

文章编号: 1007-9629(2004)03-0245-07

杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的显微结构

李伟东, 李家治, 邓泽群, 吴隽, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 选取杭州凤凰山麓老虎洞窑南宋和元代地层出土的青釉瓷片, 应用能量色散 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、光学显微镜、高温显微镜、场发射扫描电子显微镜、高分辨率透射电子显微镜等手段, 从釉的析晶及分相的物理化学基础入手, 研究了瓷釉的显微结构和相组成。首次发现南宋和元代地层出土瓷釉都是析晶一分相釉, 并探讨了釉呈色及玉质感形成与显微结构和化学组成的关系。

关键词: 南宋官窑; 青釉瓷; 显微结构; 析晶; 分相

中图分类号: TQ174; N09 **文献标识码:** A

Microstructure of the Sherds Excavated from Laohudong Kiln Site at the Foot of Fenghuangshan Hill in Hangzhou

LI Wei-dong, LI Jia-zhi, DENG Ze-qun, WU Jun, GUO Jing-kun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Green-glazed porcelain sherds excavated from the Southern Song and Yuan strata of Laohudong kiln site at the foot of Fenghuangshan Hill in Hangzhou were adopted as test samples. Based on the physico-chemical principles for crystallization and phase separation of the glazes, microstructure and phase composition were investigated by means of energy-dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffraction, high temperature microscopy, field emission electron microscopy and transmission electron microscopy. For the first time, the study demonstrates that the glazes from both the Southern Song and Yuan strata are crystalline-phase separated glazes. The influences of microstructure and composition upon color generation and formation of jade-like feel are discussed.

Key words: Southern Song Guan kiln; green-glazed porcelain; microstructure; crystallization; phase separation

宋王朝南迁后, 在浙江临安(今杭州)凤凰山麓老虎洞(修内司附近)和乌龟山麓郊坛下先后建立了 2 处御用窑场, 世称南宋官窑。目前最早的记载见于南宋顾文荐的《负暄杂录》:“宣政间, 京师自置烧造, 名曰官窑。中兴渡江, 有邵成章提举后苑, 号邵局。袭徽宗遗制, 置窑于修内司, 造青器, 名内窑。澄泥为范, 极其精致。油色莹澈, 为世所珍。后郊下别立新窑, 亦曰官窑, 比旧窑大不侔矣。”南宋官窑的杰出成就, 主要表现在工艺、形制、艺术等方面。它继承了越窑的工艺传统, 吸收了北方诸名窑特别是汝窑的器形设计艺术和特殊工艺, 采用当地原料, 创烧了具备薄胎厚釉、紫口铁足等特征的裂纹釉, 釉色以粉青为上, 使我国青釉瓷的质量达到了前所未有的高度, 实现了实用与美观相

收稿日期: 2003-09-01

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KJ9X-No. 4)

作者简介: 李伟东(1966-), 女, 上海人, 中国科学院上海硅酸盐研究所副研究员, 博士。

统一的艺术效果^[1].老虎洞窑址经科学发掘,在南宋地层和元代地层出土了大量青瓷片,根据科学测定结果,已先后发表了2篇论文^[2,3].本文从显微结构入手,揭示瓷釉艺术外观背后隐藏的科学规律,研究釉呈色及玉质感形成与显微结构和化学组成的关系.

1 实验

研究对象为杭州凤凰山老虎洞窑南宋地层(南宋修内司官窑)出土的青瓷残片4件,编号S1~S4,元代地层(传世哥窑)出土的青瓷残片4件,编号Y1~Y4,瓷片由杭州市文物考古研究所提供.

采用日本产D/max 2550V型全自动X射线衍射仪分析胎和釉的晶相组成.

用美国产EDAX Eagle-IIITMProbe型能量色散X射线荧光光谱仪测定釉的化学组成.

采用德国产MHO-2型高温显微镜观察釉的高温受热行为,以此推测釉的烧成温度.制样方法为:将釉研磨成细粉后压制成 $\Phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的圆柱体试样,将圆柱体刚开始软化(边缘变圆)的温度定义为变形温度DF,试样高度与宽度之比为0.5和0.2时所对应的温度分别定义为半球温度HP和流动温度FP,而烧成温度应略高于HP.

