolinite having original structure and quantity even after 200 h at 230°C of the hydrothermal treatment. The process of kaolinite dehydroxylation of rehydroxylated samples shifts to lower temperatures compared to the original kaolinite in the raw material. The curves of the second dehydroxylation show higher asymmetry compared to the first dehydroxylation which is due to the decreasing degree of structural ordering of the rehydroxylated kaolinite. Higher temperatures and times of hydrothermal treatment shift the kaolinite dehydroxylation to higher temperatures. The curve of the kaolinite mass gain  $(\Delta m)$ plotted against the time of hydrothermal treatment reveals a two stage process. The first stage represents early-time measurements, approximately the first 10 hours, with a relatively high rate. The second stage, representing longtime measurement, proceeds with a much lower rate. The maximum kaolinite mass gain was 65 wt. %, which was achieved for hydrothermal conditions 200 h at 230°C. Concerning multiple rehydroxylation, the ability of metakaolinite to rehydroxylate to kaolinite decreases with an increasing number of repeated calcinations and hydrothermal treatments. Values of activation energy  $(E_a)$  were 157 kJ mol<sup>-1</sup> for the first dehydroxylation, 133 kJ mol<sup>-1</sup> for the second dehydroxylation and 102 kJ mol<sup>-1</sup> for the third dehydroxylation.

In the last part it was shown how the principal result of this study can be applied to the interpretation of analyses on historical or archaeological materials.

### Acknowledgements

*Financial support from specific university research* (*MSMT No.20/2013*).

The authors are grateful to the Institute of Archaeology of Academy of Sciences of the Czech Republic (ARU AV ČR, Praha, v. v. i.) and the National Heritage Institute, Regional Office in Prague (NPÚ in Prague) for providing archaeological samples for analysis and the Institute of Physics AS CR for the permission to perform thermal analyses using their equipment.

### REFERENCES

- 1. Madejová J.: Vib. Spectrosc. 31, 1 (2003).
- Hanykýř V., Kutzendörfer J.: *Technologie keramiky*. Silikátový svaz, Praha 2008.
- Ilić B.R., Mitrović A.A., Miličić L.R.: Hem. ind. 64, 351 (2010).
- Shoval S, Yarin S, Michaelian K.H, Lapides I, Boudeuille M, Panczer G.: J. Coll. Inter. Sci. 212, 523 (1999).
- Wilson M.A., Carter M.A., Hall C, Hoff W.D., Ince C, Savage S.D., Mckay B., Betts I.M.: Proc. R. Soc. A 465, 2407 (2009).
- Rocha J., Adams J.M., Klinowski J.: J. Solid State Chem. 89, 260 (1990).
- Jesús J.G., Huertas F.J., Linares J., Ruiz Cruz M.D.: Appl. Clay Sci. 17, 245 (2000).
- Muller F., Pons C.H., Papin A.: J. Phys. IV France. 12, 6 (2002).
- Sahnoune F., Saheb N., Khamel B., Takkouk Z.: J. Therm. Anal. Calorim. 107, 1067 (2012).
- Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I.: Acta Geodyn. Geomater. 8, 59 (2011).
- 11. Castelein O., Soulestin B., Bonnet J.P., Blanchart P.: Ceram. Interern. 27, 517 (2001).
- 12. Redfern S.A.T.: Clay miner. 22, 447 (1987).
- Kristóf J., Frost R., Kloprogge J., Horváth E., Makó É.: J. Therm. Anal. Calorim. 69, 77 (2002).
- 14. Drzal L.T., Rynd J.P., Fort T.: J. Colloid Interface Sci. 93, 126 (1983).
- Bouška, P., Hanykýř, V., Pume, D.: Stavební listy. 8, 6 (2000).
- 16. Bouška P., Vokáč M., Hanykýř V., Kloužková A. in: Objemové změny pórovité keramiky. p. 5-15, ed. Bouška P., Kloužková A., Silikátový svaz, Prague 2009.
- Bouška, P., Hanykýř, V., Maryška M., Pume D, Vokáč M: Stropní konstrukce s deskami HURDIS. Praha: SEKURON, 2004.
- Bouška P., Hanykýř V., Vokáč M., Pume D. in: Construction Materials. p. 1711-1720, University of British Columbia, Vancouver 2005.
- Kloužková A., Hanykýř V., Vokáč M., Bouška P. in: Objemové změny pórovité keramiky. p. 56-68, ed. Bouška P., Kloužková A., Silikátový svaz, Prague 2009.
- 20. Hanykýř V., Kloužková A., Bouška P., Vokáč M.: Acta Geodyn. Geomater. 6, 59 (2009).
- Zemenová P., Kloužková A., Kohoutková M.: J. Process. Appl. Ceram. 6, 59 (2012).
- 22. Zemenová P., Kloužková A., Profantová N. in: Sborník příspěvků 15. ročníku Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech. p. 124-126. ed. Šulcová P., Univerzita Pardubice, Pardubice 2013.

# DILATOMETRIC ANALYSIS OF CERAMIC ROOF TILES FOR DETERMINING IRREVERSIBLE MOISTURE EXPANSION

MIROSLAV VOKÁČ, ALEXANDRA KLOUŽKOVÁ\*, VLADIMÍR HANYKÝŘ\*, PETR BOUŠKA

Czech Technical University in Prague, Klokner Institute, Šolínova 7, 166 08 Prague, Czech Republic \*Institute of Chemical Technology Prague, Department of Glass and Ceramics, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

E-mail: vokac@klok.cvut.cz

Submitted September 18, 1009; accepted November 25, 2009

Keywords: Porous ceramics, Roof tiles, Irreversible moisture expansion, Rehydroxylation

Porous clay ceramic materials are subject to an ageing process which leads to moisture expansion. The irreversible moisture expansion value is usually determined with the use of time-consuming standard tests that require samples 20 cm in length. An advantage of dilatometric method that samples 2.5 cm in size can be measured. Using this method, we determined the irreversible moisture expansion values of samples of historical roof tiles of various ages. The procedure analyzes the course and the shape of the curves and reveals whether the volume changes result from the moisture expansion process. Rehydrated water is evolved within the interval 150-500°C. In addition, the correlation between the mineralogical composition and the irreversible expansion value has been studied. Materials containing mullite fired at temperatures above 1000°C show low values, while samples with high porosity and containing no mullite fired at temperatures below 1000°C show high values. Material containing gypsum exhibits the opposite effect – the tested fragments shrank, rather than expanded.

### INTRODUCTION

In 1928, Schurecht [1] described crazing of glazed surfaces due to irreversible moisture expansion of ceramics. Nowadays, the use of composite concrete-ceramic floor structures in civil engineering results in occasional failures [2], where moisture expansion is one of the dominant loadings. For this reason, civil engineers and technologists in the ceramics industry need a reliable prediction model and other useful knowledge about this volume change of ceramics.

Ceramic masonry bricks, blocks, roof tiles, etc., are usually made from a raw material in which the predominant clay mineral is illite. The firing process of illite can be described in a simplified manner, as follows. First, the physically bonded water is released in the range 100-350°C. Then, the chemically bonded water that is in hydroxyl form is lost in the temperature range 350-600°C. Dehydroxylation proceeds by the reaction

$$\mathrm{K}_{2\text{-}x}\mathrm{Al}_4(\mathrm{Si}_{6\text{+}x}\mathrm{Al}_{2\text{-}x})\mathrm{O}_{20}(\mathrm{OH})_4 \rightarrow \mathrm{K}_{2\text{-}x}\mathrm{Al}_4(\mathrm{Si}_{6\text{+}x}\mathrm{Al}_{2\text{-}x})\mathrm{O}_{22} + 2\ \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

The crystalline octahedral structure of illite is not destroyed by dehydroxylation below a temperature of about 700°C. Above this point, the crystalline structure is destroyed, and non-crystalline fine-grained products are created. We can write the disintegration of illite into non-crystalline oxides as

 $K_{2,v}Al_4(Si_{6+v}Al_{2,v})O_{20}(OH)_4 \rightarrow (K_2O + 3Al_2O_3 + 6SiO_2) + 2H_2O$ 

In an oxidizing atmosphere, the crystalline structure is fully destroyed at a temperature of approx. 930°C. Mullite  $(Al_6Si_2O_{13})$  is the first mineral that can be formed from non-crystalline products at temperatures above 1050°C.

The described firing process of pure illite can be significantly influenced by reactive oxides (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, FeO) in a raw mixture. It is known that the presence of CaO reduces irreversible moisture expansion.

Porous ceramics rehydroxylate in a normal atmosphere with ordinary relative humidity immediately after firing. This is a very slow process and in the case of illite raw is assumed reversed to its firing. So, we can write it as

$$\begin{split} & K_{2\text{-}x}Al_4(Si_{6\text{+}x}Al_{2\text{-}x})O_{22} + (2\text{-}x) \text{ H}_2O \rightarrow \\ & \rightarrow K_{2\text{-}x}Al_4(Si_{6\text{+}x}Al_{2\text{-}x})O_{20\text{+}2x}(OH)_{4\text{-}2x} \end{split}$$

The potential for rehydroxylation de-pends on the firing technology (temperature and rate) and on the composition of the raw material. If the maximal firing temperature is in the range 700-1000°C, increased irreversible expansion can occur. The mass gain and irreversible moisture expansion of a porous ceramic occurs as a consequence of its rehydroxylation.

The ageing of porous ceramic by rehydroxylation can be accelerated by curing in an environment with

Ceramics - Silikáty 53 (4) 303-309 (2009)

a high temperature and humidity. There are several standard methods that can be used for determining a conventional irreversible moisture expansion value. The specimens can be treated by boiling them in water for 24 hours (EN 772-19), by steaming them above boiling water for 4 hours (AS/NZS 1156.11:1997), or by high pressure steaming in an autoclave at 180°C for 5 hours (NF P 13-302).

Although the volume change is referred to as irreversible moisture expansion, a ceramic can be restored to the dehydroxylated state immediately after firing by annealing the ceramic to a temperature of 650°C. This effect is utilized for determining the irreversible moisture expansion value in the case of historic samples, or samples taken from structures.

A prediction model of irreversible moisture expansion based on steam expansion determined according to AS/NZS 115.11 was presented by McDowall & Birtwistle [3]. They assumed the dependence of expansion  $\varepsilon$  on time t as  $\varepsilon(t) = k_1 + k_2 \ln(t + k_3)$ . The same function was used by Pavlovic & Tosic [4] in their work. Zsembery et al. [5] continued measuring McDowall & Birtwistle samples for 35 years, and formulated the expression  $\varepsilon(t) = b_1(t)X + b_2(t)X^2$ , where X is the steaming expansion. Brooks & Forth [6] performed several measurements on



Figure 1. Dependence of water absorption on apparent porosity.

bricks produced in the United Kingdom, which were sorted into 6 special expansion-age categories, and an appropriate expression was specially developed for each category. This method is difficult to apply for different clays. Finally, Wilson et al. [7] proposed a new expansion law  $\varepsilon(t) = a t^{1/4}$ , where the kinetic constant a depends on temperature, and is independent of water vapour pressure in all normal environments, i.e. environments with atmospheric humidity only. The exponent <sup>1</sup>/<sub>4</sub> is consistent with the theory of fractional single-file diffusion. Further, a modified two-stage power law of mass gain and irreversible expansion was presented [8], where the exponent <sup>1</sup>/<sub>4</sub> is applied in both stages.

### EXPERIMENTAL

### Samples

The phenomenon of irreversible moisture expansion was investigated on historical samples of roof tiles of known age. Of course, the samples were from different places of origin, and consequently were of different chemical and mineralogical composition. For this reason, the samples will be described in greater detail.

The microstructural characteristics derived from hydrostatic measurements are given in Table 1. Water



Figure 2. Dependence of water absorption on bulk density.

Table 1. Physical properties of roof tile samples from hydrostatic measurements.

			Material	properties	
Age (years)	Sample (locality)	Water absorption WA (%)	Bulk density $\rho_b (g/cm^3)$	Apparent porosity $P_{a}$ (%)	Apparent density $\rho_a (g/cm^3)$
1	Blížejov	$7.5 \pm 0.2$	$2.14 \pm 0.01$	$16.1 \pm 0.4$	$2.55 \pm 0.02$
78	Prague pantile	$13.5 \pm 0.4$	$1.88\pm0.01$	$25.4 \pm 0.6$	$2.52\pm0.01$
88	Velká Chuchle	$21.3 \pm 5.0$	$1.67 \pm 0.1$	$35.1 \pm 6.1$	$2.57\pm0.08$
101	Opava	$8.2 \pm 0.5$	$2.13 \pm 0.01$	$17.5 \pm 0.9$	$2.58\pm0.02$
143	Olbramovice	$14.9 \pm 1.0$	$1.87 \pm 0.02$	$27.9 \pm 1.5$	$2.59\pm0.02$
148	Bedřichovice	$16.7 \pm 0.6$	$1.84 \pm 0.02$	$30.7 \pm 0.9$	$2.66 \pm 0.01$
165	Chotýšany	$15.5 \pm 1.4$	$1.85 \pm 0.02$	$28.7 \pm 2.1$	$2.59\pm0.05$
188	Duchcov	$15.5 \pm 0.2$	$1.89\pm0.01$	$29.3 \pm 0.3$	$2.67\pm0.02$

Sample		Content of crystalline phase (wt.%)											
(locality)	quartz	K-feldspar <sup>1</sup> )	Na-Ca feldspar <sup>2</sup> )	calcite	cristobalite	hematite	rutile	gypsum	mullite				
Blížejov	45-55	5-10 (m)	5-10 (a), 10-20 (an)	_	1	2	_	_	5-10				
Prague-pantile	60-70	5-10 (o)	20-25 (1)	_	_	2-4	1	_	_				
Velká Chuchle	45-55	20-30 (m)	10-15 (l)	3-5 <sup>3</sup> )	_	2	1	6-8 <sup>3</sup> )	_				
Opava	60-70	5-10 (m)	20-25 (an)			2-4			4-6				
Olbramovice	76	23	_	_	_	1/	_	_	_				
Bedřichovice	45-55	35-45 (m)	5-10 (l)	_	_	1/24)	1	_	_				
Chotýšany	50-60	15-20 (m) 5-10 (o) 5-10 (ak)	_	_	_	2	_	_	_				

Table 2. Mineralogical composition of the crystalline phase.

Notes:

<sup>1</sup>) K-feldspar: (o) – orthoclase, (m) – microcline, (ak) – anorthoclase

<sup>2</sup>) Na-Ca feldspar: (a) – albite calciane, (l) – labradorite, (an) – anorthite

<sup>3</sup>) Probably of a secondary origin during the life of a roof structure.

<sup>4</sup>) Magnetite

Table 3. Chemical composition of samples of roof tiles.

Sample			С	ontent (wt.%	6)				
(locality)	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Others
Blížejov	65.22	22.75	5.16	0.98	0.93	1.09	2.55	0.93	0.38
Prague-pantile	71.40	15.40	4.87	0.85	2.64	1.21	3.12	0.23	0.28
Velká Chuchle	69.21	9.50	3.53	0.76	10.10	1.59	2.31	0.82	2.18
Opava	76.33	12.70	4.18	0.80	1.48	1.03	2.55	0.65	0.28
Olbramovice	75.67	13.20	4.71	0.91	0.62	0.94	2.57	0.83	0.55
Bedřichovice	72.83	14.60	3.87	0.71	0.63	0.87	4.59	1.38	0.52
Chotýšany	72.71	14.50	4.79	0.78	0.63	1.24	3.48	1.39	0.48
Duchcov	66.71	18.92	5.37	0.87	1.90	1.38	2.98	1.38	0.49



Figure 3. Thermal dilatometer utilised for determining irreversible moisture expansion.

saturation was achieved by boiling in water. The same nature of the samples is demonstrated in Figures 1 and 2, where the dependences of water absorption on apparent porosity and on bulk density are plotted. It is shown that the results are close to a linear functions. This follows from the very similar apparent density values.



Figure 4. Sample of a roof tile from Bedřichov - cracked quartz grain.



Figure 5. Sample of a roof tile from Bedřichov.



Figure 6. Sample of a roof tile from Opava.

The samples from Velká Chuchle have large standard deviation values, calculated for all material parameters introduced in Table 1. The historical samples of ceramics have properties with a large standard deviation due to significant non-homogeneity corresponding to the technology available when they were produced.

The mineralogical composition was investigated by X-ray diffraction analysis, which offers two options: qualitative analysis and quantitative analysis. Qualitative analysis provides a description of the phase composition, i.e., it identifies all crystalline phases. These results have to be compared with the determined chemical composition. Quantitative analysis provides information about the content. X-ray diffraction analysis was applied to specify the mineralogical analysis together with the polarization microscopy. The estimated mineralogical composition is given in Table 2.

The mullite in the mineralogical component of the sample from Opava indicates that the firing temperature was above approx. 1000°C in this case.

Microscopic methods are used for determining the mineralogical composition and also for estimating the technological process of raw material preparation and the forming method. The sample from Bedřichov is very heterogeneous. Figure 4 shows an extensive network of cracks on the quartz grain, which probably originate in the cooling stage after firing. A second microspecimen of this material is shown in Figure 5, and demonstrates the very heterogeneous microstructure of this sample. The sample from Opava (Figure 6) is more fine-grained and more homogeneous.

The chemical composition shown in Table 3 was determined by X-ray fluorescence analysis. The chemical compositions of the samples are very similar, but the sample from Velká Chuchle has a very high content of CaO and other admixtures.

### Thermal dilatometric method

The dilatometric method utilises a thermal dilatometer, see Figure 3, with the precise displacement measurement by LVDT transducer. The usual length of a specimen is 35 mm. The proposed testing method consists of several stages (Figure 7), which are described below.

The 1<sup>st</sup> annealing is performed with a specimen taken from a masonry structure and heated at 105°C to constant mass. The temperature is raised from laboratory temperature to  $685^{\circ}$ C at a rate of 5°C/min. This is followed by a period of time at the maximum temperature. The strain-temperature relationship measured during annealing is affected by thermal expansion and by contraction due to the elimination of chemisorption in this stage.

The 2<sup>nd</sup> annealing is performed on the already annealed sample. The strain-temperature relationship is affected only by temperature expansion. The period of

time after the first annealing should not be greater than 24 hours. The period of time is usually as long as is needed to cool down the dilatometer.

After that, the accelerated rehydroxylating test is performed, i.e., boiling in water, steaming or high pressure steaming in an autoclave (according to the given standard). Then the physically bonded water is removed from the sample by heating at 105 °C to constant mass.

The 3<sup>rd</sup> annealing is the final stage. The measured relationship is affected by thermal expansion and also by an exactly controlled degree of moisture expansion. In this way, the conventional moisture expansion value can be determined.

The strain-temperature relationships in Figure 7 are plotted in such a way that the end points at 685°C are identical, because the same temperature and the same degree of rehydroxylation occur at this moment. The difference between the first and second annealing



Figure 7. Strain-temperature relationships measured using a dilatometer on a sample from Prague-pantile (1 - first measurement on a historical sample, 2 - second measurement on the same sample, 3 - third measurement on the sample subjected to an accelerating test by high pressure steaming at 180°C).



Figure 8. Derivatives of strain-temperature relationships on sample from Prague-pantile (1 - first measurement on a historical sample, 2 - second measurement on the same sample).

Ceramics - Silikáty 53 (4) 303-309 (2009)

in the dilatometer is due to the release of chemi-sorbed water from the ceramic body, and is equal to the nature irreversible moisture expansion of the historical sample. Similarly, the difference between the third measurement and the second measurement is equal to the irreversible expansion due to the accelerating test.

Once the strain-temperature relationships are numerically differentiated, we can easily estimate the temperature range in which chemically bonded water

Table 4. Nature irreversible moisture expansion determined by dilatometric measurement.

Sample (locality)	Irreversible moisture expansion (µm/m)	Standard deviation (µm/m)
Blížejov	39	8
Prague-pantile	1501	124
Velká Chuchle	-304	475
Opava	383	308
Olbramovice	1084	35
Bedřichovice	736	348
Chotýšany	983	316
Duchcov	724	96

is removed from the ceramic body. The derivatives are plotted in Figure 8, where the hatched area indicates to the irreversible moisture expansion. Although we cannot assume a perfect thermal steady state, the transition point of quartz at 573°C can be identified, as well as the coefficient of thermal expansion.

### RESULTS AND DISCUSSION

There were a total of 6 samples for dilation measurement from each locality. A typical result with evident presence of rehydroxylation is the result for Chotýšany sample. Figure 9 shows dilation curves (the first and second annealing) and the derivatives are plotted in Figure 10.

However, the curves measured on the samples from Opava display no significant differences between the first annealing and the second annealing in the dilatometer (Figures 11 and 12), and therefore this ceramic expands minimally. This was as expected, because the Opava sample was fired at a temperature higher than 1000°C, cf. mullite in the mineralogical composition (Table 2).

However, anomalous curves were obtained when measuring the specimens from Velká Chuchle (Figures 13 and 14). Here, the dilatation curves indicate that this fired clay shrinks rather than expands.

The mean values of the nature irreversible expansions together with standard deviations are shown in Table 4. It was mentioned above that the samples from Velká Chuchle expanded when annealed in the dilatometer. Also, the standard deviations calculated from the individual results reflect the available historical technologies. A sufficient standard deviation was achieved in the case of like-nowadays fired clays from Blížejov, Prague-pantile, Olbramovice and Duchcov.

Figures 8 and 10 show that the chemically bonded water starts releasing from a ceramic body above 150°C and is completely removed at a temperature of 550°C. This temperature range depends on the amount of rehydroxylation. In case of higher irreversible expansion, the range is wider, and vice versa. If the sample is subjected to a gravimetric thermal analysis test (GTA) and to a differential thermal analysis test (DTA), together with a water vapour sensor, similar results are obtained, as presented in Figure 15. The water vapour begins to



Figure 9. Strain-temperature relationships - Chotýšany.



Figure 11. Strain-temperature relationships - Opava.



Figure 13. Strain-temperature relationships - Velká Chuchle.

increase at approx. 150°C, and above 500°C the output from this sensor is practically constant. Of course, the mass decreases with temperature because of the release of water from the ceramic body. There is also an endothermic reaction at a temperature of 573°C, i.e., the transition in quartz. The physically bonded water also causes cooling of the specimen at the beginning of the test.

In addition, we have performed a long-term measurement of irreversible moisture expansion on selec-ted samples 200 mm in length. The expansion was measured



Figure 10. Derivatives of dilation curves - Chotýšany.



Figure 12. Derivatives of dilation curves - Opava.





continuously by LVDT transducers in a stable environment with temperature  $18 \pm 1^{\circ}$ C and relative humidity  $70 \pm 2$  %, see Figure 16. The specimens were first annealed to 650°C for 4 hours, in order to induce a state corresponding to that immediately after firing. The measured expansion is plotted in Figure 17. The magnitudes of the displacements are in proportion to the irreversible expansions shown in Table 4.

This measurement reaffirmed the anomalous behavior



Figure 15. GTA (3) & DTA (1) with a water vapour sensor (2) - Chotýšany.



Figure 16. Box for long-time measurement of irreversible moisture expansion.



Figure 17. Long-time measurement of irreversible moisture expansion, dependence of the displacements on time.

of the sample from Velká Chuchle - one sample shrinks, while the second sample expands very slightly. This abnormal volume change can be explained by the abnormal chemical and mineralogical composition of this sample. The extremely high content of CaO (Table 3) resulting from calcite and gypsum in mineralogical composition (Table 4) is probably a consequence of secondary effects during its lifetime. It is likely that the chemical processes progress in a different way in this rare case.

### CONCLUSIONS

The thermal dilatometric method seems to be appropriate for determining the irreversible moisture expansion of a useful porous ceramic body produced by modern technology. Some historical samples have considerable non-homogeneity, which is reflected in the measured results. It is useful to calculate the derivative of the dilatation curve in order to better evaluate whether the specimen has a higher degree of rehydroxylation. The temperature range in which removal of chemisorbed water takes place can also be better determined from the derivatives. A disadvantage is that the dilatometric measurements are taken in several stages, which is timeconsuming, and the results are obtained only after several days of testing.

Rehydroxylation is removed by annealing in the temperature range 150-550°C. This range is narrower if chemisorbed water occurs in smaller amounts. This conclusion was proved by dilatometric measurements and also by GTA and DTA with a water vapour sensor.

An anomalous volume change was discovered in a sample with a very different chemical and mineralogical composition. This sample shrinks, rather than expands. This rare behaviour is probably due to a different chemical reaction in the ceramic body in the course of ageing.

### Acknowledgement

This paper was supported by GA CR, Projects No. 103/07/1082 and No. 103/08/P608. This study was also a part of research programme MSM 6046137302.

