

汝瓷成分的线扫描分析

朱 剑 毛振伟 杨益民 冯 敏 王昌燧

(中国科学技术大学科技史与科技考古系 合肥 230026)

孙新民 郭木森

(河南省文物考古研究所 郑州 450000)

黄宇营 何 伟

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用 SRXRF 技术对汝瓷断面从釉到胎进行了十一种元素含量的线扫描分析,结果表明 在汝瓷胎、釉之间的确存在一个元素含量与两者相差很大的中间层。我们认为这是汝瓷在烧制过程中,瓷釉在形成玻璃态的同时渗入了瓷胎表面而形成的,这个中间层在实体光学显微镜上能明显看出而在偏光显微镜和扫描电镜下看不到。此工作不仅有助于研究汝瓷的结构和烧造工艺,也将有利于 SRXRF 无损分析技术在考古领域的运用。

关键词 SRXRF,汝瓷,线扫描分析,中间层

中图分类号 K854.2

汝窑是我国宋代“五大名窑”之一,并有“汝瓷为魁”^[1]的说法。其中尤其是汝官窑青釉瓷最为珍贵,是青瓷之首,并且传世品极少,全世界仅有不到百件(不含在宝丰清凉寺出土的)。虽然有关汝瓷的论文不少,但从结构与成分上来分析汝瓷特征的工作目前还不多。我们用实体显微镜观察到汝瓷胎、釉结合处有一个明显的中间层,而用偏光显微镜和扫描电镜却看不到。为此,我们使用同步辐射 X 射线荧光分析方法(SRXRF)对汝瓷断面进行了扫描分析。通过从釉到胎元素含量的变化和分布模式来探讨和分析胎、釉的中间层问题,这也可为汝瓷的微观结构和烧制工艺研究提供有价值的信息。

1 实验部分

1.1 实验装置及测试条件

BSRF 微束 X 射线荧光实验站位于 4W1A 白光束线的末端,贮存环的电子能量为 2.2 GeV。主要仪器设备包括束流强度监测用电离室系统、狭缝及激光对准光路系统、多维精密样品移动台及其步进马达驱动系统、体视显微镜及电视观测系统、Si(Li) 能量色散谱移系统等^[2]。

使用 BSRF 提供的高强度 X 光源,入射光束狭缝 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 。用 Si(Li) 半导体探测器(型号 Link-ISIS)及谱仪系统进行分析,探测器探测方向与样品检测面成 45° 角,与入射光束成 90° 角。探测器铍窗到样品的距离为 80mm,收谱和谱分析软件为 AXIL。收谱时间 200s。

1.2 校准样品的选择、测试与校准

先将 13 个由协作单位提供的成分已知的陶瓷样,作为校准样品,放在 SRXRF 样品架上,

用橡皮泥固定。在上述测试条件下,进行测量,测量结果存入磁盘,用 AXIL 谱分析软件解谱,并计算出各元素分析线谱峰的面积,即分析线强 I ,由已知的浓度 C ,用最小二乘法,作出 $C - I$ 校正曲线。

$$C_i = aI_i + b$$

式中浓度 C 的单位, K_2O , CaO , TiO_2 和 Fe_2O_3 是%,其余的元素为 $\mu g/g$ 。各分析元素的校正曲线参数 a, b 和相关系数 R 列入表 1 中。

表 1 各分析元素校正曲线参数 a, b 和相关系数 R

Table 1 a, b and R of correctional curves of analytical elements

组分	Content	a	b	R	组分	Content	a	b	R
K_2O		-0.745	0.00199	0.97849	Zn		1.10287	0.10078	0.99328
CaO		0.37108	5.70E-04	0.91556	Rb		-10.78567	0.06655	0.98664
TiO_2		0.22978	1.61E-04	0.89696	Sr		20.90428	0.0609	0.94225
Mn		141.99006	0.30834	0.95011	Y		11.27134	0.0404	0.92194
Fe_2O_3		1.00226	2.98E-05	0.96425	Zr		199.15766	0.01005	0.95401
Cu		2.65978	0.09792	0.99801					

1.3 实验样品及测试

样品由河南省文物考古研究所提供。是宝丰清凉寺汝窑遗址第六次发掘中从中心烧造区出土的御用汝瓷片,编号 D01-1,见图 1。图 2 为汝瓷的侧面实体显微镜照片,从照片上可以看到胎釉结合处有一个明显的中间层。