用德国产Leitz偏光显微镜观察胎和釉的低倍显微结构.

用日本产JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(带EDS)观察釉的显微结构,测定相组成.

用日本产JEM-2100型高分辨率透射电子显微镜(带EDS及SAD)观察釉的显微结构,测定相组成并确定晶态或非晶态.

瓷片外观特征列于表1.

表1 老虎洞窑南宋和元代地层出土青釉瓷片的外观特征

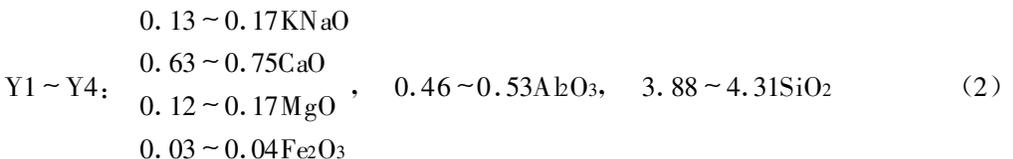
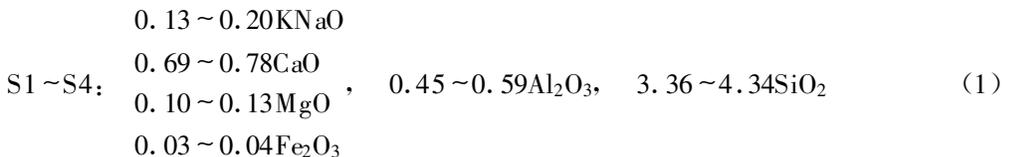
Table 1 Appearance description of the green glazed sherds from the Southern Song (S1~S4) and Yuan (Y1~Y4) strata at Laohudong kiln site

| No. | Glaze | Body |
|-------|---|-------------------------|
| S1 | Pale green opaque glaze, semi-lustrous surface, sparse crackles | 1.1~1.2 mm in thickness |
| S2 | Yellowish green opaque glaze, lustrous surface, sparse crackles | 1.1~1.3 mm in thickness |
| S3 | Grayish green opaque glaze, lustrous surface, fine crackles | 1.0~1.2 mm in thickness |
| S4 | Pale green opaque glaze, semi-lustrous surface, sparse crackles | 1.0~1.2 mm in thickness |
| Y1~Y4 | Pale green opaque glaze, semi-lustrous surface, sparse crackles | 1.0~1.5 mm in thickness |

2 实验结果及讨论

2.1 釉的化学组成

南宋和元代2个地层出土的青瓷釉均属于钙釉,釉式范围如下所示



2.2 釉在高温显微镜下的受热行为

S4和Y1釉的高温受热行为特征温度列于表2,由表2可见,S4和Y1釉在烧成温度范围及釉

的高温粘度变化行为方面都相似, 釉的成熟温度则略高于 1 200 °C.

表 2 釉的高温受热行为特征温度

Table 2 Characteristic temperatures for heating behavior of glazes

°C

| No. | Deformation point | Hemisphere point | Flowing point |
|-----|-------------------|------------------|---------------|
| S4 | 1 112 | 1 186 | 1 370 |
| Y1 | 1 015 | 1 195 | 1 377 |

2.3 胎釉的显微结构和物相组成

老虎洞窑青釉瓷的特征是厚釉薄胎, 均采用坯体素烧、多次施釉和还原焰烧成的工艺. XRD (见图 1, 2)及显微镜研究证实, 南宋和元代地层出土瓷片胎的物相种类相似, 有莫来石、残留石英、粘土团、玻璃相、气孔等. 由于胎中较高浓度的 Al³⁺向釉中扩散, 中间层在靠釉的区域形成了钙长石晶体密集层. 而所选 2 个地层出土釉的物相种类也相似, 为钙长石 (CAS₂)晶体、玻璃相、残余石英颗粒、未熔釉料团和釉泡, 且南宋和元地层出土瓷釉都属析晶一分相釉, 但二者在显微结构上有明显区别, 表现为南宋地层出土瓷片 (见图 3)的釉层中一般都含有大量的柱状或针状 CAS₂晶体、少量残留石英及少量较大的釉泡 (> 10 μm), 产生散射效应的主要是 CAS₂ 晶体及分相结构. 而元代地层(Y 系列)出土青瓷釉 (见图 4) 中则晶体数量极少, 相应的分相区域也较小, 但釉中含有大量 1 μm 直径左右的小气泡, 充当光散射粒子. 2 个地层出土釉中都存在晶间或晶体周缘的分相结构, 详见下文论述.

