

顶杆热膨胀法测定低温陶的烧成温度

杨长安¹, 曹志超¹, 罗宏杰^{1,2}, 朱建锋¹, 王 芬¹, 张 彪¹, 施 佩¹

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西科技大学文物保护科学与技术学院,
地下文物保护材料与技术教育部重点实验室, 西安 710021;

2. 上海大学文化遗产与信息管理学院, 硅酸盐质文物保护教育部重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 顶杆热膨胀法广泛应用于古陶瓷原始烧成温度的测定, 但对于烧成温度低于玻璃相形成温度的低温陶仍需改善。本工作以黏土为原料制备不同烧成温度下的黏土样品, 并采用 X 射线衍射仪、同步综合热分析仪和扫描电子显微镜等进行分析, 验证高岭石作为烧成温度标志物的合理性。然后, 对不同烧成温度下黏土样品的顶杆热膨胀曲线对应的一阶导曲线上高岭石的脱羟基膨胀峰进行拟合, 得到高岭石脱羟基膨胀峰与原始烧成温度的关系曲线。最后, 通过已知原始烧成温度的黏土样品验证关系曲线的准确性。本工作为顶杆热膨胀法测定低温陶的烧成温度提供理论和实验基础, 并为黏土为原料烧制的低温陶烧成温度的测定提供参考。

关键词: 顶杆热膨胀法; 低温陶; 烧成温度; 高岭石; 一阶导

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0640-07

网络出版时间: 2024-12-31



烧成温度是区分陶器和瓷器, 反映陶瓷质量的重要参数, 其测定为研究、复原陶瓷烧制工艺以及陶质文物的保护提供了关键信息。而且, 陶瓷烧成温度的提高和窑炉的改进密切相关, 它们为中国陶瓷的不断发展和进步创造了非常必要的条件, 也是中国陶瓷工艺发展过程中“三大技术突破”之一^[1]。因此, 烧成温度的测定是古陶瓷认知、复仿制、保护以及烧成技术等研究的基础问题。目前, 在古陶瓷烧成温度的测定中, 热膨胀分析法应用最为广泛, 即通过观察热膨胀曲线的拐点来推断古陶瓷的原始烧制温度^[2-4]。

1960 年, 中国科学院上海硅酸盐研究所周仁等^[5-6]利用炉体、热电偶、千分卡等自主搭建的测量设备, 率先创建了从热胀缩曲线中判断古陶瓷烧成温度的方法, 并测定了景德镇历代瓷器的烧成温度。随后, 研究者利用热膨胀分析法分别测定了汝窑、官窑、寿州窑、桂州窑等不同窑口瓷器的烧成温度。但对于原始烧成温度低于玻璃相形成温度的陶器,

热膨胀曲线上拐点所指示的温度实际上是玻璃相的生成温度, 而非其原始烧成温度^[7-8]。为了解决热膨胀法不能准确测定低温陶烧成温度的问题, 王昌燧等^[9-11]提出了一种“从较低温度起多次重复升温”的新方法, 并依据热膨胀曲线的有效下移成功测定了东胡林遗址出土陶片的原始烧成温度。然而, 古陶器在烧成过程中的实际温度波动、不均匀性以及复杂的热历史都会影响该方法的稳定性及准确性。

高岭石是陶土材料中普遍存在的一种矿物, 其在烧成过程中会发生一系列脱水和结构的变化。在 300~600 °C, 高岭石会经历脱羟基反应, 导致结构水的完全丧失, 并形成非晶态的偏高岭石^[12-15], 这一过程会引起热膨胀曲线的显著膨胀。

本工作提出了以高岭石作为烧成温度标志物测定低温陶烧成温度, 通过制备不同烧成温度下的黏土样品, 并测定其顶杆热膨胀曲线, 通过对其热膨胀曲线及其一阶导数曲线中膨胀峰的深入分析, 探究低温陶中高岭石脱羟基引起的膨胀与原始烧成温度

收稿日期: 2024-09-26。 修订日期: 2024-10-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52102108, 52102026); 陕西省外国专家服务计划项目(2024WZ-YBXM-17)。

第一作者: 杨长安(1980—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 施 佩(1990—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-26. Revised date: 2024-10-18.