### References

- 1. Schurecht H. G. : J. Am. Ceram. Soc. 11, 271 (1928).
- Bouška P. et al.: Proceedings of ConMat '05 and Mindess Symposium. The University of British Columbia, Vancouver, (2005). ISBN 0-88865-810-9.
- McDowall I. C., Birtwistle R.: Proceedings of the Second International Brick Masonry Conference. Stoke-on-Trent: British Ceramic Research Association, 1971.
- 4. Pavlovic L., Tosic M.: Tile & Brick Int. 13, 105 (1997).
- Zsembery S., Waechte, R. T., McNeilly T. H.: Proceedings of the 7<sup>th</sup> Australian Masonry Conference, Newcastle, 2004.
- 6. Brooks J. J., Forth J. P.: Masonry International 20, 128 (2007).
- Wilson M. A. et al.: Physical Review Letters 90, 125503 (2003).
- 8. Savage D. S. et al.: Journal of Physics D 41, 234 (2008).

### NÍZKOTEPLOTNÍ KOROZE ZrO2 KERAMIKY

### LOW TEMPERATURE AGEING OF ZrO<sub>2</sub>- CERAMICS

### Alexandra Kloužková<sup>1</sup>, Jaroslav Maixner<sup>2</sup> <sup>1</sup>Ústav skla a keramiky VŠCHT Praha, <sup>2</sup>Centrální laboratoře VŠCHT Praha

Low temperature ageing of different kinds of zirconia toughened ceramics (ZTA-zirconia toughened alumina and TZP- tetragonal zirconia polycrystals) was analyzed. The tetragonal - to - monoclinic phase has been studied X-ray diffraction. The time - transformation isotherms at 230°C, 150°C, 80°C and at room temperature can be expressed by Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) equation f=1-exp.(-bt)<sup>n</sup>, and different n value was obtained.

### 1. ÚVOD

Použití ZTC (zirconia toughened ceramics) materiálů je dáno jejich vynikajícími mechanickými vlastnostmi, zejména u Y-TZP vedly vysoké hodnoty lomové houževnatosti a pevnosti společně s velmi dobrými otěrovými vlastnostmi k aplikacím v oblasti kloubních a dentálních implantátů. Je známou skutečností, že ke zvýšení hodnot mechanických vlastností je využívána fázová transformace ZrO<sub>2</sub> z metastabilní tetragonální modifikace na monoklinickou, ke které musí dojít při působení vnějšího zatížení. Pro všechny typy ZTC platí, že pokud má docházet ke zhouževnatění a zpevnění kompozitu musí být ZrOz v keramické matrici udržen v metastabilní tetragonální fázi. Bylo zjištěno, že t- ZrO2, především v Y-TZP, podléhá neobvyklé spontánní t→m transformaci v teplotním intervalu 70 - 400 °C v přítomnosti vodních par. Tato transformace probíhá z povrchu dovnitř materiálu, objemová expanze vede ke vzniku mikro i makrotrhlin a v důsledku dochází k degradaci mechanických vlastností. Tento jev se nazývá nízkoteplotní degradace (LTD) ZrO<sub>2</sub> - kompozitů a jeho kinetika je popisována pomocí Mehl-Avrami-Johnsononovy rovnice (MAJ) f=1-exp.(-bt)<sup>n</sup> (f je přetransformovaný podíl t-fáze na m-fázi, t je čas, b a n jsou konstanty) [1]. Cílem této práce je sledovat LTD chování u různých mikrostrukturních typů ZTA, TZP a ATZ a porovnat určené hodnoty kinetického exponentu n, který charakterizuje druh a podmínky fázové přeměny.

### 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro sledování izotermního stárnutí ZTC kompozitů byly použity vzorky připravené z následujících materiálů : 1) ZTA - kompozity byly připraveny [2] tak, aby vznikly různé mikrostrukturní typy:

A- nestabilizovaný ZrO2 rozptýlený v matrici Al2O3,

B- aglomeráty PSZ a jednotlivá zrna rozptýlené v matrici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

D a E jemnozrnný PSZ homogenně rozptýlený v matrici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

2) ATZ - kompozit složený z 20 hm.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rozptýlených v matrici TZP ,

3) TZP- vzorek komerčního materiálu.

<u>U připravených vzorků byly hodnoceny tyto mikrostrukturní parametry</u>: OH - objemová hmotnost (vážení ve vodě a na vzduchu),  $\rho_t$  teoretická hustota a S<sub>z</sub> stupeň zhutnění, velikost zrn ZrO<sub>2</sub> a velikost aglomerátů (na snímcích z SEM a analyzátorem obrazu Lucia), morfologie degradovaného povrchu (snímky SEM), V<sub>m</sub> podíl tetragonální fáze ZrO<sub>2</sub> byl vypočítán z difrakčních dat (XRD, Philips X'Pert PRO) podle vztahu Garvie-Nicholsona [3].

### Podmínky izotermní degradace:

P 12

1) dlouhodobé izotermní stárnutí při pokojové teplotě - kompozity ZTA, doba 1100dní

2) krátkodobé izotermní stárnutí při teplotě 230°C, 4 dny

3) izotermní degradace ve vodě při teplotě 80°C, doba 4,10 a 40 dní

4) izotermní degradace v prostředí vodních par při teplotě 150°C a 200°C, doba 4,10 a 40 dní. U ZTA materiálů byly měřeny hodnoty mechanických vlastností před a po izotermním stárnutí při 230°C:  $R_0$  pevnost v tříbodém ohybu a  $K_{lc}$  lomová houževnatost (metoda SENB). Naměřená data uvedená v tabulce a obr.1-3 potvrzují předpoklad, že nejvíce degradují TZP a ATZ kompozity (obsahují nejvíce  $Y_2O_3$ ), koroze však probíhá i v materiálu ZTA-A20Z, který  $Y_2O_3$  neobsahuje.



Obr.1 ATZ pred degradací zvětšení 5000x



Obr.2 ATZ po 40 denní degradaci T=150°C,voda, zvětšení 5000x



**Obr.3** TZP po 40 denní degradaci T=150°C,voda, zvětšení 3000x

Kompozit	Složení *	OH [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>S</b> z [%]	<b>Vm₀ ***</b> [obj.%]	Vm <sub>1100</sub> 20°C [obj.%]	Vm₄₀voda [obj.%] 150 °C	∆ <b>Vm</b> ₀-40	n	∆K <sub>ic</sub> [%]	∆ <b>R₀</b> [%]
ZTA - A	A20Z	4,26	98,31	68,8	99.3	86,2	17,4	0,12	-20	-42
В	A25Z2Y	4,305	98,96	53.5	63.7	73,2	19,7	0,16	-37	-52
D	A20Z3Y	4,249	98,88	3,7	8.7	43,8	40,0	0,74	-3	-2
E	A20Z2Y	4,237	98,68	14	19.7	49,3	29,6	0,41	-1	-9
ATZ	A80Z2Y	5,381	96,24	0	-	74	74	0,84	-	•
TZP	TZ-3YE	6,060	99,34	0	-	99	99	0,64**	-	-

Tabulka Hodnoty naměřených ZTC kompozitů

\* např. A20Z3Y je 20hm.% ZrO2 stabilizovaných 3mol.%Y2O3 v matrici Al2O3,\*\* literatura [4] uvádí n = 3,6

\*\*\* Vmo podíl m- fáze na počátku, Vm1100 podíl m- fáze po 1100 dnech

ΔK<sub>ic</sub> pokles hodnot lomové houževnatosti po stárnutí při teplotě 230 °C, ΔR<sub>o</sub> pokles pevnosti v ohybu

### 3. ZÁVĚR

Průběh degradace byl sledován pomocí změn podílu t-modifikace  $ZrO_2$  v povrchové vrstvě vzorku za určitý časový úsek a vyjádřen pomocí rovnice MAJ f=1-exp.(-bt)<sup>n</sup>. Výsledky provedené studie ukazují, že LTD parametry – zejména konstanta n musí být určena pro každý typ ZTC keramiky, protože je závislá nejen obsahu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ale také dalších na mikrostrukturních parametrech (velikosti zrn, stupni zhutnění, aglomeraci zrn atd.)

### Literatura

- [2] A.Kloužková: Disertační práce, VŠCHT Praha1993
- [3] R.C.Garvie , P.S. Nicholson.: J. Am. Ceram. Soc. Vol.55 (1972), p.33
- [4] J.Chevalier, J. Am. Ceram. Soc., 82 [8] 2150-54 (1999)

<sup>[1]</sup> H.Tsubakino, M.Hamamoto, R.Nozato, J. Mater. Sci., [26] 5521-5526 (1991)
# PROMĚNY RESTAUROVÁNÍ KERAMICKÝCH NÁLEZŮ V ČASE

#### Ljuba Svobodová<sup>1</sup>, Alexandra Kloužková<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i.
<sup>2</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

svobodova@arup.cas.cz

V průběhu rekonzervace souboru keramických nádob z období konce 16. až počátku 18. století z Pražského hradu byly sledovány i předchozí restaurátorské zásahy. Při zjišťování informací o zpracovávaných předmětech byly vyhledány v archivu Archeologického ústavu AV ČR Praha, v. v. i. na Pražském hradě pracovní deníky popisující zpracování keramických nálezů v letech 1925–1955. Bylo možné porovnat způsoby jejich zpracování prováděných přímo archeologem panem Borkovským a současnou restaurátorskou praxí. Ta je reprezentována stručným popisem rekonzervace dvou zajímavých zástupců – destilačního poklopu a kuchyňského hrnce. Analýzy původních pojiv doplnily informace z deníků a bylo prokázáno, že stěžejními pojivy keramiky byly klihy, kostní a pravděpodobně zaječí, a škrob. Uvedený příspěvek poskytuje zajímavé informace z deníků s popisem různých nálezů (keramika, kov, kosti atd.) a jejich zpracování a dokumentuje snahu našich předků zachovat informace a historické předměty pro další generace.

## TRANSFORMATIONS OF THE RESTORATION TECHNIQUES FOR CERAMIC FINDS IN TIME During the re-conservation

of the ceramic vessels set (from the Prague Castle, dated between the end of 16th and beginning of 18th centuries), the previous restoring attempts were also analysed. Work diaries kept in the Archaeological Institute of the Academy of Sciences of the Czech Republic archive were found and read, describing how the ceramic findings were processed between the years 1925 and 1955. It was possible to compare the procedures, performed at that time by the archaeologist Mr. Borkovsky himself, and the current laboratory practice. Here is a description of re-conservation of two interesting pieces from the collection – a distillation lid and a cooking pot. Chemical analysis of adhesives (together with the book records) have proven that the most frequent adhesives were bone and hare glue and starch. Diaries contain interesting information including the description of different findings, their restoration and document the effort of our ancestors to preserve information and historical objects for future generations.



Obr. 1 Soubor deníků z Pražského hradu

Při restaurátorských zásazích je v současné době hlavním aspektem dodržení etických zásad.<sup>1</sup> Jednou z požadovaných podmínek je dodržení reverzibility všech použitých materiálů, zejména pojiv a výplní. Často bývá nutnost reverzibility zásahů diskutovaná a vzniká polemika, do jaké míry musí být dodržena. V průběhu řešení grantového projektu, zabývajícího se mj. keramickými nálezy z Pražského hradu,<sup>2</sup> došlo k situaci, kdy musela být ověřena důležitost vratnosti restaurátorských zásahů z dvacátých až třicátých let 20. století a také z počátku 21. století. Současně tak bylo možné porovnat materiály a restaurátorské přístupy dvou období [Svobodová 2015, v tisku]. Největší pozornost byla zaměřena na použití pojiv, která jsou stručně shrnuta v tabulkách 1 a 2 [STOP, 2010].

Při vyhledávání informací o restaurovaných předmětech bylo zjištěno, že v archivu Archeologického ústavu AV ČR Praha, v. v. i. na pracovišti Pražský hrad jsou uloženy pracovní deníky, které detailně popisují zpracování keramických nálezů, pocházejících z odpadních jímek, odkrytých při archeologických výzkumech na Pražském hradě v letech 1925–1955 (Obr. 1).

# **RESTAURÁTORSKÉ DENÍKY**

První deník (Deník 1926–1927)První deník je nade-<br/>psán "Zpracování keramického materiálu na Pražském hradě". Pochází<br/>z let 1926–1927 a byl veden autory I. Borkovským a J. Pasternakem.<br/>Popisuje zpracovávání keramických nálezů z odpadních jímek resp.<br/>žump B a C.

Druhý deník (Deník 1927–1930) Druhý deník má název "Hrad Pražský. Denník o konservování nádob, vykopaných na Pražském hradě. 1927–1929 /26.XI. – 21. IV./". V textu je popisována náplň pracovních dnů – restaurování keramického střepového materiálu z odpadních jímek B, C, D, F, R, skla z jímky B, H, keramických střepů z jímky č. 1356 (jímka A) a 1680. Podle následujících záznamů následovalo konzervování železných předmětů nalezených při výzkumech na III., IV. nádvoří a v Jelením příkopu a konzervování roubených trámů z různých částí Pražského hradu.

#### FKR 2016 111

Přírodní adheziva rostlinného a fosilního původu	Přírodní adheziva živočišného původu	Adheziva anorganická	Semisyntetická a syntetická adheziva
Škrob	Vaječné proteiny	Karamiská hmota naně blína	Deriváty celulózy
Pšeničný lepek	Včelí vosk	Keramicka hinota, popr. hiina	Kyanakrylátová adheziva
Smola, borovicová pryskyřice, kalafuna	Šelak	Sádra s příměsí klihu	Vytyrditelné akrylátové pryskyřice (Deptakryl)
Klovatiny, arabská guma	Klihy, želatiny	Cementy	vytvruttellie aktylatove pryskylice (Delitaktyl)
Šťáva z česneku	Kasein	Borax	
Kaučuková adheziva	Krevní albumin	Vodní sklo	
Asfalt			

Tab. 1 Adheziva používaná v minulosti (výběr)

Disperzní adheziva	Rozpouštědlové systémy	Termoplastická adheziva	Termosetová adheziva
PVAc (polyvinylacetátová disperze)	Akrylátové kopolymery	EVA (ethylenvinylacetátový kopolymer)	Polyesterové pryskyřice
DAA (atoman alumuláta) (alian aura)	PVB (polyvinylbutyral)	PA (polyamid)	En evideu é remala vice
PAA (styren–akrylatove disperze)	Nitrocelulozní adheziva		Epoxidove pryskyrice

Tab. 2 Adheziva používaná v současnosti (výběr)

Třetí deník (Deník 1930–1938)Na první stráncetřetího deníku je rukou Dr. Borkovského poznámka: "Prodloužení den-<br/>níku, o pracích archeolog. výzkumu a prac. laboratorních na PražskémHradě." Třetí deník začíná 22. dubna 1930 [Deník 1930–1938, 1345]a končí 31. 12. 1938 [Deník 1930–1938, 1488]. Prioritně se věnuje zázna-<br/>mům z terénního archeologického výzkumu.

Čtvrtý deník (Deník 1944–1949) Na první stránce je doktorem Borkovským napsáno: "Rok 1944 4. XII. pokračování konservačních prací na Pražském hradě." Borkovský – podpis a dodatek: "Záznam o práci, konané v pracovně archeol. výzkumu pražského hradu od 1. l. 1949.". Zápisy začínají dnem 4. 12. 1944 a končí 26. 4. 1949.

Pátý deník (Deník 1948–1955)Deník obsahuje záz-<br/>namy, s přestávkami od 25. 10. 1948 do 21. 2. 1955. Na stránkách<br/>jsou zaznamenány stavební akce probíhající v rámci archeologického<br/>výzkumu Betlémské kaple a Betlémského náměstí.

# HISTORIE RESTAUROVÁNÍ

Každý obor restaurování různých typů materiálů má svou historii. Konzervátorské a restaurátorské postupy se v průběhu dějin vyvíjely a vždy odrážely dobové možnosti, avšak primární myšlenka – záchrana historického předmětu a uchování informací pro budoucí generace zůstává. Základní pracovní postup restaurování keramických nálezů, jak ukázaly deníky, byl v podstatě velmi podobný současnému. Prvním krokem bylo odstranění znečištění způsobené uložením v zemi, pak následovalo vyhledávání a lepení střepů. Chybějící ztráty byly doplňovány sádrou. Na závěr, tak jako i dnes, se v některých případech provádělo barvení sádrových výplní, viz obr. 2.

STAVEBNÍ SPRÁVA PRAŽSKÉHO HRADU V PRAZE, dne 1/11 192 9 Cis. 33.1. VILLAN HIMITUU Pau Bockovsk serve toho makledu, raduove na nasoloball nebarvilo - Uprovor Sor ma an pri olalim upravo a radane Judiz, aby ple Korne fiale, Harry brad Stavební správa pražského hradu

Obr. 2 Požadavek K. Fialy k barvení výplní

# DOBOVÉ ROZDÍLNOSTI V KONZERVÁTORSKÉ PRAXI ANEB HISTORICKÉ ZÁSAHY A MATERIÁLY POUŽÍVANÉ ČI NEPOUŽÍVANÉ V MINULOSTI

**Komplexní restaurátorský průzkum** Z deníků nevyplývá, že by se prováděly průzkumy či analýzy nalezeného materiálu. Dnes se před zahájením jakékoliv konzervátorsko-restaurátorské akce zjišťují veškeré dostupné a zjistitelné informace o ošetřovaném artefaktu.

**Fotografická dokumentace** Zásadním rozdílem v pracovním procesu oproti minulosti je pořizování důkladné pracovní fotodokumentace, která se v minulosti vzhledem k absenci fotoaparátů v keramických dílnách provádět nemohla.

#### Penetrace originálního materiálu vnesenou látkou

Na rozdíl od praxe v roce 1926 se v současnosti ustoupilo od celoplošného natírání vodným roztokem formaldehydu resp. formalínem<sup>3</sup>. Jak vyplývá ze záznamů [Deník 1926–1927], na povrch některých keramických nádob se po dosádrování nanášela želatina [Deník 1926–1927; Deník 1927–1930] nebo byly klihovány [Deník 1944–1949]. V minulosti se předpokládalo, že nátěr želatiny zvýší kompaktnost a odolnost nádob. Nádoby byly také celoplošně ošetřeny tzv. muzejním lakem (Šelak) [Deník 1926–1927; Deník 1927–1930].

**Příprava forem pro doplňování ztrát** Z deníků vyplývá, že podklady pro kompenzace ztrát se prováděly pomocí voskových forem.

**Doplňování ztrát** Způsob i příprava doplňování ztrát je v současnosti odlišná. Před každým sádrováním se z preventivních důvodů natře okraj ztráty či celý povrch slepeného předmětu tenkou vrstvou separačního nátěru (nejčastěji separátor zn. LUKOPREN), zajišťující ochranu keramiky před nechtěným znečištěním novodobým výplňovým materiálem.

#### Mechanické retuše sádrových doplňků

soudobých standardů nepřichází v úvahu, aby doplněné ztráty vnitřních ploch exponátů, i když pohledově skryté, neodpovídaly realitě. Tzn. i vnitřní doplněné plochy musí být dokonale opracované, a nesmí překrývat původní povrchy.

Podle

V součas-

Barvení ztrátČasto se stávalo, že původní střepybyly potřísněny barvou, použitou k nabarvení sádrových doplňků.Barva nesmí v žádném případě přesahovat na původní střepy, a protose používají vodou snadno odstranitelné barvicí prostředky, které lzev případě potřeby šetrně odstranit.

#### Způsob evidence jednotlivých nálezů

nosti je snaha popisovat kompletní nádoby na přístupných, viditelných, ale nenápadných plochách, např. na dnu ev. na vnitřní straně, kde popisky vzhledově neruší. Původní popisky nálezů z Pražského hradu často zaráží velikostí písmen, nápadností i textovým obsahem, viz obr. 3.



Obr. 3 Historický inventární popisek

Restaurátorské zprávy Dle Zákona o státní památkové péči č. 20, ze dne 30. března 1987 Sbírky zákonů ve znění zákona 242/92 Sb., je povinností vypracovat ke každému ošetřenému předmětu konzervačně-restaurátorskou zprávu. Restaurátorská zpráva je připojována k ošetřenému předmětu, aby bylo možné dle použitých metod, pomocných materiálů a chemikálií korigovat jeho následné uložení, veřejné prezentace, rekonzervační zákroky apod.

#### Archeolog – všestranný konzervátor a restaurátor

Zajímavostí je zápal dřívějších archeologů pro vlastní konzervační práce. Doktor Borkovský<sup>4</sup> nejen že psal přírůstkové katalogy, popisoval negativy a fotografie, ale vedle vedení terénních archeologických prací, vlastního bádání i fyzicky ošetřoval artefakty z nejrůznějších materiálů, ať už je to keramika, sklo, kůže, kosti lidské i zvířecí (včetně mytí, lepení lebek a celých koster), dřevo (konzervace vědra, konve, okovu, trámů z III. nádvoří). Archeolog Borkovský byl schopen konzervovat i bronz, železo (včetně odrezování předmětů v louhu, vyvařování železných předmětů v parafínu) a čistit a lepit části řádkového zdiva [Deník 1927–1930, 1410]. Dne 19. 2. 1955 řídil konzervaci klobouku [Deník 1948-1955].

# HISTORICKÉ POMOCNÉ MATERIÁLY

Původně používané pomocné materiály byly snadno dostupné látky. V restaurátorských denících z Pražského hradu jsou uvedeny pomocné materiály použité při restaurování.

Zmiňovaná kyselina solná [Deník 1926–1927] je tradičně nejpoužívanější kyselinou k odstraňování vápenatých usazenin. V současné době se rovněž při odstraňování vápenatých inkrustací volí 3-10 % roztok kyseliny chlorovodíkové.

l v současnosti se pro doplňování chybějících částí u keramických nálezů používá pro své vlastnosti sádra, stejně tak jako v minulosti [Deník 1926-1927; Deník 1927-1930; Deník 1930-1938, s. 1366; Deník 1944-1949; Deník 1948-1955].

Pro zajímavost je uveden návod na přípravu konsolidačních roztoků (Obr. 4), který byl nalezen mezi stránkami v opisu deníku číslo dvě [Deník 1927–1930].

#### Pojiva

Podle restaurátorských deníků byl od roku 1926 pro lepení keramických nádob z Pražského hradu používán klíh kostní [Deník 1926–1927] a želatina [Deník 1927–1930, 1143]. V souvislosti s uvedeným projektem byly provedeny rekonzervační zásahy na 34 nádobách, které probíhaly v rámci semestrálních a bakalářských prací studentek oboru Konzervování a restaurování umělecko-řemeslných předmětů ze skla a keramiky VŠCHT Praha v akademických letech 2013–2015. Analýzy provedené v Centrálních



Obr. 4 Útržek papíru s poznámkami o konsolidačních roztocích

laboratořích VŠCHT prokázaly použití klihů: kostního (obal květníku inv. č. 473 z jímky S, destilační poklop inv. č. 16 z jímky B a holba inv. č. 40 z jímky ve Vikářské ulici [oba předměty Černá 2015, 51] dále u pánviček inv. č. 825 a 154 z jímky B [Hrubá 2015, 62] a šálu inv. č. 231 z jímky C a pravděpodobně klihu zaječího u báně inv. č. 151 z jímky B [Černá 2015, 51] a pánve 239 z jímky C [Hrubá 2015, 62]; škrob byl identifikován u trojnožky inv č. 32 z jímky R [Hrubá 2015, 62], viz tabulka 3. Později v šedesátých až osmdesátých letech minulého století byla na ošetřovaných keramických exponátech aplikována lepidla na bázi PVAc. Náhrady chybějících částí tvořila vždy výhradně sádra [Deník 1926–1927; Deník 1927–1930, 1137, 1143, 1209, 1213; Deník 1930– 1938, 1358, 1464].

Respektování historie předmětu Exponát obsahuje informace o sobě samém, o době svého vzniku a v neposlední řadě o trendech používaných v péči o sbírkové předměty v minulosti. Veškeré restaurátorské zákroky jsou součástí historie předmětu a podávají svědectví o pracovních postupech, dobovém uvažování a prioritách. Minulé zásahy se staly součástí ošetřených keramických artefaktů. V některých případech je vhodnější respektovat rukopis předchůdce-konzervátora, původní filozofii restaurování, než opětovně namáhat artefakt a zvyšovat riziko jeho poškození či riskovat zničení originálního materiálu při odstraňování starých zákroků. Použití starých adheziv i výplní (jsou-li nepoškozené) lze rovněž považovat za součást historie předmětu a tím i určitý diagnostický atribut. Z tohoto důvodu byly při současných restaurátorských zásazích nepoškozené doplňky znovu použity.

## NOVODOBÉ OŠETŘENÍ VYBRANÝCH KERAMICKÝCH EXPONÁTŮ Z PRAŽSKÉHO HRADU

V roce 2009 byla provedena rekonzervační práce na destilačním poklopu pro výstavu pořádanou Muzeem hlavního města Prahy: Praha archeologická – 12 největších objevů. Další rekonzervační práce vyčleněného souboru byly provedeny v letech 2013-2015 v rámci výše uvedeného projektu<sup>5</sup>.