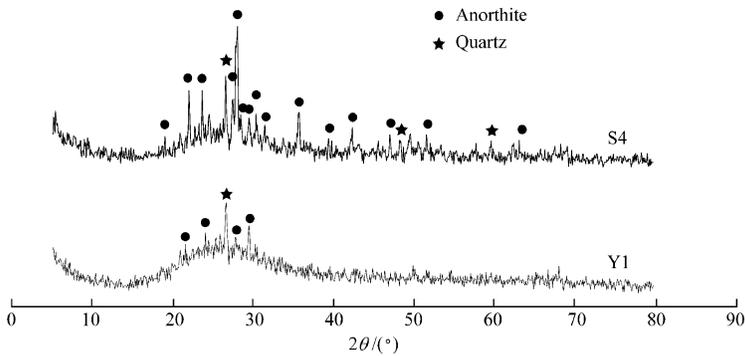


图 1 釉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of glazes

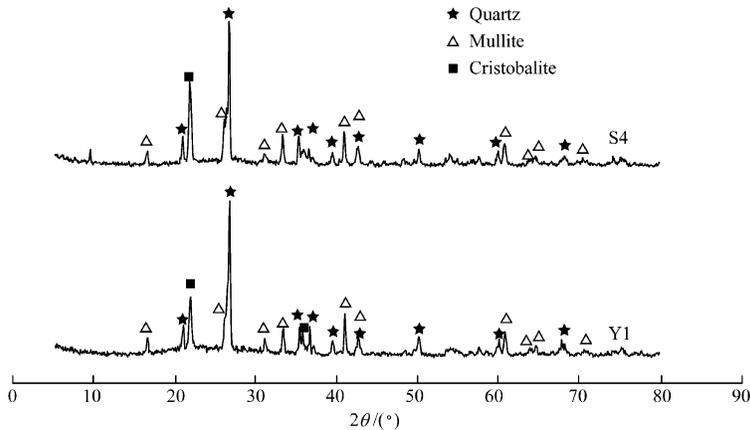
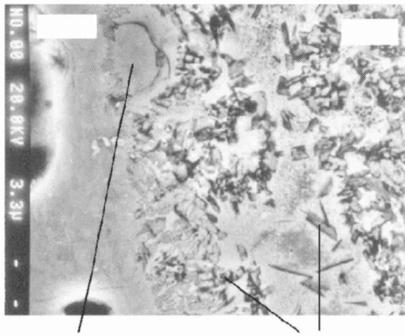
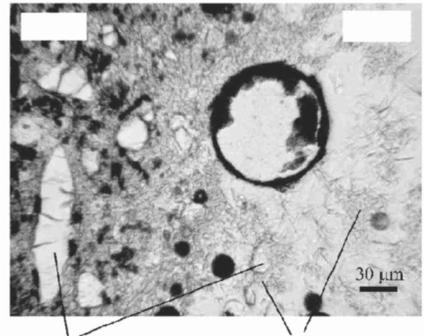


图 2 胎的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of bodies



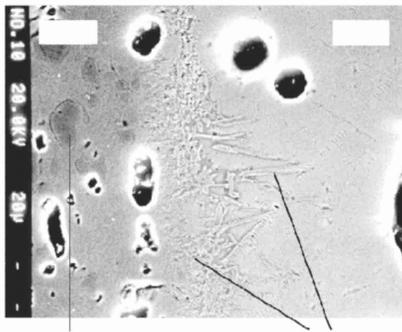
(a) FESEM image of S2, showing large amount of anorthite at body-glaze intersection as well as within glaze



