

文章编号 :1000-2278(2013)04-0455-06

青釉的组成与制备工艺研究

苗立锋 熊春华 余雪平 莫云杰 邱晓新 郑乃章

(景德镇陶瓷学院,江西景德镇 333001)

摘要

以古代具有代表性的粉青、梅子青和豆青等青瓷釉样品的检测结果为基础,研制出成色效果优良的粉青、梅子青和豆青系列青釉配方,并对 Si/Al 比、 Fe_2O_3 的含量、CaO 的引入方式、施釉厚度和釉料细度等影响青釉烧成效果的因素进行了研究。结果表明:合适的 Si/Al 比是取得好的釉面质量的关键因素;不同的釉色效果取决于 Fe_2O_3 的含量;不同的 CaO 的引入方式对青釉的质量有很大影响,CaO 以硅灰石的形式引入为佳;施釉厚度和釉浆细度对青釉的烧成效果有较大影响。

关键词 青釉 组成 工艺

中图分类号:TQ 174.4*3 文献标志码:A

0 引言

青瓷是我国瓷器的传统品种之一^[1],青瓷以瓷质细腻、线条明快流畅、造型端庄浑朴、色泽纯洁而斑斓著称,被称为“瓷器之花”^[2]。青瓷之所以是最早出现的陶瓷^[3],是和制釉原料密不可分的。天然的制釉原料中都含有或多或少的铁质,而在陶瓷的烧制过程中,这些铁质的一部分会被还原成二价铁,从而使釉面呈现不同色调。研究表明^[4]在硅酸盐玻璃(釉)中铁离子的着色主要取决于它的价态及配位数,铁离子不可能均为二价或三价,往往同时存在,故呈色比较复杂,但 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值的大小决定了釉料呈色的不同。

而青釉的呈色及釉面质量不仅与原料中的铁质含量有关,而且还与施釉、烧成及釉料组成等多方面因素有关^[5]。我国各时期、各地的影响青釉呈色的因素都不尽相同,这也是我国制瓷史上出现众多青瓷品种的主要原因。粉青、梅子青和豆青是我国古代青釉中的三个典型代表,一直以来广受人们青睐,从古至今不乏相关研究者,因此,对这三种典型的青釉代表进行深入的研究具有一定的理论和实际价值。

1 实验

收稿日期 2013-04-09

基金项目 国家自然科学基金资助项目(编号:51162018)

通讯联系人:郑乃章 E-mail:znz1162@163.com

1.1 原料及化学组成

本实验所用原料均为矿物原料,包括瓷石、紫金土、釉土、方解石、石英、石灰石、硅灰石、白云石等,化学成分见表 1。

1.2 实验安排

本实验首先通过对具有代表性青釉古瓷片进行分析,初步获得梅子青、粉青和豆青系列青釉的基础配方,并以此为基础进行青釉的组成及制备工艺研究。在此过程中主要考察 Si/Al 比、CaO 的引入方式、 Fe_2O_3 含量和施釉厚度、釉料细度等对釉面质量的影响。实验条件为:

(1)球磨料:球:水=1:2:0.8;

(2)烧成制度:

室温 $\xrightarrow[3\text{h}]{\text{氧化}}$ 980℃ $\xrightarrow[2\text{h}]{\text{氧化}}$ 1020℃ $\xrightarrow[1.5\text{h}]{\text{强还原}}$ 1280℃
1280℃ $\xrightarrow[0.5\text{h}]{\text{弱还原}}$ 自然冷却

(3)施釉方法 浸釉

1.3 青釉配方的初步确定

采用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(测试方法:将瓷坯上的釉层与坯体剥离,粉碎后采用熔片法检测)对具有代表意义的粉青和梅子青及豆青古瓷片釉层进行化学成分分析,结果见表 2。