V prvním deníku se dají dohledat informace o postupu prvotního restaurování střepů patřící k destilačnímu poklopu i k hrnci 38 od jejich vyjmutí z místa nálezu v roce 1926.

Destilační poklop inv. č. 16., č. p. 1456, z odpadní jímky B (Obr. 5). Do keramické laboratoře ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i. byl 24. 3. 2009 dodán v minulosti (1926) zrestaurovaný destilační poklop (datován do 2/2 16. – poč. 17. století). Střepy byly slepeny klihem a ztráty



Tab. 3 Souhrn předmětů s identifikací použitých pojiv ve dvacátých až třicátých letech 20. století

doplněny sádrou. Zachované původní sádrované plochy byly dobarveny, protože na mnoha místech došlo k setření či odloupnutí barvy až na sádrový podklad. Sádrový doplněk části okraje se nedochoval. Zůstaly po něm pouze zbytky sádrových stop na hranách původního střepového materiálu. Dekomponování jednotlivých střepů slepených kostním klihem bylo provedeno pomocí teplé vody. Z původních sádrových doplňků byl opětovně použit pouze jeden. Sedm původních sádrových plomb nesplňovalo současné kvalitativní parametry, přesto však byly zaarchivovány. Po slepení střepů (SOKRAT 500, PVAc) byly ztráty doplněny standardním způsobem, sádrovou suspenzí (ALABASTER MODELLGIPS). Na dosádrované ploše byla provedena barevná retuš (LATEX bílý vnitřní + příslušné temperové barvy) tak, aby doplněné místo co nejvíce odpovídalo původnímu barevnému fondu zpracovávané nádoby [Svobodová 2009, 4].



Obr. 5 Destilační poklop po převzetí (vlevo) a po restaurátorském zásahu (uprostřed a vpravo)



Obr. 6 Hrnec po očištění (vlevo), po dosádrování (uprostřed) a po restaurátorském zásahu (vpravo)

#### Hrnec

inv. č. 38, z odpadní jímky B (Obr. 6)

Ze záznamů uvedených v prvním deníku [Deník 1926–1927] vyplývá, že ve dnech 8. 9. a 9. 9. Dr. Borkovský lepil hrnec 38/B klihem a dne 10. 9. 1926 byl hrnec "ukončen". Informace o doplnění sádrou se vzhledem k absenci záznamů nepodařilo dohledat, i když nádoba byla prokazatelně dosádrována i dobarvena. Dá se však předpokládat, že ve stejném nebo velice blízkém období došlo i k těmto zákrokům, protože veškeré nádoby byly zpracovávány postupně, podle jednotlivých žump (jímek).

V roce 1926 restaurované nádobě odpadly střepy, patřící k okraji. Došlo i k přesušení klihu do formy velice křehkého spoje, v důsledku čehož se předmět rozpadl. Novodobá dekompozice spočívala především v rozpojení nevyhovujících spojů na jednotlivé střepy (16 ks) a původní sádrové doplňky (7 ks). Staré adhezivo bylo odstraňováno nejprve mechanicky za sucha a poté čištěním za mokra ve vlažné lázni (37 °C) s detergentem (SPOLAPON AOS 146). Střepy byly poskládány do původního tvaru a postupně nově slepeny (DUVILAX LS 50). Vyhovující stabilní a přesně zapadající sádrové doplňky (6 ks) byly ponechány. Ztráty materiálu a velké spáry byly nově dolity standardním způsobem - sádrováním (ALAMO S). Po mechanické retuši sádrových doplňků byla na jejich plochách provedena barevná retuš (LATEX, temperové barvy) tak, aby doplněná místa co nejvíce odpovídala původnímu barevnému fondu zpracovávané nádoby, ale také aby se svým koloritem blížila původnímu zabarvení z roku 1926. Na sádrou doplněných plochách, simulující vzhled glazury, byla provedena imitace lesku (GOLDEN Porcelain Restoration Glaze Matte).

Veškeré rekonzervační práce na uvedeném souboru v rámci projektu a semestrálních a bakalářských prací byly rovněž provedeny pomocí plně reverzibilních materiálů a postupů.

# ZÁVĚR

Konzervačně restaurátorské zásahy provedené v minulosti (1925–1955) na keramickém fondu z jímek Pražského hradu, jako např. čištění, lepení, doplnění ztrát a povrchové úprava, nepoškodily autenticitu keramických nádob a plně respektovaly jejich historickou hodnotu. Pouze použité dobové materiály se v průběhu let dostaly na hranici své životnosti a bylo nutné je alespoň z části nahradit novými, odpovídajícími současným požadavkům. Na keramických exponátech se nyní nacházejí tři druhy materiálů: původní keramický střepový fond, sádrové doplňky z prvotního restaurování a nové sádrové výplně. Z exponátů je možné nadále získávat informace, které mohou obohatit znalosti o technologii výroby keramiky, o základních vlastnostech keramického střepu a poskytovat představy o užitné hodnotě a funkci daného předmětu.

# POZNÁMKY

- <sup>1</sup> Podobně jako v jiných oborech, existuje i pro oblast konzervace a restaurování několik mezinárodně respektovaných etických kodexů definujících základní etické zásady. Současná restaurátorská praxe a konzervátorská etika vychází ze zásad formulovaných zejména z těchto základních mezinárodních dokumentů (výběr):
- Aténská charta 1931. The Athens Charter for the Restoration of Historic Monuments. Adopted at the First International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments, Athens 1931. http://www.icomos.org/athens\_charter.html
- První právní předpisy, které se zabývají archeologickým restaurováním, se nacházejí v Listině restaurování [BRANDI, 1932]
- Mezinárodní charta o zachování, konzervování a restaurování historických památek a sídel, přijata na II. mezinárodním kongresu

architektů a techniků historických památek, Benátky 25–31. května 1964 (články 1 až 16). Restaurátoři se dnes řídí tzv. Benátskou chartou z roku 1964, která zapovídá změnit strukturu, rukopis, diktuje povinnost maximálně poznat, jak je dílo utvořeno. "Restaurování je operací, která má podržet výjimečný charakter. Jejím cílem je odhalovat a zachovat estetické a historické hodnoty památky a zakládá se na respektování staré podstaty autentických dokumentů. Zastavuje se tam, kde začíná hypotéza," říká se v dokumentu. http://www.restauro.cz

- Conservation and Restoration of Monuments and Sites (Charter of Venice, ICOMOS, 1965) = Mezinárodní charta o zachování a restaurování památek a sídel (Listina Benátek, ICOMOS, 1965)
- Profesní etický kodex konzervátora a restaurátora ICOM-CC (Mezinárodní rady muzeí) z roku 1986. Podle ICOM je restaurátorská činnost, spolu s konzervátorskou, jednou ze základních etických povinností každého muzejního pracovníka, a tedy zasazení se o to, aby sbírky (či jednotlivé předměty) byly v největším možném rozsahu zachovány pro příští generace v optimálním stavu, s přihlédnutím k současnému stupni vědomostí a finančním možnostem. Základním předpokladem při práci konzervátora a restaurátora je rozpoznat kulturní a fyzickou integritu a autenticitu předmětu či sbírky a respektovat ji. http://www.cz-icom.cz/ cit. [2013.08.11]
- Victoria & Albert Museum Conservation Department Ethics Checklist (1994, 2004)
- AIC Code of Ethics and Guidelines for Practice (1994)
- Návrh evropské strategie preventivní konzervace z roku 2000, známý jako tzv. Dokument z Vantaa" (Česká republika je jeho signatářem). http://www.fpf.slu.cz/~sim20uh/
- E.C.C.O. Professional Guidelines I–III (2002–2004)
- ICOM Code of Ethic for Museums, 2004 profesní etický kodex. http://icom.museum.org
- ICOM-CC Resolution on Terminology for Conservation (2008). Rezoluce zabývající se terminologií charakterizující zachování hmotného kulturního dědictví, schválena členy ICOM-CC při příležitosti 15. trienále konference v Dillí z 22.–26. 9. 2008
- V Česku od roku 1990 existuje AMG Asociace muzeí a galerií. AMG je občanské sdružení, působící od roku jako profesní sdružení sbírkotvorných institucí v Čechách, na Moravě a ve Slezsku. Pracovní skupina Komise konzervátorů-restaurátorů Asociace muzeí a galerií České republiky vypracovala Dokument o profesi konzervátora-restaurátora, který byl schválen v září roku 2011 senátem AMG ČR. Dokument je dostupný: http://www.cz-museums.cz/ web/amg/zakladni-dokumenty/dokument-o-profesi-konzervatora-restauratora
- <sup>2</sup> GAČR 13-34374P, Gabriela Blažková: Život běžných obyvatel na Pražském hradě za prvních Habsburků. Analýza hmotné kultury ve středoevropských souvislostech.
- <sup>3</sup> Formaldehyd byl mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny klasifikován jako karcinogen 1. třídy.
- <sup>4</sup> PhDr. Ivan Borkovský, DrSc. v roce 1940 určil a jako první zavedl tzv. pražský typ časně slovanské keramiky.
- <sup>5</sup> Práce studentek VŠCHT Praha: A. Černé, B. Hrubé, M. Gorelíkové, P. Glauningerové, P. Káďové, P. Balíkové L. Cyprisové, J. Mánkové, D. Lukšíčkové, D. Hajmanové a studenta J. Černohorského

# LITERATURA

- BARTLOVÁ, L.: Přírodní lepidla klihy, želatiny a rostlinné gumy. Lepidla v památkové péči, odborný seminář STOP, Praha, 2010.
- BLAŽKOVÁ, G. VEPŘEKOVÁ, J.: Nálezy hmotné kultury z renesančních odpadních jímek z Pražského hradu. Castrum Pragense, díl I, 2015.
- BRANDI, C.: Teorie restaurování. Kutná Hora: Tichá Byzanc, 2000, s. 141.
- CRONYN, J. M.: The Elements of Archeological Conservation. Routledge, London, 2001.
- ČERNÁ, A.: Rekonzervace destilačního poklopu, holby a džbánu z Rudolfínské doby. Bakalářská práce, VŠCHT, 2014, s. 51.
- Deník 1926–1927: Zpracování keramického materiálu na Pražském

*hradě*. Ručně psaný. Uložen na pracovišti Pražský hrad ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i.

- Deník 1927–1930: Hrad Pražský. Denník o konservování nádob, vykopaných na Pražském hradě. 1927–1929 (26. XI. – 21. IV.). Ručně psaný. Uložen na pracovišti Pražský hrad ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i.
- Deník 1930–1938: Deník konservování nádob 1930–1938 26.XI.–21.IV.
   Uložen na pracovišti Pražský hrad ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i.
- Deník 1944–1949: Pokračování konservačních prací na Pražském hradě. Uložen na pracovišti Pražský hrad ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i.
- Deník 1948–1955: Státní archeologický Ústav, Výzkum Betlémské kaple, 25. X. 1948.
- Uložen na pracovišti Pražský hrad ARÚ AV ČR, Praha, v. v. i.
- HAMILTON, D. L.: Methods of Conserving Archaeological Material from Underwater Sites. Texas A&M University, College Station, Texas, 1999.
- HEIDINGSFELD, V.: Lepení a lepidla. Lepidla v památkové péči, odborný seminář STOP, Praha, 2010.
- HRUBÁ, B.: Rekonzervace keramických trojnožek z Pražského hradu

   Recorservation of ceramic pans from Prague Castle. Bakalářská
  práce, VŠCHT, Praha, 2015, s. 77.
- KOOB, S.: Obsolete Fill Materials Found on Ceramics. *Journal* of American Institute for Conservation 37, No. 1, 1998.
- KOMENDOVÁ, A.: Sklo a jeho problematika. Bezpečnost práce při provádění konzervátorsko-restaurátorských prací. Metodicky list, Brno: Technické muzeum v Brně, 1996.
- LUCAS, A.: Antiques: Their restoration and preservation. London: Edward Arnold & Co., 1924.
- LUKŠÍČKOVÁ, D.: Rekonzervace džbánu a mísy z archelogických nálezů z Pražského hradu. Semestrální práce, VŠCHT, Praha, 2014.
- OAKLEY, Victoria I. KAMAL, Jain K.: Essentials in the Care and Conservation of Historical Ceramic Objects. Archetype Publications Ltd, London, 2002, ISBN 1-873132-73-5.
- PAVLUKHINA, N.: Restoration of the antique vases from the collection Marquis of Campana in the Hermitage Museum (historical pages and actual problems). The ceramics cultural heritage. In: Proceedings of the international symposium, Ceramics Heritage of the 8th CIMTEC--World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, Italy, 1995, 731–738.
- PLENDERLEITH, H. J.: *The preservation of antiquities*. London: Museums Association, 1934.
- RATHGEN, Friedrich: Die Konservierung von Alterthumsfunden: Stein und Steinartige Stoffe. 1. Teil. 2. umgearbeitete Aufl. Berlin: Dietrich Reimer, 1935, 153 s., obr. Handbücher der königlichen Museen zu Berlin.
- STOCKÝ, A.: Konservace musejních předmětů. Knihovna Svazu československých museí sv. 1, 1927.
- SVOBODOVÁ, L.: Pražský hrad, III. nádvoří. Rektifikátor poklop destilačního přístroje č. p. 1456, žumpa B1. Restaurátorská zpráva, s. 4. Uložena Oddělení informačních zdrojů – Archiv nálezových zpráv, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., 2009.
- SVOBODOVÁ, L.: Výstava: Stolování na PH pro SPH 2011. Květník č.j. 473, č.p. 2328. Restaurátorská zpráva, s. 6. Oddělení informačních zdrojů – Archiv nálezových zpráv, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., 2011.
- SVOBODOVÁ, L.: Nálezy hmotné kultury z renesančních odpadních jímek z Pražského hradu. Castrum Pragense, díl II., 2016 - v tisku.
- ŠTĚPÁNEK, I. SELUCKÁ, A. JOSEF, J.: Doporučení Komise konzervátorů-restaurátorů AMG pro postup zadávání konzervátorsko-restaurátorských prací. In: Věstník Asociace muzeí a galerií ČR 2, 2013. Strana neuvedena. Článek je přílohou.
- http://www.icomos.org/athens\_charter.html. [cit. 2011.11.10]
- http://www.restauro.cz. [cit. 2015.15.02]
- http://www.cz-icom.cz/ [cit. 2013.08.11]
- http://www.fpf.slu.cz/~sim20uh/ [cit. 2015.15.02]
- http://icom.museum.org. [cit. 2015.15.02]
- http://www.cz-museums.cz/web/amg/zakladni-dokumenty/dokument-o-profesi-konzervatora-restauratora. [cit. 2015.11.21]
- www.npu.cz [cit. 2015.15.02]

# PRŮZKUM A ANALÝZA BAROKNÍCH KERAMICKÝCH SOCHAŘSKÝCH SKIC

# Alexandra Kloužková<sup>1</sup> • Radka Šefců<sup>2</sup> • Tomáš Trojek<sup>3</sup> Ivana Turková<sup>4</sup>

(sefcu@ngprague.cz)

<sup>1</sup> Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, <sup>2</sup> Chemicko-technologická laboratoř, Národní galerie v Praze <sup>3</sup> Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, <sup>4</sup> Kriminalistický ústav Praha Policie České Republiky

Vzniku sochařského díla v prvních etapách předchází vytvoření sochařské skici označované jako bozzetto. Barokní umělci sochařských dílen jako byli Giovanni Guiliani, Georg Raphael Donner, Matthias Rauchmiller, Matyáš Bernard Braun, Ignác František a Ignác Michal Platzer vytvořili natolik kvalitní návrhy pro sochařská díla, že se staly samy o sobě velmi ceněnými uměleckými artefakty. V roce 2013 proběhl průzkum keramických sochařských skic ze sbírek Národní galerie v Praze. Cílem průzkumu bylo materiálově charakterizovat použité keramické hmoty, stanovit teplotu výpalu a analyzovat povrchovou polychromii. Pro studium chemického a mineralogického složení byly využity jak techniky neinvazivní, tak techniky provedené na mikrovzorcích, zejména optická mikroskopie, rentgenová fluorescenční a difrakční analýza a prvková analýza SEM/EDS. Výsledky získané z komplementárních analytických metod umožnily kvalifikovaně zhodnotit materiály keramických skic a významným způsobem rozšířily znalosti výrobních postupů, historie a specifik užitých v sochařských barokních dílnách.

## INVESTIGATION AND ANALYSIS OF BAROQUE CERAMIC SCULPTURE SKETCHES The creation of a sculptural work as

such is preceded by several stages, one of them being a sculptural sketch known as bozzetto. Masters of sculpture workshops in the Baroque period, such as Giovanni Guiliani, Georg Raphael Donner, Matthias Rauchmiller, Matthias Bernhard Braun, Ignaz Franz and Ignaz Michael Platzers created many first-quality models that had become valued artefacts themselves. In 2013 a research was carried out into ceramic sculptural models in the collections of the National Gallery in Prague. The aim of the investigation was the characterization of the employed ceramic materials, determination of the firing temperatures and analysis of the surface polychrome. To study the chemical and mineralogical composition, non-invasive techniques were used, but also, techniques applied to micro-samples, particularly optical microscopy, X-ray fluorescence and difraction analysis, and elemental SEM/EDS analysis. The results obtained from the application of complementary analytical techniques allowed qualitative evaluation of the applied ceramic materials and significantly broadened the knowledge of production processes, of the history and specific methods used in the Baroque sculptural workshops.

Zrodu sochařského díla předcházela dlouhá tvůrčí cesta od kresebného návrhu, přes sochařské bozetto<sup>1</sup>, modelletto až k definitivní skulptuře. Diferenciace plastického modelu stoupá od 16. století a významně získává na hodnotě, zejména v Itálii. Model se poprvé začíná oceňovat v Medicejské zahradě ve Florencii<sup>2</sup>, kde se vedle soch začínají vystavovat i "modelli" [Volavka, 1959]. V sochařské dílně bylo kolem mistra sdruženo množství tovaryšů a pomocníků.<sup>3</sup> Mistr byl tvůrčí osobnost, která dílně vtiskla vlastní výtvarný projev, ovlivnila tvorbu svou invencí a autorská bozzetta byla závaznou předlohou pro realizaci vlastního sochařského díla. Barokní sochařská dílna obvykle zpracovávala celé soubory sochařských výzdob objektů.<sup>4</sup> Bozzetta zachycují první umělcovo řešení návrhu, kdežto modelletta jsou již propracovanější a obvykle sloužila pro předvedení návrhu objednavateli eventuálně k vytvoření dalšího, ukázkového modelu, již dílenského stupně. Tyto skici jsou velmi ceněné, neboť zachycují v hrubých rysech první umělcovo řešení návrhu díla. Odhalují jeho myšlenkový a tvůrčí proces v nejranějších stadiích vzniku díla, umělcovu invenci a zároveň ukazují techniku provedení od mistrovského návrhu až po realizaci skulptur v dílenském provozu. Sochařská skica, kde na rozdíl od kresebného návrhu je možno pracovat s třetí prostorovou dimenzí, umožnila umělci ujasnit si vzájemné souvislosti kompozičního záměru, dějovou skloubenost a souvztažnost mezi figurami, eventuálně architekturou. Tyto sochařské návrhy sloužily zejména pro práci v ateliéru (v dílně), kde podle nich vznikaly vlastní plastiky. Po dokončení se pak staly součástí dílenské předlohové sbírky a následně i samotnými ceněnými sbírkovými artefakty, a nezřídka končily ve specializovaných sochařských sbírkách. Sochařské skici jsou poměrně malé, obvykle provedené z různorodě zabarvené terakoty, která je odvislá od lokálního zdroje. Výsledné povrchové zbarvení po výpalu se může pohybovat od světlých bělavých tónů až po hnědé nebo oranžové hmoty cihlářské [Draper – Scherf, 2003]. Modely byly vytvářeny rovněž z vosku<sup>5</sup> a dřeva.<sup>6</sup> Keramická hmota jako velice tvárný materiál umožnila umělci dokonale a detailně přejímat tvůrčí proces, přesvědčivě a bezprostředně pak ztvárnit řešení návrhu. Rozdíl mezi jednotlivými stupni je poměrně obtížně rozlišitelný. Bozzetto slouží k tvůrčímu pochodu, je často modelováno prsty, jsou na něm znát otisky prstů a expresivnější tahy modelačních špachtlí. Oproti tomu modelletto je bližší k definitivnímu vzhledu díla, včetně povrchové polychromie.

V roce 2013 v rámci grantového projektu Sochařská dílna období baroka ve střední Evropě vedeného Tomášem Hladíkem proběhl v Národní galerii v Praze průzkum keramických sochařských skic z konce 17. a zejména pak z 18. století.<sup>7</sup> V rámci průzkumu byla zpracována výbě-rová skupina barokních a klasicistních sochařských keramických skic, spjatých autorsky či lokálně. Mezi nejvýznamnější skici, které se svou kvalitou a stylovými znaky řadí mezi výlučné sochařské návrhy, jsou díla od Giovanni Guilianiho, George Raphaela Donnera, Antonia Corradiniho, Matyáše Bernarda Brauna, Matthiase Rauchmillera, Ignáce Františka a Ignáce Michala Platzera (Tab. 1).

lnv. č.	Autor	Název díla	Rozměry výška [cm]	Datace	Číslo laboratorní zprávy a vzorků	ОМ	XRD	XRF	XRF portable	SEM/ EDS	MRS
P 613	Matthias Rauchmiller	Sv. Jan Nepomucký	41	1681	13/36	х	х	х	x	х	х
P 4815	Giovanni Giuliani	Sv. Anna vyučuje Pannu Marii	28,5	1716	13/43	х	х	х		х	
P 5189	Georg Raphael Donner	Pieta	36	1721	13/44	х					х
DP 11	Antonio Corradini	Čas odkrývá Pravdu	34,5	do 1733	13/22	х	х	х	х	х	х
P 2751	Anonym (Rakousko)	Světec z řádu kapucínů	32,5	1740-1750	13/20	х	х	х	х	х	х
P 1956	Anonym (Rakousko)	Sv. Felix z Cantalicie	31,3	1740-1750	13/21	х	х	х	х	х	х
P 5188	Johann Baptist Hagenauer	Spoutaný Prometheus	42	do 1759	13/35	х	х	х	х	х	
P 2343	Johann Joseph Rössler	Anděl s houbou na kopí	33	1761	13/45	х				х	х
P 2344	Johann Joseph Rössler	Anděl (s hřeby Kristova kříže?)	28,5	1761	13/46	х				х	х
P 714	Matyáš Bernard Braun	Alegorie Víry	28,5	1718-1719	13/37	х	х	х	х	х	х
P 8700	Matyáš Bernard Braun	Evangelista sv. Lukáš	25,8	1721	13/38	х	х	х	х	х	
P 4534	Ignác František Platzer	Dvojice putti	19	c. 1760	13/39		х	х	х		
P 6580	Ignác František Platzer	Sv. Ludmila vyučuje sv. Václava	41	c. 1770	13/108				х		
P 4543	Ignác František Platzer	Sv. Petr	31,5	c. 1770	13/40	х	х	х	х		х
P 4509	Ignác František Platzer	Modelletto náhrobku Josefa Efenbergera	34	1790 - 1800	13/109				x		
P 4508	Ignác František Platzer	Náhrobek s postavou ženy	26	1802	13/110				x		
P 5449	Ignác Michal Platzer	Návrh fontány s dvěma putti a labutí	13,5	c. 1795	13/41	х	х	х	х	х	
P 7249	Ignác Michal Platzer	Návrh fontány s malým tritónem	12,5	po 1790	13/107				х		
P 4547	Ignác Michal Platzer	Model náhrobku obchodníka	35,7	1795-1800	13/105				х		
P 4516	Ignác Michal Platzer	Model náhrobku	32,5	1803	13/106				х		
P 4501	Ignác Michal Platzer	Sv. Florián	36,5	1819	13/42		х	х	x		

# Tab. 1 Sochařské skici ze sbírek Národní galerie v Praze

OM – optická mikroskopie nábrusů a výbrusů vzorků, XRD – rentgenová difrakční analýza, XRF – rentgenová fluorescenční analýza, skenovací elektronová mikroskopie s EDS detektorem, MRS - Mikro-Ramanova spektroskopie



Obr. 1 Matyáš Bernard Braun, Evangelista sv. Lukáš (inv. č. P 8700), 1721. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze

Od představitelů italského baroka Giovanni Giulianiho (1664–1744)<sup>8</sup> je skica Sv. Anna vyučuje Pannu Marii (inv.č. P 4815) a od Antonia Corradiniho je bozzetto Čas odkrývá Pravdu (inv. č. DP 11).<sup>9</sup> Giuliani působil od roku 1690 ve Vídni a zaujímal mezi vídeňskými umělci dominantní postavení. Později se stal učitelem sochaře vrcholného klasicistního baroka v Rakousku George Raphaela Donnera (1693–1741), který je autorem sochařské skici *Pieta* (inv. č. P 5189) datované do roku 1721.<sup>10</sup> Skica Spoutaný Prometheus (P 5188) je dalším dílem zástupce vídeňské akademie, školeného však i v italské Bologni, Johanna Baptista Hagenauera (1732–1810).<sup>11</sup>

K nejcennějším sochařským skicám českého baroka patří návrhy *Alegorie Víry* (inv. č. P 714), vročena do let 1718–1719, a *Evangelista sv. Lukáš* (inv. č. P 8700, Obr. 1) z roku 1721 Matyáše Bernarda Brauna (1645–1686) [Poche, 1986].