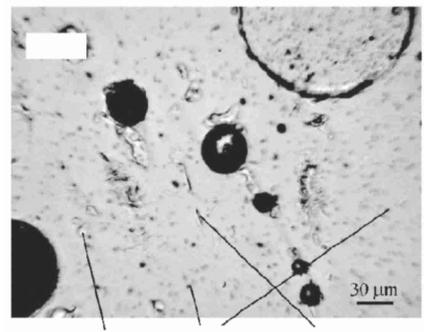
(b) OM image of S4, showing large amount of anorthite at body-glaze intersection as well as within glaze

图3 南宋地层出土青釉瓷片的显微结构

Fig. 3 Microstructure of green-glazed sherds from the Southern Song stratum



(a) FESEM image showing a dense anorthite layer at body-glaze intersection



(b) OM image showing scarce crystal but many small bubbles in glaze

图4 元代地层出土青釉瓷片 Y1 的显微结构

Fig. 4 Microstructure of green-glazed sherd Y1 from the Yuan stratum

2.4 釉析晶及分相的物理化学基础

将 MgO 并入 CaO , 并略去其它组分, 将重新计算的 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 3 种氧化物组成(质量分数)标于 $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 平衡相图中, 发现所有釉的化学组分点都位于钙长石初晶区的上部或附近(见图 5), 为 CAS_2 的析晶提供了化学和热力学条件。虽然釉组成点位于 $SiO_2-CS-CAS_2$ 三角形内, 然而实际的瓷釉烧成过程是一个非热力学平衡的过程, 釉料的熔融也并不完全, XRD 证实, 瓷釉中仅仅析出了与 $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 三元平衡相图中组分点对应的初晶相钙长石, 第二、第三晶相鳞石英和 α -硅灰石并未析出。析晶以后液相对 SiO_2 , CaO 和 Al_2O_3 而言又呈不饱和状态, 因此釉料的进一步溶解过程和钙长石析晶过程不断交替进行, 促使钙长石晶体不断长大。参考 $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 三元相图, $1170^\circ C$ 以上 CAS_2 晶体都会发生回熔, 对含有一定量助熔成分 K_2O , Fe_2O_3 等的液相而言, 该回熔温度应更低一些。所以, 釉中 CAS_2 晶体的存在状态, 即数量和形貌是与所对应的动力学条件下 CAS_2 的熔析平衡状态直接相关的, 这一原则适用于整个烧成过程中的各个阶段, 包括升温、保温和降温, 至于各阶段的贡献大小则取决于某个特定的动力学制度, 即窑炉的温度制度和气氛制度。伴随着釉料熔融以及钙长石晶体的熔析平衡过程, 液相中同时发生着另外一个过程, 即液相中局部的液-液分相结构的混溶和不混溶之间的动态平衡过程, 局部的分相区域不是在釉中随意分布的, 而是与 CAS_2 析晶后液相组成的改变、以及受动力学条件所限使离子扩散不充分造成的局部化学组成不均匀直接相关, 有许多变化的可能性。最终结构是对应釉烧制度的动力学因素和釉化学组成所决定的热力学因素共同作用的结果。在釉层中的未熔石英颗粒和未熔釉料团以及较多的气泡都会提供非均匀成核的有利成核位, 而分相结构不是存在于整个玻璃相中, 它是与

CAS₂ 的析晶相伴生的, 出现在晶体的周缘及晶丛的间隙中. 分相的形貌、尺度以及分相区域的大小与晶体的大小、密集程度直接相关. 釉层中析出的晶体大小不一, 宽度为几十纳米至十几微米, 长度则是十几至几百微米. OM 研究表明, 析出的晶体往往以一组一组的分簇聚集的状态存在, 各簇之间相距较远, 簇与簇之间的玻璃相往往是均匀不分相的, 而晶簇内部的晶间玻璃相则往往出现液相分离, 晶体较稀疏区域出现的分相现象可能仅限于晶体周缘.