First author: YANG Changan (1980—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: yangchangan@sust.edu.cn

Correspondent author: SHI Pei (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shipei7121@163.com

之间的关系,从而优化顶杆热膨胀法在低温陶原始烧成温度测定中的准确性和可靠性,为以黏土为原料烧制的低温陶烧成温度的测定提供参考。

1 实验

1.1 原料

以江苏宜兴的黏土为原料,通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定黏土原料的化学组成,结果如表 1 所示。

表 1 黏土原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of clay raw materials w/%							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
74.31	21.40	1.01	0.46	0.22	2.69	0.07	0.06

w—Mass fraction.

1.2 样品制备

首先将黏土碎块装入行星式球磨机(QM-3SP2 型)研磨,球磨机转速为 300 r/min,时间为 30 min,料、球、水质量比为 1.0:2.0:0.7。然后,使用电热鼓风干燥箱(101-1AB 型)将料浆进行干燥,使用研钵研磨并过 40 目筛(筛孔尺寸为 425 μm),用手动压片机(Pc-12)在 40 MPa 下压制 2 min,制得直径为 4 cm 的生坯。最后,将干燥后的生坯置于高温箱式电阻炉(KSL-1400X 型)中,分别烧至 500、600、700、800、900、1000 °C,升温速率为 5 °C/min,保温时间为 20 min,坯体的烧成制度曲线如图 1 所示。

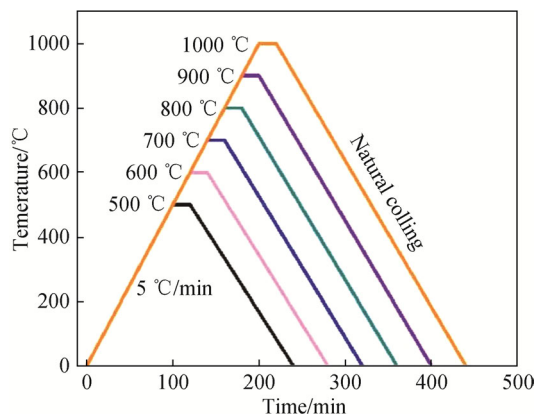


图 1 黏土样品的烧成制度曲线

Fig. 1 Burning system curve of clay samples

1.3 样品表征

采用 XGT-7200V 型 XRF 对不同烧成温度下样品表面的化学组成进行分析,半真空环境下,铈靶,工作电压为 30 kV,工作电流为 1 mA,束斑为 1.2 mm,测量时间 120 s。通过 Dandong Haoyuan 型粉末 XRD 对黏土原料和不同烧成温度下样品表面粉体的物相

进行分析,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 10°~70°,扫描速率为 6 (°)/min, XRD 谱处理使用 Jade6.0 软件中的结构数据库图谱进行比对确定物相。使用 STA409PC 型 TG-DTA 对黏土原料表面粉体的热质量损失等特征进行分析,温度范围为 30~1200 °C,升温速率为 10 K/min。利用 JSM-IT200 型扫描电子显微镜观察黏土原料和不同烧成温度下样品表面粉体的微观结构,工作电压为 20 kV、电流为 10.0 μA。应用 DIL402PC 型热膨胀仪对不同烧成温度下样品在重烧过程中的线性膨胀或收缩过程进行分析,试样尺寸为 25 mm × 5 mm × 5 mm,升温速率为 10 K/min,吹扫气为氮气,吹扫气流量为 50 mL/min。

2 结果与讨论

图 2 为黏土原料的 XRD 谱。由图 2 可见,石英、高岭石、云母、钾长石的特征峰清晰,且石英在 $2\theta=26.64^\circ$ 处的特征衍射峰强度远大于其他物相的特征峰,表明原料中存在较多的石英。为了进一步验证黏土原料中所含的矿物种类,对其进行 TG-DTA 分析,结果如图 3 所示。由图 3 可见,70~300 °C 阶段质量有少量损失(0.82 %),归因于黏土原料中机械吸附水的蒸发;在 300~670 °C 阶段 TG 曲线陡且直,质量损失为 6.17 %,其原因是黏土原料中高岭石等矿物结构水的脱除^[16-17],该反应过程如式(1)所示;在 670~1200 °C,原料质量损失 2.14 %,主要是由云母的热分解所致,该反应过程如式(2)所示。

