

⑧  
387-391

## 现代仿古钧瓷的穆斯堡尔谱研究\*

刘建华

谢建忠<sup>✓</sup> 王素珍

(河南职业技术学院, 郑州 450000) (郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

TQ174.7

**A 摘要** 利用穆斯堡尔谱分析技术, 配合热分析、扫描电镜、能量色散 X 射线分析等方法, 对现代仿古钧瓷的釉料和胎料进行了分析与研究, 得到了现代仿古钧瓷的釉料和胎料在烧制过程中的相变规律; 并初步讨论了天兰钧瓷的呈色机理。

**关键词** 仿古钧瓷 穆斯堡尔谱 热分析

**中图分类号** O571.33

钧瓷, 烧成, 陶瓷

钧瓷作为我国宋代五大名瓷(汝、官、哥、定、钧)之一, 在我国陶瓷史上占有重要地位。其釉色绚丽多彩, 玉润晶莹, 在陶瓷艺苑中独树一帜<sup>[1]</sup>。它的仪态和风格是后世陶瓷业长期摹仿追求的榜样。河南省禹州市神垭镇是钧瓷的故乡, 现在神垭镇有许多仿制钧瓷的工厂, 其中一些仿制的很成功。利用现代科学测试方法对古钧瓷和现代仿古钧瓷的原料进行分析研究, 探求钧瓷在烧制过程的相变规律以及钧釉的呈色机理, 从而指导仿古钧瓷的生产, 对提高仿古钧瓷的质量具有重要意义。本文所用样品是神垭镇钧瓷工艺大师晋佩章先生提供的天兰釉料和胎料。

## 1 测试方法

选用样品为  $J_1$ ——仿古天兰钧釉料和  $J_2$ ——胎料。

将  $J_1$  和  $J_2$  置于管式电炉内, 通以  $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  混合气体, 然后进行烧制, 烧制温度点分别为 300、600、700、800、900、1000、1100、1250℃, 在每一温度点烧制时间为 8 小时。烧制后的样品研碎, 过 200 目筛, 压制成  $100mg/cm^2$  的薄片。用 AME-50 型等加速穆斯堡尔谱仪测室温穆斯堡尔谱, 放射源为  $^{57}Co(Pb)$ , 强度约为 12.5mCi。用 IBM/PC 计算机对谱线按洛仑兹函数进行最小二乘法拟合。同质异能移 I.S. 相对于  $\alpha-Fe$ 。

对  $J_1$  和  $J_2$  同时还作了扫描电镜、能量色散 X 射线观察和分析; 并在  $N_2$  气中作了差热和失重分析, 升温速率为  $20^\circ C/min$ , 温度范围为从室温到  $1000^\circ C$ 。

## 2 测试结果与分析讨论

**2.1 根据文献[2]**  $J_2$  和  $J_1$  的成像特征明显不同,  $J_2$  是由许多鳞片状晶体堆积而成, 也有一些岛状晶体, 具有明显的高岭土和云母矿的成像特征;  $J_1$  的图像中, 岛状细碎颗粒较  $J_2$  多, 这和釉中含有较多的长石英物质是一致的。

能量色散 X 射线分析表明, 钧瓷天兰釉料为高硅低铝的易熔釉, 其釉式为:

0.158	$K_2O$	0.401	$Al_2O_3$
0.842	$CaO$	0.071	$Fe_2O_3$
2.96	$SiO_2$		

\* 收到日期 1996-04-10

关于电镜和能量色散 X 射线的分析结果,我们在文献<sup>[2]</sup>中详细进行了讨论。

## 2.2 $J_1$ 和 $J_2$ 热变化的穆斯堡尔谱和热分析研究

图 1 分别给出了  $J_1$  和  $J_2$  的能量色散 X 射线能谱图。图 2 分别给出了  $J_1$  和  $J_2$  的穆斯堡尔谱超精细参数随温度的变化规律。

