

后司岙匣钵工艺特征及其对青瓷釉面呈色的影响

吴军明¹, 桑月侠^{1*}, 郑乃章¹, 郑建明², 吴琳¹, 山日钦¹

1. 景德镇陶瓷大学艺术文博学院, 江西 景德镇 333001

2. 复旦大学材料科学与工程学院, 上海 200433

摘要 越窑青瓷是我国最早烧制成熟的青瓷器, 其中使用瓷质匣钵烧造秘色青瓷是越窑独特的烧造技术, 为揭示越窑上林湖后司岙窑址出土的唐五代时期匣钵的工艺特征及其对装烧青瓷的影响, 采用能量色散X荧光光谱仪(ED-XRF)、超景深显微镜、扫描电子显微镜(SEM)等现代测试分析手段, 对后司岙窑址出土的唐五代时期瓷质匣钵、普通匣钵、普通青瓷、秘色青瓷进行了元素组成、显微结构、吸水率等测试分析。同时采用分光光度计, 对该遗址出土的唐五代普通青瓷和秘色青瓷表面色度进行了测试分析。分析结果表明: 唐五代普通匣钵的基体部分和瓷质匣钵组成相似, 采用了SiO₂含量约为75%、Al₂O₃含量约为16%, 且与青瓷胎体类似的当地冲积粘土类原料; 而唐五代瓷质匣钵中TiO₂和Fe₂O₃的含量高于青瓷胎体且差异略大, 说明青瓷胎体淘洗工艺更加严格。其中普通匣钵内存在大量平均尺寸在530 μm左右, 且具有颗粒级配呈现一定规律的夹杂粗颗粒, 是一类为增加普通匣钵使用寿命特意拣选添加的高硅质原料, 增加了匣钵的透气性、机械强度和热稳定性从而延长匣钵的使用寿命; 唐五代瓷质匣钵的气孔率为1.61%、吸水率为0.73%, 低于普通匣钵8.18%和4.28%, 而体积密度为2.22 g·cm⁻³高于普通匣钵的1.99 g·cm⁻³, 且导热性能高于普通匣钵, 有利于减少匣钵内外温差、缓解温度滞后现象。另外, 上林湖后司岙窑址出土的秘色青瓷使用气孔率较低的瓷质匣钵, 并进行口沿封釉, 有效降低了装烧青瓷釉在冷却过程中被二次氧化的程度, 提高了匣钵内气氛的稳定性和青瓷釉层中Fe²⁺的含量, 改善了其呈色稳定性和外观效果。同时秘色青瓷釉层略厚, 减少了胎体对产品外观的影响, 增大了釉面折射率和明亮度, 使其在CIE色度空间中相比普通青瓷处在更偏蓝绿色区域。

关键词 越窑; 瓷质匣钵; 秘色青瓷; 化学组成; 色度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2082-10

引言

浙江上林湖越窑是我国古代最著名的青瓷窑口之一, 制瓷技艺精湛, 创烧历史悠久, 可追溯到东汉晚期, 三国时期已初具规模, 唐中期以后得到蓬勃发展, 唐晚期达到鼎盛, 衰退于北宋后期, 消亡于南宋^[1]。2015年—2017年, 浙江省文物考古研究所和慈溪市文物管理委员会办公室联合对越窑遗址进行了全面的考古调查, 发现了上林湖后司岙窑址, 并出土了大量的普通青瓷、秘色青瓷以及窑具^[2]。近年来对越窑青瓷的化学组成、呈色机理以及显微结构等方面研究得到了较多学者的关注^[3-5], 但对越窑窑具的相关研究相对较少, 且多集中于类型、演变、装烧工艺等方面。

匣钵是窑具中最为重要和最具有代表性的窑具之一, 上林湖后司岙窑址出土的唐五代时期匣钵有瓷质和普通匣钵两种材质。考古发掘表明越窑秘色青瓷的烧制与瓷质匣钵的使用密不可分^[6]。本工作从材料学的视角, 通过对普通匣钵与瓷质匣钵在原料配方、制备工艺以及瓷质匣钵对青瓷釉面呈色的影响三个方面进行研究。

1 实验部分

1.1 样品

所测试的唐五代匣钵和青瓷样品均由浙江省文物考古研究所提供, 其中匣钵样品共12件: 唐代瓷质匣钵(T-CX-1—T-CX-3)、唐代普通匣钵(T-PX-1—T-PX-3), 五代瓷质匣钵

收稿日期: 2021-04-15, 修订日期: 2021-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51862018), 江西省教育厅科技项目(GJJ160879)资助

作者简介: 吴军明, 1983年生, 景德镇陶瓷大学艺术文博学院教授 e-mail: woshiwx@126.com

* 通讯作者 e-mail: 44418293@qq.com

(W-CX-1—W-CX-3)、五代普通匣钵(W-PX-1—W-PX-3)。青瓷样品共 12 件：唐代秘色青瓷(T-MS-1—T-MS-3)、唐代普通青瓷(T-PT-1—T-PT-3)，五代秘色青瓷(W-MS-1—W-

