



# 钧瓷天蓝、天青釉色中氧化铁的呈色作用\*

王芬 苗建民 侯佳钰 林营 朱建锋

**内容提要** 氧化铁在钧瓷天蓝、天青系列釉色中的着色作用以及乳光蓝色问题，一直是学术界争论的焦点。本研究通过放大氧化铁含量的实验验证方法，通过 SEM (scanning electron microscope - 扫描电子显微镜)、EDS (Energy Dispersive Spectrometer - 能谱仪)、XRD (X-ray diffraction - X 射线衍射) 等分析方法，重点研究了基础组成和分相结构对釉中氧化铁呈色的影响。同时，作者通过验证研究得出，钧瓷天蓝、天青系列釉色中，真正起呈色作用的是釉中的氧化铁等着色剂，第二相微粒散射呈色并非钧釉的普遍现象，或只是辅助呈色作用。

**关键词** 钧瓷蓝釉 氧化铁 乳光 呈色机理

## 一 引言

钧瓷以其绚丽多彩的釉色称著于世，其中紫红与紫蓝为其代表性的两大系列。紫蓝系列的基本釉色是浓淡不一的蓝色，多称为蓝色乳光釉。按蓝色深浅的变化，分别称为天蓝、天青和月白等。对于钧瓷乳光蓝色的形成，以及铁元素在其中的作用，已有多种报道与结论。国外多数学者的观点是：乳光蓝色是由于釉中含有“磷酸盐”<sup>1)</sup>或“磷酸亚铁”<sup>2)</sup>等晶相所致；W.D.Kingery<sup>3)</sup>认为钧釉中的不均匀结构使其既存在反射也存在散射现象，即既有乳光蓝色也有铁蓝呈色。而R.Tichane<sup>4)</sup>及国内陈显求<sup>5)</sup>、刘凯民<sup>6)</sup>等先生的研究得出“钧釉乳光蓝色为分相液滴散射呈色”，即钧窑釉的蓝色乳光是由两种互不溶混的玻璃分相产生的。而对于铁元素在其中的作用，说法更为不一：文献<sup>7)</sup>认为，钧釉的

\* 本课题得到“古陶瓷保护研究国家文物局重点科研基地(故宫博物院)2010年开放课题”资助，谨致谢忱。

<1> A L Hetherington, *Chinese Ceramic Glazes* [M], South Pasadena: P. D. and Ione Perkins, 1948: 68.

<2> [日]内藤匡:《新订古陶瓷の科学》，雄山阁出版株式会社，1978年。

<3> Kingery W D, Vandiver P B. *Glaze Structure and Its Interaction with Light: An Example of Song Dynasty Jun Ware* [J], *The Studio Potter*, 1986, 14 (2): 23-26.

<4> R Tichane, "Those Celadon Blue", *New York State Institute for Glaze Research*, 1978: 63.

<5> 陈显求、黄瑞福、陈士萍等:《河南钧窑古瓷的结构特征及其两类物相分离的确证》，《硅酸盐学报》1981年第9期，页245—252。

<6> 刘凯民:《钧窑釉的进一步研究》，中国科学院上海硅酸盐研究所编:《中国古陶瓷研究》页239—246，科学出版社，1987年。

<7> 郭演仪、李国桢:《古代钧瓷的科学分析》，《中国陶瓷》1992年第4期，页52—58。





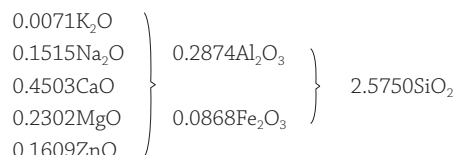
蓝色，除分相因素外，“其釉色变化不仅基于含铁作为着色剂，而且与钴和铜的含量及比例有关”，且“少量的钴”、“适量的铜”对钧釉的蓝色起到重要作用；文献<sup>1)</sup>则认为对于蓝色乳光釉，除分相小滴浓度与尺寸因素外，影响其“艺术釉外观的第三个重要因素是釉中溶入的色剂，最普遍的是铁……它使已经散射蓝色乳光的釉偏移成青色绿色甚至黄色”，即铁元素在其中不仅对乳光蓝色没有贡献，反而使其色调变异偏绿至黄；杨高林在硕士论文《钧瓷呈色的物理模型及应用》<sup>2)</sup>中则认为，“钧釉的乳光蓝色，正是釉层中这些分散相粒子对可见光谱中短波光的散射作用所引起的视觉效应。氧化亚铁的存在，对蓝色钧瓷釉的着色起辅助作用”。

