

文章编号: 1007-4627(2017)03-0617-07

黄冶窑白瓷的物相和微观结构研究

赵维娟¹, 方可可¹, 王东颜¹, 孙新民², 郭木森², 赵宏², 张斌³

1. 郑州大学物理工程学院, 郑州 450001;
2. 河南省文物考古研究所, 郑州 450004;
3. 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

摘要: 以黄冶窑四个时期的白瓷样品作为研究对象, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行分析, 结果表明: 黄冶窑白瓷胎的物相基本相同, 主要是莫来石、 α 石英和方石英、未熔石英和少量的粘土相; 黄冶窑白瓷釉中有气泡存在, 釉中气泡为圆形, 釉中存在微米级的针状或柱状钙长石晶体, 釉存在分相结构, 且分相结构与析晶相伴而生; 黄冶窑白瓷胎中有气孔、未熔的石英颗粒、较大的 Ti 颗粒、莫来石晶体和石英晶体。

关键词: 黄冶窑白瓷; 物相; 微观结构

中图分类号: O571; TQ174 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.03.617

1 引言

巩义窑是古代巩义地区窑口的总称, 是我国古代北方地区烧制白釉瓷器的代表性窑口之一, 创烧于北魏, 隋唐为它的鼎盛时期, 衰于宋^[1]。著名的窑址有三处, 分别是巩义白河窑、黄冶窑和铁匠炉窑。巩义窑白瓷釉虽然在北魏时期已开始出现, 但真正烧制成熟期则在隋代, 唐代巩义窑的制瓷工艺十分成熟, 其出土的细白瓷, 胎质细腻坚硬, 釉色洁白匀净, 器型大, 制作工艺精细。1957 年, 我国著名陶瓷专家冯先铭先生最早发现了巩义白河窑址和黄冶窑址。2002—2004 年, 河南省文物考古研究所和中国文化遗产研究院对黄冶窑进行了四次考古发掘, 除了发现大量唐三彩, 青花瓷和黑瓷外, 还出土了一批精美的白瓷器^[2-4]。不同时期黄冶窑白瓷有不同的特征, 再现了中国白瓷发展和走向成熟的过程^[5], 为研究不同时期白瓷的产地特征和制作工艺提供了得天独厚的条件。

本文利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 测量黄冶窑白瓷的物相^[6]和微观结构, 从而确定不同时期黄冶窑白瓷的物相和微观结构有何不同与联系。

2 黄冶窑白瓷胎的物相分析

晶体内各原子呈现周期性规则排列, 这些规则排列的原子间的距离, 与 X 射线的波长数量级相同, 因此,

可以将晶体作为 X 射线衍射的光栅。当一束完全平行、波长为 λ 的单色 X 射线照射到晶体上时, 一部分 X 射线被表面层原子所散射, 其余部分将被内部各原子层所散射, 在某些方向上位相相互叠加而增强, 发生相长干涉, 形成与晶体结构相对应的衍射现象。古陶瓷在烧制过程中内部物相会发生一系列变化, 从而产生多种晶体, 所以利用 X 射线衍射仪可以给出陶瓷的物相组成。

采用 D/MAX-3B 型日产全自动 X 射线衍射仪分析黄冶窑白瓷胎的晶相组成, 该装置的主要工作部件是测角仪和 X 射线发生器。X 射线发生器 S 是产生 X 射线的实验装置, 测角仪则是对样品相干衍射角及衍射强度进行具体测试的装置。图 1 为粉末 X 射线衍射仪的测角仪装置示意图。

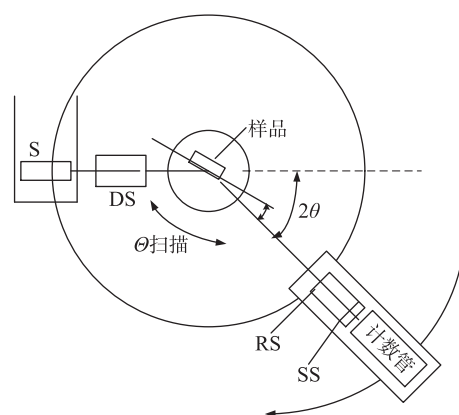


图 1 X 射线衍射仪的测角仪装置示意图

收稿日期: 2016-12-20; 修改日期: 2017-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11275173)

作者简介: 赵维娟 (1968-), 女, 河南方城人, 教授, 从事核分析技术研究; E-mail: zwj@zzu.edu.cn.