MS-3)、五代普通青瓷(W-PT-1—W-PT-3)，典型样品如图 1 所示。

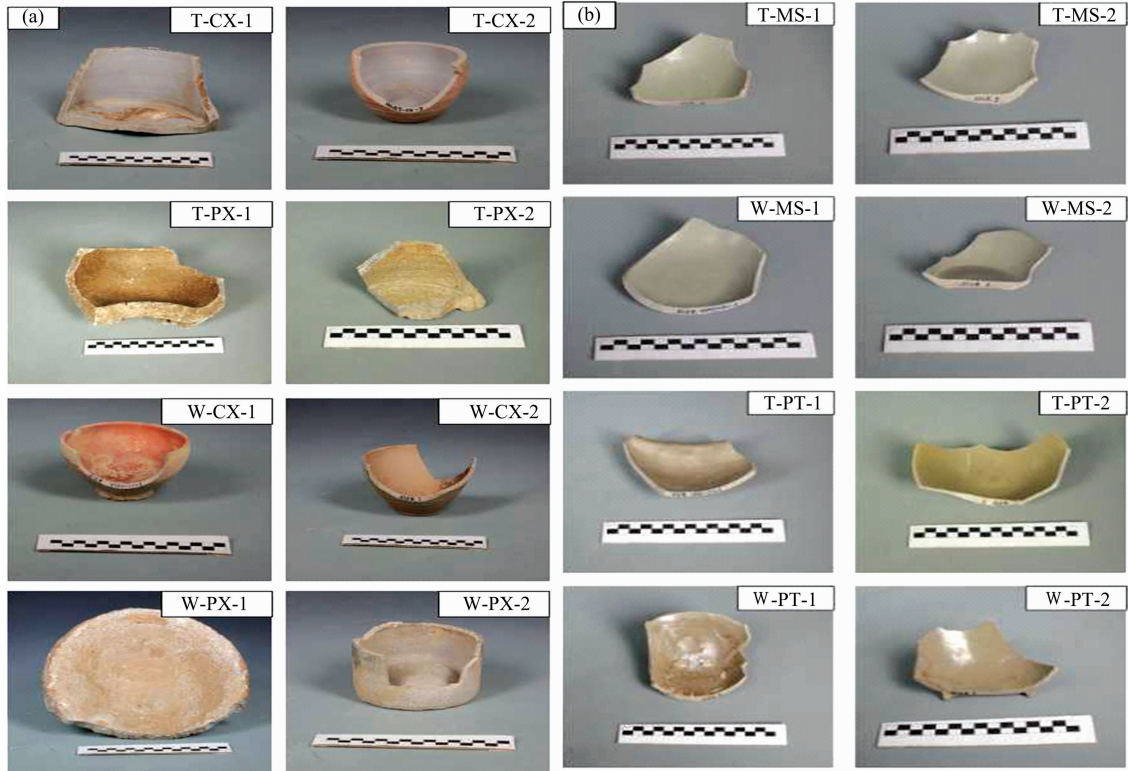


图 1 司岙窑址出土典型匣钵(a)和青瓷样品照片(b)

Fig. 1 Photo images of typical sagger and celadon samples excavated from Houxi'ao kiln site

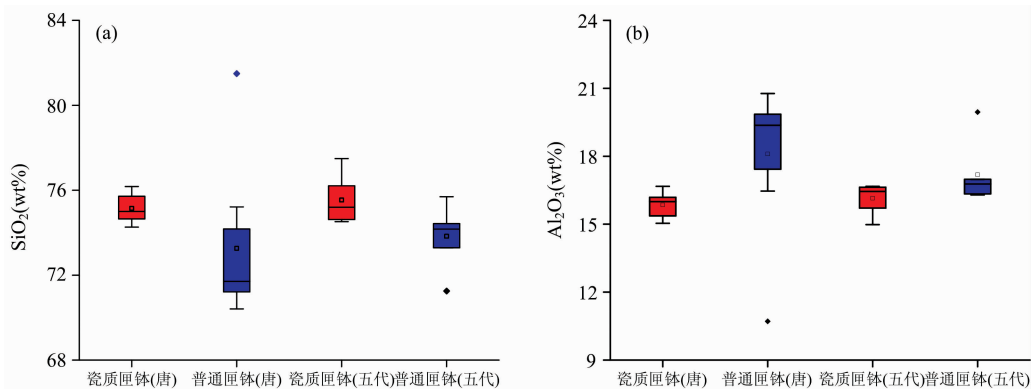


图 2 后司岙窑址唐五代时期瓷质匣钵与普通匣钵(a)SiO₂、(b)Al₂O₃ 含量箱式图

Fig. 2 Box diagram of porcelain sagger and common sagger (a) SiO₂, (b) Al₂O₃ contents in Houxi'ao kiln site of Tang and Five Dynasties

1.2 方法

采用美国 EDAX 公司生产的 Eagle-III 型能量色散 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)，仪器配置为侧窗铑靶，50WX 射线管，下照射式，入射 X 射线束斑直径为 300 μm，Si(Li)探测器。测试时 X 光管管压为 50 kV，管流为 200 μA，真空光路，死时间为 25%左右，对所选匣钵和青瓷样品化学组成进行测试。利用 Zeiss Axioscope 偏光显微镜观测样品的显微结

构。根据阿基米德定律采用水煮法测定了样品的吸水率、显气孔率和体积密度。采用日本电色公司生产的 NF-333 型便携式分光光度计，测试了样品釉面的色度值。测试结果如表 1—表 5 所示，其中表 3 为后司岙窑址附近瓷石及瓷土化学组成，表 2 为后司岙窑址出土唐五代普通匣钵基体(T-PX-1-J—T-PX-3-J，W-PX-1-J—W-PX-3-J)及粗颗粒(T-PX-1-C—T-PX-3-C，W-PX-1-C—W-PX-3-C)化学组成。

表 1 后司岙窑址出土唐五代瓷质匣钵化学组成(Wt%)

Table 1 Chemical composition of Porcelain sagger of Tang and Five Dynasties excavated

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
T-CX-1	0.85	0.43	16.23	74.99	3.30	0.40	1.04	1.96
T-CX-2	1.04	0.66	15.06	75.96	3.22	0.36	0.68	2.02
T-CX-3	0.73	0.53	16.14	74.67	3.06	0.39	1.49	1.99
W-CX-1	1.19	0.44	16.54	74.78	2.83	0.42	0.77	2.03
W-CX-2	1.14	0.47	16.35	74.52	2.92	0.36	0.95	2.02
W-CX-3	1.01	0.38	16.63	74.62	2.68	0.61	0.71	2.35

表 2 后司岙窑址出土唐五代普通匣钵基体及粗颗粒化学组成(Wt%)

Table 2 Chemical composition of common sagger matrix and coarse aggregate of Tang and Five Dynasties excavated from Housi'ao kiln site (Wt%)

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
T-PX-1-J	0.22	0.47	16.46	75.21	2.45	0.51	0.97	2.70
T-PX-2-J	1.15	0.44	10.71	81.49	2.23	0.26	1.21	1.51
T-PX-3-J	0.81	0.45	19.87	71.11	3.03	0.45	0.83	2.45
T-PX-1-C	0.92	0.15	8.36	86.04	2.76	0.24	0.11	0.42
T-PX-2-C	0.34	0.25	5.91	91.24	0.39	0.19	0.04	0.64
T-PX-3-C	1.05	0.19	11.28	81.03	4.51	0.15	0.11	0.67
W-PX-1-J	1.01	0.43	16.34	74.12	3.65	0.33	0.82	2.31
W-PX-2-J	0.77	0.36	16.98	74.21	3.57	0.38	0.86	1.87
W-PX-3-J	1.53	0.31	16.98	75.69	1.25	0.28	0.70	2.26
W-PX-1-C	0.86	0.01	9.22	84.75	3.23	0.15	0.25	0.55
W-PX-2-C	0.34	0.28	4.04	93.23	0.41	0.12	0.05	0.52
W-PX-3-C	0.22	0.06	2.70	95.28	0.26	0.11	0.05	0.44