从以上作者的研究结果不难看出，占据多数的是“分相液滴散射呈色”引起乳光蓝色，但对于铁元素在其中的作用分歧很大，概括几种观点是：(1)铁是蓝色着色剂之一，(2)铁削弱蓝色而使釉色偏绿或偏黄，(3)铁起到辅助着色作用。由此可见，对于钧蓝色的呈色本质、钧蓝色与铁离子的关系，有待更深入的研究。基于此，本研究通过实验分析，探讨了钧釉中铁元素的作用机理。

## 二 实验过程

参考文献<sup>3)4)5)</sup>古钧釉化学分析成分，设计实验配方为40~60%长石，10~25%石英，5~15%方解石，0~5%高岭土，8~17%滑石，1~5% ZnO。在此基础上，以四角配料法考查了工业氧化铁含量为0、2%、5%时，釉中磷酸石、氧化镁、石英、方解石含量变化对釉面色泽效果的影响，并以其中15号配方为基础[釉式见表一]，单独考察了碱金属及碱土金属含量的影响。通过考察氧化铁的含量以及基础组成、分相结构对铁在釉中的呈色影响，验证钧瓷蓝、青系列釉中，氧化铁的呈色作用。

[表一] 15号配方釉式



按照设计配方比例配料，并装入行星式球磨机研磨，料：球：水为1：2：0.6，将混合料细磨至180目，调制釉浆比重为1.6-1.7g/cm<sup>3</sup>，然后将釉浆均匀地施敷于素烧后的坯体上，于电炉中烧成至1230℃左右保温约20min即可。

1) 李家治、陈显求主编：《89古陶瓷科学技术1·国际讨论会论文集》页25—37，上海科学技术出版社，1992年。

2) 杨高林：《钧瓷呈色的物理模型及应用》，郑州大学硕士论文，2007年。

3) 郭演仪、李国桢：《古代钧瓷的科学分析》，《中国陶瓷》1992年第4期，页52—58。

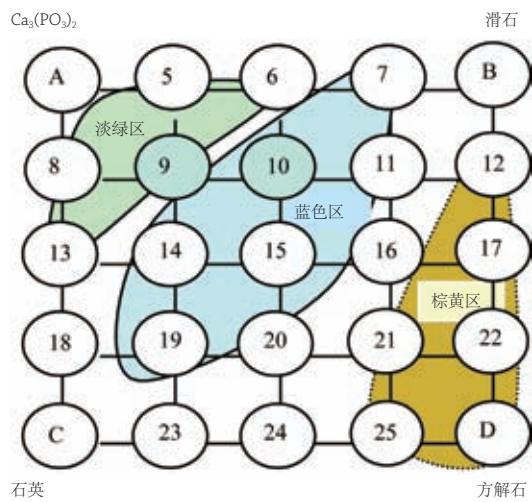
4) 杨高林：《钧瓷呈色的物理模型及应用》，郑州大学硕士论文，2007年。

5) 张小丽：《用多种现代分析技术研究古钧瓷的物理性能和呈色机理》，郑州大学硕士论文，2007年。





〔图一〕釉的组成与釉色关系



将所得试样进行切割、磨平、抛光，后采用Oxford UK, INCA Energy 进行了EDS分析。再以浓度为10%HF酸腐蚀后于蒸馏水中清洗干燥，采用JSM-6700F场发射扫描电镜及JXA-8100电子探针仪进行了显微结构及元素分析。