从 X 射线管发出的 X 射线，经 DS 中滤波片过滤和发散狭缝，得到已知波长的特征 X 射线束，特征 X 射线通过待测样品后，产生衍射角为 θ 的衍射线，衍射线通过接收狭缝 RS 和散射狭缝 SS，最后进入计数管中，记录的衍射线经过软件处理，形成衍射图像。

选取 13 个黄冶窑白瓷胎样品进行 X 衍射分析。样品情况如表 1 所列，白瓷胎的衍射谱如图 2 所示，其中 a—莫来石，b— α 石英，c—方石英，Q—石英，f— Al_2SiO_5 (粘土的主要成分)。

由图 2 可知，不同时期黄冶窑白瓷胎的物相基本相

表 1 黄冶窑白瓷胎样品情况

样品编号	分期	年代	釉色	样品编号	分期	年代	釉色
hyb05	I 期	隋代	白偏黄	hyb50	III 期	中唐	白偏黄
hyb12	I 期	隋代	偏青	hyb54	III 期	中唐	白偏黄
hyb20	I 期	隋代	泛青	hyb60	III 期	中唐	白偏黄
hyb21	II 期	初唐	偏青	hyb65	IV 期	晚唐	白偏黄
hyb26	II 期	初唐	白偏黄	hyb67	IV 期	晚唐	白偏黄
hyb39	II 期	初唐	白偏黄	hyb77	IV 期	晚唐	白偏黄
hyb47	III 期	中唐	泛青				