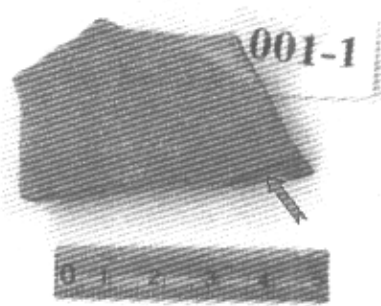


图 1 汝瓷样品 001-1

Fig. 1 Ru porcelain 001-1

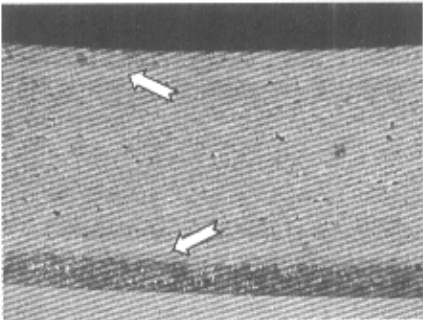


图 2 汝瓷的侧面实体显微镜照片

Fig. 2 Section of Ru porcelain photographed in stereomicroscope

从待测的汝瓷残片上选一个稍平的侧面(图 1 中箭头所指剖面),用磨机将此端面磨平,然后用 Cr_2O_3 抛光粉在抛光机上抛光,处理好后作为被测试样,放在 SRXRF 样品架上用橡皮泥固定待测。

在上述测试条件下进行测试。汝瓷残片抛光后的断面为测试面,控制步进的距离,从釉开始,在每隔 0.1mm 处测量数据,共测十三个点,直到瓷胎的内部。记录下每个点的实验条件和测试数据,将其放入数据库中进行分析。使用 Origin 软件对 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr 等元素含量在汝瓷断面变化的线扫描结果见图 3。