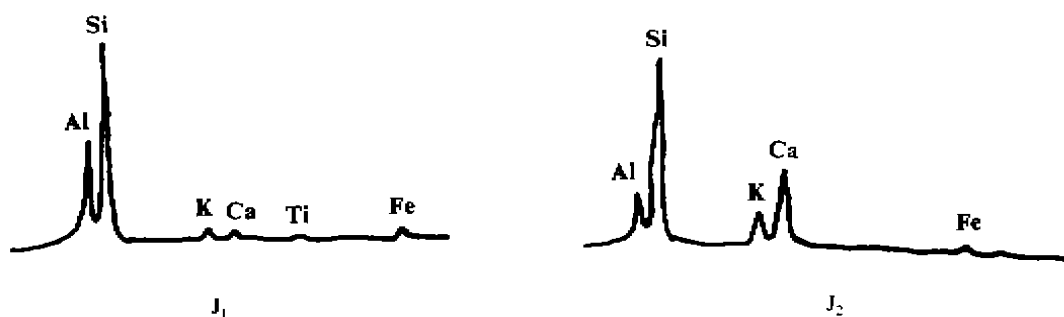


图 1 釉料( $J_1$ )和胎料( $J_2$ )的能量色散 X 射线能谱图

Fig.1 The spectrum of energy dispersive X-ray analysis of the glaze( $J_1$ ) and body( $J_2$ ) of modern imitating ancient Jun porcelain

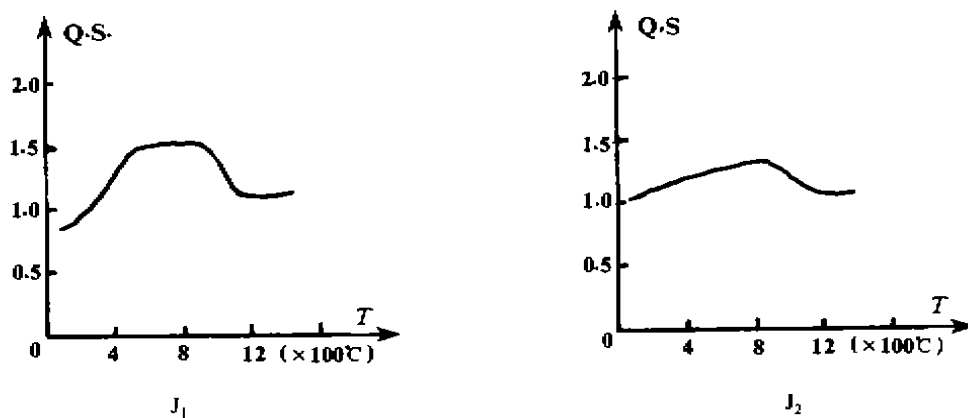


图 2 釉料( $J_1$ )和胎料( $J_2$ )的顺磁峰  $Fe^{3+}$  的 Q.S. 值随烧制温度的变化  
Fig.2 The Q.S. of paramagnetic  $Fe^{3+}$  varies with firing temperature in the glaze( $J_1$ ) and body( $J_2$ ) of modern imitating ancient Jun porcelain

从图 2 中可以看出( $J_1$ )的热变化过程可分为四个阶段:

- I. 室温—400℃, 釉料排除水分,  $Fe^{3+}$  的四极分裂(Q.S.)基本上不变;
- II. 400—800℃, 脱羟基阶段。脱羟基破坏了晶格的对称性, 使铁原子核处的电场梯度增加, 在这一阶段 Q.S. 值迅速变化;
- III. 800—1000℃ 玻璃化, 即粘土晶格被破坏, 形成玻璃态, 结构铁原子核处的电场梯度减小,  $Fe^{3+}$  的 Q.S. 值减小;
- IV. 1100—1250℃, 再结晶, 在玻璃态物质中产生新的物质, 这些物质具有其特征穆斯堡尔谱参数。

从图3( $J_1$ )的DTA和DGA曲线上也可以说明上述釉料的热变化过程。从室温到330℃, DTA和DGA曲线保持水平, 没有什么明显的变化; 从330℃开始有吸热变化, 在570℃附近有一个小吸热峰, 它是石英晶型转化的反映; 在710—780℃有一个较为宽阔的吸收峰, 与之对应DGA曲线上, 此温区失重最为迅速, 这是粘土矿物脱羟而放出水份的反映; 在780℃以后, DGA曲线保持水平不变, 可以认为此时脱羟已经结束。由于仪器温度范围的限制, 在( $J_1$ )的DTA曲线上, 没有能观察到再结晶过程。