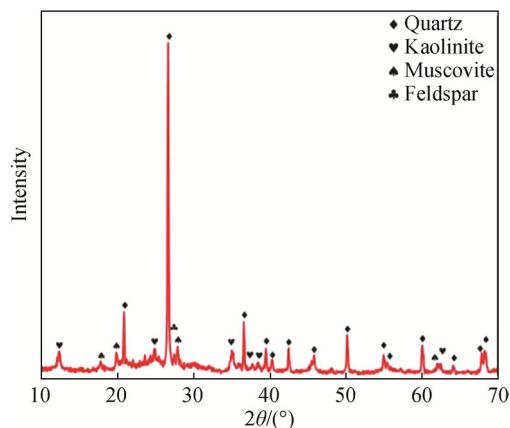
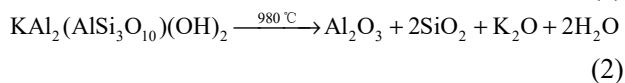
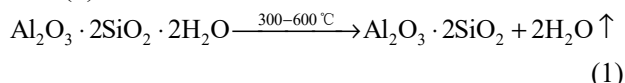


图 2 黏土原料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of clay raw materials

黏土原料在 80~90 °C 之间有明显的吸热峰, 与其表面失去吸附水有关; 在 445 °C 的吸热峰与高岭石结构水的排出并相变至偏高岭石有关; 在 585 °C 处的吸热峰是由于石英的晶相转变所致; 980 °C 处的吸热峰对应于云母的热分解^[18]。黏土原料质量损失和吸热峰在温度和物质的变化一致。

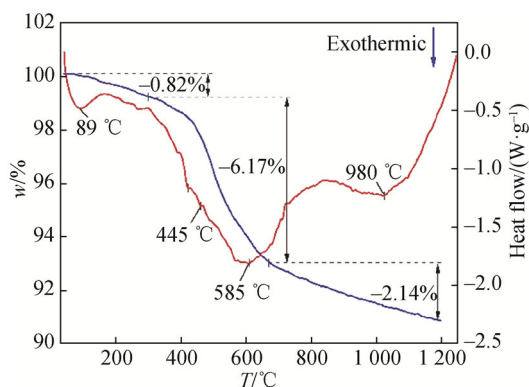


图 3 黏土原料的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA diagram of clay raw materials

表 2 为不同烧成温度下黏土样品的化学组成。由表 2 可知, 不同烧成温度下黏土样品的化学组成相差不大。考虑到矿物在烧成过程中可能经历的晶相转变, 进一步通过 XRD 分析不同烧成温度下黏土样品的物相, 结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出, 烧成温度为 500 °C 时黏土样品的特征峰与黏土原料相同, 都存在石英、高岭石、云母、钾长石。当烧成温度升至 600 °C 时, 高岭石的特征峰开始消失, 如图 4b 所示。高温下随着脱羟基反应的进行, 高岭石的结晶度降低, 衍射峰强度迅速减弱, 最终呈现出无定形物质的衍射特征。当烧成温度升至 1000 °C 时, 样品中云母的特征峰消失, 这是云母发生了热分解反应所致。基于 XRD 结果可知, 1000 °C 之前, 不同烧成温度下黏土中高岭石的特征衍射峰强度随着烧成温度的升高发生了变化, 因此可以将高岭石作为与烧成温度有关的标志物。

图 5 为黏土原料和不同烧成温度下黏土样品的

SEM 照片。由图 5 可以看出, 黏土原料中的高岭石以层片状结构存在(见图 5a), 随着烧成温度的升高, 层片状碎片逐渐增加, 这是由于高岭石脱除内外羟基变为偏高岭石时, 其内部的铝氧八面体层结构被破坏, 但硅氧四面体层保持原有层状结构特征^[19], 所以偏高岭石仍会有部分层片状结构特征(图 5b~图 5e)。当烧成温度升至 900 °C 时, 层片状碎片开始减少, 向更加致密、圆润的形态转变(见图 5f), 原因是 Al_2O_3 开始分凝, 生成新相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所致^[20]。烧成温度的升高引起高岭石结构的逐步转变, 证明高岭石可以作为判定烧成温度变化的有效标志物。