表 3 后司岙窑址附近瓷石及瓷土化学组成(Wt%)

Table 3 Chemical composition of porcelain stone and porcelain clay near Housi'ao kiln site (Wt%)

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	烧失量
后司岙瓷石	1.29	1.33	13.98	77.51	2.48	0.92	0.11	1.38	—
白洋湖瓷土	1.13	0.42	15.12	76.32	2.57	0.49	0.91	2.05	6.83
后司岙瓷土	1.01	0.38	16.67	74.62	2.68	0.61	0.71	2.35	8.59
后司岙瓷土滤渣	0.85	0.46	11.15	81.73	2.38	0.53	0.38	1.52	—

表 4 后司岙窑址出土唐五代青瓷胎体化学组成(Wt%)

Table 4 Chemical composition of tang and Five Dynasties celadon bodies unearthed at Housi'ao Kiln site (Wt%)

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
T-MS-1-b	0.69	0.49	16.10	75.38	3.01	0.59	0.82	1.95
T-MS-2-b	1.28	0.57	16.51	74.49	3.13	0.77	0.80	1.45
T-MS-3-b	1.07	0.57	14.53	77.12	2.68	0.51	0.74	1.78
T-PT-1-b	1.07	0.69	16.68	74.30	2.85	0.41	0.80	2.20
T-PT-2-b	1.01	0.46	17.11	73.88	2.95	0.40	1.01	2.18
T-PT-3-b	1.47	0.57	16.58	74.11	3.01	0.41	0.92	1.94
W-MS-1-b	0.64	0.49	16.98	74.81	2.98	0.36	0.85	1.89
W-MS-2-b	0.71	0.43	16.76	75.29	2.86	0.44	0.70	1.83
W-MS-3-b	1.32	0.49	17.58	73.37	3.17	0.67	0.76	1.63
W-PT-1-b	1.06	0.46	17.54	73.58	2.81	0.67	0.88	2.00
W-PT-2-b	1.47	0.37	14.78	74.94	3.33	2.74	1.11	1.25
W-PT-3-b	1.00	0.51	18.32	73.47	2.65	0.35	0.82	1.88

表5 后司岙窑址出土唐五代青瓷釉层化学组成(Wt%)

Table 5 Chemical composition of tang and Five Dynasties celadon glazes unearthed at Housi'ao Kiln site (Wt%)

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
T-MS-1-g	0.48	3.64	11.27	64.98	1.54	14.96	0.33	1.79	0.35
T-MS-2-g	0.64	3.69	13.00	65.82	1.56	12.42	0.32	1.55	0.26
T-MS-3-g	0.79	4.37	12.16	63.62	1.70	14.04	0.36	1.96	0.37
T-PT-1-g	0.64	2.95	12.35	64.50	1.72	12.56	0.34	1.54	0.64
T-PT-2-g	0.38	4.03	11.42	65.17	1.57	14.63	0.29	1.50	0.34
T-PT-3-g	1.62	2.53	11.04	66.81	1.85	13.57	0.30	1.28	0.26
W-MS-1-g	0.26	4.31	11.28	64.57	1.49	15.45	0.27	1.34	0.21
W-MS-2-g	0.81	3.44	11.81	62.24	1.95	16.51	0.37	1.86	0.35
W-MS-3-g	0.78	3.39	11.65	67.11	1.90	12.67	0.29	1.21	0.29
W-PT-1-g	0.98	2.94	12.56	65.08	1.23	11.56	0.69	2.1	0.24
W-PT-2-g	0.03	3.85	12.54	64.61	1.92	13.90	0.39	1.76	0.35
W-PT-3-g	0.03	3.14	12.31	64.22	1.61	15.90	0.35	1.44	0.18

表6 后司岙普通青瓷和秘色青瓷釉色度测试结果

Table 6 Chromaticity of common celadon and Mi'se celadon glazes unearthed at Housi'ao Kiln site

编号	X	Y	Z	x	y	z	L*	a*	b*
T-MS-1	25.98	28.36	23.99	0.33	0.36	0.19	60.21	-4.04	10.62
T-MS-2	27.48	30.08	25.59	0.33	0.36	0.21	61.73	-4.43	10.59
T-MS-3	25.59	27.66	22.51	0.34	0.37	0.20	59.58	-2.91	12.06
T-PT-1	20.71	21.38	15.45	0.36	0.37	0.21	53.36	1.90	15.26
T-PT-2	22.39	23.00	15.58	0.37	0.38	0.22	54.72	2.40	17.70
T-PT-3	19.41	20.91	16.45	0.34	0.37	0.21	52.85	-2.35	12.20
W-MS-1	27.87	30.31	26.62	0.33	0.36	0.24	61.92	-3.69	9.29
W-MS-2	28.11	29.99	25.68	0.34	0.36	0.22	61.65	-1.58	10.31
W-MS-3	28.30	30.86	25.09	0.34	0.37	0.23	62.39	-4.01	12.53
W-PT-1	20.86	21.36	14.27	0.37	0.38	0.21	53.34	2.69	17.98
W-PT-2	22.96	24.01	17.33	0.36	0.37	0.18	56.09	0.64	15.93
W-PT-3	19.00	20.03	15.88	0.35	0.36	0.21	51.87	-0.20	11.76

2 结果与讨论

2.1 后司岙唐五代时期匣钵原料配方分析

通过图2(a,b)可知,上林湖后司岙唐五代时期匣钵基体中的主要化学组成为SiO₂, Al₂O₃,其中后司岙窑址出土唐代瓷质匣钵中SiO₂含量75%~76%, Al₂O₃含量15%~16%,而唐代普通匣钵基体中SiO₂含量71%~81%, Al₂O₃含量11%~19%。五代瓷质匣钵中SiO₂含量74%~75%, Al₂O₃含量16%~17%,而五代普通匣钵基体中SiO₂含量74%~76%, Al₂O₃含量16%~17%。唐五代瓷质匣钵SiO₂和Al₂O₃含量相对稳定,而普通匣钵中含量差异较大,其原因可能与普通匣钵中粗颗粒的成分有关。由此推测,瓷质匣钵配方稳定,而普通匣钵配方组成略有差异。但五代普通匣钵SiO₂和Al₂O₃含量相对唐代普通匣钵较稳定,说明五代时期夹砂普通匣钵配方固定。