Nejpočetnější konvolut návrhů tvoří díla z rodinné dílny Platzerů – Ignáce Františka Platzera (1717–1787) a Ignáce Michala Platzera (1757–1826). Ignác František patřil k renomovaným osobnostem pražského barokního sochařství, získával nejprestižnější zakázky na zámcích (Hořín, Dobříš), pražských palácích (Černínský palác), katedrále, na Pražském hradě i ve Vídni [Blažíček, 1958; Skořepová, 1957]. Ve své tvorbě, kde uplatňoval znalosti tradičních řemeslných technik, se mu podařilo spojit vrcholně barokní tradice s klasicismem, který má kořeny v jeho vídeňském školení na Akademii. Dílenský provoz po jeho smrti převzal jeho mladší syn Ignác Michal Platzer, který ateliérovou sbírku doplňoval zejména modely měšťanských náhrobků.

Průzkum matérie, používané italskými mistry ve Vídni či vídeňskými a českými mistry v Praze může přinést vhled zejména do historickotechnologických postupů dílenského provozu a přispět k popsání evolučního schématu úprav sochařských skic již jako uměleckých artefaktů v závislosti na změnách povrchových úprav polychromie. Může tak lépe zhodnotit posloupnost úprav a historickou cestu skic z ateliérových sbírek do sbírek muzejních. Zhodnocení přírodovědného průzkumu doplňuje a rozšiřuje základnu k posouzení z hlediska výtvarné formální analýzy historicko-umělecké.

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Provedený průzkum byl veden s ohledem na poznání materiálové podstaty vlastní hmoty keramiky (mikrostruktury, chemického složení, identifikace příměsí<sup>12</sup>), teploty výpalu a složení povrchové polychromie. V rámci průzkumu povrchových vrstev polychromie byl kladen značný důraz na neinvazivní průzkumné metody.<sup>13</sup> Vzhledem k velmi malým rozměrům a křehkosti zkoumaných uměleckých děl a značné památkové hodnotě, byl proveden pouze minimální odběr mikro-vzorků.<sup>14</sup> Pro studium chemického a mineralogického složení byly využity techniky optické mikroskopie, rentgenové fluorescenční a difrakční analýzy<sup>15</sup>, prvkové analýza SEM/EDS<sup>16</sup> a metody Ramanovy spektroskopie.<sup>17</sup>

Makro-fotografická dokumentace USB mikroskopem Dino-Lite Pro AM413ZT, polarizované světlo, 1.3 Mega pixel, zvětšení 50×, 200× byla výběrově provedena na povrchu keramiky a polychromie. Kromě barevných vrstev byly dokumentovány i daktyloskopické a mechanoskopické stopy po nástrojích.<sup>18</sup> Snímky byly zpracovány v programu Dino-Capture 2.0 version 1.3.9.

Následně byl proveden odběr práškových vzorků keramiky restaurátorkou Verou Dědičovou pomocí elektrické mikrovrtačky (gravírky) obvykle z hmoty ze spodní plochy plintu. Celé vzorky keramiky a polychromie byly odebírány na nepohledových částech. Ze vzorků keramiky byly připraveny výbrusy a nábrusy. Mikro-vzorky polychromie byly umístěny do silikonové pryže a následně fixovány do methylmethakrylátové pryskyřice ClaroCit. Po vytvrzení byly nábrusy postupně za sucha vybroušeny a vyleštěny brusným materiálem siliciumkarbid SiC. Keramické výbrusy střepových hmot byly zhotoveny firmou DIA-TECH s.r.o. K hodnocení střepových hmot rentgenovými metodami byly z odebraných vzorků připraveny rozetřením v achátové misce jemné homogenizované prášky.

Nábrusy polychromie byly pozorovány na polarizačním mikroskopu Eclipse 600 Nikon v odraženém světle, v temném poli a po excitaci ultrafialovým světlem, Hg výbojka, UV filtr 330–380 nm a 450–490 nm. Obvyklé zvětšení 200–750×. Keramické výbrusy střepových hmot byly pozorovány v procházejícím polarizovaném světle v paralelních (PPL) a v zkřížených (XPL) nikolech na mikroskopu Olympus BX 51, snímky byly pořízeny fotoaparátem Canon 500D, upraveny a hodnoceny programem NIS Elements verze 2.30.

Prvková rentgenfluorescenční analýza (XRF) byla prováděna jednak neinvazivně přímo na skicách ve výstavních a depozitárních prostorách, jednak na odebraných práškových mikrovzorcích. Na vybraných plochách polychromie a keramiky byla prvková identifikace provedena přenosným přístrojem Niton XL3t od firmy Thermo Scientific. Každé zkoumané místo bylo analyzováno 3x při různém nastavení přístroje, aby byly s velkou citlivostí zaznamenány jak těžké prvky (např. Pb, Zr a Sr), tak i lehké (hlavně Al a Si). Doba jednoho měření byla 30 s. Při provádění měření přímo na skicách (in-situ analýza) není možné zajistit přesně definované podmínky analýzy, a proto lze výsledky měření vyhodnotit pouze semikvantitativně. Zatímco metoda SEM/ EDS poskytuje informace o zastoupení prvků v tenké vrstvě u povrchu vzorku, s pomocí XRF byl analyzován objem zasahující do hloubky několika stovek mikrometrů.

Na práškových vzorcích keramických střepových hmot byla XRF analýza provedena rentgenfluorescenčním spektrometrem ARL 9400 XP. Touto metodou byl stanoven semikvantitativní obsah jak základních složek, tak dalších příměsí (nelze však přímo stanovit některé prvky např. Li, B, Be, C, N, F). V pěti případech byly provedeny XRF analýzy i na kusových vzorcích (orientovaných tak, aby byly analyzovány plochy tvořící povrch skic), z kterých byly následně zhotoveny výbrusy. Složení je uvedeno v oxidech a bylo dopočteno z prvkového složení. Pro rentgenovou difrakční analýzu (XRD) byl použit difraktometr PANanalytical X'Pert PRO, záření CuKα v rozsahu 5–70° 2θ (ADS20), získané difraktogramy byly vyhodnoceny softwarem X'Pert HighScore Plus a pomocí databáze referenčních vzorků.

Obrazová a prvková analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu s energiově disperzním detektorem mikroanalyzátorem (EDX) byla provedena na nábrusech z keramických střepů a polychromií, které byly před analýzou, pro zvýšení povrchové vodivosti, naprášeny uhlíkovou vrstvou. K analýze byl použit elektronový rastrovací mikroskop TESCAN LYRA3 s Bruker EDX analyzátorem, podmínky: vysoké vakuum, napětí 20 kV, BSE detektor. Analýza byla realizována v bodech a malých plochách, výběrově bylo provedeno prvkové mapování na vrstvách polychromie.<sup>19</sup>

Ramanova spektroskopie (MRS) byla provedena na vrstvách polychromie na spektrometru DXR Raman Microscope od firmy Thermo Scientific ve spojení s konfokálním mikroskop Olympus s objektivy 10×, 20×, 50× a 100×. Měření probíhalo v rozsahu 3300–50 cm<sup>-1</sup>, při použití laser 780 nm a zeleného laseru 532 nm. Spektra byla vyhodnocena v programu Omnic 9 a porovnána s knihovnou spekter.

Číslo vzorku	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Rb2O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sup>3</sup>	ZnO	Cl	$Cr_2O_3$	$Ga_2O_3$	CuO	PbO	MnO	ZrO <sub>2</sub>	SrO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO
Anonym (Rakousko, P 27	751, P 1	956)																					
13/20/2p	67	18	7	1	1,6	1,9	2,1	0,8	0,05	0,1	0,1	0,06				0,04	0,1	0,5	0,1	0,1			
13/20/3k	49	17	9,7	1,1	5,1	4,2	2,3	1,1	0,06	0,8	7,1						2		0,2	0,1			
13/21/2p	65	18	7	1,1	1,6	2,2	2	0,9		0,1	0,4		0,1	0,03			1,4	0,06	0,07				0,08
13/21/3k	51	17	8	0,8	5,2	3,3	1,6	1,8	0,08	0,5	8,8						2,5		0,15				
Antonio Corradini (DP 1	Antonio Corradini (DP 11)																						
13/22/3p	70	21	2,3	1,2	0,5	0,9	2,5	0,3	0,04	0,2	0,38	0,07	0,04	0,04		0,08	0,54		0,05	0,05	0,05	0,03	
13/22/4k	65	22	2,5	1,3	0,7	1,1	2,1	0,4	0,06	0,2	3								0,16	0,08			
Johann Baptist Hagenau	ier (P 5	188)																					
13/35/1p	58	16	8	0,8	7,6	3,5	2,6	0,8	0,05	0,1	0,1	0,05		0,1		0,1	0,05	0,2	0,06	0,06	0,06		0,05
13/35/2K	40	13	16	1	15	3,7	5,8	1,8	0,09	0,2	S-2*	0,09					0,2		0,05	0,08			
Matthias Rauchmiller (P	613)																						
13/36/1p	53	16,1	6	1,1	10	3,4	2,3	0,8		0,2	6,7	0,05					0,1						
Matyáš Bernard Braun (P	9714, P	8700)																					
13/37/1k	61	24	4,5	0,7	0,6	0,9	4,3	0,5	0,1	0,3	0,6		2,7						0,1	0,05			
13/38/1p	73	14,6	3,9	0,6	3,1	1,6	2,4	0,7		0,2													
13/38/2k	60	17	6,4	1	5,5	1,2	2,9	0,6	0,06	3	1,7						0,07		0,2	0,1			
Ignác František Platzer (F	9 4534,	P 4543)																					
13/39/1p	71	15	4	0,9	4,5	0,8	2	0,3		0,3	0,2	0,06	0,05		0,03		0,08	0,1		0,2			
13/40/1p	65	18	4,3	1,1	7	0,7	1,7	0,2		0,1	0,2	0,03	0,06	0,04			0,3			0,2	0,04		
Ignác Michal Platzer (P 5	449, P 4	4501)																					
13/41/1p	54	14	3,4		23	1,1	1			0,3	1,5	0,4					1,2						
13/41/2k	58	13	3,5	0,8	20	1,2	1,4			0,3	0,8						1,1			0,2			
13/42/1p	64	17	5,3	1	8,5	0,8	2,2	0,2		0,3	0,4	0,03	0,05			0,04	0,5	0,06		0,02			
Giovanni Giuliani (P 481	5)																						
13/43/1p	67	14	6	0,7	3,7	2,6	2,6	1,6		0,1	0,4		0,09	0,03			0,5		0,1				
13/43/2k	46	15	7,1		8,5	2,7	1,3	11,4		0,6	5,6						0,8		1,8				

 Tab. 2
 Výsledky XRF analýzy chemického složení keramických hmot, obsah složek je uváděn v hmotnostních %.

 p – práškový vzorek, k – kusový vzorek, \* sulfidy

Číslo vzorků	Minerály	Charakter ostřiva	Velikost největšího zrna/průměr**[µm]	Mikrostruktura /optická aktivita matrix	Teplota výpalu [°C]			
Anonym (F	akousko, P 2751, P 1956)							
13/20/2, 3	křemen, živce (vápenatý až sodnovápenatý živec, sodnodraselný živec), hematit, slída - muskovit	písčitý, jemný	320/209±62	převážně všesměrně zrnitá/ano	max. 850			
13/21/2,3	křemen, živce (vápenatý až sodnovápenatý živec, sodnodraselný živec), hematit, slída – muskovit	písčitý, jemný	420/258±84	převážně všesměrně zrnitá, místy paralelní/ano	max. 850			
Antonio Co	prradini (DP 11)							
13/22/3,4	křemen, živce (především draselný živec ortoklas), anatas, hematit, slída - muskovit , zirkon	spíše písčitý/velmi jemný	472/242±119	fluidní lokálně retikulární charakter/ano	max. 850			
Johann Ba	ptist Hagenauer (P 5188)		^					
13/35/1,2	křemen, živce (vápenatý až sodnovápenatý živec, draselný živec ortoklas), gehlenit, diopsid, slída- muskovit	střípkovitý/velmi jemný	80/51±15	všesměrně zrnitá, místy paralelní/ano	max. 850-900			
Matthias R	auchmiller (P 613)	·		<u>`</u>				
13/36/1	křemen, živce (sodnovápenatý živec, draselný živec mikroklin), sádrovec, diopsid	*	*					
Matyáš Ber	rnard Braun (P 714, P 8700)							
13/37/1	křemen, muskovit	spíše písčitý/velmi jemný	504/163±132	převážně retikulární/ano	max. 850-900			
13/38/1,2	křemen, živce (sodnovápenatý a draselný živec) slída- muskovit	písčitý/středně hrubý	425 / 246 ± 86	převážně všesměrně zrnitá/ano	max. 850-900			
Ignác Frant	išek Platzer (P 4534, P 4543)							
13/39/1	křemen, živce (sodnovápenatý živec a draselný živec ortoklas), hematit, slída- muskovit	*			950			
13/40/1	křemen, živce, (vápenatý živec a draselný živec mikroklin), Ca-živec (anortit), gehlenit, hematit, slída- muskovit	*			max. 800-950			
Ignác Mich	al Platzer (P 5449, P 4501)							
13/41/1,2	křemen, živce, (vápenatý až sodnovápenatý živec, draselný živec miktroklin), diopsid, wollastonit, stopy gehlenitu	spíše písčitý/jemný	141/98±21	převážně všesměrně zrnitá/ne	850-950			
13/42/1	křemen, diopsid, gehlenit, hlinito-křemičitan vápenatý polymorfní s anortitem, živce (sodnovápenatý živec a draselný živec ortoklas), Na-Ca živec, hematit	*		900-950				
Giovanni G	iiuliani (P 4815)							
13/43/1,2	křemen, živce (vápenatý živec a draselný živec mikroklin), hematit, slída- muskovit	písčitý/jemný	250 / 106 ± 39	všesměrně zrnitá, lokálně retikulární/ano	max. 800			

 Tab. 3
 Mineralogická složení keramických hmot, výsledky XRD, optické mikroskopie a předpokládané teploty výpalu

 \* ze vzorku nebylo možno připravit nábrus



*Obr. 2* Ternární diagramy střepových hmot skic: a) systém Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+CaO+MgO; b) systém K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+CaO



Obr. 3 Snímky výbrusů a nábrusů keramických hmot v dopadajícím světle, v BSE, v procházejícím polarizovaném světle PPL a XPL. a) Anonym (Rakousko), Světec z řádu kapucínů; b) Anonym (Rakousko), Sv. Felix z Cantalicie; c) G. Giuliani, Sv. Anna vyučuje Pannu Marii; d) J. B. Hagenauer, Spoutaný Prometheus; e) M. B. Braun, Evangelista sv. Lukáš; f) M. B. Braun, Alegorie Víry; g) I. M. Platzer, Návrh fontány s dvěma putti a labutí; h) A. Corradini, Čas odkrývá Pravdu. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze, VŠCHT Praha, Kriminalistický ústav PČR

# VÝSLEDKY A DISKUZE

## Keramické hmotv

Výsledky provedených analýz XRF střepových hmot jsou uvedeny v tabulce 2 a v ternárních diagramech (Obr. 2), minerály identifikované metodou XRD jsou začleněny do tabulky 3 společně s informacemi plynoucími z pozorování v optickém mikroskopu. V tabulce 4 jsou doplňující výsledky z keramických hmot získaných metodou SEM-EDS.<sup>20</sup> Analýzy XRF a XRD potvrdily naprosto shodné chemické a mineralogické složení střepových hmot u děl anonymního rakouského autora skic Světec z řádu kapucínů (P 2751) a Sv. Felix z Cantalicie (P 1956). Výbrusy hmot prokázaly stejné červenohnědé zabarvení matrix, typ ostřiva (písčité) a dalších příměsí (Obr. 3a, b). Vzhledem k optické aktivitě matrix<sup>21</sup>, přítomnosti muskovitu a absenci mullitu lze předpokládat teploty výpalu skic do cca 850 °C. K podobnému typu střepové hmoty, avšak s jemnějším ostřivem a vyšším obsahem Ca-složky (3,7 hm. % CaO oproti 1,6, resp. 0,5) lze přiřadit hmotu skici Sv. Anna vyučuje Pannu Marii (P 4815) od italského sochaře Giovanniho Giulianiho (Obr. 3c). Přítomnost kalcitu byla potvrzena především v sekundárně nanesených povrchových vrstvách. Ojediněle byly identifikovány relikty rozkladu kalcitu, avšak XRD kalcit ani gehlenit nepotvrdila. U této hmoty je patrný mírně vyšší obsah destiček slídy (oproti materiálu skic rakouské provenience), který lokálně vykazuje mikrostrukturu retikulární<sup>22</sup> a společně s relikty jílových minerálů je zdrojem optické aktivity matrix. Teplota výpalu příliš nepřesáhla 800 °C. Skica Spoutaný Prometheus (P 5188) od J. B. Hagenauera je také tvořena do červena zabarvenou keramickou hmotou bez polychromie (Obr. 3d). Od všech ostatních skic se liší vysokým obsahem velmi jemného ostřiva spíše střípkovitého charakteru. Relikty rozkladu kalcitu popř. dolomitu a jejich následné reakční produkty s okolní hmotou jsou patrné pomocí optické mikroskopie a byly identifikovány XRD již jako nově vytvořené minerály gehlenit a diopsid.<sup>23</sup> Vzhledem k lokálně opticky aktivní matrix, identifikovaným sekundárním minerálům a muskovitu lze předpokládat teplotu výpalu v intervalu 850-900 °C. Zabarvení střepové hmoty je dáno vysokým obsahem Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve formě hematitu. Obdobně barvené střepové hmoty jsou i u dalších Hagenaurových skic<sup>24</sup>, některé jsou barevně polychromovány.<sup>25</sup>

Díla Alegorie Víry (P 714) a Evangelista sv. Lukáš (P 8700) od M. B. Brauna jsou velmi rozdílná, byť teplota výpalu u obou skic se pohybuje kolem 850 °C. Střepová hmota tvořící skicu Alegorie Víry je výrazně jemnější, světlého odstínu s vyšším podílem draselné složky ve formě velmi jemného muskovitu (Obr. 3f). Pouze ojediněle obsahuje středně hrubé ostřivo (dvě zaoblená křemenná zrna ve výbrusu, jemné ostřivo je spíše písčitého charakteru) a mikrostruktura je retikulární s přechodem do paralelní. Na kříži a na plintu jsou doplňky hmoty mírně rozdílného složení (vyšší obsah olovnaté složky a okrů). Oproti tomu hmota na skice Evangelista sv. Lukáš (P 8700) má středně hrubozrnnou mikrostrukturu (nejhrubší ze všech hodnocených skic), podobnou klasické hrnčině (Obr. 3e). Vykazuje převážně všesměrně zrnitou mikrostrukturu, v některých oblastech je patrné paralelní uspořádání slídových minerálů (muskovitu). Opticky aktivní matrix je nerovnoměrně zbarvená Fe-pigmentací a ostřivo je především písčitého charakteru (největší klast křemene měří cca 0,5 mm). Ojedinělý kalcit byl identifikován pouze v povrchové vrstvě.

Srovnávací analýzy ukázaly hmotovou propojenost v dílně otce a syna Ignáce Františka a Ignáce Michala Platzera. Obdobné mineralogické a chemické složení bylo identifikováno u skic Dvojice putti (P 4534), Sv. Petr (P 4543) a Sv. Florián (P 4501), viz difraktogramy na obrázku 4, kde střepové hmoty obsahovaly především křemen, živce, hematit a muskovit. U skic Sv. Petr (P 4543) a Sv. Florián (P 4501), obsahujících vyšší podíl vápenaté složky, byl identifikován gehlenit, popř. diopsid. Ještě vyšší obsah CaO (nejvyšší ze všech hodnocených skic, tj. cca 20 hm. %) byl zjištěn u skici Návrh fontány s dvěma putti a labutí (P 5449) od Ignáce Michala Platzera. Tato skutečnost se výrazně projevila i ve světlém zabarvení hmoty (Obr. 3g). Její výbrus vykazuje všesměrnou mikrostrukturu, v některých oblastech je patrné paralelní uspořádání slídových minerálů, s ostřivem písčitého charakteru. Avšak matrix se jeví již opticky inaktivní

# MgO Na<sub>2</sub>O SiO K<sub>2</sub>O CaO TiO

13/20/3	61,85	21,82	5,38	3,01	1,19	2,16	1,73	1,89	0,95
13/21/3	66,56	21,01	3,79	2,99	1,50	1,96	1,60	0,58	
13/22/4	64,10	26,19	2,13	1,52	0,70	2,89	0,44	1,47	0,56
13/35/2	53,74	18,82	8,12	4,55	1,25	2,96	9,58	0,60	0,38
13/37/1	64,96	24,56	3,13	1,65	0,53	3,55		1,61	
13/38/2	69,33	15,84	4,33	1,14		2,89	6,48		
13/41/2	54,15	14,14	4,14	0,92		2,90	21,65	0,85	1,26
13/43/2	66,72	13,95	5,91	2,64	1,20	3,59	4,83	1,15	

Číslo

vzorki

Tab.4 Výsledky SEM/EDS analýzy keramických hmot, obsah složek je uváděn v hmotnostních %



Obr. 4 Porovnání difraktogramů střepových hmot skic z dílny rodiny Platzerů

a analýzou XRD byly relikty rozkladu uhličitanů a produkty jejich následné reakce s dalšími složkami obsaženými ve střepové hmotě identifikovány jako nové fáze: diopsid, anortit a wollastonit.<sup>26</sup> Lze předpokládat, že teplota výpalu těchto skic byla max. cca 950 °C.

Skica Čas odkrývá pravdu (DP 11) od Antonia Corradiniho vykazuje velmi nízké obsahy Fe pigmentace a vápenaté složky, nejnižší ze všech hodnocených hmot (Obr. 3f). Jemná slída zvýrazňuje částečně fluidní charakter matrix (s lokálními přechody k retikulární mikrostruktuře), v které je rozptýleno velmi jemné ostřivo s ojedinělými oblými zrny křemene. Díky výrazně opticky aktivní matrix lze předpokládat, že teplota výpalu nepřesáhla 850 °C.

U skici Sv. Jan Nepomucký (P 613) od Matthiase Rauchmillera obsahovala střepová hmota vyšší obsah vápenaté složky (10 hm. %), která byla identifikována ve formě diopsidu a sádrovce. V případě sádrovce se jednalo o sekundární užití po výpalu.27 Vzhledem k identifikovaným minerálům lze teplotu výpalu stanovit do intervalu 800–1000 °C.

# Povrchová polychromie

Nejcennější povrchová úprava je právě na nejstarší skice Sv. Jana Nepomuckého (P 613), kde je provedeno pokovení plátkovým zlatem na subtilní červený poliment, který leží na bílém podkladu.<sup>28</sup> Polychromie inkarnátů je provedena olovnatou bělobou tónovanou okry. Prvková analýza z povrchu polychromie metodou XRF potvrdila přítomnost olova, vápníku, železa a malého množství barya.