图 6 为不同烧成温度下黏土样品的热膨胀曲线及其分析图。由图 6a 可见, 所有样品的转折点都很明显, 经计算, 其中烧成温度为 500~800 °C 的黏土样品转折点温度分别为 920、925、927、930 °C, 与其原始烧成温度相差较大; 烧成温度为 900、1000 °C 的黏土样品转折点温度分别为 950、1040 °C, 与其原始烧成温度相差较小, 所有样品的热膨胀曲线在转折点之后仍然持续收缩。由图 6b 可以看出, 烧成温度为 500~800 °C 的黏土样品, 转折点温度分别对应 875、879、885、892 °C, 与其原始烧成温度相差较大; 烧成温度为 900 °C 的黏土样品, 其转折点温度为 895 °C, 与其原始烧成温度仅相差 5 °C; 烧成温度为 1000 °C 的黏土样品的转折点温度为 965 °C, 与其原始烧成温度相差 35 °C。该结果进一步验证, 对于原始烧成温度低于玻璃相形成温度的样品, 其顶杆热膨胀曲线及其一阶导数曲线中拐点温度都为玻璃相形成温度, 不是其原始烧成温度。而且, 在热膨胀一阶导数曲线中可以观察到, 900 °C 前仅有高岭石的脱羟基膨胀峰和石英的晶型转变膨胀峰, 这 2 个峰位几乎不随烧成温度的变化而改变。由于石英的晶型转变为可逆转变^[21], 故对石英的晶型转变膨胀峰不做讨论, 可通过对高岭石的脱羟基膨胀峰进行拟合, 得到高岭石脱羟基膨胀峰与原始烧成温度的关系曲线。

表 2 不同烧成温度下黏土样品的化学组成

Table 2 Chemical composition of clay samples at different firing temperatures

w/%

Firing temperature/°C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
500	68.66	24.36	1.69	0.25	0.25	3.65	1.06	0.08
600	68.68	24.53	1.73	0.22	0.33	3.73	0.70	0.07
700	68.07	24.46	1.69	0.65	0.21	3.65	1.19	0.08
800	69.42	23.67	1.68	0.57	0.30	3.46	0.83	0.08
900	68.05	24.27	1.66	0.36	0.24	4.14	1.21	0.07
1 000	68.22	24.04	1.69	0.21	0.30	3.76	1.72	0.07

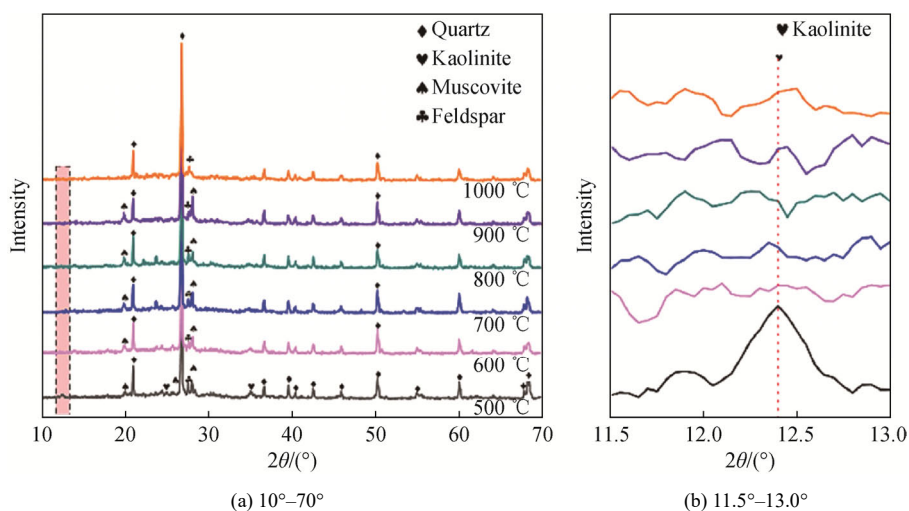


图 4 不同烧成温度黏土样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of clay samples at different firing temperatures