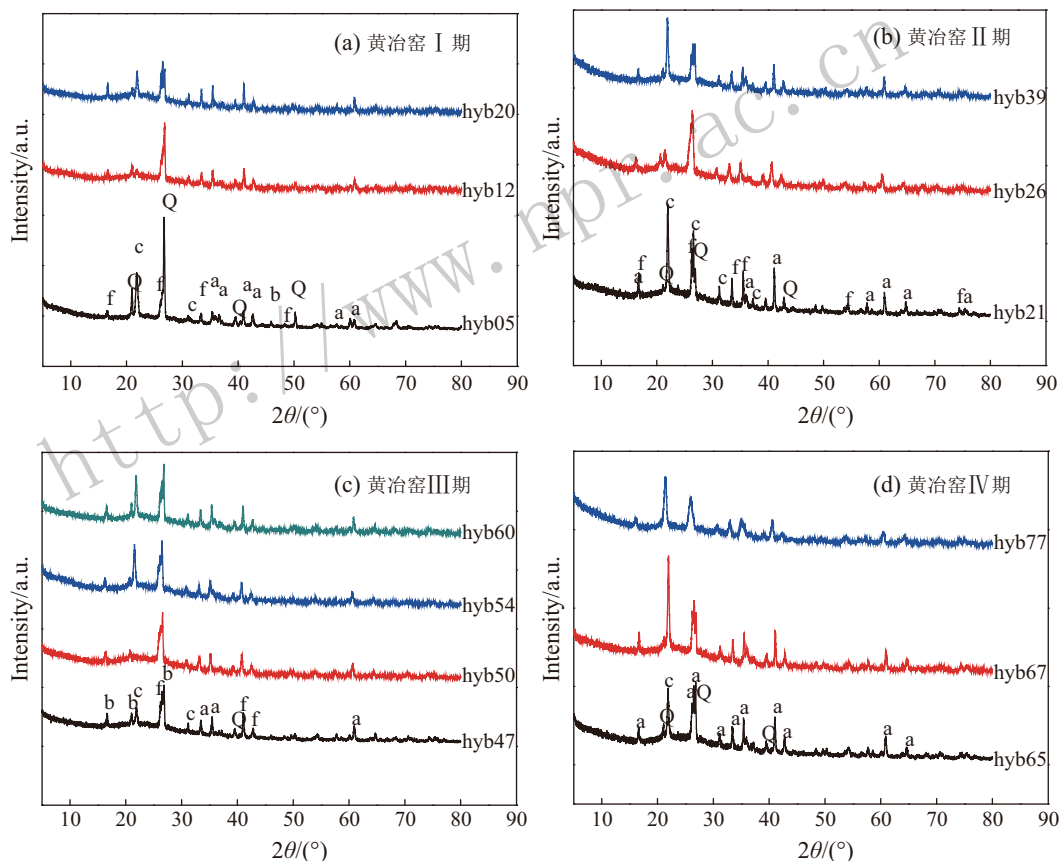


图 2 (在线彩图) 白瓷胎样品的 XRD 图

同，主要是由莫来石、 α 石英、方石英、未熔石英和少量的粘土相。I 期白瓷胎样品中莫来石含量较少，而未熔石英的含量较高，II 期、III 期和 IV 期白瓷胎样品莫来石含量相对较高，未熔石英含量很少。II 期白瓷胎样品中方石英的含量很高，III 期白瓷胎样品中 α 石英的含量较高，IV 期白瓷胎样品中多为莫来石，方石英，所含

的 α 石英相对较低，粘土相消失。

利用 XRD 技术可以鉴定矿物成分、物相，根据烧制过程中物相的变化，进而粗略估计其烧制温度等^[5]。长石在 1200° 左右，开始熔融，继续加热，会转化为莫来石晶体，方石英的形成温度在 1300° 左右，这说明黄冶窑烧制温度在 1300° 左右。

3 黄冶窑白瓷的微观结构研究

陶瓷在不同的地域不同时期选取的原料不同, 烧制温度和烧制气氛也存在差异, 陶瓷的显微结构相差很大, 它能间接反映出陶瓷的原料组成和烧制工艺。陶瓷的显微结构主要包括气泡的大小、数量以及分布, 晶粒的大小、分布和取向, 晶相的种类、数量、形状和发育程度等多个方面。在考古学中, 研究陶瓷显微结构, 可以对陶瓷进行分类、真伪鉴别、推测陶瓷的原始烧成温度。

选取不同时期的黄冶窑白瓷样品9个, 其编号分别为hyb05, hyb12, hyb26, hyb39, hyb49, hyb056, hyb60, hyb65和hyb66。将样品进行切割、粗磨、细磨、抛光后清洗, 再用1.5%的氢氟酸腐蚀, 每个样品的腐蚀时间严格控制在15 s, 将腐蚀的样品在超声波清洗器中用纯净水清洗, 再用酒精洗, 清洗之后的样品在260的烘箱中烘干1 h, 烘干后的样品用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜观察其显微结构。其基本原理是利用电子枪产生的细聚焦电子束对放在样品室中的待

测样品表面进行逐点扫描, 与样品发生相互作用从样品中激发出二次电子, 并产生各种物理信号, 这些信号经检测器接收、放大并转换成调制信号, 最后在荧光屏上显示出反映样品表面各种特征的图像。

3.1 黄冶窑白瓷釉的微观结构研究

图3是黄冶窑白瓷胎釉界面在5000倍下的显微结构图。由图3可以看出, 釉中存在微米级的针状或柱状钙长石晶体, 特别是在胎釉界面有较多数量的钙长石晶体。胎釉界面是在高温下胎釉相互渗透, 釉中的富Ca矿物和胎中富含的 Al_2O_3 发生化学物理反应, 使得胎釉交界处的Ca, Si和Al的成分达到饱和, 在冷却降温中, 析出了钙长石晶体。胎釉界面钙长石的生成, 能使胎釉紧密地粘合在一起, 防止胎釉收缩率不同而导致的裂釉和脱釉现象发生, 从而提高了瓷器的物理性能。

图4是黄冶窑白瓷胎釉的显微结构图。由图4(a~d)可以看出, 黄冶窑白瓷釉中存在分相结构, 但分相结构不是存在于整个玻璃相中, 而是主要出现在晶体的周缘及晶丛间隙, 其形貌大多呈小颗粒或“蠕虫”状。分相釉