在 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元相图中有一个亚稳不混溶区, 950 °C 以上的二液分相区界线如图 5 所示^[4], 该亚稳不混溶区内的大部分组成落在 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元相图中的方石英初晶区, 小部分落在鳞石英或 α-硅灰石的初晶区内. 靠近亚稳不混溶区的玻璃组成都会存在不同程度的分相. 钙长石 CAS₂ 的理论化学组成(质量分数)为: SiO₂ 43.19%, CaO 20.16%, Al₂O₃ 36.65%, 因此 CAS₂ 的析出会导致附近玻璃相中 Al³⁺ 浓度的迅速下降, 组成点迅速往 CaO-SiO₂ 连线方向移动, 接近或进入 950 °C 以上的二液亚稳不混溶区, 析晶倾向迅速减弱, SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比迅速上升. 由于动力学条件所限, 该组成玻璃无法按照热力学平衡条件继续析晶, 而是因组成点移动, 落在了 950 °C 以上的亚稳不混溶区而发生液-液分相. Kingery 等^[3] 在 1983 年发表了 K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统含 (73.5 ± 3.5)% (摩尔分数) SiO₂ 截面附近在 1 200 °C 以上的分相区界线相图, 界限内的玻璃组成就落在 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元相图中的方石英初晶区内, 实际上就在 950 °C 以上的二液分相区界线之内, 分相产生的富钙相落在 α-硅灰石初晶区, 而 α-硅灰石晶体通常只在经过热处理后的乳浊样品中出现.

基于以上分析, 本研究中 K₂O(Na₂O)-CaO(MgO)-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 多元系统青瓷釉因其化学组成落在钙长石初晶区附近, 具有很大的析晶倾向, 而熔体析晶后晶体附近的玻璃组成因 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比上升而进入二液不混溶区, 分相倾向激增, 因而具备形成析晶-分相釉的物理化学基础.

2.5 釉的析晶-分相结构及相组成

TEM 及 EDS 分析表明, S4 釉的分相结构有三维连通状和孤立液滴状 2 种形貌. 在图 6(a) 的 CAS₂ 晶体周边玻璃的孤立液滴状分相结构中, 液滴呈浅色, 富 SiO₂, 而深色基底相富 CaO (MgO, Fe₂O₃), 贫 SiO₂ (见表 3). 图 6(b) 中晶体下方玻璃相是液滴分相结构, 上方是连通分相结构, 体现了玻璃相组成的局部不均匀. 图 7(a) 则更清楚地展示了 S2 釉的析晶-分相特征, 与 TEM 照片的衬度正相反, 富 SiO₂ 相在这里呈深色. 图 7(b) 显示了 S4 釉局部多变的分相形貌, 其分相可分为 4 个区域: 1 区和 2 区的分相结构中富 SiO₂ 相呈孤立液滴状、椭球状或蠕虫状, Ca²⁺ 浓度较高, 富 CaO (MgO, Fe₂O₃) 相充当连续的基底相; 3 区和 4 区这 2 个区域较大, 照片中只显现出一部分, 晶体分布较疏, 化学组成变化梯度大, 从晶体边缘往分相区域中心过渡, 分相形貌呈现富 SiO₂ 液滴-富 SiO₂ 蠕虫-不混溶二相贯穿连通-富 CaO (MgO, Fe₂O₃) 蠕虫-富 CaO (MgO, Fe₂O₃) 液滴的多层次结构. 图 8 清楚地显示了 Y1 釉中稀少的微米级 CAS₂ 晶体及晶间或晶缘的纳米级分相结构.

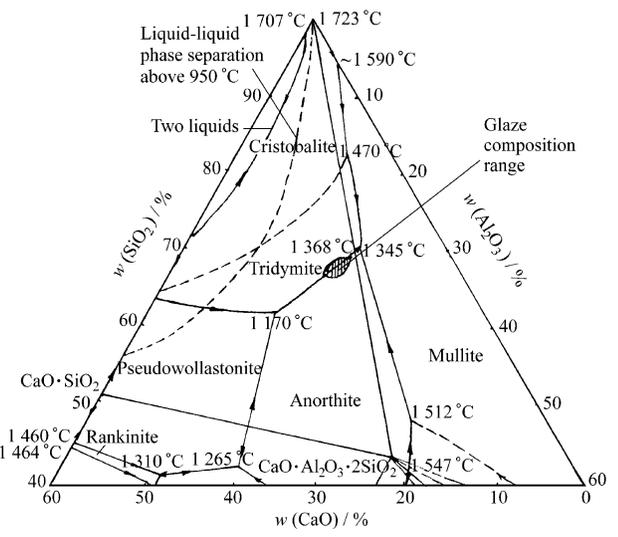


图 5 釉组成点落在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统平衡相图中钙长石初晶区附近
Fig. 5 Glaze compositions approach the anorthite primary crystal region in CaO-Al₂O₃-SiO₂ equilibrium phase diagram