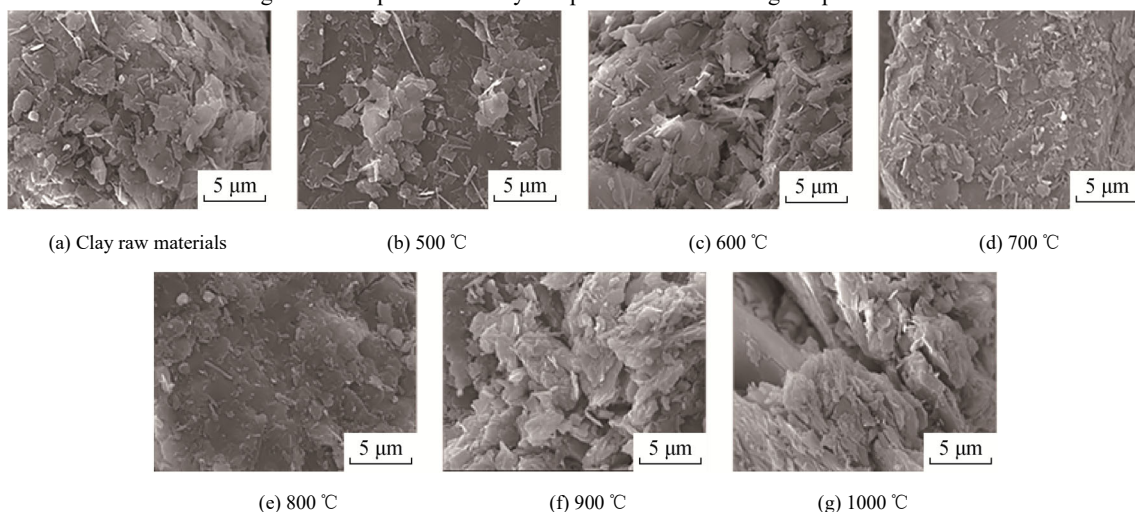


图 5 黏土原料和不同烧成温度下黏土样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of clay raw materials and clay samples at different firing temperatures

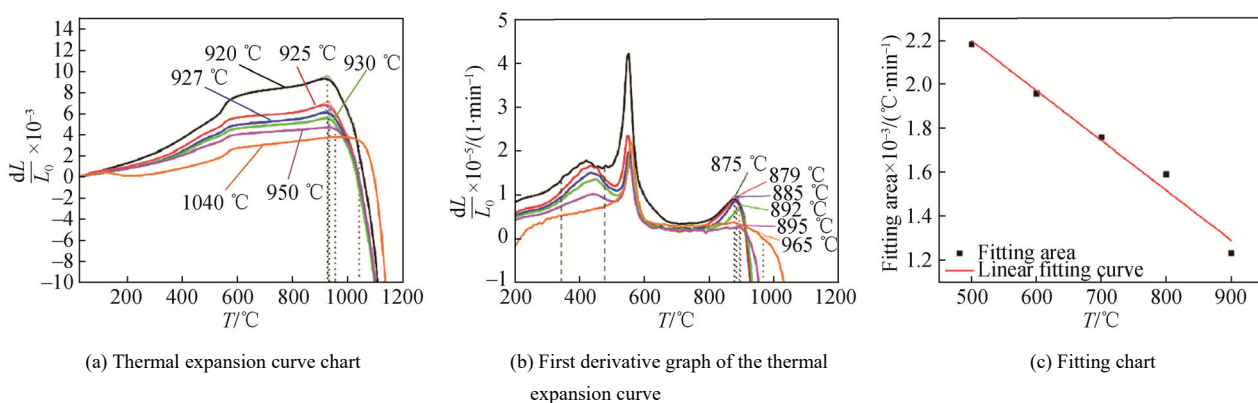


图 6 不同烧成温度下黏土样品的热膨胀曲线及其分析图

Fig. 6 The thermal expansion curves and their analysis graphs of clay samples at different firing temperatures

由图 6b 可知, 高岭石脱羟基引起的热膨胀主要集中在 340~480 °C, 利用 origin 专业绘图软件, 对烧成温度为 500~900 °C 的黏土样品中高岭石的脱羟基膨胀峰在此范围内进行面积积分, 积分过程中不

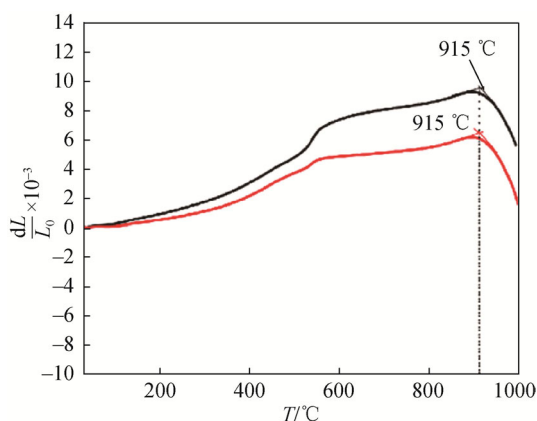
连接端点作为基线, 输出的面积类型为数学面积, 其结果如表 3 所示。图 6c 为黏土样品一阶导数曲线积分面积与烧成温度的线性拟合图, 对应的拟合结果如式(3)。