### 三 结果与讨论

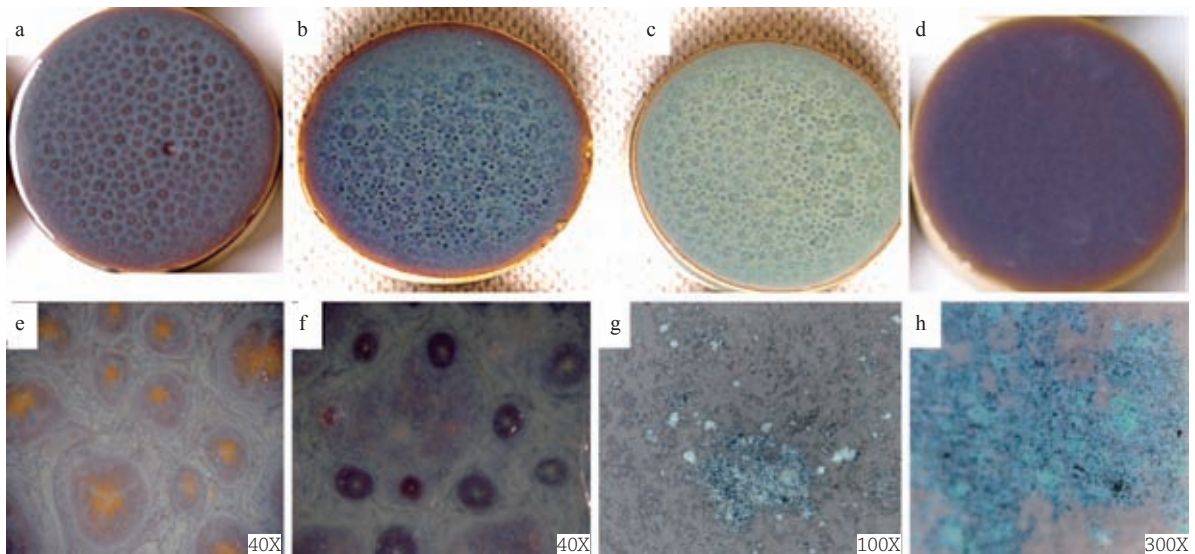
#### (一) 氧化铁在瓷釉中的呈色

还原条件下烧成，含适量铁的釉色仅为深浅不同的青色，但在电炉中性焰条件下，其色彩变化很丰富，能够充分显示氧化铁在瓷釉中呈色变化规律。在上述实验配方中如果不引入氧化铁，或引入氧化铁含量不足时，四角配料中的釉在ABC三角区大多呈乳白色，在方解石含量较高一角，釉呈无色透明状。当氧化铁含量较高时，可以得到包括蓝、绿、棕黄等多种釉色，如〔图一〕所示。对应〔图一〕中15号釉呈微乳浊海蓝色，而7、9、10、14的呈色随温度变化较大，并出现了氧化铁的富集与析晶。低温下7号釉底色偏黄，9、10偏绿，但温度达到1230℃，7号呈海蓝，9号绿中泛蓝，有绿色圈纹，10号呈乳蓝色，14号为乳蓝底上有蓝圈纹，15号为蓝紫色〔图二〕。超过这个温度，多数釉面边缘呈棕色，中心区域的蓝色呈现消退并向棕色变化趋势。

从〔图二〕可以看出，随着烧成温度的升高，富集的氧化铁由红斑边缘向蓝色转变，并由其聚集

〔图二〕釉色随组成与烧成温度的变化

a. 14# 较低温度 b. 14# 正烧温度 c. 9# 正烧温度 d. 15# 正烧温度  
e. a的高倍图 f. b的高倍图 g. c的高倍图 h. g的高倍图



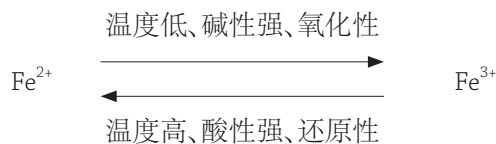


体的边缘向外扩展成蓝圈纹，后扩散至整个釉层变蓝，在更高温度下斑纹则消失。而在氧化铁含量较低的釉中则无此直观现象。

氧化铁在釉中如此丰富的着色，涉及诸多方面的因素。过渡金属在玻璃中以离子状态存在，其价电子在不同能级间跃迁，由此引起对可见光的选择性吸收，导致着色。元素铁(Fe)核外电子层排布为 $[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^2$ ，在电离时可失去最外层的两个4s电子而形成二价铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )，也可进一步失去一个d电子而形成三价铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )。因此， $\text{Fe}^{2+}$ 的核外电子排布为 $[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^0$ ，而 $\text{Fe}^{3+}$ 的核外电子排布为 $[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^0$ 。由于d轨道有5个电子时已是较稳定的半充满状态，进一步电离的电离能将是很高的，所以铁离子常呈正二价和正三价，而不会出现其它价态。两种离子在可见光区域都没有吸收峰，即不会产生着色。 $\text{Fe}^{2+}$ 极易氧化，因此自然界极少见到纯的亚铁氧化物。高温下 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化物也不太稳定，易于分解生成 $\text{Fe}^{2+}$ 。所以，大多情况下是 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 共同存在，且在不同的外场条件下保持不同比例的平衡关系，从而呈现出颜色来。如普鲁士蓝色料的分子式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，同一分子中含有 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ ，为其铁氰化物。铁蓝制备的关键步骤之一，即是制备白浆，而此白浆主成分即为亚铁氰酸的亚铁盐，只有将其酸煮及氧化后，才能得到铁蓝<sup>〔1〕</sup>。新制硅酸亚铁凝胶沉淀物为白色，当其暴露于空气时，变成蓝色，然后经过绿色，黄色阶段最终成棕色。蓝铁矿(磷酸亚铁) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，原本为白色，一旦在有氧环境中，随着氧化的进行颜色从绿色-钴蓝绿色-不透明的蓝色直至发蓝的黑色变化，这些颜色的变化均显示两种价态铁离子的存在，以及其含量比例的变化引起颜色的变化，当然也与其形成配合物的配位体有关。