通过图3(a,b)可知,唐五代时期瓷质匣钵中SiO₂、Al₂O₃含量分布相对较为集中,普通匣钵与瓷质匣钵化学组成稍有差异,但二者TiO₂和Fe₂O₃含量分布较为疏散,说明唐五代时期瓷质匣钵和普通匣钵均有固定的配方,其区别

在于所用原料来源有所差异^[7]。后司岙窑址唐五代时期瓷质匣钵中Fe₂O₃含量1.6%~2.4%, TiO₂含量0.65%~1.0%,唐五代普通匣钵基体中Fe₂O₃含量和TiO₂含量高于唐五代时期瓷质匣钵,粘土中Fe₂O₃、TiO₂及碱金属氧化物K₂O和Na₂O等杂质与其他物质反应易生成低共熔物,使液相量显著增加,普通匣钵经过多次使用后热膨胀系数增大。

为了研究后司岙窑址出土唐五代匣钵的原料配方,对比分析该窑址出土的两种不同匣钵和附近瓷土化学组成可知,唐五代两种质地不同的匣钵与后司岙窑址附近瓷土中TiO₂和Fe₂O₃含量基本一致,大部分分布在同一个区域,但在SiO₂和Al₂O₃含量方面虽然总体特征基本一致,但普通匣钵组成差异明显更大,如图4(a)和图4(b)所示。可见,唐五代时期两种匣钵应均是采用窑场当地冲积粘土类原料制备而成,但普通匣钵所用原料来源控制不及瓷质匣钵严格。

将后司岙唐五代时期青瓷胎体的化学组成与同时期瓷质匣钵进行比较研究,秘色青瓷胎体中SiO₂含量74%~75%, Al₂O₃含量16%~17%,结合图5(a)所示唐五代时期瓷质匣钵中SiO₂和Al₂O₃含量组成与秘色青瓷胎体组成无明显差异,说明唐五代时期瓷质匣钵和秘色青瓷胎体的原料配方较为接近。唐五代瓷质匣钵中TiO₂和Fe₂O₃的含量高于青瓷

胎体,且含量波动更大。结合表 1 和表 4 中 K_2O 含量接近,均在 3% 左右变化范围较小,说明青瓷胎体原料在淘洗的过程中除去金红石、铁矿杂质和部分大石英颗粒等,淘洗后胎泥中 TiO_2 和 Fe_2O_3 的含量降低,而 K_2O 的含量保持稳

定^[8]。结合当地冲积粘土原料组成可知,如图 5(b)所示,唐五代瓷质匣钵和青瓷胎体原料来源相同均是采用单一的当地冲积粘土制胎,只是秘色青瓷胎体原料淘洗等处理工艺更加严格。

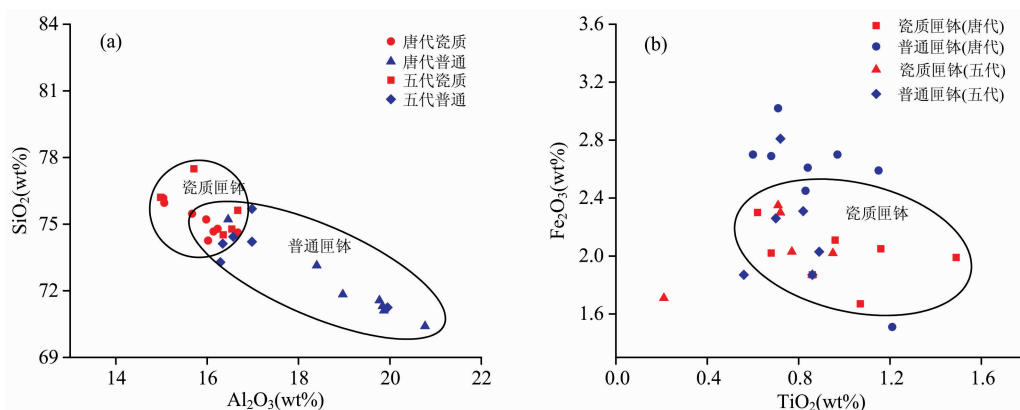


图 3 后司岙窑址唐五代时期瓷质匣钵与普通匣钵 SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 和 Fe_2O_3 (b) 含量分布图

Fig. 3 Content distribution diagram of porcelain sagger and common sagger SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 and Fe_2O_3 (b) in Housi'ao kiln site of Tang and Five Dynasties

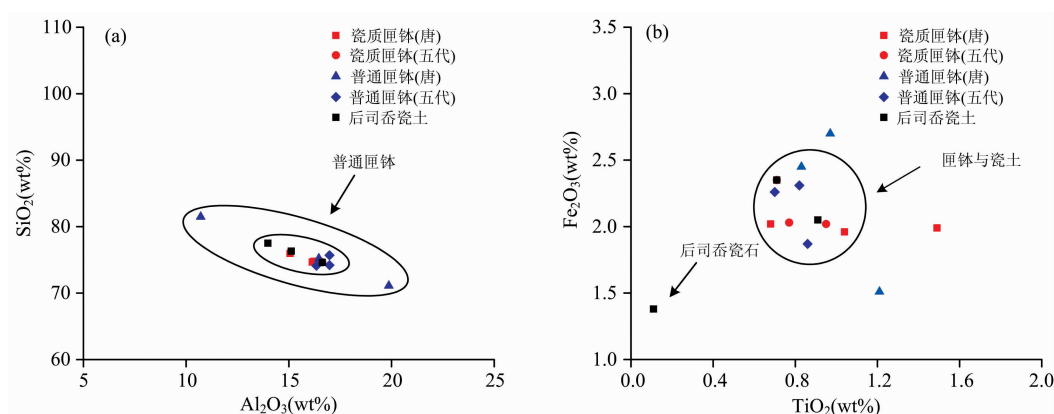


图 4 后司岙窑址唐五代时期匣钵与瓷土 SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 和 Fe_2O_3 (b) 含量分布图

Fig. 4 Content distribution diagram of Sagger and porcelain clay SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 and Fe_2O_3 (b) in Housi'ao kiln site of Tang and Five Dynasties