$$A = -2.2784817 \times 10^{-6}T + 3.3378709 \times 10^{-3} \quad (3)$$

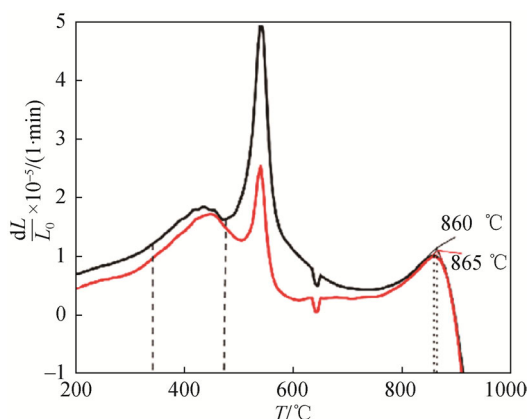
为验证式(3)的准确性,在相同实验条件下制得 550、650 °C 的验证黏土样品,并对其进行顶杆热膨胀测试,结果如图 7 所示。使用 origin 专业绘图软件对验证黏土样品的高岭石脱羟基膨胀峰进行相同面积的截取及积分,将所得的积分面积代入式(3)中,计算所得的烧成温度分别为 509 °C 和 615 °C,与原始烧成温度偏差不大,分别为 41 °C 和 35 °C(表 4)。通过实验验证,可以使用顶杆热膨胀法对以黏土为原料烧制的低温陶原始烧成温度进行测定。

表 3 不同烧成温度下黏土样品一阶导数曲线的积分面积
Table 3 Fitting area of first-order derivative curve of clay samples at different firing temperatures

Firing temperature/°C	500	600	700	800	900
Integral area $\times 10^{-3}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	2.182 5	1.958	1.757 8	1.587 8	1.228 3



(a) Thermal expansion curves chart



(b) First derivative graph of the thermal expansion curves

图 7 验证黏土样品的热膨胀图及其一阶导数曲线

Fig. 7 Verification of the thermal expansion plot and its first derivative curve of clay samples

表 4 验证黏土样品的一阶导数曲线的积分面积及计算所得烧成温度

Table 4 Verify integral area of first-order derivative curve of clay sample and calculated firing temperature

Original firing temperature/°C	Integral area $\times 10^{-3}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	Firing temperature/°C
550	2.177 1	509
650	1.936 1	615

3 结论

1) 玻璃相形成温度以前,随着烧成温度的升高,黏土样品中高岭石失去其结构中的羟基,逐步转变为偏高岭石,因此高岭石可以作为判定烧成温度变化的有效标志物。

2) 随着烧成温度的升高,高岭石脱羟基热膨胀峰的强度逐渐减弱。对不同烧成温度下样品的热膨胀曲线取一阶导,并对高岭石脱羟基峰进行拟合,发现其与烧成温度之间存在线性关系:

$$A = -2.2784817 \times 10^{-6}T + 3.3378709 \times 10^{-3}$$

3) 采用烧成温度分别为 550 °C 和 650 °C 的黏土样品验证拟合公式的合理性,计算所得烧成温度与其原始烧成温度偏差均小于 50 °C,证明可应用顶杆热膨胀法对以黏土为原料烧制的低温陶器的烧成温度进行测定。

参考文献:

- [1] 李家治. 中国古陶瓷工艺发展过程——五个里程碑和三个重大技术突破[J]. 装饰, 1993(4): 48–49.
LI Jiazhi. Decoration, 1993(4): 48–49.
- [2] 鲁晓珂, 徐娣松, 李伟东. 顶杆热膨胀法测定古陶瓷烧成温度的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2020, 32(5): 70–80.
LU Xiaoke, XU Changsong, LI Weidong. Sci Conserv Archaeol, 2020, 32(5): 70–80.
- [3] 李迎华, 王昌燧. 瓷器测温的模拟实验研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 443–447.
LI Yinghua, WANG Changsui. J Ceram, 2011, 32(3): 443–447.
- [4] 丁银忠, 李媛, 李合, 等. 实验法探讨瓷胎元素组成和烧成温度对热膨胀法测温的影响[J]. 文物保护与考古科学, 2023, 35(2): 81–89.
DING Yinzhong, LI Yuan, LI He, et al. Sci Conservation archaeol, 2023, 35(2): 81–89.
- [5] 周仁, 李家治. 景德镇历代瓷器胎、釉和烧制工艺的研究[J]. 硅酸盐学报, 1960(2): 49–63.
ZHOU Ren, LI Jiazhi. J Chin Ceram Soc, 1960(2): 49–63.
- [6] 周仁, 李家治. 中国历代名窑陶瓷工艺的初步科学总结[J]. 考古学报, 1960(1): 89–104.
ZHOU Ren, LI Jiazhi. J Chin Archaeol, 1960(1): 89–104.
- [7] TITE M S. Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion: A reassessment[J]. Archaeometry, 1969, 11(1): 131–143.
- [8] 童永东, 汪常明. 热膨胀法在古陶瓷测温研究中的应用与探索[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2017, 23(3): 33–39.