在硅酸盐玻璃中， $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 也总是共存的，其中， $\text{Fe}^{3+}$ 能以八面体6配位 $[\text{FeO}_6]$ 和四面体4配位 $[\text{FeO}_4]$ 两种结构状态存在。当 $\text{Fe}^{3+}$ 以四面体 $[\text{FeO}_4]$ 存在时，具有与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 相似的结构，这时 $\text{Fe}^{3+}$ 的着色能力较强，且强烈吸收紫外线并延伸至可见光区，使玻璃呈黄绿色。当 $\text{Fe}^{3+}$ 以八面体 $[\text{FeO}_6]$ 存在时，则其位于网络空隙之间，这样结构中的 $\text{Fe}^{3+}$ 在可见光区基本无吸收，玻璃接近无色或带很淡的品红色<sup>〔2〕</sup>。

关于铁在玻璃体中的存在形式，Weyl教授曾进行了系统的研究<sup>〔3〕</sup>，认为玻璃中铁的氧化价态存在着以下动态平衡关系：



由此可见，随着釉中铁元素含量的多寡、烧成温度及气氛，其他杂质元素、基础组成酸碱度等的

〔1〕 朱骥良、吴申年：《颜料工艺学》页220—221，化学工业出版社，1996年。

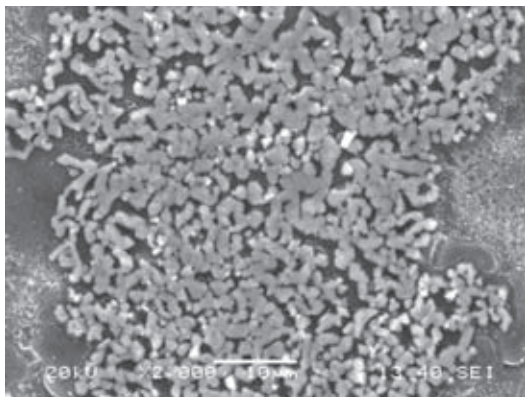
〔2〕 陈福、武丽华、赵恩录等：《颜色玻璃概论》页86—92，化学工业出版社，2009年。

〔3〕 W A Weyl. "Coloured Glasses", *Society of Glass Technology*, 2nd, 1999.





〔图三〕14# 釉中析出的氧化铁晶体红斑



影响，则可能出现蓝、绿、黄、棕及其过渡色等多种颜色效果。

由〔图二〕可以看出，较低温度下，氧化铁最初沿气泡界面析出，形成 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 析晶小红斑〔见图三〕，温度升高，红斑边缘的氧化铁熔入玻璃体，在红点的周围形成蓝圈，随着温度的进一步提高，析出的氧化铁熔解形成蓝色团，继续升高温度蓝色团向周围扩散，形成蓝色的釉层〔见图二b、e、f〕。