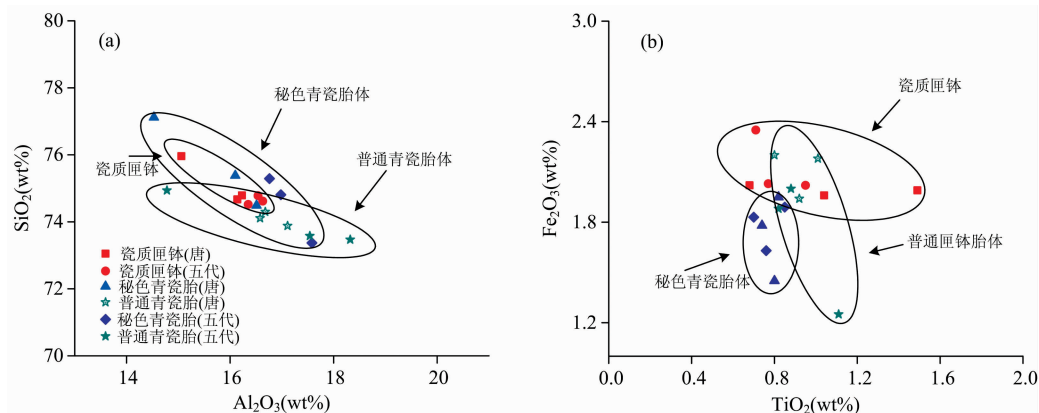


图 5 后司岙窑址唐五代时期瓷质匣钵与青瓷胎体 SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 和 Fe_2O_3 (b) 含量分布图

Fig. 5 Distribution diagram of SiO_2 , Al_2O_3 (a), TiO_2 and Fe_2O_3 (b) contents of porcelain sagger and celadon bodies in Housi'ao kiln site in Tang and Five Dynasties

2.2 上林湖后司岙瓷质匣钵和普通匣钵结构性能比较分析

在正交偏光显微镜下对上林湖后司岙瓷质匣钵和普通匣钵进行观察[图 6(a,b)],发现这两种匣钵的显微结构存在一定的差异。唐五代普通匣钵中石英颗粒较大,因其烧结过程中在高于 573 °C 产生晶型转变,在粗颗粒中产生连续的断裂纹,而石英颗粒属于脆性矿物,破碎容易产生棱角状形态。且石英颗粒在高温下边缘熔融,外形逐渐趋向浑圆;而唐五代瓷质匣钵质地均匀,残存的石英颗粒粒度较小,且分布比普通匣钵均匀。在超景深显微镜下对普通匣钵中粗颗粒进行统计分析,对 16 mm×12 mm 的表面进行测量,约有 41 个

粗颗粒,其中粗颗粒面积最大的为 1.08 mm²,见图 7(a)。平均颗粒面积为 0.24 mm²。从图 7(b)可以看出,粗颗粒粒度配比为 1 000~2 000 μm 的颗粒约 15%、1 000~500 μm 的颗粒约 55%、小于 500 μm 的颗粒约 30%,说明普通匣钵中骨料具有一定的颗粒级配,在匣钵体内,结合剂基质将骨料包围,在骨料颗粒周围形成一层结合剂基质层,在骨料颗粒之间又有细粉骨料填充,这样使得匣钵的整体强度得以提高^[9],因此推测普通匣钵在制作过程中窑工们特意添加了高硅质的粗颗粒成分,这也是普通匣钵可以多次使用而瓷质匣钵只使用一次的主要原因。

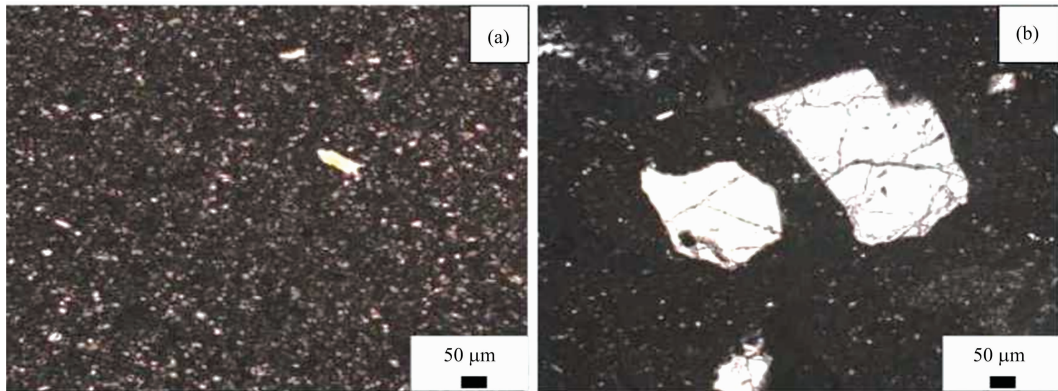


图 6 后司岙窑址唐五代时期瓷质匣钵(a)和普通匣钵(b)的显微结构(正交光)
 Fig. 6 Microstructure of porcelain sagger (a) and common sagger (b) in Housi'ao Kiln site of Tang and Five Dynasties (orthogonal light)

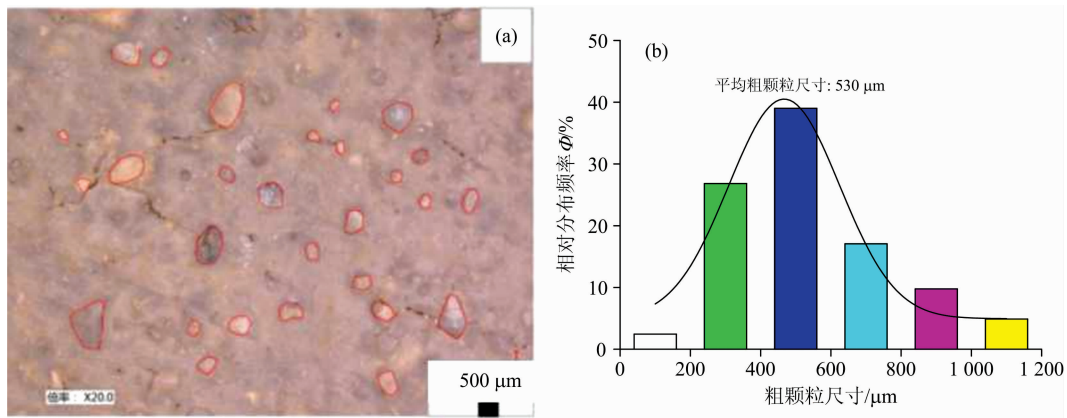


图 7 后司岙窑址唐五代时期普通匣钵的超景深照片(a)和相应的粗颗粒粒径分布图(b)

Fig. 7 Depth-of-field microscope photographs (a) and (b) frequency distribution of coarse particles of common sagger of Housi'ao kiln site of Tang and Five Dynastie