由上述测试结果可以看出,古瓷片样本釉内

表1 实验所用原料及化学组成

Tab.1 The chemical composition of raw materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	IL	Tol
瓷石	72.80	17.24	5.65	1.14	-	-	0.37	-	2.11	99.31
紫金土	67.7	19.62	5.49	0.17	0.09	0.37	3.95	0.05	1.32	98.76
釉土	76.35	14.88	4.51	0.16	0.14	-	1.71	-	1.79	99.54
方解石	0.01	0.13	0.06	43.32	13.16	0	0.44	0.06	41.99	99.61
石英	98.3	0.6	0.03	-	-	-	0.07	-	0.33	99.33
石灰石	0.10	0.28	0.15	54.24	0.13	0.45	0.29	0.16	44.68	100.48
硅灰石	51.81	0.71	0.05	40.26	2.16	0.28	0.02	0.01	2.67	97.97
白云石	1.2	0.33	0.07	31.78	21.1	0	0.02	0.04	44.57	99.11

表2 几种典型的古代青釉化学成分

Tab.2 The chemical composition of several typical ancient celadon glazes

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	IL	Tol
梅子青 1	71.14	12.89	4.23	0.19	8.96	1.12	1.11	0.08	-	99.72
梅子青 2	68.56	13.83	4.25	0.51	10.7	0.62	1.29	0.06	-	99.82
粉青 1	70.56	12.31	4.49	0.18	10.22	0.27	0.80	0.07	-	98.90
粉青 2	72.56	12.11	4.12	0.28	9.21	0.54	0.82	0.06	-	99.70
元代豆青 1	73.08	11.69	5.64	1.08	5.03	0.61	1.50	0.07	-	98.7
元代豆青 2	70.10	14.09	4.26	1.12	8.13	0.51	1.37	0.03	-	99.61

K₂O含量在4~6%,几乎不含Na₂O, CaO含量在5~11%左右,据此可以看出该青釉是一种以CaO和K₂O共同作为助溶剂的石灰-碱釉。Fe₂O₃含量在0.8%~2.0%之间不等,主要是根据釉成色不同而含量不同。由此初步确定基础青釉的优化配方化学成分范围为:

梅子青:SiO₂ 68~72%, Al₂O₃ 12~14%, R₂O 4~6%, CaO 7~11%, Fe₂O₃ 1%左右;

粉青:SiO₂ 70~73%, Al₂O₃ 12~14%, R₂O 4~5%, CaO 9~11%, Fe₂O₃ 0.8%左右;

豆青:SiO₂ 70~74%, Al₂O₃ 11~15%, R₂O 4~7%, CaO 5~8%, Fe₂O₃ 1.6%左右;

根据表1各原料的化学组成,以瓷石、釉土、紫金土、石英以及方解石为原料按上述各釉色配方组成范围,初步确定各青釉基础配方,其化学组成见表3。

2 结果与讨论

2.1 Si/Al比对青釉品质的影响

表3 不同青釉的化学组成

Tab.3 The chemical composition of different celadon glazes

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Tol
MZQ	70.17	13.68	4.33	0.78	9.87	0.08	1.07	0.01	100
FQ	71.01	12.67	4.06	0.80	10.53	0.06	0.86	0.01	100
DQ	72.06	14.04	4.31	0.59	7.30	0.11	1.57	0.01	100

备注 MZQ 表示梅子青, FQ 表示粉青, DQ 表示豆青,下文出现的类似标记均代表此意义

陶瓷釉料中 Si/Al 比是决定釉料釉面质量的先决因素,不同的 Si/Al 比决定了釉料烧成后是呈现无光或光亮的效果,只有选择合适的 Si/Al 比才能获得釉面质量上乘的陶瓷釉料,因此,对于釉料而言,研究不同 Si/Al 比对釉面质量的影响显得尤为重要。通过上述对古青釉瓷片的化学组成及其釉式进行分析,不难发现这些青釉属高钙低钾钠的石灰碱釉,此类釉料

的 Si/Al 比在 7~11 之间为光亮透明釉,因此在此 Si/Al 比范围内对 MZQ、FQ 和 DQ 三种釉进行合理调整,以期获得光泽度最佳青瓷釉料配方。

分别以 MZQ、FQ 和 DQ 基础釉料配方为基础,对 Si/Al 比进行调整, Si/Al 比分别取 7-8、8-9、9-10、10-11,相应的釉料化学组成及烧成后釉面光泽度效果描述见表 4。