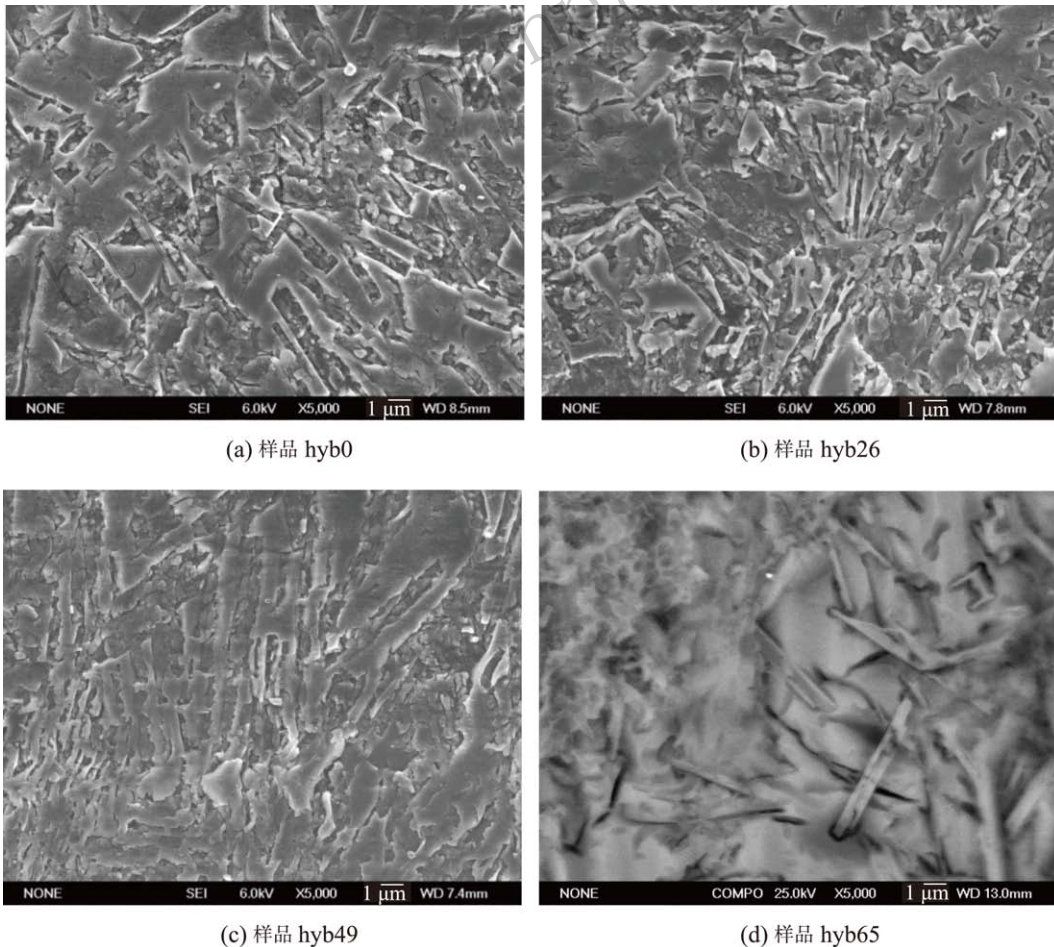
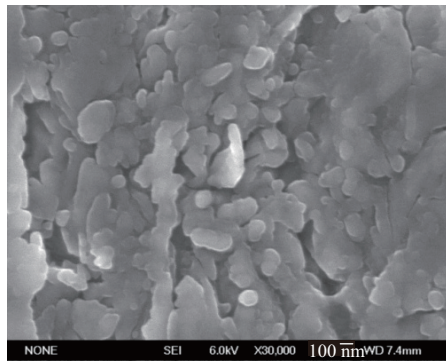
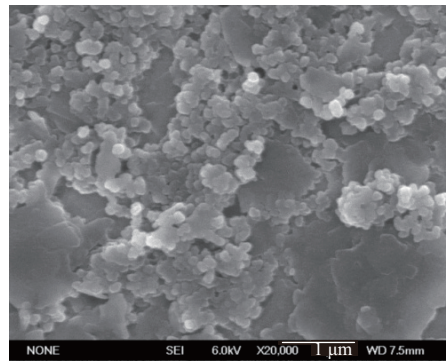


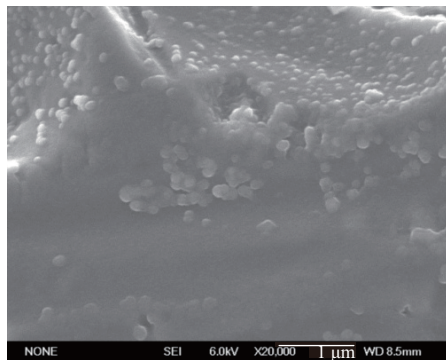
图3 黄冶窑白瓷胎釉界面在5000倍下的显微结构图



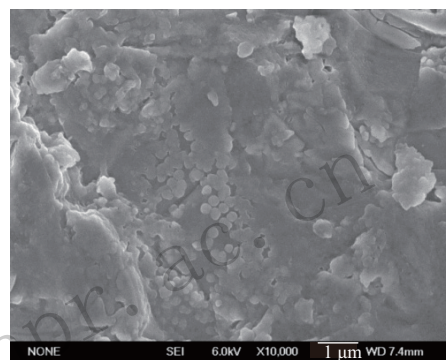
(a) 样品 hyb56(x 30,000)