- TONG Yongdong, WANG Changming. J Guangxi Univ:Nat Nat Sci Ed, 2017, 23(3): 33–39.
- [9] 刘煜, 宋江宁, 刘歆益. 周原出土铸铜遗物的分析检测[J]. 考古与文物, 2007(4): 94–100.
- LIU Yu, SONG Jiangning, LIU Xinyi. Archaeol Cult Relics, 2007(4): 94–100.
- [10] 周理坤, 王涛, 李琨, 等. 南庄头遗址早期陶器烧成温度研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 148–152.
- ZHOU Likun, WANG Tao, LI Jun, et al. Rock Miner Anal, 2010, 29(2): 148–152.
- [11] 张怡, 朱剑, 王涛, 等. 低温陶瓷的烧成温度测定及其初步应用[J]. 南方文物, 2012(1): 140–146.
- ZHANG Yi, ZHU Jian, WANG Tao, et al. Cult Relics South China, 2012(1): 140–146.
- [12] 刘长龄. 自然界发现的高岭石加热相变系列总结[J]. 硅酸盐通报, 1987(6): 7–12.
- LIU Changling. J Chin Ceram Soc, 1987(6): 7–12.
- [13] PLATOV Y T, PLATOVA R A, MOLODKINA P G. Using decomposition of IR spectra to analyze structural-phase transformations of kaolinite[J]. J Appl Spectrosc, 2021, 87(6): 1029–1036.
- [14] DRITS V A, DERKOWSKI A, SAKHAROV B A, et al. Experimental evidence of the formation of intermediate phases during transition of kaolinite into metakaolinite[J]. Am Min, 2016, 101(10): 2331–2346.
- [15] 童永东. 热膨胀法陶瓷测温多因素分析及在广西古陶瓷中的应用研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2018.
- TONG Yongdong. Multi-factor analysis of ceramic temperature measurement by thermal expansion method and its application in ancient ceramics in Guangxi[D]. Nanning: Guangxi University for Nationalities, 2018.
- [16] 杨红梅, 吴逍, 杨宜坪等. 高铁型煤系高岭土矿物学属性及其煅烧相变与活化效能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(10): 3142–3149.
- YANG Hongmei, WU Xiao, YANG, Yiping et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(10): 3142–3149.
- [17] 曹永丹, 李彦鑫, 张金山等. 细度和煅烧温度对煤矸石火山灰活性及微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1153–1158.
- CAO Yongdan, LI Yanxin, ZHANG, Jinshan et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1153–1158.
- [18] PAPADOPOULOU D N, LALIA-KANTOURI M, KANTIRANIS N, et al. Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization[J]. J Therm Anal Calorim, 2006, 84(1): 39–45.
- [19] 曹德光, 苏达根, 杨占印, 等. 偏高岭石的微观结构与键合反应能力[J]. 矿物学报, 2004, 24(4): 366–372.
- CAO Deguang, SU Dagen, YANG Zhanyin, et al. Acta Miner Sin, 2004, 24(4): 366–372.
- [20] 匡敬忠, 邱廷省, 施芳. 热处理对高岭石结构转变及活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 258–264.
- KUANG Jingzhong, QIU Tingsheng, SHI Fang. Chin J Nonferrous Met, 2012, 22(1): 258–264.
- [21] 傅国飞, 徐洪武. 两种不同燧石中 α -石英 β -石英相变的研究[J]. 地质科学, 1992(1): 50–54.
- FU Guofei, XU Hongwei. Sci Geol Sin, 1992(1): 50–54.