为了更进一步验证瓷质匣钵和普通匣钵制作工艺的差异,测试了两种匣钵的气孔率和吸水率。从表 7 可知,瓷质匣钵的气孔率和吸水率明显低于普通匣钵,而体积密度高于普通匣钵。匣钵的组织结构,即固相与气相(气孔)的结合状况,对匣钵的导热性能有着重要的影响。根据导热系数随着体积密度的增加而提高^[10],瓷质匣钵的导热性能高于普通匣钵,五代时期两种质地的匣钵在导热性能上高于唐代时期匣钵。因此,高温下导热性能越高越有利于减少匣钵内外温差、缓解温度滞后现象,提高烧成可控性和成品率。唐五代

时期瓷质匣钵与普通匣钵都属于硅铝质耐火材料,这类匣钵容易在 1 300~1 400 °C 发生二次莫来石化,并伴随体积膨胀从而影响匣钵的使用寿命。添加高硅质粗颗粒成分,使匣钵原料中的结合剂与骨料颗粒组成达到一定的级配,以增加匣钵的透气性、机械强度和热稳定性^[11],从而延长匣钵的使用寿命。

2.3 瓷质匣钵对青瓷釉面呈色的影响

图 8(a)和(b)分别为瓷质匣钵外部图片和瓷质匣钵内部图片。从内外部图片可知,图 8(a)匣钵外部颜色呈现黄褐色,

表 7 瓷质匣钵和普通匣钵理化性能均值

Table 7 Average physical and chemical properties of porcelain sagger and common sagger

编号	数量	气孔率 /%	体积密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	吸水率 /%
T-CX	6	1.09	2.20	0.50
W-CX	6	2.12	2.24	0.95
T-PX	6	8.74	1.95	4.51
W-PX	6	7.62	2.04	4.04

(b)匣钵内部颜色呈现灰青色,这表明匣钵使用了口沿封釉的工艺,使匣钵内保持了强还原性气氛,有效防止了高温下匣钵内气体发生二次氧化,匣钵胎体内的 Fe_2O_3 还原为 4FeO 的比例增大,使匣钵内呈现灰青色。而匣钵外部胎体中 Fe_2O_3 还原为 FeO ,在降温阶段 FeO 又被氧化成 Fe_2O_3 ($4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比例越低,胎体颜色越偏黄。

图 9(a)和(b)分别为普通青瓷器物底部图片和秘色青瓷

器物底部图片。从底部图片可知,二者装烧方式都是在器物底部使用七个支钉,然后放进不同质地的匣钵中烧制,其主要区别在于普通青瓷图 9(a)采用未口沿封釉普通匣钵装烧,器物在高温阶段先还原反应而后氧化反应,使器物底部胎体呈黄褐色;而秘色青瓷图 9(b)采用口沿封釉瓷质匣钵装烧,有效防止高温下匣钵内部发生二次氧化,胎体底部呈灰青色。

为了进一步探明瓷质匣钵对秘色青瓷釉面呈色的影响,对秘色青瓷和普通青瓷釉面色度饱和值进行测试。根据表 5 可知,后司岙普通青瓷和秘色青瓷中影响釉面呈色的主要元素是铁和钛两种金属变价离子,而在普通青瓷和秘色青瓷釉层中 Fe_2O_3 含量约 1.5%, TiO_2 的含量均小于 0.5%,可知 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量差异略小。但是根据图 10 可知普通青瓷和秘色青瓷釉面呈色效果不同,可以判断 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量大小并不是影响普通青瓷和秘色青瓷釉面呈色差异的主要因素。

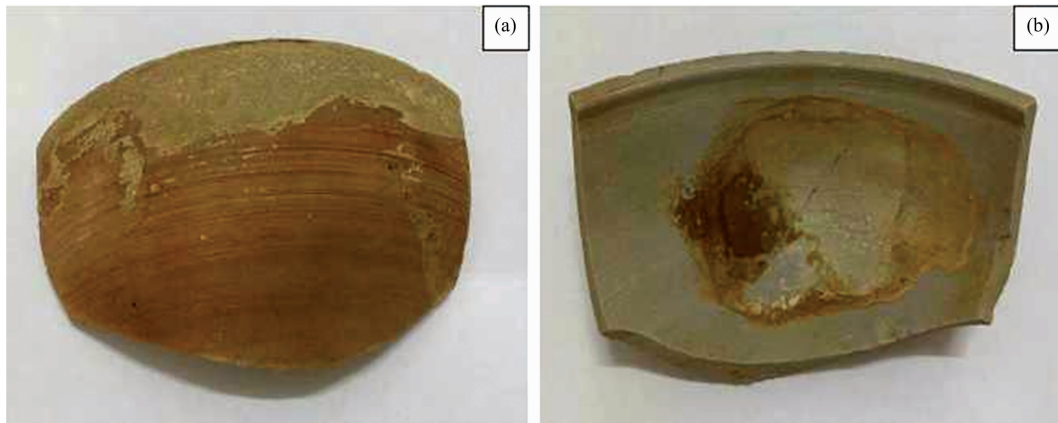


图 8 瓷质匣钵内外光学样品图

(a): 外部; (b): 内部

Fig. 8 Photo images of porcelain sagger internal and external

(a): Internal; (b): External

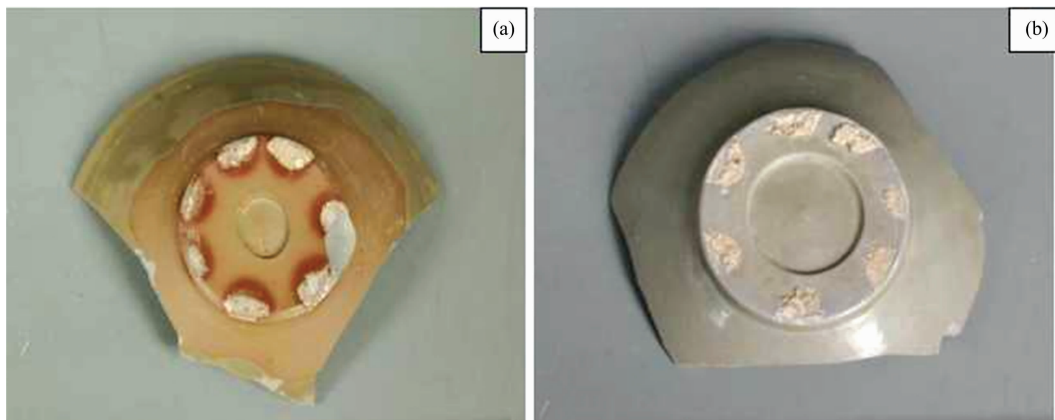


图 9 普通匣钵(a)和瓷质匣钵(b)装烧青瓷样品

Fig. 9 Celadon samples setting mode in the common sagger (a) and porcelain sagger (b)