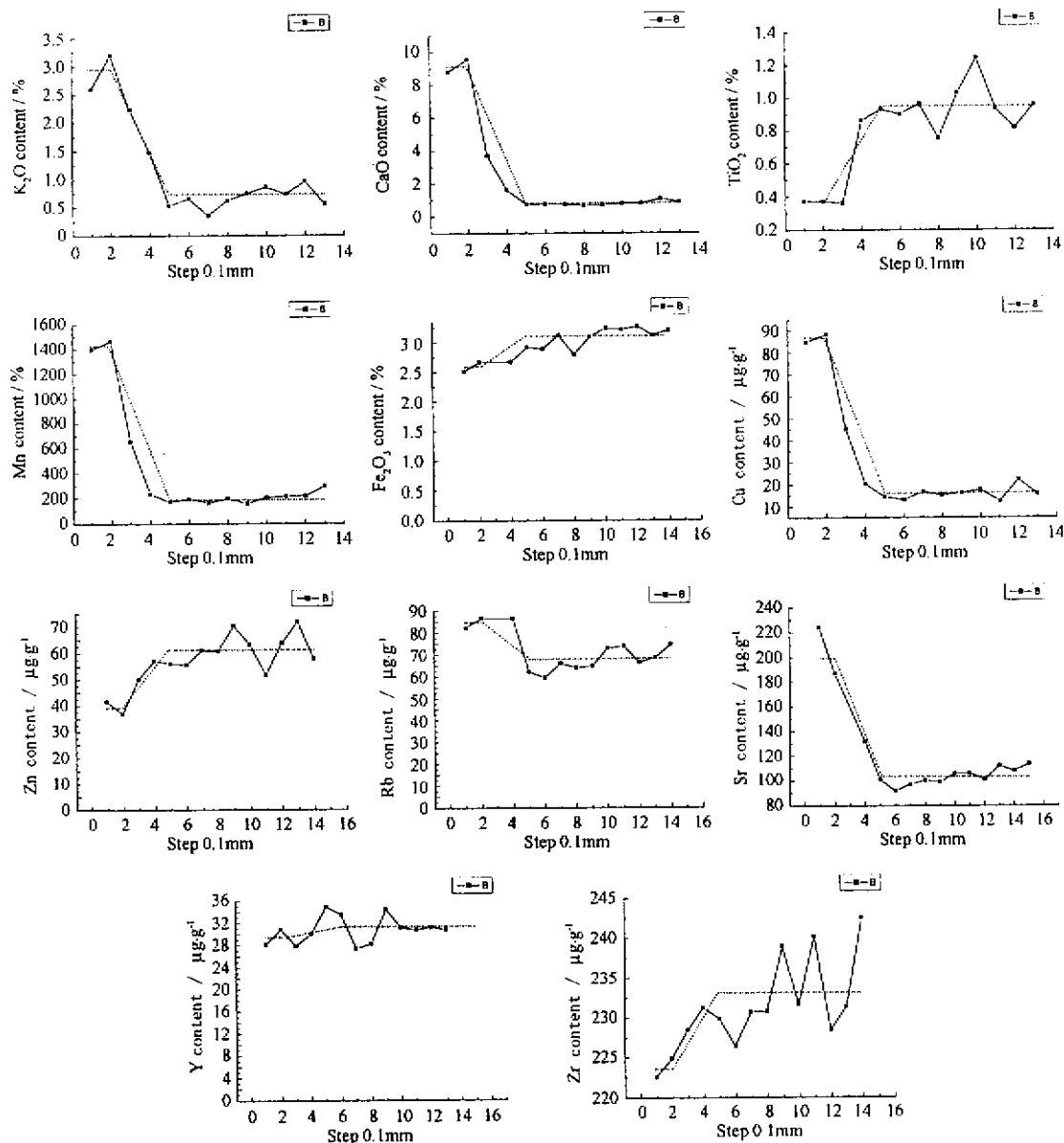


图 3 汝瓷中各元素含量线扫描变化图

Fig. 3 Change of content of elements in Ru porcelain

2 结果与讨论

(1) 从 SRXRF 的能谱图(见图 4)上分析得到 P, K, Ca, Ti, Ni, Ga, As, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Y, Ba, Pb 等 18 种元素。由于样品是在空气中测试的,原子序数在 15P 以下的元素,如 Si, Al 等虽然在瓷胎胎中含量很高,但因为其激发出来的特征 X 射线几乎都被空气吸收了,没有被检测出来。还有些元素,如 Ni, Ga, Ba 等含量很少,而 As K_{α} 线和 Pb L_{α} 线重叠,还有 Cr 由于处理样品时用了 Cr_2O_3 抛光粉,样品中 Cr 污染严重,这些测试数据很不可靠,故对这些元素不作定量分析。

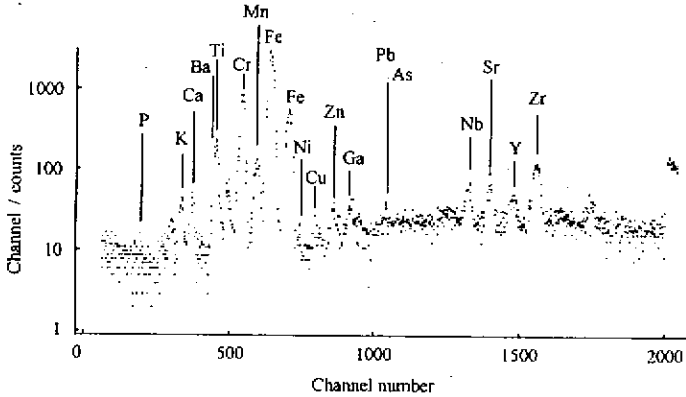


图 4 汝瓷胎的同步辐射 X 射线能谱图

Fig.4 SRXRF spectrum of Ru porcelain body

(2) 我们对 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr 等十一个元素作了定量分析,从 $C-I$ 校正曲线的相关系数 R 来看,除 TiO_2 是 0.90 外,其余的都是大于 0.91,从而说明这些校正曲线是可用的。表 2 中列出了瓷胎 9 个测试点的 11 个元素含量的平均值和标准偏差,表 3 中列出了瓷釉 2 个测试点的 11 个元素含量的平均值和标准偏差。所得的结果与李家治先生在中国科技史陶瓷卷中提供的汝瓷成分数据^[3]进行了比较,两者相近。

(3) 将 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr 等十一个元素的含量对瓷片侧面从釉到胎作含量线扫描变化图(见图 3)。图中实线表示实测数据分布情况,虚线分别表示瓷胎和瓷釉数据的平均值分布情况。从图 3 中可见,这十一种元素的含量几乎都在第 3、4 点处有较大的变化,通过对数据进行分析,并结合实验过程,我们认为第 1、2 点是汝瓷的瓷釉元素含量,第 5 点以后是汝瓷瓷胎中元素的含量,第 3、4 点是汝瓷中间层元素含量。由于使用的是瓷胎校准样品,故釉和中间层的含量测量误差可能偏大,但仍然可以说明元素在从釉到胎中含量的变化。