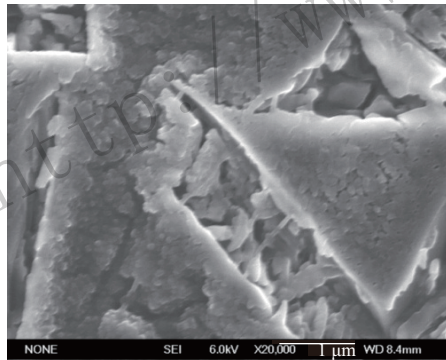
(b) 样品 hyb56(x20,000)



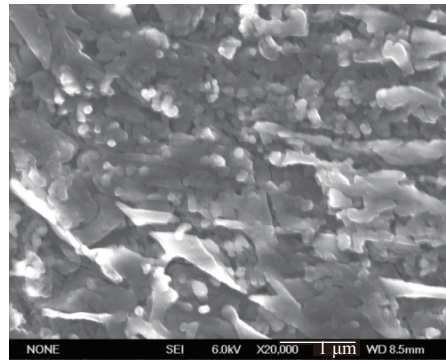
(c) 样品 hyb12



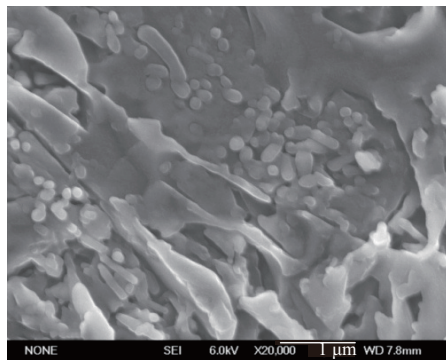
(d) 样品 hyb39



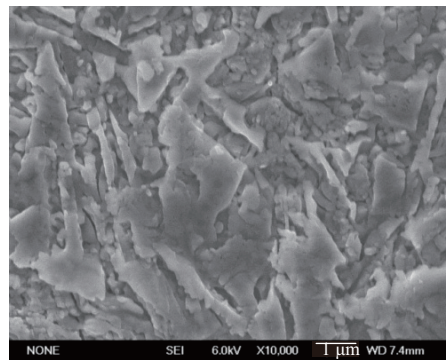
(e) 样品 hyb05



(f) 样品 hyb12



(g) 样品 hyb26



(h) 样品 hyb39

图 4 黄冶窑白瓷胎釉的显微结构图

的呈色机理符合 Rayleigh 散射及 Mie 散射规律, 黄冶窑分相小液滴的大小在 100 nm 以上, 釉色呈乳白色。由图 4(e~h) 可以看出, 黄冶窑白瓷釉中分相结构与析晶相伴而生。

3.2 黄冶窑白瓷胎的微观结构研究

图 5 是黄冶窑白瓷胎的显微结构。由图 5 可以看出, 黄冶窑白瓷胎中有气孔、未熔的石英颗粒、较大

的 Ti 颗粒、莫来石晶体和石英晶体等。样品 hyb05 胎中有许多小气孔出现, 其余样品气孔很少, 样品 hyb39 和 hyb56 胎体中都有颗粒状物质组成, 这些颗粒多为 HF 酸腐蚀后, 凸显出来的莫来石晶体和石英晶体。

图 6 是样品 hyb65 胎的显微结构和能谱仪扫描示意图, 表 2 是图 6 中对应点的元素含量, 表 2 的数据显示, 样品 hyb65 的胎中存在 Ti 含量很高的颗粒。