表 4 不同 Si/Al 对应的各青釉的化学组成及烧成结果(光泽度)

Tab.4 The chemical composition and firing results of celadon glazes with different Si/Al ratios

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Tol	Si/Al	烧成结果
MZQ1	67.67	15.53	4.91	0.83	9.89	0.08	1.07	0.01	100	7.39	较差
MZQ2	69.41	14.24	4.50	0.79	9.88	0.08	1.08	0.01	100	8.26	一般
MZQ3	71.92	12.88	4.08	0.76	9.21	0.08	1.05	0.01	100	9.49	较好
MZQ4	72.25	11.68	3.70	0.72	10.52	0.08	1.03	0.01	100	10.49	很好
FQ1	68.08	15.35	4.92	0.91	9.89	0.05	0.80	0.01	100	7.52	一般
FQ2	69.21	13.99	4.47	0.83	10.54	0.06	0.89	0.01	100	8.39	较好
FQ3	71.38	12.43	4.00	0.82	10.52	0.06	0.78	0.01	100	9.73	一般
FQ4	72.54	11.55	3.71	0.78	10.51	0.06	0.84	0.01	100	10.65	很好
DQ1	67.38	15.16	4.68	0.62	10.57	0.10	1.48	0.01	100	7.53	较差
DQ2	70.25	13.99	4.31	0.59	9.24	0.11	1.50	0.01	100	8.51	一般
DQ3	71.44	12.61	3.85	0.53	9.88	0.12	1.56	0.02	100	9.61	很好
DQ4	72.71	11.67	3.57	0.51	9.87	0.12	1.54	0.02	100	10.56	较好

表 5 CaO 不同引入方式对应配方

Tab.5 The formulas of celadon glazes with CaO introduced in different ways

	紫金土	瓷石	釉土	石英	方解石	石灰石	白云石	硅灰石	Tol
MZQ4	20	38	-	25	17	-	-	-	100
MZQ41	20	38	-	25	-	17	-	-	100
MZQ42	20	38	-	25	-	-	17	-	100
MZQ43	20	39	-	15	-	-	-	26	100
FQ4	15	43	-	25	17	-	-	-	100
FQ41	15	43	-	25	-	17	-	-	100
FQ42	15	43	-	25	-	-	17	-	100
FQ43	15	46	-	14	-	-	-	24	100
DQ3	28	23	13	20	16	-	-	-	100
DQ31	28	23	13	20	-	16	-	-	100
DQ32	28	23	13	20	-	-	16	-	100
DQ33	25	23	17	9	-	-	-	23	100

由表4可知梅子青、粉青和豆青系列釉料配方中光泽度最好的配方分别为MZQ4、FQ4和DQ3,对应的Si/Al比分别为10.49、10.65和9.61。

2.2 CaO的引入方式对青釉品质的影响

陶瓷釉料配方中,CaO主要由釉灰、方解石、石灰石、白云石、硅灰石等形式引入。CaO在不同的矿物中存在的形式不同,从而决定了它使用时以不同的方式引入会对釉料有不同的影响。CaO在釉中是主要熔剂,在SK4温度以上,它可以降低高硅釉的粘度,提高釉的流动性和釉面光泽度,但用量过高会使釉结晶,导致釉料失透,形成无光釉。

传统的青釉是采用釉灰引入CaO的,因此也可称之为灰釉,为此我们曾对景德镇釉灰的制备过程及原理进行过分析研究^[6]。虽然采用釉灰配制青釉可以获得效果良好的青瓷釉色,但釉灰的成分比较复杂且不易稳定。目前,采用较多是方解石和石灰石,也有用白云石和硅灰石的,为此,本实验主要对这几种目前常用的含CaO的原料进行研究,表5所列为CaO以不同方式引入时对应的配方。各配方烧成后的结果见表6。