根据表 6 可知，上林湖后司窑秘色青瓷釉红绿值 a 均为负数，黄蓝值 b 均为正数，表明釉面整体偏淡绿色。普通青瓷釉红绿值 a 大部分为正数，只有 T-PT-3 和 W-PT-3 为负数，表明普通青瓷釉面整体偏淡黄色。根据表 6 中数据计算得出，秘色青瓷颜色坐标 x 平均值为 0.335 0、 y 平均值为

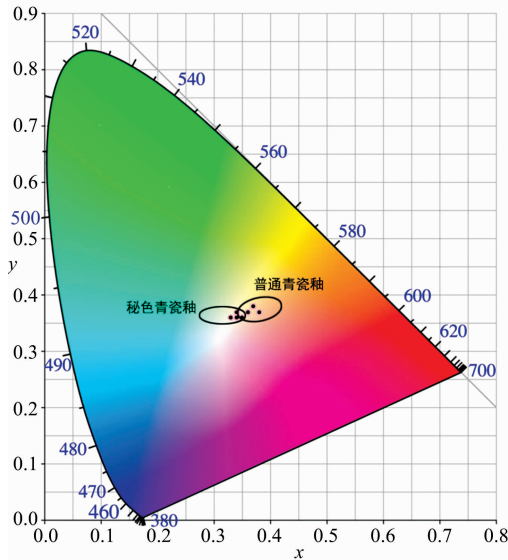


图 10 青瓷色度结果 CIE 色度空间分布图
Fig. 10 The CIE spatial chromaticity of celadon glazes

0.363 3，普通青瓷秘色青瓷颜色坐标 x 平均值为 0.358 3、 y 平均值为 0.311 7，再结合图 10 可看出，在 CIE 色度空间分布中秘色青瓷釉色相比普通青瓷釉色更偏蓝绿色区域。

根据 Ti 元素的价电子层结构特点，Ti 的稳定氧化态是 +4 价， Ti^{4+} 的 3d 轨道是全空的，不能发生 $d-d$ 跃迁，因此不显色。从青瓷化学组成可知，越窑青瓷中的着色剂主要是 Fe 元素，Ti 元素的含量加强 Fe 元素着色的作用，高温下釉层中 Fe 元素以 FeO 和 Fe_2O_3 两种形式存在^[12]；若在强还原气氛时，其反应式为： $2Fe_2O_3 \rightarrow 4FeO + O_2 \uparrow$ ， Fe_2O_3 还原为 FeO 比例越高釉面呈现蓝绿色^[13]。因此，青瓷烧制过程中还原气氛对釉面呈色的起着重要作用。

一般唐五代时期越窑青瓷釉料属钙釉，在高温烧制的过程中釉料粘稠度较低，容易流淌，故青瓷釉层普遍较薄。又因胎体中含铁量较高，胎体颜色多呈偏灰色，青瓷釉面呈色受釉层厚度的影响。为了表征秘色青瓷与普通青瓷的釉层厚度、釉层中所含晶体及气泡，利用偏光显微镜观察了青瓷的断面显微结构。图 11(a)秘色青瓷釉层厚度约为 170 μm ，图 11(b)普通青瓷釉层厚度约为 140 μm ，秘色青瓷釉层比普通青瓷略厚，验证了青瓷釉层普遍较薄的说法。釉层中无原料颗粒及新生成的晶相，釉层中气泡均在胎釉结合处且大小无明显差异。秘色青瓷釉层略厚一定程度上掩盖了灰色胎体中的杂质对釉面呈色的影响，同时使秘色青瓷釉层折射率增大，透光性提高，明亮度增加^[14]。因此，青瓷釉面呈色除受烧制气氛的影响之外，还受釉层厚度的影响。

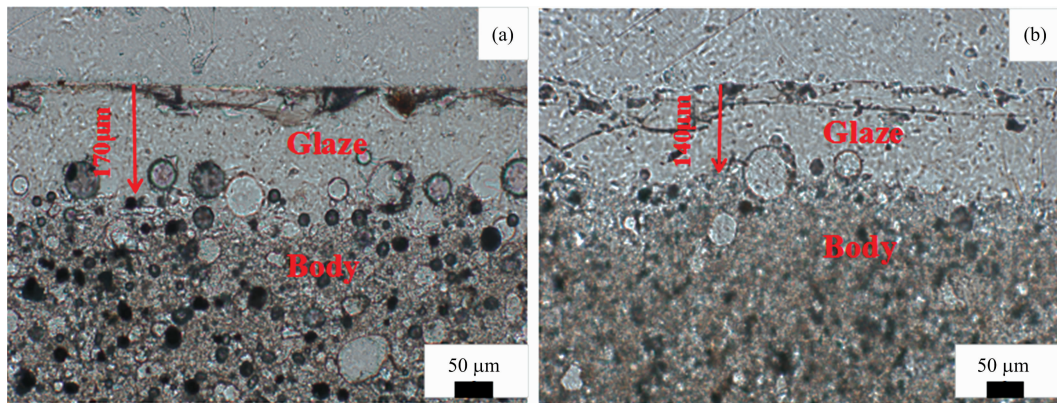


图 11 后司窑址唐五代时期秘色青瓷 (a) 与普通青瓷 (b) 釉层的显微结构 (正交光)
Fig. 11 Microstructure of Mi'se celadon (a) and common celadon (b) glazes in Housi'ao Kiln site of Tang and Five Dynasties (orthogonal light)

3 结 论

(1) 上林湖后司窑唐五代时期普通匣钵和瓷质匣钵在原料组成上存在一定的差异，且普通匣钵显微结构中有大量平均尺寸在 530 μm 的粗颗粒，瓷质匣钵质地均匀，但二者基体部分化学组成均与窑址出土青瓷样品胎体相似，应是类似地采用了当地冲积粘土类原料制备。

(2) 唐五代瓷质匣钵的气孔率和吸水率明显低于普通匣

钵，体积密度和导热性能高于普通匣钵，普通匣钵中添加的粗颗粒原料增加了匣钵的透气性、机械强度和热稳定性从而延长匣钵的使用寿命，应是一类为了改善匣钵使用性能而特意拣选添加的高硅质原料。

(3) 分析青瓷釉面色度值、青瓷胎体底部呈色差异及釉层断面结构特征，研究表明瓷质匣钵口沿封釉工艺，较好地克服了冷却过程中外部富氧空气进入匣钵内部使青瓷表面未完全固化的釉层产生二次氧化的问题，保障了匣钵内部气氛的稳定性、提高了青瓷釉层中 Fe^{2+} 的含量，进而改善了秘色