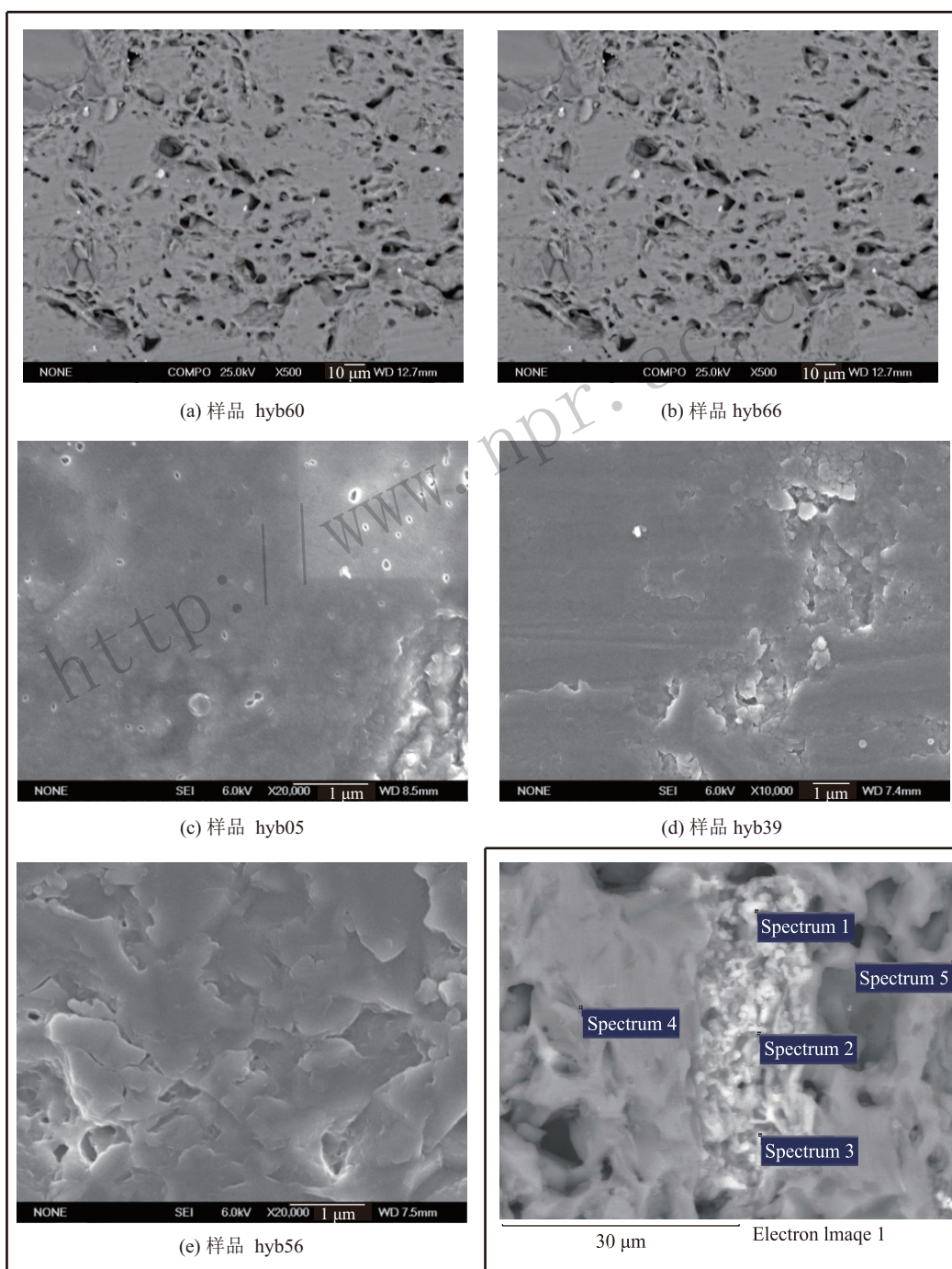


图 5 黄冶窑白瓷胎的显微结构图

图 6 hyb65 胎内扫描示意图

表 2 hyb65 点扫描元素含量表

Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Spectrum 1	8.47	27.98	3.04	2.74	57.77	0.00
Spectrum 2	3.35	14.67	10.30	1.98	69.70	0.00
Spectrum 3	6.79	13.26	1.26	1.46	76.24	0.99
Spectrum 4	24.69	66.81	6.77	0.88	0.00	0.84
Spectrum 5	29.24	63.01	2.83	0.94	3.57	0.40