由以上实验结果可知:CaO以方解石和石灰石形式引入,虽能够烧制出釉色较为纯正的青釉,但发色不稳定,重复性差,原因在于方解石和石灰石在还

原气氛中烧成时容易吸烟从而影响釉料烧成后的效果,但以方解石引入较石灰石效果稍好,且以方解石引入时釉层中易出现古青釉釉层中的细小气泡。有研究证实,这类细小气泡的存在可以使得青釉釉面具有莹润效果^[7],CaO以白云石引入,虽然稳定性较好,不易吸烟,但白云石引入CaO的同时又引入了影响Fe²⁺发色的MgO,因此,釉料烧成后出现发色不够纯正的结果,硅灰石是所有含钙矿物中,在还原气氛下最不易造成吸烟的矿物,并且硅灰石的引入更加有利于Fe²⁺的发色,因此,通过硅灰石引入CaO,易获得发色稳定且釉色良好的青瓷釉料。

2.3 Fe₂O₃含量对青瓷釉料品质的影响

青釉的釉色,主要是由于釉内铁的氧化物在还原气氛烧成时,Fe³⁺被还原为Fe²⁺的结果,釉中铁的氧化物含量的多少决定了釉料最终呈现出的颜色。此外,青釉的成色还跟成熟釉中的FeO/Fe₂O₃的大小有关,若釉中FeO含量占优势,釉呈青色,反之则呈黄色或绿色,由于FeO/Fe₂O₃跟烧成气氛有关且难于实现量化控制,鉴于实验条件所限,在本研究中统一选定固定的烧成制度,只考虑Fe₂O₃的含量对青瓷釉呈色的影响,找出不同青釉的最佳Fe₂O₃含量。MZQ43、FQ43和DQ33配方中Fe₂O₃主要是来源于紫金土,因此,以三种青釉配方为基础,在各青釉呈色范围内

表6 CaO以不同方式引入时的青釉烧成结果

Tab.6 The firing results of celadon glazes with CaO introduced in different way

烧成结果	
MZQ4	釉色一般,釉层中有较多细小气泡,但重复性差
MZ41	釉色一般,釉层中有大量气泡,尺寸较大,重复性差
MZQ42	釉色较差,釉层中有少量气泡,重复性尚可
MZQ43	釉色较好,釉层中有少量气泡,重复性好
FQ4	釉色一般,釉层中有较多细小气泡,但重复性差
FQ41	釉色一般,釉层中有较多细小气泡,重复性差
FQ42	釉色较差,釉层中有少量气泡,重复性尚可
FQ43	釉色较好,釉层中有少量气泡,重复性好
DQ3	釉色一般,釉层中有较多气泡,尺寸较大,但重复性差
DQ31	釉色一般,釉层中有较多细小气泡,重复性差
DQ32	釉色较好,釉层中有少量气泡,重复性尚可
DQ33	釉色较好,釉层中未见气泡,重复性好

表 7 不同 Fe_2O_3 含量的系列青釉配方及烧成结果分析Tab.7 The formulas and firing results of celadon glazes with different Fe_2O_3 content

	紫金土	瓷石	釉土	石英	硅灰石	Tol	烧成结果
MZQ43a	10	49	-	15	26	100	-
MZQ43b	15	44	-	15	26	100	0
MZQ43c	25	34	-	15	25	100	+
FQ43a	4	58	-	14	24	100	-
FQ43b	8	54	-	14	24	100	0
FQ43c	12	50	-	14	24	100	+
DQ33a	30	21	17	9	23	100	0
DQ33b	32	19	17	9	23	100	+
DQ33c	34	17	17	9	23	100	+

备注 烧成结果一栏中“-”表示较目标颜色淡，“0”表示与目标颜色接近，“+”表示较目标颜色深

表 8 Fe_2O_3 不同含量配方化学组成Tab.8 The chemical composition of celadon glazes with different Fe_2O_3 content

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Tol
FQ43a	73.19	11.39	0.33	10.13	0.33	3.77	0.86	100
FQ43b	72.96	11.49	0.48	10.13	0.35	3.77	0.82	100
FQ43c	72.74	11.58	0.63	10.13	0.36	3.76	0.78	100
MZQ43a	72.29	11.46	0.81	10.57	0.47	3.67	0.71	100
MZQ43b	72.02	11.59	1.00	10.58	0.49	3.66	0.65	100
MZQ43c	71.74	11.71	1.19	10.58	0.51	3.65	0.60	100
DQ33a	70.20	12.82	1.66	10.59	0.40	3.88	0.43	100
DQ33b	70.09	12.87	1.74	10.60	0.40	3.87	0.41	100
DQ33c	69.98	12.92	1.82	10.60	0.41	3.87	0.39	100