青瓷釉层中的呈色稳定性和外观效果。同时,秘色青瓷釉层略厚,减少了胎体对产品外观的影响,增大了釉面折射率和明亮度。

致谢: 特别感谢慈溪市文物管理委员会的谢纯龙、慈溪市文化和广电旅游体育局的黄松松等给予的支持和帮助。

References

- [1] CHEN Wan-li(陈万里). A Brief History of Chinese Celadon(中国青瓷史略). Shanghai: Shanghai People's Publishing Press(上海: 上海人民出版社), 1956. 80.
- [2] ZHENG Jian-ming(郑建明). Popular Archaeology(大众考古), 2017, 45(3): 12.
- [3] DING Yin-zhong, SHI Ning-chang, et al(丁银忠, 史宁昌). Cultural Relics in Southern China(南方文物), 2020, (6): 124.
- [4] LI He, SHI Ning-chang, WANG Guang-yao, et al(李合, 史宁昌, 王光尧, 等). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 2017, (6): 124.
- [5] HOU Jia-yu, XU Wei, LI Zu-hao, et al(侯佳钰, 徐巍, 厉祖浩, 等). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 2017, (6): 133.
- [6] ZHENG Jian-ming, SHEN Yue-ming, XIE Chun-long(郑建明, 沈岳明, 谢纯龙). Forbidden City(紫禁城), 2017, (5): 55.
- [7] Gao Xiaoling, Zhang Bin, Cheng Huansheng. International Ceramic, 2021, 155(1): 12926.
- [8] LI Guo-zhen, GUO Yan-yi(李国祯, 郭演仪). Tehnological Bases of Famous Chinese Porcelains(中国名瓷工艺基础). Hangzhou: Zhejiang University Press(杭州: 浙江大学出版社), 2012. 26.
- [9] LI Nan, GU Hua-zhi, ZHAO Hui-zhong(李楠, 顾华志, 赵惠忠). Naihao Cailiao Xue(耐火材料学). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 2010. 32.
- [10] WANG Wei-bang(王维邦). Refractory Technology(耐火材料工艺学). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1994, 12.
- [11] XIA Cong-lin(夏丛林). Using Sagger for Porcelain(瓷用匣钵). Zhengzhou: Henan Science and Technology Press(郑州: 河南科学技术出版社), 1988, 181.
- [12] Vogel W. Glass Chemical(玻璃化学). Translated by XIE Yu-shen(谢于深, 译). Beijing: China Light Industry Press(北京: 轻工业出版社), 1979. 50.
- [13] Scott B Donald, Amy M Swink, Henry D Schreiber. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 35(2): 539.
- [14] YING Jian-xin, ZHANG Bin, et al(应建新, 张彬). High Power Laser and Particle Beams(强激光与离子束), 2011, (3): 581.

The Technological Characteristics of Housi'ao Sagger and Its Influence on Influence on the Color of Celadon Glaze

WU Jun-ming¹, SANG Yue-xia^{1*}, ZHENG Nai-zhang¹, ZHENG Jian-ming², WU Lin¹, SHAN Ri-qin¹

1. Art and Archabology School, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China

2. School of Materials Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract Yue kiln celadon is the earliest celadon manufactured with a precise fire system in China, and the use of porcelain saggars to firing Mi'se celadon is the unique firing technique of the Yue kiln. In order to reveal the processing feature of porcelain sagger and its influence on celadon of Tang and Five Dynasties, saggars, which were unearthed at the Housi'ao kiln site in the Shanglin Lake of the Yue Kiln, were characterized via a variety of testing methods. In this paper, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF), super depth of field microscope, scanning electron microscope (SEM) and other modern test methods, were applied on the porcelain sagger, common sagger, common celadon and Mi'se celadon which unearthed from Housi'ao kiln site of Shanglin Lake, to realize the understand of element composition, microstructure, water absorption, etc. Meanwhile, a spectrophotometer has also conducted the tests of surface chroma on the common celadon and Mi'se celadon of Tang and Five Dynasties. The results of the analysis showed that the base of the common sagger was similar in composition to that of the porcelain sagger in the Tang and Five Dynasties, using local alluvial clay-like raw materials with a SiO₂ content of approximately 75% and an Al₂O₃ content of approximately 16%, similar to that of the celadon body. In contrast, the TiO₂ and Fe₂O₃ contents of the porcelain sagger in Tang and Five Dynasties were higher than those of the celadon body and fluctuated slightly, indicating a more rigorous process of washing the celadon body. The presence of a large number of inclusions of coarse particles with an average size of around 530 μm and a regular particle gradation in the common sagger was a type of high-silica material that was deliberately selected and added to increase the service life of the common sagger, increasing the

permeability, mechanical strength and thermal stability of the sagger and thus extending the service life of the sagger; the porosity of the porcelain sagger in Tang and Five Dynasties was 1.61% and the water absorption rate was 0.73%, lower than the common sagger 8.18%, 4.28%, while the bulk density of $2.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ higher than the common sagger $1.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, and thermal conductivity than the common sagger, conducive to reducing the temperature difference between the inside and outside of the sagger, to alleviate the temperature lag phenomenon. In addition, the use of a porcelain sagger with a lower porosity and the sealing of the mouth rim at the Housi'ao site in Shanglin Lake effectively reduced the degree of secondary oxidation of the fired celadon glaze during the cooling process, improved the stability of the atmosphere within the sagger and the Fe^{2+} content of the celadon glaze layer, and improved its colour stability and appearance. At the same time, the slightly thicker glaze layer on the Mi'se celadon reduced the influence of the body on the appearance of the product and increased the refractive index and brightness of the glaze, placing it in a more bluish-green area in the CIE chromaticity space than common celadon.

Keywords Yue Kiln; Porcelain sagger; Mi'se celadon; Chemical composition; Colorimetric

(Received Apr. 15, 2021; accepted Sep. 3, 2021)

* Corresponding author

**《光谱学与光谱分析》
入选《科技期刊世界影响力指数(WJCI)报告(2021)》
(2022年6月8日)**

统计年: 2020 年

刊名	光谱学与光谱分析				
国家或地区	中国				
ISSN	1000-0593				
主办单位或出版商	中国光学学会				
总被引频次	5886				
影响因子	1.078				
学科影响力	学科	WJCI	WJCI 学科排名	WJCI 分区	百分位
	化学综合	1.450	68/162	Q2	58.02
	谱学	1.178	20/31	Q3	35.48
	平均值	1.314	—	—	46.75