4 结论

利用 XRD 和 SEM 技术对黄冶窑白瓷的微观结构和白瓷胎的物相进行分析, 结论如下。

黄冶窑四个时期白瓷胎的物相基本相同, 主要是由莫来石、 α 石英和方石英、未熔石英和少量的粘土相。

黄冶窑白瓷釉中有气泡存在, 釉中气泡为圆形, 气泡在釉层中分布不均匀, 而且气泡大小不等, 胎釉界面处气泡偏多, 靠近釉面表层气泡量少; 釉中存在微米级的针状或柱状钙长石晶体, 特别是在胎釉界面有较多数量的钙长石晶体; 白瓷釉中存在分相结构, 且分相结构与析晶相伴而生。黄冶窑白瓷的胎中有气孔、未熔的石英颗粒、较大的 Ti 颗粒、莫来石晶体和石英晶体。

黄冶窑白瓷经历了由泛青到白的发展过程。黄冶窑 I 期白瓷胎中气孔、溶洞较多, 莫来石含量较少, 而未熔石英的含量较高, 釉色泛青, 这说明早期黄冶窑白瓷的烧制工艺还不够成熟。II 期和 IV 期白瓷胎中气孔、溶洞相对较少, α 石英含量相对较低, 莫来石和方石英含量较高, 说明黄冶窑 II、IV 期白瓷的烧制温度较高。黄冶窑 II、III 期白瓷釉泛青现象减少, IV 期白瓷釉泛青现象已经很少出现, 绝大多数白瓷釉色为白偏黄。由此可知, 黄冶窑白瓷的烧制工艺在不断地完善和成熟。

参考文献:

- [1] Beijing Art Museum. China Gongyi Kiln[M]. Beijing: The Chinese Overseas Publishing House, 2011: 12. (in Chinese) (北京艺术博物馆编, 中国巩义窑[M]. 北京: 中国华侨出版社, 2011: 12.)
- [2] SUN Xinmin. Chinese Archaeological, 2007, 4: 106. (in Chinese) (孙新民. 华夏考古, 2007, 4: 106.)
- [3] SUN Xinmin, Tang Tricolor of Huangye Kiln in Gongyi[M]. Zhengzhou: Elephant Publishing House, 2002: 3. (in Chinese) (孙新民. 巩义黄冶唐三彩[M]. 郑州: 大象出版社, 2002: 3.)
- [4] DONG Junling, ZHAO Weijuan, LIU Guodong, et al. Nuclear Physics Review, 2008, 25(4): 380. doi: 10.11804/NuclPhysRev.25.04.380. (in Chinese) (董军领, 赵维娟, 刘国栋, 等. 原子核物理评论, 2008, 25(4): 380.)
- [5] YANG Ailing. Cultural Relics of Central China, 2002, 4: 71. (in Chinese) (杨爱玲. 中原文物, 2002, 4: 71.)
- [6] ZHOU Fugen, LI Zhonghe, Ye Hongming. The Microstructure of Porcelain in South Song Dynasty[C]//LI Jiazhi, Achievements of Ancient Chinese Ceramic Science and Technology, Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1989: 359. (in Chinese) (周福根, 李中和, 叶宏明. 南宋瓷的显微结构[C]//李家治. 中国古代陶瓷科学技术成就, 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 359.)

Study on Phase and Microstructure of the White Porcelain from Huangye Kiln

ZHAO Weijuan^{1,1)}, FANG Keke¹, WANG Dongyan¹, SUN Xinmin², GUO Musen², ZHAO Hong², ZHANG Bin³

(1. Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450001, China;

3. Research institute of Modern Physics Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The white porcelain samples of the four periods of Huangye kiln were studied in this paper, and the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the material phase is basically the same of the white porcelain bodies from Huangye kiln, and mainly mullite, alpha quartz and cristobalite, unmelted quartz and a small amount of clay phase; There are some round bubbles in HuangYe kiln white porcelain, glazes, so are some feldspathic crystals with micro-level needles or columnar. It is evident to observe phase separation structure, which is accompanied by the birth. Apart from some pores, unfused quartz particles, larger Ti particles, mullite crystals and quartz crystals can also be found in the embryo of Huangye kiln white porcelain.

Key words: Huangye kiln white porcelain; material phase; microstructure

<http://www.npr.ac.cn>

Received date: 20 Dec. 2016; **Revised date:** 27 Apr. 2017

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11275173)

1) E-mail: zwj@zzu.edu.cn.