表 9 不同施釉厚度下的烧成结果

Tab.9 The firing results of celadon glaze with different thicknesses

施釉厚度	<1mm	1mm~1.3mm	>1.3mm
烧成结果	釉面光泽度不佳 颜色较浅 无莹润质感	光泽度好 釉色纯正、莹润	釉色尚可 但釉面缩釉严重

通过调整紫金土的含量来研究不同 Fe_2O_3 的含量对青釉呈色的影响,调整后的配方及烧成结果见表 7。

根据烧成结果可知不同青釉系列对应的最佳含铁量的配方分别为 MZQ43b、FQ43b 和 DQ33a。

2.4 施釉厚度对青瓷釉料品质的影响

表 9 所列为以 MZQ431b 配方为基础,釉料施不同厚度时对应的釉料烧成结果,由此可知施釉厚度对釉面质量有较大影响,施釉过薄(<1mm)则有色过

淡且无莹润之感,施釉过厚(>1.3mm)则容易造成釉面开裂缩釉倾向,最佳的施釉厚度为 1~1.3mm。

2.5 釉料细度对青釉烧成效果的影响

釉料细度对青釉的烧成效果也有较大影响,由于青釉要求施釉厚度较厚,故釉浆细度不宜过细,釉料细度控制在万孔筛筛余量 0.03~0.06%为宜。釉料过粗会导致釉面针孔较多且光泽度差,过细则会出现施釉后釉面开裂现象。

4 结论

(1) 梅子青、粉青和豆青系列釉料配方最佳的 Si/Al 分别为 10.49、10.65 和 9.61。

(2) 获得优质青釉效果时应同时采用方解石和硅灰石配料。

(3) 获得呈色效果较好的粉青、梅子青和豆青釉料的 Fe_2O_3 的含量分别为 0.53%、0.73%、1.66%。

(4) 施釉厚度控制在 1~1.3mm 之间为好。

(5) 釉料细度控制在万孔筛筛余量 0.03~0.06% 为宜。

- 1 李家治.中国科学技术史 - 陶瓷卷.北京: 科学出版社,1998
- 2 周思敏, 丁新更, 叶宏明. 青瓷工艺的历史发展. 陶瓷学报, 2010, 31(1) :170~175
- 3 叶宏明,曹鹤鸣,沈世耕.中国瓷器起源的研究.硅酸盐通报, 1995 (1) :19~26
- 4 李国祯,关培英.耀州青瓷的研究.硅酸盐学报,1979, 7(4) :360~368
- 5 陈全庆,周宇松,周少华.宋官窑青瓷釉呈色机理研究.陶瓷学报,1996,17(1) :42~47
- 6 郑乃章,熊春华,柳兆鹏.传统灰釉制备技术的调查与研究.陶瓷学报,2010,31(3) :440~449
- 7 叶宏明,劳法盛,李国祯等.南宋官窑青瓷的研究.硅酸盐学报,1983,11(1) :19~32

参考文献

Composition and Preparation of Celadon Glaze

MIAO Lifeng XIONG Chunhua YU Xueping MO Yunjie QIU Xiaoxing
(Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen, 333001)

Abstract

The light greenish blue glaze, plum green glaze and bean green glaze recipes with excellent surface results were developed on the basis of the test results of representative ancient celadon glaze samples. The influencing factors including Si/Al ratio, Fe_2O_3 content, CaO introduction way, glaze thickness and glaze fineness were researched. The results show that the appropriate Si/Al ratio is a key factor in getting a good glaze surface; the Fe_2O_3 content determines the glaze colors; the CaO introduction way will produce a great influence on the quality of celadon glaze, and wollastonite is the most stable mineral for its introduction; glaze thickness and glaze fineness have great impact on glaze firing results.

Key words celadon glaze; composition; preparation

Received on Apr.9,2013

Miao Lifeng, E-mail: znz1162@163.com