Shoda na skicách Světec z řádu kapucínů a Sv. Felix z Cantalicie rakouského anonyma je zřejmá i ve vrstvách polychromie. Na plochách, kde došlo k poškození povrchových vrstev, jsou znatelné trasologické stopy, rovnoměrné rýhování, které naznačuje použití pravidelně rýhovaných nožů. Na povrch keramiky byla nanesena oranžová vrstva suříku, na kterou bylo provedeno pokovení na bázi slitiny mědi s přídavkem zinku. Mohlo by jít buď o fragmenty mechanicky poškozeného metalu, nebo o vrstvu provedenou jemným práškovým kovovým pigmentem.29 Částice kovového pigmentu mají šupinkatý charakter. Pozdější úpravy tento povrch imitovaly a přes vyrovnávací bělavé vrstvy na bázi uhličitanu vápenatého a olovnaté běloby jsou opět naneseny další vrstvy kovového pigmentu. Mezi jednotlivými souvrstvími pokovení jsou organické mezivrstvy, které měly ochranný charakter. Ve výstavbě těchto polychromií, které vykazují téměř shodnou následnost vrstev, je zřejmé, že skici byly vystaveny stejným proměnám v čase. Pokovení práškovými kovovými pigmenty je jedna z nejčastějších povrchových úprav. Lze předpokládat, že tato úprava byla aplikována až na modelleto či další stupeň sochařské skici jako dílenského ukázkového modelu. Silná vrstva pokovení je na skice A. Corradiniho Čas odkrývá pravdu. Tato vrstva provedená na červený poliment na bázi hlinek a okrů<sup>30</sup> je povrchově degradována, vykazuje zelenavé zabarvení způsobené degradačními produkty mědi. Na díle Sv. Petr (P 4543) Ignáce Františka Platzera byly na stratigrafii prokázány fragmenty staršího pokovení práškovým kovovým pigmentem pod poměrně mohutnou červenou vrstvou polimentu, na kterém je opět vrstva pokovení s organickou povrchovou ochrannou vrstvou. Povrch skici je lesklý s teplým červeno-černým zabarvením. Na jeho dalších dílech jsou dochovány pouze fragmenty pokovení na bázi mědi a zinku (Tab. 5, Obr. 5) se subtilním načervenalým polimentem – Dvojice putti (P 4534) a Sv. Ludmila vyučuje sv. Václava (P 6580).31 Oproti tomu díla od Ignáce Michala Platzera nebyla pravděpodobně plnohodnotně polychromována, lokálně jsou viditelné stopy bělavých nátěrů zřejmě na bázi olovnaté běloby a uhličitanu vápenatého a černých kresebných linek, provedených pravděpodobně olůvkem.









Obr. 6 Johann Joseph Rössler, Anděl (P 2344). Příčný řez vzorku a prvková mapa EDS analýzy. Rozložení částic cínu na povrchu a ve vrstvě polychromie provedené olovnatou bělobou. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze

Inv. č.	Autor	Název díla	Lokace měření	Číslo spektra	Identifikované prvkové složení
P 613	Matthias Rauchmiller	Sv. Jan Nepomucký	přední strana, pravé koleno	91	Ca, Ba, Fe, Cu, Zn, Au, Pb
			inkarnát, levá tvář	92	Ba, Fe, Cu, Zn, Au, Pb
			zadní strana, plášť	93	Ca, Ba, Fe, Cu, Zn, Sr, Au, Pb
			nápis na plintu	94	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Hg, Au, Pb
P 714	Matyáš Bernard Braun	Alegorie Víry	kříž, spodní část	102	K, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Zr, Pb
			kříž, vrchní část	103	Ca, Fe, Zn, As, Sr, Pb
			přední část, šat u levé nohy	104	Ca,Ti, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Pb
P 8700	Matyáš Bernard Braun	Evangelista sv. Lukáš	pravá zadní strana, pokovení	135	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			pravá zadní strana, pokovení	136	Ca ,Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			levá zadní strana, pokovení	137	K, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
			zelená polychromie	138	Ca, Ti, Fe, Cr, Zn, Sr, Zr, Pb
P 4534	Ignác František Platzer	Dvojice putti	putti vlevo, bříško	125	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			putti vpravo, bříško	126	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			zadní část	128	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
P 4509	Ignác František Platzer	Modelletto náhrobku Josefa Efenbergera	černý sokl	117	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			zadní strana	119	K, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
P 4508	Ignác František Platzer	Náhrobek s postavou ženy	vrchní část sloupu	123	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
			keramika, spodní plocha plintu	124	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
P 6580	Ignác František Platzer	Sv. Ludmila vyučuje sv. Václava	pravá noha	114	Ca, Ti, Ba, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
P 4543	Ignác František Platzer	Sv. Petr	hruď	132	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			levá noha	133	Ca ,Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
P 5449	Ignác Michal Platzer	Návrh fontány s dvěma putti a labutí	povrch před želvou	129	Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Zr, Pb
			hlava, bílé fragmenty	131	Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
P 7249	Ignác Michal Platzer	Návrh fontány s malým tritónem	bříško tritóna	110	Ca, Fe, Zn, Ba, Sr, Pb
P 4547	Ignác Michal Platzer	Model náhrobku obchodníka	uprostřed obelisku (bílá)	111	Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr, Rb, Pb
			uprostřed kartuše	112	Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Rb, Pb
P 4547	Ignác Michal Platzer	Model náhrobku	kartuš (tmavá linka)	105	Ca, Ti,Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Rb, Pb
			postava ženy	106	Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Pb
			podstavec	107	Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Rb, Pb
P 4501	Ignác Michal Platzer	Sv. Florián	domek, bílé fragmenty	120	K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Pb
			drapérie pláště	121	K, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr, Pb
P 5188	Johann Baptist Hagenauer	Spoutaný Prometheus	levá noha	156	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			poškození na pařezu, polychromie	157	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			poškození na pařezu, hmota	158	Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Pb
			bok	160	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
P 2751	Anonym (Rakousko)	Světec z řádu kapucínů	zadní strana, šat	148	Ca,Fe,Cu, Zn, Pb
P 1956	Anonym (Rakousko)	Sv. Felix z Cantalicie	přední strana, šat	146	Ca, Fe, Cu, Zn, Pb
DP 11	Antonio Corradini	Čas odkrývá Pravdu	kartuš se sluncem	150	Ca,Fe, Cu, Zn,Sr, Pb
			pravá noha	151	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			pravda	152	Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb
			zadní strana ruka	155	K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb

Tab. 5 Výsledky prvkové XRF analýzy na povrchu polychromie

Pokovení práškovým cínem je na skicách J. J. Rösslera. Na stratigrafii polychromie z modelu *Anděla* (P 2344) je na keramický povrch teplého hnědavého odstínu nanesena subtilnější srovnávací vrstva směsi olovnaté běloby s uhličitanem vápenatým a silnější vrstva olovnaté běloby s rozptýlenými částicemi cínu (Obr. 6), na které je na povrchu nanesena vrstva práškového cínu. Technika použití kovových pigmentů ve vrstvách malby a polychromie pod pokovením je známá již od středověku [Losos, 2005].<sup>32</sup> Kovové pigmenty často spolu s černí umožňovaly docilovat různé škály šedavých, šedo-černých až černých lesklých povrchů.<sup>33</sup>

Imitace tmavého kovového povrchu na skice *Pieta* (P 5189) George Raphaela Donnera je provedena rozdílnou technologií. Na světlejší povrch keramiky byla aplikována červená vrstva okrů a následně byl povrch pojednán vrstvou černě (Obr. 7). Černý povrch, ne však tak lesklého odstínu, je na skice *Modelletto náhrobku Josefa Efenbergera* od I. F. Platzera (Obr. 8). Alegorie Víry od M. B. Brauna má polychromii tmavšího odstínu. Zde je však aplikován organický nátěr zřejmě na bázi vysychavého esterového oleje s přídavkem šelaku<sup>34</sup> a menšího množství černě a okrů. Pigmenty mohly být vtírány na lepivý povrch organické vrstvy a následně mohl být povrch doleštěn.

Ojediněle byly zaznamenány fragmenty bohatších barevných vrstev druhotné polychromie, které však v rámci restaurátorských zásahů byly v minulosti odstraněny (Obr. 9). Modrá druhotná polychromie identifikována na skice G. Giulianiho *Sv. Anna vyučuje Pannu Marii* a fragmenty zelené, modré a žluté druhotné polychromie jsou na díle M. B. Brauna *Evangelista sv. Lukáš.* Tyto fragmenty barevných úprav ukazují na změnu funkce sochařské skici, kdy z návrhu se po úpravě bohatou polychromií zřejmě stala samostatná umělecká díla. Následně se v průběhu času po restaurování vrátila jejich výpovědní hodnota sochařské skici jako kroku uměleckého záměru.



Obr. 7 Georg Raphael Donner, Pieta (P 5189). Příčný řez vzorku polychromie. Ramanova spektra z černé povrchové vrstvy polychromie. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze

# ZÁVĚR

Rozsáhlý provedený průzkum zodpověděl řadu otázek týkajících se materiálové skladby jednotlivých děl sledovaného souboru. Výstupy materiálového průzkumu nalezly vhodné deskriptory, podle kterých mohlo dojít k vyhodnocení souvztažnosti jednotlivých keramických hmot a použitých materiálů. Získaná data ukázala na některé zásadní shody zejména v rámci jedné autorské či dílenské produkce např. rakouského anonyma či v tvorbě otce a syna Ignáce Františka a Ignáce Michala Platzera. Oproti tomu je naopak zřejmá široká materiálová rozmanitost v dílně Matyáše Bernarda Brauna. Zobrazovací metody daly nahlédnout do použití sochařských nástrojů, odkryly na povrchu viditelné daktyloskopické a mechanoskopické stopy. Je lákavá myšlenka, že právě daktyloskopické otisky mohou patřit těmto význačným vůdčím sochařským osobnostem. Komplementární analytické metody umožnily významným způsobem rozšířit znalosti výrobních postupů, historie a specifik užitých v sochařských barokních dílnách. Zároveň se otevřela nová témata ke komparačnímu studiu široce variabilních dílenských východisek a technologických postupů.

# PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují Tomáši Hladíkovi, Vere Dědičové a Anně Třeštíkové z Národní galerie v Praze. Studie vznikla díky prostředkům z projektu Sochařská dílna období baroka ve střední Evropě programu České grantové agentury, GAČR, Identifikační kód: GA13-11456S.



Obr. 8 Ignác František Platzer, Modelletto náhrobku Josefa Efenbergera, inv. č. P 4509. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze



Obr. 9 Makrofotodokumentace fragmentů a příčné řezy vzorků z barevných vrstev druhotných polychromií: a) G. Giulianiho Sv. Anna vyučuje Pannu Marii (P 4815), fragmenty modré druhotné polychromie; b) M. B. Brauna Evangelista sv. Lukáš (P 8700), fragmenty zelené druhotné polychromie. Fotografie © 2014 Národní galerie v Praze

# POZNÁMKY

<sup>1</sup> Slovo *bozzetto* je odvozeno od italského *abbozzare* = skica, naskicovat, načrtnout. Ve Francii užíváno *maquette*.

<sup>2</sup> Medicejská zahrada v klášteře San Marco ve Florencii byla první umělecká akademie na světě, kde Lorenzo de' Medici shromáždil antická i soudobá umělecká díla.

<sup>3</sup> Např. ze zápisu berního katastru v letech 1725–1726 měla Braunova dílna šest pomocníků. Průměrná dílna neměla obvykle více jak čtyři pomocníky. Při nárazových pracích se přibírali výpomocní tovaryši, viz Volavka, 1959, s. 229.

<sup>4</sup> SUCHOMEL, M. K výtvarnému dualismu barokní sochařské umělecké tvorby. *Průzkumy památek*, č. 2, 2007, s. 3–32.

<sup>5</sup> Vosk pro modelaci byl modifikován přídavkem skopového loje, smůly, oleje a rumělky viz. Šedý, 1953, s. 25. K nejcennějším voskovým skicám patří modely od Michelangela Buonarroti, uložené např. v muzeu Victoria and Albert Museum v Londýně, nebo voskové modely Giana Lorenza Berniniho.

Sochařské dřevěné skici jsou příznačné spíše pro severní zaalpskou oblast.
 Nepublikované laboratorní zprávy, Archiv chemicko-technologické

laboratoře Národní galerie v Praze, 2013.

<sup>8</sup> STEHLÍK, M. Nové poznatky k tvorbě Giovanni Giulianiho. In: Stehlík, 2006, s. 41–51. ŠOUKALOVÁ, M. Giovanni Giulianiho (1664–744), Baroko ožívá v Liechtensteinském muzeu, výstava Vídeň 13. březen – 2. říjen 2005. Příloha *Budišovského zpravodaje* č. 2/2005. Dostupné z www: http://www.mestysbudisov.cz/e\_download.php?file=data/editor/66cs\_78.pdf&original=200502pr.pdf.

<sup>9</sup> Původ skici Antonia Corradiniho Čas odkrývá Pravdu (inv. č. DP 11) je v ateliérové sbírce Ignáce Františka Platzera, který ji získal ve Vídni, viz Blažíček – Preiss, 1980, s. 13. <sup>10</sup> Signováno na zadní straně plintu. GREPLOVÁ, S. Georg Raphael Donner (1693–1741) – život a dílo, Žáci a následovníci Georga Raphaela Donnera na Moravě. 2010. Magisterská diplomová práce na Filozofické fakultě Univerzity Palackého v Olomouci na katedře dějin umění. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martin Pavlíček, Ph.D., s. 6, 18–30, zvl. 20.

<sup>11</sup> CODROICO, R. Johann Baptist Hagenauer – Schüler der Accademia Clementina von Bologna, *Barockbericht* Nr. 44/45, 2006, s. 832–836.

<sup>12</sup> V minulosti se hlína pro větší modely modifikovala přídavkem např. i vlákny ovčí vlny viz Volavka, 1959, s. 194.

<sup>13</sup> ČECHÁK, T. – MUSÍLEK, L. – TROJEK, T. – KOPECKÁ, I. Použití rentgenové fluorescenční analýzy pro studium památek, Československý časopis pro fyziku, 2005, ISSN 0009-0700, 5, 55, s. 415–419.

<sup>14</sup> Standardizovaná velikost pro analýzu keramických střepů, např. přípravu nábrusů, kdy se rozměry pohybují cca 3 × 2,5 cm zde nemohla být z výše popsaných důvodů dodržena. Při vyhodnocení výsledků byl autory brán na tento limit zřetel. K přípravě vzorků viz. Gregerová, 2010.
<sup>15</sup> COLOMBO, C. – BRACCI, S. – CONTI, C. – GRECO, M. – REALINI, M. Non-invasive approach in the study of polychrome terracotta sculptures: employment of the portable XRF to investigate complex stratigraphy. *X-Ray Spectrometry*, 2011, vol. 40, issue 4, s. 273–279.

<sup>16</sup> CHAPLIN, T. D. – CLARK, R. J. H. – MARTINÓN-TORRES, M. A combined Raman microscopy, XRF and SEM-EDX study of three valuable objects. *Journal of Molecular Structure* 976, 2010, s. 350–359.

<sup>17</sup> FERRARO, J. R. – NAKAMOTO, K. – BROWN, C. W. Introductory Raman Spectroscopy. 2003. ISBN 978-0-12-254105-6.

<sup>18</sup> HYRŠOVSKÁ, J. Trasologie stavební keramiky: Cihly z předhradí lelekovického hradu (2. polovina 15. století). 2007. Bakalářská práce na Příro

#### LITERATURA

dovědecké fakultě, Ústav antropologie Masarykovy univerzity v Brně. Vedoucí práce: RNDr. Miroslav Králík, Ph.D.

<sup>19</sup> ECKERTOVÁ, L. – FRANK, L. *Metody analýzy povrchů – elektronová mikroskopie a difrakce*. 1996. ISBN 80-200-0329-0.

<sup>20</sup> Měření probíhalo na nábrusech a téměř v celé ploše vzorku. Tato metoda při analýze keramických střepů byla doplňková k metodám XRF a XRD. V zahraniční literatuře nejsou takto široce publikovány výsledky analýz keramických střepů ze sochařských skic (ev. keramických plastik) 18. století metodami XRF a XRD. Ojediněle jsou publikovány výsledky získané metodou SEM-EDS ev. neinvazivní prvková analýza z povrchu (spíše z barevné polychromie, glazury) metodou XRF viz např. KRIZNAR, A. - MUN, M. V. - PAZ, F. - RESPALDIZA, M. A. - VEGA, M. Pigment identification using x-ray fluorescence in a polychromated sculpture by Pedro Millan. X-Ray Spectrometry, 2008, 37, s. 355-359. CHLOROS, J. - TALLAND, V. - GARDNER, I. S. - URAM, C. Italian Renaissance polychrome Terracotta Sculpture in the Isabella Stewart Gardner Museum. In: ROEMICH, H. (ed.) Glass & ceramics conservation 2010. Interim Meeting of the ICOM-CC, 3.-6. října 2010, Corning, New York, s. 210-218. ZUCCHIATTI, A. – BOUQUILLON, A. - CASTAING, J. - GABORIT, J. R. Elemental analysis of a group of glazed terracotta angels from the Italian renaissance as a tool for reconstruction of a complex conservation history. Archaeometry, 2003, 45, s. 391–404.

<sup>21</sup> Quinn, 2013, s. 190–191.

<sup>22</sup> Gregerová, 2010, s. 47–48.

<sup>23</sup> Hanykýř – Kutzendörfer, 2008, s. 236–237.

 <sup>24</sup> SCHEMPER-SPARHOLZ, I. Dauer und Vergänglichkeit: Der Bildhauer Johann Baptist Hagenauerund die Wirkungsästhelik der Materialien Blei, Marmor, Terrakotta, Gips. *Barockbericht* Nr. 44/45, 2006, s. 837–864.
 <sup>25</sup> STEHLÍK, M. Hagenauerovo modelletto v Moravské galerii v Brně. In: Stehlík, 2006. s. 145–148.

<sup>26</sup> Bouška – Kloužková, 2009, s. 38.

<sup>27</sup> Na spodní straně plintu byly značné doplňky na bázi síranu vápenatého.
<sup>28</sup> XRF analýzou obvykle identifikován vápník. U nás je více obvyklé pro podklady použití křídy než sádry.

<sup>29</sup> Práškový kovový pigment je v literatuře označován termínem *bronze* viz. Losos, 2005, s. 30, Termíny *bronz, bronzy* označují kovové slitiny. V restaurátorské praxi a v komerčních obchodních názvech jsou však i kovové práškové pigmenty často označovány termínem *bronz*.

<sup>30</sup> HELWING, K. Iron oxid Pigments, Natural and Synthetic in: BERRIE, B. H. (ed.), *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 4, Washington, 2007, s. 39–109.

<sup>31</sup> Povrchové úpravy polychromie byly odstraněny v minulosti v rámci restaurátorských a konzervačních zásahů. Tato úprava se dá předpokládat i na ztmavlých površích sochařských skic se sbírek MHMP získaných z platzerovské pozůstalosti viz. Blažíček – Preiss, 1980 s. 15–17. U těchto modelů např. *Hlavička andílka* (MHMP, inv. č. 19.876), *Putto sedící na volutě* (MHMP, inv. č. 19.847), *Dvě dvojice putti* (MHMP, inv. č. 19.848, 19.849), *Putti s ptákem a kančí hlavou* (MHMP, inv. č. 19.844, 19.843) je obvykle v popisu uváděno"…z pálené hlíny s tmavým ev. šedozeleným nátěrem…". Právě toto barevné povrchové zabarvení by mohlo ukazovat na fragmenty pokovení na povrchu.

<sup>32</sup> ČECHÁK, T. – TROJEK, T. – KOTRLÝ, M. – TURKOVÁ, I. – ŠEFCŮ, R. – CHLUMSKÁ, Š. The use of metallic bismuth in a red poliment in Late Gothic painting and sculpture polychromy – results of an interdisciplinary material study of the altarpiece in the chapel at Křivoklát Castle, *Technart 2013 Analytical Spektroscopy in Art and Archaeology*, 23.–26. 9. 2013 Rijksmuseum, Amsterdam, s. 82.

<sup>33</sup> SPRING, M. – GROUT, R. – WHITE, R. Black Earths': A Study of Unusual Black and Dark Grey Pigments used by Artists in the Sixteenth Century, *National Gallery Technical Bulletin* 24, 2003, s. 96–114.

<sup>34</sup> Organické vrstvy na povrchu po excitaci ultrafialovým světlem vykazují typickou fluorescenci poukazující na přítomnost šelaku. Přítomnost vysychavého esterového oleje byla prokázána orientační mikrochemickou zkouškou.

- BLAŽÍČEK, O. J. PREISS, P. (ed.) Ignác Platzer: Skici, modely a kresby z pražské sochařské dílny pozdního baroku: Katalog [výstavy], Národní galerie Praha, prosinec 1980 únor 1981, Praha 1980.
- BLAŽÍČEK, O. J.: Sochařství baroku v Čechách, Plastika 17. a 18. věku. 1958.
- BOUŠKA, P. KLOUŽKOVÁ, A. a kolektiv. Objemové změny pórovité keramiky, sborník ze semináře, Hevlín 2009. Silikátový svaz, 2009. ISBN 978-80-86821-54-2.
- BRINCKMANN, A. E. Barock-bozzetti. 1923-25.
- DE FARIA, D. L. A. VENANCIO SILVA, S. DE OLIVEIRA, M. T. Raman microscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. 1997. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, s. 873–878.
- DE SANTIS, A. MATTEI, E. MONTINI, I. PELOSI, C. A micro-raman and internal microstratigraphic study of ceramic sherds from the kilns of the medici castle at cafaggiolo. *Archaeometry*, 2012, 54, s. 114–128.
- DRAPER, J. D. SCHERF, G. Playing with Fire, European Terracotta Models, 1740–1840. 2003.
- EDWARDS, G. M. H. CHALMERS, J. M. Raman Spectroscopy in Archeology and Art History. Royal Society of Chemistry. 2005, ISBN-0-85404-522-8.
- EGERTON, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. 2007. ISBN 978-0387-25800-0.
- GREGEROVÁ, M. a kolektiv. Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. 2010. ISBN 978-80-210-5168-3.
- HANYKÝŘ; V. KUTZENDÖRFER, J: Technologie keramiky. 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- HARLEY D. R. Artists' Pigments C. 1600-1835: A Study in English Documentary. 1982.
- HLADÍK, T. K ikonografii sv. Jana Nepomuckého v díle Ignáce Františka Platzera. In: Ignác František Platzer (1717–1787). Sv. Jan Nepomucký. Dar Rainera Kreissla Národní galerii v Praze. Katalog výstavy. 1999. ISBN 80-7035-177-2, s. 13–34.
- HLADÍK, T. Sochařství baroka v Čechách. In: VLNAS, V. (ed.). Sláva barokní Čechie. Stati o umění, kultuře a společnosti 17. a 18. století. Národní galerie v Praze. 2001. ISBN 80-7035-264-7, s. 132–175.
- HOLT, D. B. MUIR, M. B. GRANT, P. R. BOSWARVA, I. M. Quantitative Scanning Elektron Microscopy. 1976. ISBN 0-12-353850-5.
- LOSOS, L. Pozlacování a polychromie. 2005. ISBN 978-80-24709-13-0
- POCHE, E. Matyáš Bernard Braun, sochař českého baroka a jeho dílna. 1986.
- PÖTZL-MALÍKOVÁ, M. Die typologischen Wurzeln der Prager Pietá Georg Raphael Donners aus dem Jahre 1721. In: Annales de la Galerie Nationale Hongroise. 1991, s. 205–207.
- QUINN, P. S. Ceramic Petrography. The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section. 2013. ISBN 978-1-905739-59-2.
- REEDY, CH. L. Thin-Section Petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials. 2008. ISBN 978-1-90-4982-33-3.
- RUTHERFORD G. J. FITZHUGH E. W FELLE, R. Calcium carbonate whites. In: Roy, A. (ed.). Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics. 1993, vol 2, s. 203–226.
- SKOŘEPOVÁ, Z. O sochařském díle rodiny Platzerů. 1957.
- STEHLÍK, M. Barok v soše. Národní památkový ústav. 2006. ISBN 80-86752-44-5.
- ŠEDÝ, V. Sochařské řemeslo, základ sochařského umění. 1953.
- VOLAVKA, V. O Soše I. Úvod do historické technologie a teorie sochařství. 1959.

# VÝVĚSNÍ ŠTÍT CECHU HRNČÍŘŮ, ČIŠTĚNÍ A PRŮZKUM KERAMICKÉHO RELIÉFU

Lenka Kutmanová<sup>1</sup>, Lucie Cyprisová<sup>1</sup>, Alexandra Kloužková<sup>2</sup>

(kutmanova@muzeumprahy.cz)

<sup>1</sup> Muzeum hlavního města Prahy

<sup>2</sup> Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav skla a keramiky

V expozici Muzea hlavního města Prahy je trvale umístěn vývěsní štít cechu hrnčířů, který byl datován do roku 1520. Vzhledem ke způsobu jeho instalace jej nelze pravidelně čistit. Proto byl při nedávné repasi expozice renesance krátce vyjmut a hloubkově čištěn. Současně byl proveden jeho průzkum. Cílem příspěvku je informovat o průběhu provedeného zásahu a výsledcích průzkumu.

THE SIGNBOARD OF THE POTTER'S GUILD, ITS CLEANING AND INVESTIGATION OF ITS CERAMIC RELIEF The signboard of the potters' guild, which has been dated to 1520 is permanently displayed in the exhibition of the City of Prague Museum (Muzeum hlavního města Prahy). Due to its way of installation it cannot be cleaned regularly. Therefore, it was removed for short and deeply cleaned during a recent refurbishment of the Renaissance Art exhibitionposition. Detail survey investigation of the signboard was conducted and at the same time. The aim of this contribution is to inform about the process of restoration and about the investigation results of the survey. V expozici Muzea hlavního města Prahy je trvale umístěn vývěsní štít cechu hrnčířů inv. č. H034262 (Obr. 1). Ve sbírkách našeho muzea se nachází velmi málo takto barevné keramiky. Ze stejného období Muzeum vlastní většinou zlomky kachlů. Je zde pouze jeden kachel s podobně hojnou barevností (H003735), zato však s výrazně horší modelací. Další srovnání můžeme hledat např. ve sbírkách Národního muzea [Brych, 2004].