(a) Droplet phase separation structure



(b) Interconnected and droplet phase separation structures coexist, resulting from local chemical variation

图6 南宋地层出土S4釉析晶一分相结构的TEM照片

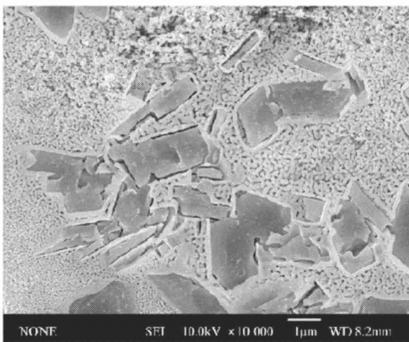
Fig.6 TEM images of crystallization-phase separation structure of glaze S4 from the Southern Song stratum

表3 二液不混溶相的化学组成

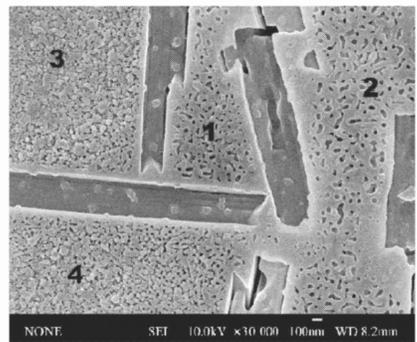
Table 3 Chemical composition of the liquid-liquid immiscible phases

w/%

| Immiscible phase | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ |
|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------|------|--------------------------------|
| White isolated droplet in Fig. 6(a) | 85.75 | 7.13 | 1.01 | 0.13 | 3.48 | 0.21 | 0.11 |
| Black continuous phase in Fig. 6(a) | 55.66 | 8.07 | 2.57 | 0.65 | 14.62 | 4.68 | 4.65 |



(a) Various scale interconnected phase separation structure in S2



(b) Diversiform pattern phase separation structure in S4

图7 南宋地层出土青瓷釉析晶一分相结构的FESEM照片

Fig.7 FESEM images of crystallization-phase separation structures of green glazes from the Southern Song stratum

2.6 显微结构和化学组成与釉面艺术效果的关系

化学组成决定了釉在一定热历史和气氛条件下的粘度变化行为, 决定了釉的显微结构和釉中着色离子的状态. 影响釉面呈色的因素可分为化学着色和结构着色2大类.

化学着色体现在釉中过渡金属铁离子配位体对光的选择性吸收. 铁是釉中最主要的着色元素. 铁离子在3d层上未充满的3d电子特别容易受激发, 在各层的次亚层轨道间发生跃迁, 表现出对光的选择性吸收和反射. Fe²⁺加入到硅酸盐底玻璃中, 着成深蓝绿色, 而Fe³⁺以相同浓度加入到同样的硅酸盐底玻璃中, 则着成深棕黄色. 釉中的Fe²⁺与Fe³⁺之间存在一定的氧化还原平衡, 平衡情况则由釉熔体组成和窑内气氛决定. Fe²⁺与Fe³⁺之比值可由穆斯堡尔谱测定.

结构着色主要指纳米级分相结构对呈色的贡献. 釉母体中和析晶伴生的晶间或晶体周缘的纳

米级不均匀分相结构的衍射和乳光行为是影响釉面呈色、乳浊程度和光泽的重要结构因素. 电镜照片证明本研究青瓷釉中分相的尺度均处在瑞利散射的范围内, 反射光应为蓝紫色. 而釉母体中的较大尺度散射源如微米级不均匀微粒—晶体、气泡、釉料团对入射光线产生的是全波段的反射和折射, 其数量越多, 釉面的乳浊度也愈高, 使釉面呈现出强烈的玉质感.