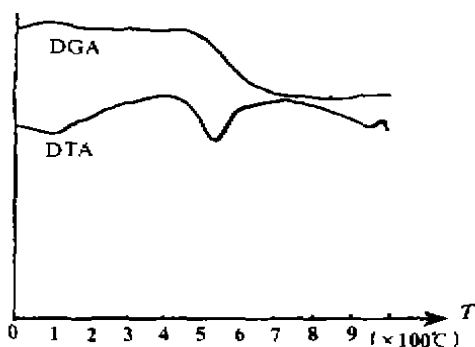
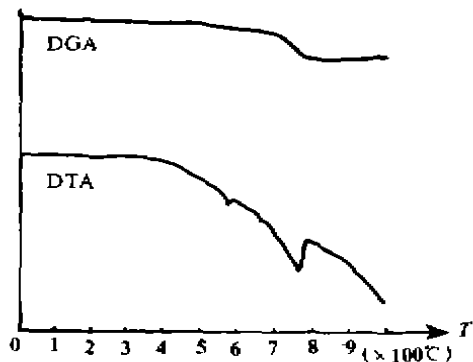
图3 釉料( $J_1$ )的DTA和DGA曲线图4 胎料( $J_2$ )的DTA和DGA曲线

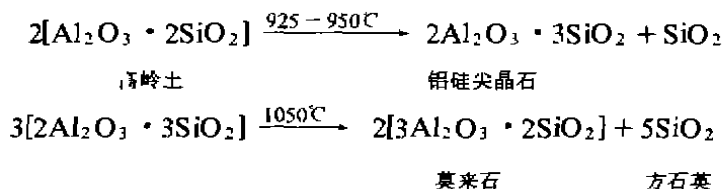
Fig.3-4 The DTA and DGA curve of the glaze( $J_1$ ) (Fig.3) and body( $J_2$ ) (Fig.4) of modern imitating ancient Jun porcelain

从图2中可以看出( $J_2$ )的热变化和( $J_1$ )的是基本相似的, 也存在四个阶段, 即:

- I. 从室温—400℃, 排除水份;
- II. 400—700℃脱羟基;
- III. 700—900℃玻璃化;
- IV. 900—1250℃再结晶。

( $J_2$ )的热变化过程和( $J_1$ )的差别主要为脱羟基和玻璃化温区较窄, 再结晶温度较低。从( $J_2$ )的DTA和DGA曲线上也可以看到这一点, ( $J_2$ )的DTA曲线上, 在425—670℃有一个较大的吸热峰, 与之对应DGA曲线上此温区失重最为剧烈, 这是粘土矿物脱羟基失去水份的反映。从670—950℃为一个较为宽阔的放热峰, 这是粘土矿晶结构被破坏而玻璃化的反映。在980℃有一个尖锐的放热峰, 这是新物相形成反映。 $J_2$ 的脱羟基温区窄, 大约430—670℃, 670℃后, DGA曲线基本上保持水平不变, 说明了脱羟基的结束。因此670—950℃应为( $J_2$ )的玻璃化温区。

釉料和胎料在烧制过程中相变的差别是由它们组成上的差异造成的。在胎中高岭土含量较多, 在烧制过程中将发生如下的物相变化<sup>[5]</sup>:



在1200—1400℃, 莫来石发育长大, 陶瓷的坯体中, 正是由析出的莫来石、残余石英与



- 4 华南工学院, 南京化工学院, 武汉建筑材料学院等. 陶瓷工艺学. 北京: 中国建筑工业出版社. 1981.154

## THE MOSSBAUER SPECTROSCOPY STUDY OF THE MODERN IMITATING ANCIENT JUN PORCELAIN

*Liu Jianhua*

(Henan Vocational Technical Education Institute, Zhengzhou 450000)

*Xie Jianzhong      Wang Suzhen*

(College of Physical Engineering The Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** The modern imitating ancient Jun porcelain were analyzed by the methods of thermal analysis (DTA / DGA), scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive analysis of X-ray(EDAX) and Mossbauer spectroscopy, which is the major subject of the present paper. From experimental results, it is concluded that the variation of the glaze and body of modern imitating ancient Jun porcelain in the course of firing and color mechanism of the sky-blue jun porcelain glaze.

**Key words** *Modern imitating ancient Jun porcelain      Mossbauer spectroscopy  
Thermal analysis*