Vzhledem ke způsobu instalace vývěsního štítu jej nelze pravidelně čistit. Žádost o jeho konzervaci byla opakovaně podávána v průběhu několika posledních let. Při loňské repasi expozice renesance byla jeho reinstalace a konzervace povolena. Původním záměrem bylo předmět pouze vyčistit a opravit poškození. V průběhu čištění se ukázaly do té doby neznámé skutečnosti o proměnách jeho vzhledu. Vzhledem k významu předmětu a na základě nově získaných poznatků bylo přistoupeno k důkladnějšímu průzkumu.



Obr. 1 Celkový pohled na štít cechu hrnčířů, inv. č. H034262 stav po restaurování, Muzeum hl. m. Prahy (J. Diviš) 2014

# POPIS PŘEDMĚTU

Vývěsní štít má podobu závěsné mělké dřevěné skříňky. Ta je opatřena dvoukřídlými otevíracími dvířky. V nich jsou vsazeny oboustranně malované desky s dodatečnými nápisy. Na vnější straně malby je znázorněn motiv Adama a Evy. Na vnitřní ploše desek je vlevo muž v oděvu ze 16. století a vpravo muž v oděvu ze 17. století. V centrální části je umístěn glazovaný keramický reliéf s výjevem Adama a Evy u stromu poznání. Nad Evou je zobrazení jejího stvoření z Adamova žebra. Zbylý prostor zaplňují reálná a mýtická zvířata z ráje [Lehmannová, 2014]. Dřevěný korpus štítu byl ve spojích rozklížen. Restaurování dřevěné části předmětu bylo provedeno panem Jakubem M. Kamasem, Dis. a není v tomto příspěvku uvedeno.

# PRŮZKUM PŘEDMĚTU

Předmět byl vyroben z velmi jemné keramické hmoty, ve které jsou patrné póry. Střepová hmota je slonovinová až bílá. Reliéf má okraje zformované pro zasazení do rámu a detailně propracovanou modelaci. Povrch je opatřen velkým množstvím barevných glazur, jejichž škála se v období renesance výrazně rozšířila<sup>1</sup> [Hanykýř, 2011]. Na povrchu glazury jsou patrné kráterky a jemné trhlinkování. Ve vyšších vrstvách reliéfu (především ve středové ose) a podél lomů glazura částečně chybí<sup>2</sup>. V místech poškození nohou je povrchová dekorace odloupnuta. U žluté glazury je patrná ztráta lesku především na tělech některých bájných zvířat a na vlasech postav. Zlomky keramiky jsou nepřesně sesazeny. Ve spárách jsou patrné mezery. Lepidlo je ztmavlé a má konzistenci želatiny. Spoje jsou zajištěny z líce modelovanými sádrovými doplňky a z rubové strany zality sádrou s přetoky. Podél lomů je střepová hmota odštípána. V okolí doplněných míst se vyskytují vrypy od nástrojů po předchozích opravách. Povrch předmětu byl po celé ploše pokryt tuhým filmem našedlých nečistot. V záhybech, spárách a krátercích na reliéfu byly mastné černé vrstvy. Detailní prohlídka odhalila nepatrné zbytky barevné přemalby tzv. studenými barvami<sup>3</sup> (Obr. 2).



Obr. 2 Pozůstatky přemalby – postava hrnčíře, hlava hada, jablko

## PROVEDENÉ ANALÝZY

V restaurátorských laboratořích Muzea hlavního města Prahy jsou při konzervování a restaurování prováděny běžné zkoušky, které lze aplikovat bez pomoci specializovaného odborníka, např. zjištění rozpustnosti lepidel a laků v rozpouštědlech, určení pH, zjištění stupně zasolení, aj. [Kopecká – Nejedlý, 2005]. V tomto případě bylo kromě "provozních" zkoušek postupně přistoupeno k analýzám, které byly prováděny na VŠCHT. Zpočátku byla řešena pouze otázka přemalby. V druhé fázi bylo přikročeno k průzkumu vzorků keramiky (Obr. 3).



Obr. 3 Místa odběru vzorků

# Seznam analyzovaných vzorků (viz Obr. 3):

- 1. přemalba zelená barva,
- 2. odebrané černé nečistoty z ohbí ruky,
- 3. přemalba tělová barva,
- 4. přemalba modrá barva,
- úlomek střepové hmoty s glazurou a zlacením, následně zhotovený výbrus se zlatem a nábrus bez zlata,
- 6. úlomek střepové hmoty s modrozelenou glazurou.

Přehled analýz použitých k hodnocení vzorků:

- I<u>Č spektrální analýza</u> byla použita k analýzám "studených barev" a pojiv, byla provedena na FTIR spektrometru Nicolet 6700 (ve spojení s mikroskopem Continuum, detektor MCT, dělič paprsku KBr. Parametry měření: spektrální rozsah 4000–650 cm<sup>-1</sup>, rozlišení 8 cm<sup>-1</sup>, počet akumulací spekter 128, apodizace Happ--Genzel. Spektra byla zpracována programem Omnic 7.3 a identifikována s použitím knihovny spekter "Restaurátor", VŠCHT Praha).
- <u>Optická mikroskopie</u> byla použita k hodnocení dekorace a střepové hmoty. K pozorování byl použit digitální mikroskop Keyence REMAX V Grafický systém, VHX – 5000, snímací prvek CMOS-Chip, 1600 × 1200 pixel, zoom objektiv 20–200×, zoom objektiv 250–2500× v Muzeu hlavního města Prahy.
- <u>Polarizační optická mikroskopie</u> byla použita k hodnocení výbrusů pomocí mikroskopu Olympus BX 51, snímky byly pořízeny fotoaparátem Canon 500D a zpracovány programem obrazové analýzy NiS-Elements, Verze 2.30.

- <u>Rengenová difrakce (XRD)</u> byla použita k identifikaci minerálů ve střepové hmotě a v glazuře, použitým zařízením byl rengenový difraktometr X'Pert PRO (PANalytical, Holland) s vlnovou délkou CuKλ záření v rozsahu 5–60° (2θ), difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu X'pert HighScore Plus a databáze referenčních vzorků.
- <u>Rentgenová mikrodifrakce (mikro XRD)</u> k identifikaci minerálů z mikrovzorků, data byla naměřena z mikrospotu při pokojové teplotě na D8 Bruker Discover mikrodifrakčním systému v paralelní geometrii s použitím vlnové délky CoKa záření, 2D Vantech detector.
- <u>Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)</u> byla použita ke stanovení chemického složení vzorků, měření bylo provedeno na sekvenčním vlnově-disperzním rentgenovém spektrometeru AXIOS PANanalytical s rentgenovou lampou s Rh anodou, který umožňuje měření malých vzorků o velikosti 5 mm, získané intenzity byly zpracovány programem Omnian.

Pomocí IČ byly u vzorku č. 1 (zelená barva) identifikován šelak, olovnatá běloba, uhličitan vápenatý, sádrovec a síran olovnatý (Obr. 4a). Vzorkem č. 2 byly černé nečistoty z ohbí ruky. Zde byl identifikován uhličitan vápenatý a síran olovnatý. U vzorku č. 3 (tělová barva) byl identifikován opět šelak, olovnatá běloba a nelze vyloučit uhličitan vápenatý (Obr. 4b). Ve vzorku č. 4 (modrá barva) byl identifikován pouze uhličitan vápenatý (Obr. 4c) [Novotná, 2014].

<u>Optickou mikroskopií</u> byla odhalena na neupraveném vzorku č. 5 přítomnost zlacení (Obr. 5a). Následně na nábrusu z téhož vzorku mikroskopie potvrdila nesoudržnost glazury se střepem. Na přechodu mezi oběma materiály jsou patrné velké póry (Obr. 5b).

Výbrus střepové hmoty s různými, zčásti se překrývajícími povrchovými vrstvami byl hodnocen pomocí polarizačního mikroskopu. Ze snímků (Obr. 5c, d) je patrné, že spodní vrstva je přímo na střepové hmotě. Materiál, zřejmě zanesený předchozím restaurátorským zásahem, tuto vrstvu zčásti překrývá. Světlejší část zlata pak opět překrývá tmavou hmotu a je na povrchu dekoru.

Následující snímek (Obr. 6) dokumentuje relativně jemnou střepovou hmotu obsahující v matrix (pojivová fáze mezi zrny) především zrna křemene (bílá a šedivá zrna). Tato hlavní krystalická fáze byla potvrzena i pomocí XRD. Vzhledem k nepřítomnosti mullitu lze předpokládat vysoký obsah nekrystalických fází, které jsou pozůstatkem po jílových minerálech a jsou zdrojem vlhkostní roztažnosti [Hanykýř, 2008].



Obr. 4 IČ spektra studené přemalby VŠCHT (M. Novotná) 2014



Obr. 5 Snímky z optické mikroskopie. a) nález zlata na vzorku; b) nábrus vzorku s glazurou – póry viditelné pod vrstvou glazury; c) výbrus se zlatem – zobrazení v odraženém světle, VŠCHT 2015; d) výbrus se zlatem – zobrazení v procházejícím polarizovaném světle se zkříženými nikoly (XPL), VŠCHT 2015



Obr. 6 Snímky optické mikroskopie; střepová hmota, nahoře PPL dole XPL



Obr. 7 Difraktogramy střepové hmoty a glazury, VŠCHT 2015

Objemová expanze střepové hmoty může být důvodem dodatečného popraskání glazury i v případě, kdy hrnčíř připravil keramickou hmotu a glazury s vhodnými koeficienty teplotní roztažnosti. Difraktogramy střepové hmoty a glazury jsou uvedeny na Obr. 7 a příslušné chemické složení (XRF) stejných vzorků v Tab. 1. Analýzy prokázaly, že střepová hmota i glazury obsahovaly velmi nízký podíl CaO. Naopak kalcit byl prokázán ve hmotě z předchozího zásahu (mikroskopicky a pomocí mikro XRD). Analyzovaná glazura byla olovnatá a jako barvicí složka převažoval CuO.

vzorek	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$SO_3$	cı	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	РЬО	TiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	CuO
glazura	12,2	0,9	0	0	0,6	0,7	0,8	0,7	38	0,1	7	38	0	0	0	1,5
střep	58,4	26	2,6	0,4	0,7	1,5	0,9	1	2	0,06	1,1	3,8	1,4	0,2	0,03	0

Tab. 1 Chemické složení glazury a střepové hmoty

# POSTUP ČIŠTĚNÍ RELIÉFU

Reliéf byl vyjmut z rámu a uložen na měkkou podložku. Na rubové straně dřevěné krycí desky byl nalezen nápis o poslední úpravě rámu, datující jeho opravu do roku 1843<sup>4</sup>. Dřevěné části byly předány specialistovi na restaurování dřeva. Po vizuálním průzkumu a vyjmutí z rámu se ukázalo, že čištění bude vhodné doplnit průzkumem přemalby. Postup byl upraven. Nejdříve bylo nutno odstranit znečištění a souběžně s tím zajistit stopy po přemalbě. Bylo rozhodnuto, že z přemalby budou odebrány vzorky. Ty byly odebírány postupně – jeden před čištěním a tři další v různých fázích čištění. Jejich analýza měla přispět k získání dalších informací o tomto předmětu.

Nejprve byl povrch čištěn destilovanou vodou jemným štětcem, následně destilovanou vodou s přídavkem Syntaponu jednosvazkovým zubním kartáčkem a opět opláchnut vodou. Při mytí se uvolnily dva drobné odštěpky keramiky z oblasti nad motivem stvoření Evy (Obr. 3). První fáze čištění ukázala, jak pevné jsou postupem času vytvrzené vrstvy nečistot. Poměrně velké množství nečistot bylo zaneseno hluboko do lepených spár a modelace reliéfu. Před začátkem chemického ošetření bylo potřeba nejprve zajistit mechanicky nestabilní místa Paraloidem B 72 v xylenu (10% roztok) a "odskočené" části glazury Paraloidem B72 v xylenu (30% roztok). Dále byly provedeny na okraji reliéfu zkoušky rozpustnosti nečistot technickým lihem, acetonem a technickým benzínem. Aceton neměl na nečistoty žádný vliv. Líh odstranil šedavý povrchový povlak, ale nerozpustil černé mastné vrstvy. Benzín černou hmotu "naměkčil", ale čištění hlubokých spár s ním neprobíhalo dostatečně rychle. Proto bylo nutné po sejmutí laku lihem přistoupit k hloubkovému čištění mechanicky, pod lupou s pěti dioptriemi. Jako nejlepší nástroj se ukázala injekční jehla. Byla pevná, ostrá, ale zároveň dostatečně pružná, aby měkký povrch glazury nenarušila. Po ukončení mechanického čištění byly odstraněné nánosy vysáty a zbytky černých usazenin přečištěny benzínem. Přesto někde v hlubokých spárách a dírkách zůstaly ponechány, neboť benzín nedokázal usazeniny zcela rozpustit a do drobných míst nebylo možné bez rizika poškození glazury použít žádný nástroj. V průběhu práce se objevily pod vrstvami špíny zbytky po zlacení (Obr. 8). Na ploše reliéfu se vyskytují stopy po zlacení, viditelné i pouhým okem. U některých je jasně patrná červená podmalba. U jiných, které jsou ve velmi tenké vrstvě, podmalba vidět není. Vyvstala tedy otázka, je-li možné zjistit, zda by mohla být část zlacení původní, aplikovaná přímo na glazuru za tepla.



Obr. 8 Očištěné zbytky zlacení – boží plášť, hrozen nad Adamovou hlavou



Obr. 9 Postup čištění a retuší – hlava Evy, lev u nohou Adama

Na neglazovaných místech bylo možné použít k narušení vrstvy špíny ultrazvukovou jehlu, která však nesměla zasáhnout oblasti s glazurou. Ultrazvuk pracuje na principu nárazů zvukových vln a to by poškozenou glazuru ještě více uvolnilo od střepové hmoty. Na závěr byl celý povrch odmaštěn vodou s přídavkem detergentu a jemným hadříkem osušen (Obr. 9).

V další fázi bylo přistoupeno k hloubkové fixaci spár Paraloidem B72 (30% roztok). Doplňky byly opraveny nebo rozšířeny a místy omezeny tak, aby nepřesahovaly přes originál. Cílem bylo především vyplnit hluboké spáry, kde by se dále mohlo usazovat množství nežádoucích polutantů. K opravám výplní byla použita modelářská sádra Almond. Barevná retuš doplňků byla provedena akvarelovými barvami. Po jejich proschnutí byl na povrchu reliéfu vytvořen ochranný film nástřikem Paraloidu B72 v acetonu (5% roztok) ve dvou vrstvách. Konzervace povrchu byla nově provedena Paraloidem B72, neboť je známo, že šelak v dlouhodobé expozici tmavne [Slánský, 2003].

Po dokončení konzervace bylo přistoupeno ke kompletaci předmětu.

# ZÁVĚR

V průběhu práce bylo zjištěno, že předmět prošel obměnou rámu v roce 1843. Dřevěný rám nebylo v současnosti možné zcela sklížit. Dřevo během času klimatickými změnami a zřejmě i pod tlakem vloženého keramického reliéfu trvale změnilo tvar. Lze předpokládat, že k mechanickému poškození reliéfu došlo až v době po zhotovení nového instalačního rámu. Nepřesné lepení s širokými spárami způsobilo zvětšení objemu reliéfu. Proto došlo ke zmenšení dilatačních spár uvnitř rámu a následně k deformaci dřeva.

Pozůstatky studené přemalby, nacházející se na povrchu glazury, byly ponechány na místě jako svědectví o historii předmětu. Na základě IČ spektrálních analýz odebraných vzorků lze konstatovat, že přemalba byla provedena barvami se shodným podkladem (s uhličitanem vápenatým) a fixována šelakovou lazurou.

Dodatečně byly podrobeny průzkumu vzorky keramiky, které se uvolnily při čištění. Na jednom ze vzorků byly díky jejich sledování pod mikroskopem v muzeu nalezeny stopy po zlacení.

Následné pozorování pomocí polarizační optické mikroskopie prokázalo dvě vrstvy zlacení s patrnou přechodovou linií mezi jednotlivými vrstvami. Horní zlacení částečně překrývá hmotu obsahující kalcit (křída, vápenec). Na základě složek detekovaných v tomto materiálu lze předpokládat, že se jedná o zbytky přemalby. Spodní vrstva zlacení se nachází částečně pod touto hmotou a vrchním zlatem. Mezi spodním zlatem a podkladem není znatelná žádná další vrstva. Pravděpodobně se jedná o původní vypalované zlacení.

Další provedené analýzy potvrdily užití olovnatých glazur s obsahem  $SnO_2$  a barvicí složkou u zelenomodré glazury na bázi CuO. Jedná se o tzv. měkké glazury, používané na přežehnutý střep. Hlavní krystalickou fází střepové hmoty byl křemen, kalcit nebyl identifikován. Lze předpokládat, že světlé zabarvení střepové hmoty je dáno použitím světle se pálících jílů.

# PODĚKOVÁNÍ

Historické podklady, záměry a závěry byly průběžně konzultovány s kurátorkami Mgr. Martinou Lehmannovou a PhDr. Janou Bělovou. Oběma patří můj vřelý dík.

#### POZNÁMKY

- <sup>1</sup> To bylo umožněno zavedením "naglazurových" barev, jejichž tepelná stabilita byla sice podstatně nižší (navíc vyžadovaly další výpal při nižší teplotě) oproti glazurám s barvivy "vysokého žáru", ale jejich barevnost tuto nevýhodu překonala.
- <sup>2</sup> Největší úbytek vykazuje tělová glazura (bílá s nádechem modré a zelené). Více poškozené jsou silnější vrstvy. Trhliny se také častěji vyskytují na žluté, bleděmodré a tmavě hnědé glazuře.
- <sup>3</sup> Nalezené barvy: zlatá na červeném podkladě boží plášť; zlatá bez viditelného podkladu – hrozen za Adamovou hlavou, hrozny nad holubicí; červená – ústa + tlamy, ucho lva, hrnčířova košile a vlasy, jablka, podél okrajů reliéfu; zelená – vrchol stromu, pravý horní + levý spodní kraj reliéfu; modrá – za krkem hada, okraj pod Evinýma nohama, tělová – Eva, Adam v dírkách a záhybech.
- <sup>4</sup> "Neu verfertigt om Jahre Christi 1843 der zeit gencsener Altgesell Anton Mara. Prag den 15 Juni 1843. Lachirt von. Franz Holubez." (Nově zhotovil léta páně 1843 podle starého/jako staré Anton Mara v Praze 15. června 1843. Lakoval Franc Holubec).

# LITERATURA

- BRYCH, V.: Kachle doby gotické, renesanční a raně barokní. Výběrový katalog NM v Praze. Praha, 2004. ISBN 80-7036-175-1. s. 152 č. 361, s. 156 č. 371, s. 185 č. 459.
- LEHMANNOVÁ, M.: Řemesla v pořádku Historie profesního sdružování pražských řemeslníků od středověku po současnost. Praha: Muzeum hl. m. Prahy, 2014. ISBN 970-80-85394-97-9. s. 86, s. 145.
- KOPECKÁ, I. NEJEDLÝ, V.: Průzkum historických materiálů analytické metody pro restaurování a památkovou péči. Praha: Grada Publishing, a.s., 1. vyd., 2005. ISBN 80-247-1060-9. s. 28, 30, 3234, 35.
- NOVOTNÁ, M.: Analýza vzorků sady č. 3 vz. 34262. Zpráva, VŠCHT Centrální laboratoře, 18. 12. 2014.
- SLÁNSKÝ, B.: Technika malby díl I. malířský a konzervační materiál. Praha a Litomyšl: Paseka, 1. vyd., 2003. ISBN 80-7185-610-X. s. 62, 68, 69, 239.
- HANYKÝŘ, V. KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. Praha: Silikátový svaz, 2. vyd., 2008. ISBN978-80-86821-48-1. s. 46, 139–145.
- HANYKÝŘ, V. a kol.: Keramika. Praha: Plzeňský kraj, 1. vyd., 2011. ISBN978-80-86821-63-4. s. 79, 118.

Contents lists available at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society





journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

# High-temperature Young's moduli and dilatation behavior of silica refractories



Willi Pabst<sup>a,\*</sup>, Eva Gregorová<sup>a</sup>, Jaroslav Kloužek<sup>b,c</sup>, Alexandra Kloužková<sup>a</sup>, Petra Zemenová<sup>a</sup>, Martina Kohoutková<sup>d</sup>, Ivona Sedlářová<sup>e</sup>, Karel Lang<sup>f</sup>, Miroslav Kotouček<sup>f</sup>, Lenka Nevřivová<sup>g</sup>, Dalibor Všianský<sup>h</sup>

<sup>a</sup> Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology, Prague (UCT Prague), Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

<sup>b</sup> Joint Laboratory of Inorganic Materials, University of Chemistry and Technology, Prague (UCT Prague), Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

<sup>c</sup> Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Prague, Czech Republic

<sup>d</sup> Central Laboratories, University of Chemistry and Technology, Prague (UCT Prague), Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

e Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague (UCT Prague), Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

<sup>f</sup> PD Refractories CZ, Nádražní 218, 67963 Velké Opatovice, Czech Republic

<sup>g</sup> Institute of Technology of Building Materials and Components, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

h Department of Geological Sciences, Masaryk University Brno, Czech Republic

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 13 June 2015 Received in revised form 13 September 2015 Accepted 15 September 2015 Available online 1 October 2015

Keywords: Silica refractories Young's modulus Elastic modulus Dilatation Dilatometry Impulse excitation Cristobalite Tridymite

# ABSTRACT

Silica refractories with cristobalite-tridymite ratios between 0.83–0.86 and 1.43–1.47 and porosities of 13–17% are characterized by impulse excitation up to 1200 °C and by dilatometry up to 1300 °C. During heating, Young's moduli start to decrease from their room temperature values (9–12 GPa) to about 5–7 GPa at 200 °C, followed by a very steep increase at around 230 °C to values higher than the room temperature values and a nonlinear increase to their final high-temperature values. During cooling, Young's moduli increase even further, exhibit a maximum and a nonlinear decrease that does not follow the heating curve, a very steep decrease at around 200 °C and a final increase to the initial room temperature values, so that a closed loop results during thermal cycling. Dilatometric measurements confirm that the strong increase of the Young's modulis at around 230 °C (during heating) can be attributed to the phase transition between low- and high-temperature cristobalite, while the more gentle–but still very significant–changes in Young's moduli below 200 °C are due to the more diffuse transitions between tridymite subpolymorphs. Microcracks are identified as the primary cause of the low Young's moduli and their increase with temperature.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Silica  $(SiO_2)$  is a common component in many ceramic materials and, in the form of quartz, a very common mineral phase in the Earth's crust. Man-made silica materials with more than 93% SiO\_2 [1,2] and produced in the form of shaped products (silica bricks), are a special class of refractory products with a long tradition that are still useful or even irreplaceable materials for special applications such as glass melter roof constructions, coke ovens, electro-steel kilns, hot blast air heaters (Cowper heaters) for blast furnaces and some construction elements in ceramic tunnel kilns and furnaces for the production of non-ferrous metals [3–5].

http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.020 0955-2219/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Despite the practical significance of silica refractory bricks, the temperature dependence of the elastic constants of these materials, consisting mainly of cristobalite and tridymite, has been fairly unknown until very recently. This is especially surprising because the elastic properties of some silica phases, such as quartz and quartz glass, had been known in great detail for quite a long time, cf. our recent review [6]. In two previous papers [7,8] we have shown that the temperature dependence of the Young's modulus of silica refractories reveals unexpected anomalies that are not known from any other material. It has been conjectured there that these anomalies, in particular the stiffness decrease by a factor of about two at surprisingly low temperatures (below 300 °C), are caused by the polymorphic phase transitions occuring in cristobalite- and tridymite-containing silica materials, but a direct comparison with dilatometric measurements had not been performed. Moreover, both the surprisingly low room temperature values of Young's

<sup>\*</sup> Corresponding author: Fax: +420 444 350. *E-mail address:* pabstw@vscht.cz (W. Pabst).

modulus and the highly nontrivial high-temperature behavior of these materials (including "hysteresis" effects with closed loops in the absence of damage accumulation) have been interpreted in terms of microcracks, although no direct evidence of the latter had been available. The present work is an attempt not only to fill these two gaps, but also to provide a methodological guideline for the microstructural characterization of these materials and some additional key information for further research concerning the high-temperature region above 800 °C, hopefully leading to a more profound understanding of these complex materials.

#### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

The materials investigated in this work are silica refractories produced by PD Refractories, Czech Republic. The four sample types investigated have been produced by uniaxial pressing using different amounts of milled quartzite, quartz sand, silicate fume and mineralizers together with a small amount of liquid additives. Table 1 gives an overview on the raw materials composition used for the preparation of the four sample types.

After pressing and firing according to a proprietory schedule, bars with dimensions  $10 \times 20 \times 160 \text{ mm}$  have been cut from asfired silica refractory bricks for Young's modulus measurements via the impulse excitation technique. Smaller specimens of appropriate dimensions have been cut from these bars for Xray fluorescence. X-ray diffraction, microcopic image analysis, mercury porosimetry and dilatometric measurements (bars with dimensions  $10 \times 10 \times 20$  mm). Moreover, for reasons of comparison, a quartz monocrystal and a pure polycrystalline cristobalite obtained by long-term recrystallization of a pure silica glass, both cut in the form of small bars with dimensions  $10 \times 10 \times 20$  mm, have been submitted to dilatometric measurements in addition to the four silica refractory samples.

#### 2.2. Methods

The chemical composition of the samples has been determined by X-ray fluorescence analysis using a XRF spectrometer 9400 XP (THERMO ARL, Switzerland). X-ray diffraction has been performed using a XRD diffractometer with  $CuK\alpha$  radiation (PANalytical X'Pert PRO, The Netherlands), and semi-quantitive phase analysis (cristobalte-tridymite ratio) has been performed with Rietveld refinement using commercial software (PANalytical X'Pert HighScore, The Netherlands). The bulk density  $\rho$  of the samples has been determined as the mass-to-volume ratio (using a mechanical slide caliper for the measurement of specimen dimensions) and via the Archimedes method (i.e. by weighing of the dry sample and the water-saturated sample both in air and in water). The true (theoretical) density  $\rho_0$  has been calculated for each sample type via the mixture rule (i.e. the volumeweighted arithmetic mean) on the basis of the phase content (after transformation to volume percentage),

$$\rho_0 = \phi_C \rho_C + \phi_T \rho_T + \phi_G \rho_G \tag{1}$$

where  $\phi_C$ ,  $\phi_T$  and  $\phi_G$  are the volume fractions of cristobalite, tridymite and a possible glass phase (discussed below), respectively and  $\rho_C$ ,  $\rho_T$  and  $\rho_G$  the respective densities ( $\rho_C = 2.32 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_T = 2.26 \text{ g/cm}^3$  and  $\rho_G = 2.20 - 2.90 \text{ g/cm}^3$ , see below) [6,9]. Based on this value, the total porosity  $\phi$  has been calculated according to the relation

$$\phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \tag{2}$$

Fig. 1. Micrographs (planar sections) of silica refractory types A (top) and D (bottom).

For reasons of comparison, the cristobalite volume fraction has also been determined via stereology-based image analysis using the point-counting method (using square grids with a total of 1000 grid points and 409–476 points falling on cristobalite grains) and the Delesse–Rosiwal law [10]. Micrographs of planar sections obtained by optical microscopy (Inspector Trino 160 Digital with digital camera DCM-130, Müller, Germany) have been used for image analysis, see Fig. 1.

The quantitative evaluation has been performed manually with the help of a commercial image analysis software package (Lucia G, Laboratory Imaging, Czech Republic). The average size of cristobalite grains has been determined in two ways: first, in a standard way, from the number of intersection points of cristobalite grain section outlines with the grid lines (1645-2411 intersection points) and second, in a recently proposed non-standard way, by counting the number of cristobalite sections per unit area (375-648 sections). While the first method yields the traditional mean chord length, the second yields the so-called Jeffries size [10]. These two size measures are independent of each other and provide principally complementary microstructural information. Absolute errors have been determined using the standard error concept assuming Student's *t*-distribution [10]. The pore or pore throat size distribution has been determined via mercury intrusion porosimetry (Autopore IV 9510, Micromeritics, USA), using the Washburn relation, i.e. the equivalent cylinder model [11], for the evaluation of measured data.

The Young's modulus at room temperature and at high temperature (up to 1200 °C) has been measured via impulse excitation according to ASTM E 1876 [12], using high-temperature equipment (RFDA 23 with electrical furnace HT 1600, IMCE, Belgium). These measurements have been performed using flexural



#### Table 1

Raw materials used for the preparation of the four silica refractory sample types.

Sample type	Quartzite [kg]	Quartz sand [kg]	Silica fume [kg]	Mineralizer [kg]	Liquid additive [1]
А	650	350	_	36	55
В	650	300	50	17	60
С	650	300	50	24	60
D	600	350	50	20	35

#### Table 2

XRD phase compositions of the individual silica refractory brick samples investigated in this work (UCT Prague, cristobalite-tridymite ratio only, with and without Rietveld refinement), compared to the producer's data for typical samples of the respective types (note that the content of XRD amorphous phase is approximately 20% in all samples, i.e. the values in parentheses have been calculated with respect to the quartz content in order to sum up to 100% and do not imply a precision of one decimal).

Sample type	Routine XRD with (and without) Rietveld-refinement (cristobalite-tridymite ratio, UCT Prague)		Producer's data for typical samples (with residual quartz and amorphous phase via slow measurement with internal standard, Brno University of Technology and Masaryk University Brno)								
	Cristobalite [wt.%] Tridymite [wt.%]		Cristobalite [wt.%]	Tridymite [wt.%]	Residual quartz [wt.%]	Amorphous phase (glass) [wt.%]					
A	54.5 (43)	45.5 (57)	41	39	0.6	20(19.4)					
В	60 (54)	40 (46)	47	32	0.9	20(20.1)					
С	46 (38)	54 (62)	37	42	0.6	20(20.4)					
D	54.5 (51)	45.5 (49)	43	37	0.3	20(19.7)					

#### Table 3

Volume fractions calculated from the Rietveld-refined XRD phase compositions of the individual silica refractory brick samples investigated in this work (UCT Prague, cristobalite-tridymite ratio only), compared to volume fractions calculated from the producer's data for typical samples of the respective types; the volume fraction ranges result from two extreme cases assumed for the glass phase: pure silica glass (density 2.20 g/cm<sup>3</sup>) and a CaO–SiO<sub>2</sub> glass with a molar ratio 50:50 (density 2.90 g/cm<sup>3</sup>).

Sample type	Routine XRD with Rietveld-refinement (cristobalite-tridymite ratio, UCT Prague)		Producer's data for typical samples(with residual quartz and amorphous phase via slow measurement with internal standard, Brno University of Technology and Masaryk University Brno)								
	Cristobalite [vol.%]	Tridymite [vol.%]	Cristobalite [vol.%]	Tridymite [vol.%]	Residual quartz [vol.%]	Amorphous phase (glass) [vol.%]					
A	53.8	46.2	40.2-42.2	39.2-41.2	0.5	16.0-20.1					
В	59.5	40.5	46.2-48.6	32.3-34.0	0.8	16.6–20.8					
С	45.4	54.6	36.2-38.2	42.2-44.5	0.5	16.8–21.1					
D	53.8	46.2	42.1-44.3	37.2-39.2	0.3	16.2–20.4					

vibrations of bars  $(10 \times 20 \times 160 \text{ mm})$  supported by two alumina tubes to ensure a line contact in the node lines. The evaluation procedure uses the fundamental mode resonant frequency and is based on the relation

$$E = 0.9465 \times \left(mf^2\right) \times \left(\frac{L^3}{wh^3}\right) \times \Psi_{bar}$$
(3)

where *E* is the (adiabatic) Young's modulus [Pa], *m* the mass of the bar [g], *f* the fundamental flexural resonant frequency of the bar [s<sup>-1</sup>], and  $\Psi_{bar}$  a shape-correction factor (accounting for the finite length of the bar). For the high-temperature measurements a heating rate of 5 °C/min has been used. Also the cooling rate has been preset to 5 °C/min, but with decreasing temperature the thermal inertia (due to the heat capacity) of the equipment comes into play and makes the cooling curve highly nonlinear.

The dilatation behavior of the silica refractory materials has been measured up to  $1300 \,^{\circ}$ C using a commercial dilatometer (L75HS 1600, Linseis, Germany) with a heating rate of 5  $\,^{\circ}$ C/min. For comparison, the dilatation behavior of quartz and cristobalite has also been measured (up to  $1000 \,^{\circ}$ C).

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Composition and microstructure

From the viewpoint of chemical composition, as measured by X-ray fluorescence analysis (XFA), the four types of silica refractory samples investigated in this paper are very similar. The silica content varies in the range 95.2–96.7% with an arithmetic mean of 96.2%, the CaO content is 1.2–2.5% (lowest for sample type B, highest for sample type C) with an arithmetic mean of 1.7%,

the  $Al_2O_3$  content 0.45–0.63% (mean 0.55%), the  $Fe_2O_3$  content 0.55–0.66% (mean 0.58%), and the content of none of the other oxides is higher than 0.27%.

However, despite the very similar chemical composition, the phase composition of the four sample types is not identical. Table 2 lists the results of X-ray diffraction (XRD) analysis of crystalline phases (cristobalite and tridymite) performed for one specimen of each sample type (routine measurement evaluated using Rietveld refinement, without internal standard) and the corresponding producer's data for typical samples of the same type, obtained by a slow measurement (for the determination of the residual quartz content) and an internal standard (for the determination of the X-ray amorphous phase content).

All values in Table 2 correspond to weight fractions (mass fractions), but for calculating the theoretical densities (according to Eq. (1)) and also the Young's modulus of multiphase materials (see below) volume fractions are required, see Table 3. Of course, due to the small difference in the theoretical densities of low-temperature tridymite (2.26 g/cm<sup>3</sup>) and low-temperature cristobalite (2.32 g/cm<sup>3</sup>) [6], the difference between weight fractions and volume fractions is not very large when only these two phases are taken into account. Concerning the content of Xray amorphous phases or glass phases in silica refractories there are different opinions in the literature [4,5,13–15]. While it is generally acknowledged that the firing and sintering of silica refractories is accompanied by liquid phase formation (in the case of a purely twophase system CaO-SiO<sub>2</sub>, even two immiscible liquid phases can occur) [4,5,13], it is not at all clear what happens to this liquid (or these liquids) during cooling. While some authors consider silica refractories to be almost entirely crystalline [14] or estimate the glass phase content to only a few percent [15], others report glass phase contents of up to 8% [4]. XRD amorphous phase contents



Fig. 2. Cristobalite-tridymite ratios of the four silica refractory brick samples investigated in this work determined by Rietveld-refined XRD phase analysis (UCT Prague), compared to producer's data (determined by the Brno team) for typical samples for the respective types.

of approximately 20%, as found by the Brno team here, are much higher than commonly reported and must therefore be considered as a "worst case" estimate. It is probable that this value refers not only to the glass phase sensu stricto, but includes also highly disordered silica phases that tend to appear amorphous in XRD [13]. The density of this X-ray amorphous phase (in the sequel called "glass phase" for simplicity) is probably close to that of silica glass. i.e.  $2.20 \text{ g/cm}^3$ , but in order to be sure, the possibility of a CaO-SiO<sub>2</sub> glass [9] with a molar ratio of 50:50 and a density of 2.90 g/cm<sup>3</sup> has also been taken into account for calculating the values in Table 3 and below. Although the glass phase content and its density has a significant influence on the theoretical density, see Table 3, and thus on the calculated total porosity value, it will be shown below, that the elastic properties are affected only very slightly by the presence of the glass phase, whatever its properties may be. Concerning the quartz content found by the Brno team and reported by the producer as typical it is generally acknowledged that a residual quartz content lower than 1% is uncritical for application [13], and it will be shown that it does not affect the microstructural characteristics and the properties reported in the present paper in any sensible degree. That means, really important for the elastic properties and dilatation behavior is only the volumetric ratio of cristobalite and tridymite (in the sequel denoted as "CT ratio"). Fig. 2 compares the CT ratios determined by the UCT Prague and the Brno team, respectively. It is evident that both sets of data are fairly consistent, with the CT ratios for samples A, B, C and D being 1.17 (1.02), 1.47 (1.43), 0.83 (0.86) and 1.17 (1.13), respectively. These results are in satisfactory agreement with the CT ratio of 0.83 found in previous work for a similar sample with other equipment at another institute (ISTEC Faenza) [8].

Table 4 lists the volume fractions of cristobalite determined via microscopic image analysis using the Delesse-Rosiwal law (point counting) [10] and the average grain size of cristobalite determined by image analysis using a superimposed square grid (via the number of intersection points of grid lines with particle section outlines and the number of particle sections per unit area). The resulting grain size measures, mean chord length  $\bar{L}$  and Jeffries size *J*, are intimately related to the interface density and the mean curvature integral density [10]. As expected, both size measures are rather similar, with  $\bar{L}/J$  ratios close to unity (in the range 0.903–1.008), and thus provide a double-checked consistent comparison of the average grain size. It has to be emphasized that these grain size measures provide well-defined

# Table 4

Microstructural descriptors of silica refractory brick samples determined by microscopic image analysis.

Sample type	Cristobalite content [vol.%]	Cristobalite grain size	e [µm]
A B C D	Volume fraction (Delesse-Rosiwal,point counting) $38.8 \pm 4.3$ $45.2 \pm 5.5$ $42.5 \pm 4.5$ $42.7 \pm 2.3$	Mean chord length $\bar{L}$ 278 ± 28 285 ± 25 288 ± 26 407 ± 44	Jeffries size J $308 \pm 28$ $311 \pm 22$ $304 \pm 27$ $406 \pm 44$

types of average grain sizes and that many grains are significantly larger (mm-sized). At first sight, the cristobalite volume fractions determined by image analysis (listed in Table 4) seem to be in relatively good agreement with the cristobalite volume fractions listed in Table 3, which have been calculated from the producer's data (XRD results determined by the Brno team). It has to be emphasized, however, that the complementary volume fractions, i.e. 61.2, 54.8, 57.5 and 57.3% for sample types A, B, C and D, respectively, are the sums of tridymite, amorphous phase ("glass phase"), and porosity. When the XRD results are scaled with respect to the porosity corresponding to no or a low-density glass phase (see Table 5), the cristobalite volume fractions are 30–41%. i.e. much lower than the values determined by image analysis (39–45%).<sup>1</sup> This discrepancy is surprising, because, considering the fact that the smallest cristobalite grains are often not clearly distinguishable from the fine-grained tridymite matrix, it would be expected that the image analysis results rather underestimate than overestimate the true cristobalite content. The fact that this is not the case indicates that the estimated amorphous phase content of approximately 20% is probably too high. Nevertheless, in order to be on the safe side, we will continue to take a glass content of 20% as a "worst case" maximum estimate. Therefore, in the sequel all calculations will be performed for both extreme cases (glass contents of 0% and 20%, respectively). Concerning the cristobalite grain size, it is evident that samples A, B and C are

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Indeed, assuming a high-density glass phase (and the ensuing higher porosity values) would enhance the difference between the image analysis and XRD results even more; with due caution this might be taken as an argument in favor of a low-density glass phase with a composition close to silica glass.

#### Table 5

Measured bulk densities, calculated theoretical densities and total porosities of individual silica refractory brick samples, compared to the producer's data for typical properties of the respective batch; the total porosity ranges result from two extreme cases assumed for the glass phase: pure silica glass (density 2.20 g/cm<sup>3</sup>) and a CaO-SiO<sub>2</sub> glass with a molar ratio 50:50 (density 2.90 g/cm<sup>3</sup>).

	Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]		Theoretical density [g/cm <sup>3</sup> ]	]	Total porosity [%]		
	Archimedes	Producer's data (typical averages for the respective sample type)	based on XRD phase analysis of cristobalite and tridymite (CT ratio) only	based on detailed XRD phase analysis (including residual quartz and glass phase)	calculated using the Archimedes bulk density and the CT ratio only	calculated using the Archimedes bulk density and the detailed XRD phase composition	
А	$1.926 \pm 0.001$	1.920	2.292	2.274-2.390	$17.2 \pm 0.1$	15.3-19.4	
В	$1.920 \pm 0.002$	1.910	2.296	2.278-2.399	$16.4 \pm 0.1$	15.7-20.0	
С	$1.897\pm0.009$	1.849	2.287	2.271-2.393	$17.1 \pm 0.4$	16.5-20.7	
D	$1.990\pm0.005$	1.980	2.292	2.274-2.392	$13.2\pm0.2$	12.5–16.8	

very similar (278–311  $\mu$ m), while sample D exhibits a significantly larger cristobalite grain size (406–407  $\mu$ m). The tridymite grain size is virtually impossible to determine, not only because of the much smaller size, but also because of the twinned character of tridymite grains.

Table 5 lists the bulk densities measured (by the Archimedes method) for the four sample types (two samples of each type have been measured), together with the theoretical densities calculated on the basis of our Rietveld-refined XRD phase analysis, as well as the producer's data. Also listed in Table 5 are the total porosities calculated using the bulk densities from Archimedes measurements and the mass-to-volume ratio, respectively. For these calculations the arithmetic averages of the theoretical densities based on our Rietveld-refined XRD results and the phase content determined by the producer have been used. The theoretical densities are in the range 2.287–2.296 g/cm<sup>3</sup> when based on the CT ratio only (Rietveld-refined XRD analysis at the UCT Prague), which agrees well with the value of  $2.287 \text{ g/cm}^3$ determined in previous work [8] for a similar silica refractory brick material. The theoretical densities based on the producer's data (detailed XRD phase composition including the glass phase and the residual quartz content) are all slightly lower (2.271–2.278 g/cm<sup>3</sup>) when assuming a glass phase density of 2.20 g/cm<sup>3</sup> and higher  $(2.390-2.399 \text{ g/cm}^3)$  when assuming a glass phase density of  $2.90 \text{ g/cm}^3$ . Therefore the total porosities based on the CT ratio alone are fully within the range of total porosities calculated on the basis of producer's data, see Table 5. In the sequel we take all extreme possibilities into account (glass content 0% or 20%, assuming a glass density of either 2.20 or  $2.90 \text{ g/cm}^3$ ), but it will be shown that the CT ratio alone is completely sufficient for estimating the Young's modulus. As expected, measured mass-to-volume ratios (1.876, 1.875, 1.852 and 1.938 g/cm<sup>3</sup> for samples A, B, C and D, respectively) are systematically lower than the bulk densities determined via the Archimedes method (by  $0.045-0.052 \text{ g/cm}^3$ ). The reason for this discrepancy is of course the fact that due to the sample preparation (diamond-saw cutting) all samples of this coarse-grained ceramic materials exhibit a certain degree of grain pullout at the surface, edges and corners. Therefore the volumes determined using a slide caliper are systematically overestimated, and, as a consequence of the lower bulk densities, the total porosities calculated from these values are also overestimated (18.2, 18.3, 19.0 and 15.5% for samples A, B, C and D, respectively). These values should be taken as lower bounds to double-check the Archimedes results, but have not been used in subsequent calculations.

Fig. 3 shows the pore (more precisely, the pore throat) size distributions of the four silica refractory sample types, determined via mercury intrusion. The undersize cumulative curves represent equivalent cylinder diameters and are normalized to 100%. In all cases the curves are multimodal with the largest modes in the range 6–17  $\mu$ m, a smaller mode around 0.4  $\mu$ m and a very small mode at 3–5 nm. The latter might indicate the presence of

tiny microcracks (nanocracks), but of course this conclusion has to be taken with due caution, since the values are at the very limit of resolution of the mercury intrusion method. Nevertheless. it is possible that this tiny mode, which has been reproducibly measured for all four silica samples investigated here, corresponds to the nanocracks inside the cristobalite grains (crystallites) that are responsible for the typical, "roof-tile" texture (also called "cloud" or "fish-scale" texture), an important diagnostic feature of cristobalite under the polarization microscope [16]. However, irrespective of whether this nanorange mode is an artefact or not, much more important are the larger size modes. While the largest modes essentially determine the overall median values of the size distributions (8.0, 6.8, 11.2 and 15.6 µm for sample types A, B, C and D, respectively), and pores of this size are responsible for the major part of the measured total porosity, the mode around 0.4 µm evidently corresponds to microcracks. Although the microcracks (and possibly nanocracks) contribute to the volume fraction of pores (porosity) only to a minor degree (10.5, 12.1, 8.9 and 15.1% of the open porosity for sample types A, B, C and D, respectively, see Table 6), their influence on the elastic moduli can be enormous, because of their highly anisometric (oblate) shape [17]. A comparison of the open porosity determined via mercury intrusion and that determined via the Archimedes method, see Table 6, shows that the Archimedes result is systematically slightly higher, because water vapor intrudes all pores, including micropores with a size below 2 nm, while mercury intrusion is limited at best to the (lower end of the) mesopore range [18]. A similar conclusion holds, mutatis mutandi, for the so-called apparent density, the values of which are always smaller than the true (theoretical) density determined on the basis of the quantitative XRD phase analysis results. On the other hand, as expected, the bulk density determined as a by-result of mercury porosimetry (based on fact that mercury at 1 atm pressure pressure does not intrude open pores with an equivalent diameter smaller than  $13-15 \,\mu\text{m}$  [11] are systematically higher than the bulk density measured by the Archimedes method, because a small fraction of pores in the samples may have diameters larger than the critical value for mercury intrusion.

From the very similar values for open (also called "apparent") and total (also called "true") porosity in all cases, compare Tables 5 and 6, it may be concluded that virtually all of the porosity is open and interconnected. The fact that the total porosity values derived from the CT ratio alone, see Table 5 (column 6), are virtually equal to the open porosity measured by the Archimedes method, see Table 6, and that the lower limit values of the total porosity based on the detailed XRD phase analysis (including the glass phase), see Table 5 (column 7), are systematically lower than the open porosity (which is nonsense from the physical point of view) indicates, that the glass phase cannot be a pure silica glass. Its density must be certainly higher than that of tridymite or cristobalite, i.e. higher than 2.3 g/cm<sup>3</sup>. Notwithstanding this detail, it is evident from Tables 5 and 6, that the porosity of sample type



Fig. 3. Pore or pore throat size distributions of silica refractory samples determined via mercury intrusion.

Table 6	
Microstructural parameters determined via mercury intrusion porosimetry and open po	orosity measured via the Archimedes method.

Sample type	Open porosity (Archimedes)[%]	Open porosity (mercury intrusion)[%]	Bulk density (mercury intrusion)[g/cm <sup>3</sup> ]	Apparent density (mercury intrusion) [g/cm <sup>3</sup> ]	Fraction of open porosity due to micrcracks [%]	Absolute volume fraction of microcracks[%]
А	$16.4\pm0.1$	13.8	1.988	2.218	10.5	1.4
В	$16.7\pm0.2$	13.7	1.980	2.195	12.1	1.7
С	$17.8\pm0.4$	17.5	2.042	2.284	8.9	1.6
D	$12.8\pm0.3$	11.8	2.078	2.194	15.1	1.8

D (around 13% according to the Archimedes measurements) is significantly lower than the porosity of the other three sample types (in the range 16–18%).

Thus, taking into account that the measurements have been made with different specimens, all density and porosity values mentioned provide a perfectly consistent picture of the microstructure of the samples investigated. In particular, sample type D, apart from exhibiting the lowest porosity, has the largest grain size and consequently also largest pore size (interstial voids between grains), see Fig. 3. Moreover, it is not very surprising that sample D has also the highest volume fraction of porosity that can be attributed to microcracks (viz., the aforementioned 15.1% of the open porosity), because large grains are expected to produce high stresses that lead to detachment from the neighboring grains during cooling from the production temperature, whereas the thermal expansion mismatch of small grains can be more readily accommodated by lattice strains of the surrounding neighbors. It should be noted, however, that the absolute volume fraction of microcracks is very small in all cases (1.4, 1.7, 1.6 and 1.8% for sample types A, B, C and D, respectively, see Table 6).

# 3.2. Young's moduli at room temperature

Table 7 lists Young's moduli of the four silica refractory sample types at room temperature before the first heating, after the first cooling (i.e. before the second heating) and after the second cooling. Also listed are the Young's modulus predictions for porous silica materials according to the exponential relation [19–22]

$$E = E_0 \times \exp\left(\frac{-2\phi}{1-\phi}\right) \tag{4}$$

where  $\phi$  is the (total) porosity, *E* the effective Young's modulus of the porous silica material and *E*<sub>0</sub> the Young's modulus of the

dense silica material, which has been calculated as the simple (i.e. unweighted) arithmetic average (so-called Voigt-Reuss-Hill average [23])

$$E_0 = \frac{E_0^+ + E_0^-}{2} \tag{5}$$

of the volume-weighted arithmetic mean (which is an excellent approximation of the Voigt bound [24])

$$E_0^+ = \phi_C E_C + \phi_T E_T + \phi_G E_G \tag{6}$$

and the volume-weighted harmonic mean (which is exactly the Reuss bound [24])

$$E_0^- = \frac{E_C E_T E_G}{\phi_C E_T E_G + \phi_T E_C E_G + \phi_G E_C E_T}$$
(7)

For these calculations the Young's moduli of cristobalite and tridymite have been taken as  $E_C = 65.2$  GPa and  $E_T = 58.1$  GPa, which seem to be currently the most reliable estimates for the low-temperature subpolymorphs of these silica phases [6]. For the Young's modulus of the glass phase two extremes have been taken into account: a pure silica glass ( $E_G = 72.2$  GPa) [6] and a CaO–SiO<sub>2</sub> glass with a molar ratio 50:50 ( $E_G = 93$  GPa) [9].