从宏观上看, 釉面的颜色、乳浊度和光泽是统计均匀的, 而在微观上, 由于着色离子和散射源在釉内的局部不均匀分布, 使得色调、颜色的深浅、乳浊度和光泽的分布也在局部呈现出丰富的变化. 如果将釉中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之比和釉面的颜色直接对应起来, 而忽略纳米级分相结构对光线的瑞利散射作用而为釉面呈色所作出的贡献, 是不恰当的.

从工艺角度分析, 古代时由于加工条件所限, 釉料的粒度较粗, 烧成过程中釉料熔融不完全, 釉的化学组成均化也不完全, 这反而更有利于 $CaSi_2$ 晶体的非均匀成核. 除了釉料粒度较粗外, 从烧成方面考虑, 烧成温度不宜过高, 最高烧成温度下的保温时间宜短, 而降温速度则不宜太快, 才能尽量减少晶体的高温回溶, 也给晶体生长和分相的发展提供较为充足的时间, 以形成微米或亚微米级的析晶—分相结构, 从而获得如玉般柔和、莹润、乳浊或半透明的外观.

3 结论

1. 老虎洞窑南宋和元代 2 个地层出土青瓷釉组成可以 $K_2O(Na_2O)-CaO(MgO)-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 多元系统表示, 组成点落在钙长石初晶区附近, 具有很大的析晶倾向, 而熔体析晶后晶体附近的玻璃组成因 Al_2O_3 大量消耗导致 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比上升而进入二液不混溶区, 分相倾向激增, 因而具备形成析晶—分相釉的物理化学基础.

2. 首次指出南宋和元代 2 个地层出土的青瓷釉本质相同, 都是析晶—分相釉. 在有钙长石析晶的区域, 特别是钙长石晶簇内部和钙长石晶体的周缘区域总是伴生着玻璃相的纳米级液相分离结构. 纳米级分相结构的形貌、尺度及分布呈现出多样的变化, 这一方面说明了钙长石析晶后釉局部组成的不均匀性, 同时也证明了热力学非平衡状态下热历史对釉显微结构形成的重要作用.

3. 南宋地层出土青瓷釉中存在数量相当多的微米级的钙长石针状或柱状晶体, 比较均匀地分布于整个釉层中; 而元代地层出土青瓷釉层中晶体稀少, 晶体集中在胎釉交界区域. 在显微结构上的这一差别可作为 2 个地层出土瓷片科技鉴定的一个补充.

4. 釉的着色元素是铁, 纳米级分相结构对入射可见光的瑞利散射作用, 为釉面呈色作出了重要贡献. 微米级晶体、气泡、釉料团等对入射光线产生的全波段的反射和折射决定了釉的乳浊程度, 是釉面呈现玉质感的根源.

参考文献:

- [1] 杜正贤. 杭州老虎洞窑址瓷器精选[M]. 北京: 文物出版社, 2002.
- [2] 李家治, 张志刚, 邓泽群, 等. 杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的工艺研究[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(4): 297-304.
- [3] 李家治, 邓泽群, 吴隽, 等. 老虎洞窑和汝官窑瓷微量元素的研究[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(2): 118-122.
- [4] RAWSON H. Inorganic glass-forming systems[M]. London: New York Academic Press, 1967.
- [5] KINGERY W D, VANDIVER P B, HUANG I-W, et al. Liquid-liquid immiscibility and phase separation in the quaternary systems $K_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_4$ and $Na_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_4$ [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 54: 163-171.

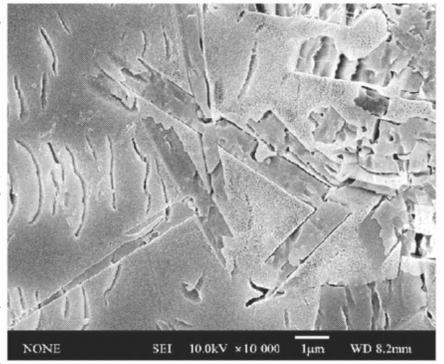


图 8 元代地层出土 Y1 釉析晶—分相结构的 FESEM 照片

Fig. 8 FESEM image of crystallization-phase separation structure of Y1 glaze from the Yuan stratum