在图 3 中,汝瓷中间层的各元素含量都处在釉和胎之间,暗示着汝瓷的胎和釉对中间层的成分都有贡献,证明的确有中间层的存在,这是由于在汝瓷烧制过程中,釉在形成玻璃态的同时渗透进了胎中,并形成了中间层。由于釉的成分是玻璃态的,所以在偏光显微镜和扫描电镜下看不到此中间层的存在。

(4) 从光学和电子显微镜的观察与我们实验的结果来看,汝瓷可能是二次烧成的,瓷胎经过素烧再施釉后,在 $1200^{\circ}C$ 的窑温下烧制^[3]而成的,由于瓷釉已经形成了玻璃态,并渗入胎的表面,以玻璃态的形态存在胎的表面中。于此,导致中间层的密度大于瓷胎和瓷釉,使中间层元素的含量偏向于胎。

表 2 汝瓷胎元素含量平均值
Table 2 Average contents of elements
of Ru porcelain body

组分 Content	$\bar{C}$	标准偏差 σ
K ₂ O (%)	0.76	0.17
CaO (%)	0.78	0.11
TiO ₂ (%)	0.95	0.12
Mn (μg/g)	201.72	36.61
Fe ₂ O ₃ (%)	3.09	0.15
Cu (μg/g)	15.81	2.57
Zn (μg/g)	61.17	6.07
Rb (μg/g)	67.73	4.74
Sr (μg/g)	103.47	5.91
Y (μg/g)	31.21	2.46
Zr (μg/g)	233.07	4.28

表 3 汝瓷釉元素含量平均值
Table 2 Average contents of elements
of Ru porcelain glaze

组分 Content	$\bar{C}$	标准偏差 σ
K ₂ O (%)	2.90	0.30
CaO (%)	9.18	0.39
TiO ₂ (%)	0.37	3.82E-05
Mn (μg/g)	1429.79	32.36
Fe ₂ O ₃ (%)	2.59	0.08
Cu (μg/g)	86.58	1.78
Zn (μg/g)	39.18	2.39
Rb (μg/g)	84.43	4.74
Sr (μg/g)	205.54	18.46
Y (μg/g)	29.47	1.36
Zr (μg/g)	223.72	1.16

3 结论

通过对汝瓷的成分的线扫描分析,发现所测元素含量在汝瓷的中间层上都发生了规则的变化,这种变化与我们在显微镜下观测的结果相吻合。通过对实验结果的分析,汝瓷胎釉之间的确存在一个元素含量与两者相差很大的中间层,这个中间层在各元素含量的线扫描分析图上明显地可看出。我们认为这个中间层是在瓷胎经素烧、上釉后,在再烧制过程中瓷釉中的玻璃态物质渗入瓷胎表面而形成的。所以在实体光学显微镜下能够看见汝瓷胎釉的结合处有一个明显的中间层,而在偏光显微镜和扫描电镜下却看不到。

参 考 文 献

1 高正耀,王杰,陈显德,等. 核技术, 1997, 20(7) 399—403
GAO Zhenyao, WANG Jie, CHEN Xiande, *et al.* Nucl Tech, 1997, 20(7) 399—403

2 吴应荣,巢志喻,潘巨祥,等. 高能物理与核物理, 1997, 21(5) 475—480
WU Yinrong, CHAO Zhiyu, PAN Juxiang, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 1997, 21(5) 475—480

3 李家治. 中国科学技术史陶瓷卷. 北京 科学出版社, 1998. 270—277
LI Jiazhi. History of Science and Technology of China Volume porcelain. Beijing : Science Press, 1998. 270—277

Line scan analysis of the component of Ru porcelain by SRXRF method

ZHU Jian MAO Zhenwei YANG Yimin FENG Min WANG Changsui

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

SUN Xinmin GUO Musen

(Institute of Cultural Relic and Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450000)

HUANG Yuying HE Wei

(Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract

The technique of the SRXRF line scan analysis was used to measure contents of 11 elements at the broken plane of the Ru porcelain from porcelain glaze to body. It is found that there exists a great different layer of contents of elements between the porcelain glaze and body. The mechanism may be that in the process of firing the porcelain, materials of glass – glaze of porcelain glaze infiltrate into the surface of porcelain body, that could fit the phenomenon of observation by different microscopes (stereomicroscope, polarizing microscope and scanning electron microscope).

Key words SRXRF, Ru porcelain, Line scan analysis, Midst layer

CLC K854.2