It has to be recalled that the exponential relation, Eq. (4), has been very successful in predicting Young's moduli of porous materials with convex isometric pores [19–22]. Therefore deviations from this relation must be interpreted in terms of serious deviations from spherical or isometric pore shape [17]. In particular, the exponential relation yields values of elastic moduli that are significantly below the upper Hashin–Shtrikman bound [25] and than any other non-linear model-based prediction (Gibson–Ashby relation for open-cell foams [26], Coble–Kingery relation [27–28], differential model [29] and coated-spheres model [30–32]). Thus, our exponential relation, Eq. (4), is actually a very

Table 7

Young's moduli of silica refractory brick materials at room temperature (measured values compared to our exponential prediction, Eq. (4)); comparison of predictions based on the cristobalite-tridymite ratio only and the complete phase composition, respectively.

Sample type	E [GPa] before first heating	<i>E</i> [GPa] after first cooling (i.e. before second heating)	E [GPa] after second cooling	E [GPa] (mean)	E <sub>0</sub> [GPa] (Voigt-Reuss- Hill) based on CT ratio only	<i>E</i> <sub>0</sub> [GPa] (Voigt-Reuss-Hill) based on complete phase content	E [GPa] (expon. predict.) based on CT ratio only	E [GPa] (expon predict.) based on complete phase content
A	10.7	10.4	11.2	10.8	61.8	63.7-66.0	40.7	40.8-44.4
В	8.8	9.3	9.1	9.1	62.2	64.4-66.8	42.1	40.6-44.3
С	12	11.4	11.4	11.6	61.2	63.6-66.0	40.6	39.1-42.9
D	11.5	11.6	11.2	11.4	61.8	63.8-66.2	45.6	44.2-48.0

conservative estimate in that it is lower than any other of the commonly used predictions. Therefore, when experimental values are lower even than the exponential prediction, this definitely indicates the presence of concave pores, extremely oblate pores or (lens-shaped) microcracks.

Indeed, from Table 7 it is evident that the measured Young's moduli are significantly below our exponential prediction. The measured valued are only about 22–29% of the predicted ones. Such a difference cannot be explained by a small or moderate deviation from isometric pore shape. Indeed, considering a spheroidal pore shape model, it can be shown that the pore shape must be extremely oblate to explain such a difference [17]. Alternatively, differences in the pore surface curvature may be invoked to explain this difference. In this case the pore surface curvature must be assumed to be concave, containing cusps at edges and corners. Thus, irrespective of the model used, this simple consideration of room temperature Young's moduli indicates the presence of microcracks in these materials.

It is remarkable that the estimates of the effective Young's moduli of the porous materials based on the CT ratio alone are again within the range of effective Young's moduli calculated from the complete phase composition including the glass phase (and residual quartz), although the Young's moduli of the dense (i.e. pore-free) solid phase mixtures alone are significantly different (61-62 GPa based on the CT ratio alone versus 64-67 GPa when calculated from the complete phase composition). The reason is that a higher Young's modulus of the glass phase implies a higher density of the glass phase and thus a higher theoretical density of the solid phase mixture. As a consequence, the calculated total porosity must also be higher, which partially compensates the effect of the higher Young's modulus of the glass phase. Therefore the Young's modulus of silica refractories at room temperature is largely independent of the glass phase content, composition and properties.

#### 3.3. Temperature dependence of Young' modulus

Figs. 4–7 show the temperature dependence of Young's modulus up to 1200 °C for samples of types A, B, C and D. For each sample two complete heating–cooling cycles have been measured with heating rates of 5 °C/min and maximum temperatures of 1200 °C. Also the cooling rates are 5 °C/min at high temperature, at temperatures below approx. 400 °C they become nonlinear and slowly level off to room temperature.

From Figs. 4–7 it is evident that in all cases the Young's modulus behaves differently during heating and cooling. Moreover, the first heating curve always differs from the second heating curve, while the first and second cooling curves are identical in all cases. In previous work [7] it has been shown (for a similar silica refractory material) that the third heating–cooling cycle is exactly identical to the second one, and it can be expected that this reversibility is retained for a large number of cycles. The fact that after heating to 1200 °C and subsequent cooling from this temperature back to room temperature the Young's modulus is essentially unchanged

after two heating-cooling cycles confirms that there is no damage accumulation. It should be emphasized that this finding is by no means trivial and that the situation is completely different for heating-cooling cycles with lower maximum temperatures, e.g.  $800 \,^{\circ}$ C or  $1000 \,^{\circ}$ C, where damage accumulation does occur, as shown in previous work [8].

From a quantitative point of view, the course of the curves is very similar in all cases: During heating the Young's moduli with initial room temperature values in the range 9-12 GPa undergo a moderately steep decrease at remarkably low temperatures (starting below 100 °C), until a minimum is reached with Young's moduli of 5-7 GPa at around 210-220 °C. This minimum is followed by a very steep increase, so that values of around 12 GPa are regained at around 240 °C and a moderately steep (but in some temperature ranges non-monotonic) increase up to the maximum temperature of the tests (1200 °C). At the maximum temperature Young's moduli in the range 29-34 GPa are attained for sample types A, B and C, but significantly higher values (approx. 38 GPa) for sample type D. Interestingly, during cooling the temperature dependence of the Young's moduli does not follow the same path, but at high temperatures exhibits a further increase that culminates at around 810°C with maximum values of Young's moduli of 37-38 GPa for sample types A, B and C, and significantly higher values (approx. 43 GPa) for sample type D. Finally further cooling below 810 °C leads to a nonlinear decrease of Young's modulus with a very steep decrease at around 200 °C, a minimum at around 195 °C and a gradual nonlinear increase to the initial room temperature value.

Except for details in the behavior at temperatures above 800 °C that are beyond the scope of this paper, the temperature dependence of the Young's modulus is very similar for all samples. There is, however, a significant difference in the absolute values at high temperatures: those of sample type D are significantly higher. Since the chemical composition of all sample types is practically identical and also the phase composition is very similar, it appears that the large difference in the high-temperature Young's moduli must be due to the fact that sample type D has a significantly lower porosity. However, there is a subtle problem with this simplistic explanation, because the room temperature Young's modulus of sample D, which has the lowest porosity, is of about the same size as that of sample C, which has the highest porosity, see Tables 5 and 7. That means the lower total porosity (volume fraction of pores) alone cannot be responsible for the higher Young's moduli, neither at room tempertature nor at high temperature. All other factors being considered, it must therefore be concluded that the main factor determining the Young's moduli is the relative fraction of microcracks that is higher in sample D than in any other sample (because of the larger grain size).

#### 3.4. Thermal expansion behavior

Thermal expansion coefficients are exceptional material properties in that they are relatively microstructure-insensitive [33], in contrast to elastic moduli for example. In particular,



Fig. 4. Temperature dependence of the Young's modulus of sample A for two complete heating-cooling cycles.



Fig. 5. Temperature dependence of the Young's modulus of sample B for two complete heating-cooling cycles.

the thermal expansion coefficients of porous materials are independent of porosity [34]. Therefore the thermal expansion behavior can be expected to provide a measure of dimensional changes of the solid material without being affected by porosity (volume fraction of pores) or the presence of microcracks. in units  $1 \text{ K}^{-1}$  ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) have been determined numerically for each temperature point (*T*) from the dilatation curves using the approximate relation

$$\frac{\alpha_{true}(T_X) = \frac{d\left(\Delta L/L_0\right)}{dT}|_{T=T_X} = \frac{d\left((L(T) - L_0)/L_0\right)}{dT}|_{T=T_X} = \frac{d\left(L(T_X) - L_0\right)}{dT}|_{T=T_X}$$

$$\approx \frac{1}{2} \times \left\{ \left[\frac{\Delta L(T_{X+1})}{L_0} + \frac{\Delta L(T_{X+2})}{L_0}\right] - \left[\frac{\Delta L(T_{X-1})}{L_0} + \frac{\Delta L(T_{X-2})}{L_0}\right] \right\} \times \left[\frac{T_{X+1} + T_{X+2}}{2} - \frac{T_{X-1} + T_{X-2}}{2}\right]^{-1}$$
(8).

Fig. 8 shows the dilatation behavior (relative length change  $(\Delta L/L_0)$  versus temperature) of silica refractories compared to quartz (monocrystal) and pure cristobalite (polycrystalline). In all cases the heating rate was 5 °C/min, and data points are available for 1 K (1 °C) steps on the temperature scale. Fig. 9 shows the true coefficients of thermal expansion, defined as the tangent slope at each temperature in question. These coefficients (true CTEs)

In this relation *L* denotes the actual length at a chosen temperature, and  $L_0$  is a reference length, i.e. usually the length of the sample at room temperature. On the other hand, apparent coefficients of thermal expansion (apparent CTEs), defined as the secant slopes of the relative-length-change-versus-temperature curves ( $(\Delta L/L_0)$  plotted versus *T*) in an arbitrarily selected



Fig. 6. Temperature dependence of the Young's modulus of sample C for two complete heating-cooling cycles.



Fig. 7. Temperature dependence of the Young's modulus of sample D for two complete heating-cooling cycles.

temperature range, can be calculated in a simple way using the relation

$$\alpha_{T_1 - T_2} = \frac{L(T_2) - L(T_1)}{(T_2 - T_1) \times L(T_1)}$$
(9)

In this relation the reference length  $L(T_1)$  is not necessarily the sample length at room temperature ( $L_0$ ), but principally it can be the length at any arbitrarily chosen reference temperature. Especially when phase transitions occur, it is not very useful to extend the temperature range for determining apparent CTEs beyond the phase transition temperatures, because thermal expansion coefficients can be considered as material properties only outside the range of phase transitions. Of course, only in the special case of phases with linear expansion (dilatation) behavior are the true CTEs equal to the apparent CTEs.

It is evident that the true CTEs reflect the highly nonlinear dilatation behavior of all samples. In particular, it is well known that true CTEs tend to exhibit singularities at or close to phase transitions. This is nicely visible in Fig. 9 for the displacive phase transitions of quartz and cristobalite (from their respective low-temperature subpolymorphs to the hightemperature subpolymorphs [6]). As far as the silica refractory samples are concerned, it is immediately clear that their dilatation behavior has nothing in common with that of quartz. In the silica samples there is not the slightest indication of the low- to hightemperature quartz transition at 573 °C. From these results it must be concluded that the residual quartz content of <1% in the silica refractories is not visible in common dilatation measurements.

On the other hand, both Figs. 8 and 9 show that the dilatation behavior of the silica refractories exhibits many common features and is rather similar in certain temperature ranges. In particular, the absolute values of the initial and final true CTEs (at room temperature and at sufficiently high temperature, respectively) are almost identical, and the kink in the dilatation curve (singularity



Fig. 8. Dilatation behavior of silica refractories compared to quartz (monocrystal) and pure cristobalite (polycrystalline); relative length change versus temperature (heating rate 5 °C/min).



Fig. 9. Temperature dependence of the true coefficients of thermal expansion (true CTE) of silica refractories compared to quartz (monocrystal) and pure cristobalite (polycrystalline).

in the temperature dependence of the true CTEs) corresponds exactly to the temperature of the low- to high-temperature cristobalite transition. Nevertheless, there is a characteristic difference between the curves of cristobalite and those of the silica refractories: in the temperature range between 95 and 225 °C the dilatation curve of the silica refractories deviate significantly from that of cristobalite, so that all effects in this temperature range can be unambiguously attributed to tridymite. The effects are even more expressed in the temperature dependence of the true CTEs. In particular, the peaks at 130 and 165 °C can be attributed to phase transitions of tridymite, in good agreement with the classical literature values [6].

Table 8 lists the apparent CTEs for the silica refractory samples, quartz and cristobalite. Also here the similarity between the values determined for the silica refractories with those of pure polycrystalline cristobalite is evident. Both materials exhibit very similar CTEs from room temperature to temperatures below the transition temperature of cristobalite, above the phase transition

temperature (i.e. above around 260°C) the CTEs become much lower in both cases and at temperatures above 800 °C they can become zero and even slightly negative (+0.8 to  $-1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), see also Figs. 8 and 9. Interestingly, it is exactly this temperature range above 800°C that exhibits several anomalies also in the elastic properties of the silica refractories, see Figs. 4-7. During heating above 800 °C the Young's modulus further increases (at least up to 1000 °C), which seems not plausible at first sight, because the anomalous dilatation behavior in this temperature range would suggest a shrinkage of grains, and shrinking grains could hardly account for filling preexisting microcracks. The only explanation is that (on the individual grain level) the density of individual grains, and thus also their Young's modulus, increases due to shrinkage. On the other hand, during cooling from 1200 °C the effect is exactly opposite, leading to an increase in Young's modulus with decreasing temperature, an effect that can be explained only on the microstructural level by the fact that during cooling the interlocking grains tend to fill preexisting

#### Table 8

Apparent coefficients of thermal expansion (CTE) of quartz, cristobalite and the four silica refractory samples investigated in this work;  $\alpha_{T_0-...}$  denotes the apparent CTE values (in units [10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>]) after heating from the reference temperature  $T_0$  to the temperature indicated in the first row of the table (values in units [°C]), (n.d.) = "not determined".

Sample type	CTE	100	200	300	400	500	600	800	900	1000	1200	1300
Quartz	α <sub>20</sub>	8.7	9.6	10.4	11.3	12.7	17.6	12.7	11.1	9.8	(n.d.)	(n.d.)
	$\alpha_{600}$	-	-	-	-	-	-	-1.2	-1.4	-1.5	(n.d.)	(n.d.)
Cristobalite	$\alpha_{20}$	20.5	23.9	52.4	40.6	33.3	28.2	21.5	19	17	(n.d.)	(n.d.)
	α <sub>300</sub>	-	-	-	7.6	6.6	5.7	4.2	3.5	2.9	(n.d.)	(n.d.)
	$\alpha_{800}$	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-0.4	(n.d.)	(n.d.)
Silica refractory (average)	$\alpha_{20}$	19.9	37.3	37.4	30	25.2	21.7	16.8	15	13.4	10.9	9.9
	$\alpha_{300}$	-	-	-	9.7	8.3	7.1	5.5	4.6	3.9	2.8	2.3
	α <sub>800</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-0.4	-0.6	-0.9

microcracks by expansion. Thus, cum grano salis it can be said that the temperature dependence of the Young's modulus during heating above 800 °C is a grain-controlled effect, while that during cooling (and also during heating up to 800 °C) it is essentially a microstructure-controlled effect. In this sense, although to the best of our knowledge microcracks have never been directly observed in silica refractories at room temperature so far, the present work provides abundant evidence of the effect of preexisting microcracks and their role in the temperature dependence of the Young's modulus. Notwithstanding the many common features of the thermal expansion of cristobalite and the silica refractory samples, it has to be emphasized, that the dilatation behavior of these two materials is not identical. Fig. 8 clearly shows that pure cristobalite exhibits a significantly larger dilatation (relative length change) than the silica refractory samples, which are all very close. Also Table 8 shows that at sufficiently high temperature (above the transition temperature of cristobalite) the apparent CTEs, when related to room temperature, are significantly lower for the silica refractory samples than for cristobalite. Since porosity has virtually no influence on thermal expansion, it is clear that this significant difference is caused essentially by the presence of tridymite.

## 4. Summary and conclusion

In this work the temperature dependence of Young's modulus and the dilatation behavior of silica refractories have been studied using the impulse excitation technique and dilatometry, respectively, and interpreted on the basis of quantitative microstructural characterization data obtained by X-ray fluorescence analysis (chemical composition), X-ray diffraction (phase analysis), the Archimedes method (bulk density, porosity), stereology-based image analysis (cristobalite volume fraction and grain size) and mercury intrusion porosimetry (pore or pore throat size distribution, apparent density, open porosity).

Four similar sample types of silica refractories (representing batches prepared from raw materials of different origin) with very similar chemical composition (95.2-96.7% SiO<sub>2</sub>, 1.2-2.5% CaO, 0.45-0.63% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.55-0.66% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and less than 0.27% of any other oxide), phase compositions with cristobalite-tridymite ratios between 0.83-0.86 and 1.43-1.47, total porosities in the range 13–17% and median pore sizes in the range  $6.8-15.9\,\mu\text{m}$  have been investigated. For three of the samples, the cristobalite grain size (mean chord length and Jeffries sizes) was in the range 278–311  $\mu$ m, while for one sample it was 406–407  $\mu$ m. The latter sample also had the highest percentage of microcracks related to the (open) porosity (15% compared to 9–12% for the other three samples), obviously as a direct consequence of the significantly larger grain size, for which the thermal mismatch strain cannot be accommodated by the neighboring grains. However, the overall volume fraction of pores that can be attributed to microcracks (clearly identifiable by a mode at around  $0.4 \,\mu\text{m}$  in the mercury intrusion curves) is small and similar in all samples (1.4–1.8%).

It has been shown that at room temperature the Young's moduli of all samples are very similar (9–12 GPa), but attain only about

22–29% of the values predicted by the most conservative prediction based on the total porosity (exponential relation), this deviation being evidently a consequence of the presence of the microcracks, i.e. highly anisometric (very oblate) pores. The latter have been identified by mercury porosimetry.

The temperature dependence of Young's modulus has been measured by impulse excitation up to 1200 °C. For each sample two complete heating-cooling cycles have been measured and in all cases the main features are very similar, with elastic anomalies in the low-temperature range below 300 °C, a nonlinear increase of Young's modulus during heating up to approx. 1000 °C and surprisingly a further increase during cooling, culminating in a maximum at around 800 °C, followed by a highly nonlinear decrease to the temperature region of elastic anomalies with a minimum below 200 °C, after which the intial room temperature value is finally regained. Thus, for all samples the temperature dependence of the Young's modulus has been shown to exhibit "hysteresis" in the sense that the cooling curves do not follow the heating curves (and form closed loops without damage accumulation) and in the sense that the temperatures of elastic anomalies, which can be attributed to the displacive phase transitions of silica subpolymorphs, are not identical during heating and cooling. However, notwithstanding the many common principal features, it has been shown that the absolute values of the high-temperature Young's moduli are higher for the silica refractory with larger cristobalite grain size and a higher contribution of microcracks to the porosity.

On the basis of dilatometric measurements and its comparison with a guartz monocrystal and a pure polycrystalline cristobalite sample it has been shown that the dilatational behavior of silica refractories is mainly determined by cristobalite, while the tridymite is responsible for the lower absolute values of the apparent coefficients of thermal expansion and a quartz transition has not been detected. It has been shown that the temperature for the low- to high-temperature phase transition of cristobalite determined by dilatometry is in excellent agreement with that determined by impulse excitation. Moreover it has been shown that using dilatometric curves or the temperature dependence of true coefficients of thermal expansion (true CTEs), the cristobalite transition can be clearly distinguished from the tridymite transitions, and thus all features of the dilatation behavior can be exactly correlated with the corresponding low-temperature anomalies in the elastic properties below 300 °C. Concerning the behavior at higher temperatures, it has been shown that the true CTEs of both cristobalite and silica refractories become slightly negative at temperatures above 800 °C. This may provide a key for a future better understanding of the rather complex details of the elastic behavior of silica refractory materials above 800 °C.

#### Acknowledgement

This work was part of the project "Preparation and characterization of oxide and silicate ceramics with controlled microstructure and modeling of microstructure-property relations" (P108/15-18513S), supported by the Czech Science Foundation (GAČR).

- References
- EN 12475-1: Classification of Dense Shaped Refractories—Part 1: Alumina–Silica Products, European Committee for Standardization, Brussels, 1998.
- [2] EN ISO 10,081-1: Classification of Dense Shaped Refractories -part 1: Alumina-silica Products, European Committee for Standardization, Brussels, 2005.
- [3] R.B. Heimann, Classic and Advanced Ceramics-from Fundamentals to Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp. 76–81.
- [4] W. Schulle, Feuerfeste Werkstoffe (Refractories, in German), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990, pp. 178–183.
- [5] J. Staroň, F. Tomšů, Žiaruvzdorné materially-výroba, vlastnosti a použitie (Refractories-Production, Properties and Application, in Slovakian), Slovmag, Lubeník, 2000, pp. 104–120.
- [6] W. Pabst, E. Gregorová, Elastic properties of silica polymorphs—a review, Ceram. Silik. 57 (2013) 167–184.
- [7] W. Pabst, E. Gregorová, J. Kutzendörfer, Elastic anomalies in tridymite- and cristobalite-based silica materials, Ceram. Intern. 40 (2014) 4207–4211.
- [8] E. Gregorová, M. Černý, W. Pabst, L. Esposito, C. Zanelli, J. Hamáček, J. Kutzendörfer, Temperature dependence of Young's modulus of silica refractories, Ceram. Intern. 41 (2015) 1129–1138.
- [9] C. Jeong-Sik, K. Cheol-Young, Properties of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, J. Korean Ceram. Soc. 30 (4) (1993) 289-298.
- [10] T. Uhlířová, E. Gregorová, W. Pabst, V. Nečina, Preparation of cellular alumina ceramics via biological foaming with yeast and its microstructural characterization via stereological relations, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 187–196.
- [11] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsoprption, Surface Area and Porosity, second edition, Academic Press, London, 1982, pp. 173–176.
- [12] ASTM E. 1876-99: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, American Society for Testing of Materials, West Conshohocken (PA), 1999.
- [13] I. Elstner, H. Leistner, in: H. Salmang, H. Scholze Keramik (Eds.), Feuerfeste Werkstoffe, vol. II, Springer, Berlin, 1982, pp. 116–165.
- [14] O.W. Flörke, Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957) 34–353.
- [15] K. Konopický, I. Patzak, K. Wohlleben, Über den Glasanteil in Silikasteinen, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 38 (1961) 403–410.
- [16] W.S. MacKenzie, C. Guilford, Atlas der Gesteinsbildenden Minerale in Dünnschliffen (Atlas of Rock-Forming Minerals in Thin Sections, in German), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, pp. 74–75.

- [17] W. Pabst, E. Gregorová, Young's modulus of porous materials with spheroidal pores, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 3195–3207.
- [18] T. Allen, Particle Size Measurement, fifth edition, Chapman & Hall, London, 1997, pp. 149–190.
- [19] W. Pabst, E. Gregorová, Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics - Part II: Micromechanical modeling, Ceram. Silik. 48 (2004) 14–23.
- [20] W. Pabst, E. Gregorová, I. Sedlářová, M. Černý, Preparation and characterization of porous alumina-zirconia composite ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2721–2731.
- [21] W. Pabst, E. Gregorová, D. Malangré, J. Hostaša, Elastic properties and damping behavior of alumina-zirconia composites at room temperature, Ceram. Intern. 38 (2012) 5931–5939.
- [22] W. Pabst, E. Gregorová, M. Černý, Isothermal and adiabatic Young's moduli of alumina and zirconia ceramics at elevated temperatures, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 3085–3093.
- [23] D.J. Green, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, pp. 13–104.
- [24] W. Pabst, E. Gregorová, Effective elastic moduli of alumina, zirconia and alumina-zirconia composite ceramics, in: B.M. Caruta (Ed.), Ceramics and Composites—New Research, Nova Science Publishers, New York, 2006, pp. 31–100.
- [25] Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials, J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 127–140.
- [26] LJ. Gibson, M.F. Ashby, The mechanics of three-dimensional cellular materials, Proc. R. Soc. Lond. A 382 (1982) 43–59.
- [27] R.L. Coble, W.D. Kingery, Effect of porosity on physical properties of sintered alumina, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 377–385.
- [28] W. Pabst, E. Gregorová, Note on the so-called Coble-Kingery formula for the effective tensile modulus of porous ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 22 (2003) 959–962.
- [29] D. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen (Calculation of different physical constants of hetergeneous substances, in German), Ann. Physik (Leipzig) 24 (1935) 636–679.
- [30] Z. Hashin, The elastic moduli of heterogeneous materials, J. Appl. Mech. 29 (1962) 143–150.
- [31] Z. Hashin, B.W. Rosen, The elastic moduli of fiber-reinforced materials, J. Appl. Mech. 31 (1964) 223–232.
- [32] S. Torquato, Random Heterogeneous Materials–Microstructure and Macroscopic Properties, Springer, New York, 2002, pp. 417–479.
- [33] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, second edition, John Wiley, New York, 1976, pp. 516–645.
- [34] W. Pabst, E. Gregorová, Effective thermal and thermoelastic properties of alumina, zirconia and alumina-zirconia composite ceramics, in: B.M. Caruta (Ed.), New Developments in Materials Science Research., Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 77–137.