Determination of Firing Temperature of Low-Temperature Ceramics by Rod Expansion Method

YANG Changan¹, CAO Zhichao¹, LUO Hongjie^{1,2}, ZHU Jianfeng¹, WANG Fen¹, ZHANG Biao¹, SHI Pei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, College of Cultural Relics Protection Science and Technology, Key Laboratory of Materials and Technology for Underground Cultural Relics Protection, Ministry of Education, Xi'an 710021, China; 2. School of Cultural Heritage and Information Management, Shanghai University, Key Laboratory of Silicate Cultural Relics Protection, Ministry of Education, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Introduction Thermal expansion analysis is a most widely used method for determining the firing temperature of ancient ceramics, which infers the original firing temperature of ancient ceramics *via* analyzing the inflection point of the thermal expansion curve. However, for the pottery at an original firing temperature that is lower than the formation temperature of glass phase, the inflection point on the thermal expansion curve is actually the formation temperature of glass phase rather than original firing temperature. To solve a problem of inaccurate determination of low-temperature pottery firing temperature by a thermal expansion method, clay samples fired at different temperatures were prepared with clay as a raw material, and analyzed by X-ray diffraction (XRD), synchronous comprehensive thermal analyzer (TG-DTA), and scanning electron microscopy (SEM). In addition, the first derivative curve corresponding to the top rod thermal expansion curve of clay samples fired at different temperatures fitted to the dehydroxylation expansion peak of kaolinite, and the relationship curve between the dehydroxylation expansion peak of kaolinite and the original firing temperature was also obtained.

Methods A clay as a raw material was processed by grinding, screening, drying, pressing, and sintering at different temperatures. Afterwards, the cylindrical samples with a diameter of 5 mm and a length of 25 mm were prepared with clay by polishing. The thermal behavior of clay raw materials was determined by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). The chemical composition, phase composition, and microstructure of the raw materials and the samples fired at different temperatures were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The linear expansion or contraction process of the samples during the refiring process at different firing temperatures was tested by a thermal expansion instrument.

Results and discussion The XRF spectra show that the chemical composition of raw materials and samples at different firing temperatures is the similar. The XRD patterns and TG–DTA analysis of raw materials indicate that the dehydroxylation of kaolinite occurs at 300–600 °C. Based on the XRD patterns, the phases in clay samples fired at different temperatures are consistent with those in clay raw materials. At < 900 °C, the characteristic diffraction peak intensity of kaolinite in clay samples fired at different temperatures changes with the increase of firing temperature. The SEM images show that the typical layered structure of kaolinite in clay raw material begins to lose its structural hydroxyl groups and gradually transforms into metakaolinite, and this transformation gradually deepens as the firing temperature increases. The results of the thermal expansion test of clay samples fired at different temperatures indicate that there is a linear relationship between the dehydroxylation expansion peak of kaolinite on the first derivative curve of thermal expansion and its original firing temperature. This linear relationship can be expressed by a formula, *i.e.*, $A = -2.278\,481\,7 \times 10^{-6}T + 3.337\,870\,9 \times 10^{-3}$. To verify the accuracy of the formula, the thermal expansion test of clay samples is conducted using a push rod, and the calculated firing temperature is not significantly different from its original firing temperature, which are 41 °C and 35 °C, respectively. The push rod thermal expansion method can be thus used to determine the original firing temperature of low-temperature pottery made from clay.

Conclusions Before the glass phase formation temperature, kaolinite in the sample could lose the hydroxyl group in its structure and gradually transform into metakaolinite as the firing temperature increases, thus causing the expansion of the thermal expansion curve. The intensity of the thermal expansion peak of kaolinite dehydroxylation gradually decreased as the firing temperature increased. The first-order derivatives of the thermal expansion curves of the samples fired at different temperatures were taken, fitting the kaolinite dehydroxylation peak. This linear relationship with the firing temperature could be expressed by a formula, *i.e.*, $A = -2.278\,481\,7 \times 10^{-6}T + 3.337\,870\,9 \times 10^{-3}$. The clay samples fired at 550 °C and 650 °C were used for the thermal expansion curves, respectively. The clay samples fired at 550 °C and 650 °C were used to verify the reasonableness of the fitting formula. It was indicated that the firing temperature of low-temperature pottery made of clay could be determined by the top bar thermal expansion method.

Keywords top rod thermal expansion method; low temperature pottery; firing temperature; kaolinite; first-order guide