初期的蓝色由沿气泡或分相相界析出的氧化铁再熔解形成，而随着温度提高后，析出细小的蓝点，放大镜下呈蓝色小圈。进一步升高温度则釉色变为棕黄色。整体可以看出，随着氧化铁的聚集、溶解、扩散，其局域浓度发生较大变化，这个过程伴随着釉色的变化，而釉色的变化过程与蓝铁矿的氧化变化过程很相似。当红斑周围氧化铁熔解时，低熔点的金属氧化物与氧化铁离子的浓度较高，这个过程中不仅存在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的分解（即使在纯氧气氛下温度较高时也存在氧化铁的分解<sup>〔1〕</sup>），而且由于其它碳酸盐硫酸盐等分解气体的逸出，使釉层内的氧分压降低。促进了 $\text{Fe}^{2+}$ 的生成；另外，此处磷离子与其它碱性金属离子的浓度也相对较高，在磷酸盐玻璃中铁离子也多以 $\text{Fe}^{2+}$ 存在，少量的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子多处于 $[\text{FeO}_6]$ 配位，其显色很弱<sup>〔2〕</sup>。因此，在红斑熔解的周围形成了蓝色的色圈及扩散形成蓝色团，在适当温度下蓝色团扩散至整个釉层显蓝色。〔图二〕(g,h)中的蓝黑点，则有可能为磷酸亚铁所致。蓝色釉的形成，也可能因为铁离子表面产生玻璃体后，或铁离子大部分处于分相微相中，获得了适当的气氛保护而使 $\text{Fe}^{2+}$ 不被氧化。但基础组成变化或烧成温度提高后，如果没有采取还原焰措施，氧化性气氛使得这一现象发生改变，釉色将向棕色过渡。

钧瓷是还原或弱还原气氛中烧成，且釉中铁含量基本不超过2.5%，所以该系列釉色多为天蓝、天青，而没有铁的棕色出现。由文献<sup>〔3〕</sup>可知，钧瓷碧蓝、天蓝、淡天蓝、月白及天青釉中，氧化铁的含量差别并不大，甚至月白比碧蓝釉铁含量略高。这种现象多为烧成温度造成釉中微观结构的不同所致，月白色釉中存在较高量的气泡、分相或析晶等，使入射光漫反射更强。

## （二）基础组成对铁着色的影响

按照氧化铁分子式 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，氧阴离子与铁阳离子之比只是1.5，因此 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 类似 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，既不能自身形成 $[\text{FeO}_4]$ 基团，也不能与纯 $\text{SiO}_2$ 结合形成 $[\text{FeO}_4]$ 基团。形成四面体连续结构的条件是要求氧的比值

〔1〕 Wilder D. Bancroft, G. E. Cunningham. "Iron Oxide in Borate Beads", *J. Phys. Chem.*, 34 (1), 1930: 1-40.

〔2〕 陈福、武丽华、赵恩录等：《颜色玻璃概论》页86-92，化学工业出版社，2009年。

〔3〕 张小丽：《用多种现代分析技术研究古钧瓷的物理性能和呈色机理》，郑州大学硕士论文，2007年。





最低为2, 在碱存在的情况下则可形成 $[\text{FeO}_4]$ 基团, 因为铁离子吸收碱金属或碱土金属氧化物中的氧。由此可见, 形成 $[\text{FeO}_4]$ 基团的倾向必然取决于基础玻璃的组成, 尤其取决于网络改良离子的大小和位势, 这使得釉的基础组成对铁的呈色有较大影响。

从[图一]、[图二]可以看出, 通过瓷釉组成的调控, 在电炉的中性焰条件下, 即能实现铁蓝呈色(还原条件下则更有利于蓝青系列呈色)。其中组成对釉色的影响有如下规律:

随着Si/Al比的提高, 釉色偏向蓝色, 氧化铝含量高的情况下, 只能得到绿色而非蓝色;

在Si/Al约为10的条件下, 碱金属离子的含量的种类变化对釉色的影响规律为: 氧化钾→氧化钠→氧化锂, 呈色变化则是天蓝→深蓝→紫蓝黑。除此, 磷含量的影响也有如下规律[表二]:

[表二] 釉中氧化磷含量与呈色的关系

项目		釉面呈色(Si/Al=10)				
P/Si	(mol)	0.008	0.005	0.003	0.002	<0.001
	色彩	豆绿	奶蓝	海蓝	紫蓝	棕色
P/Mg	(mol)	0.12	0.06	0.02	0.009	<0.009
	色彩	深豆绿	浅豆绿	奶蓝	蓝紫	棕色

由[表二]可以看出, 在硅铝比一定的条件下, 磷和镁的含量也对釉色有较大的影响。总的趋势是磷含量过高, 釉色也会偏绿, 但含量过少, 且没有较好的还原气氛时, 釉色则可能偏棕。当然钙含量的影响也不可忽视, 低磷、镁的高钙釉中, 只能得到棕色釉。

以15#釉为基础配方, 考查了其它元素对釉面呈色的影响。碱性氧化物的影响规律是, 随着碱金属离子半径的增大,  $\text{Li}^+(60) < \text{Na}^+(95) < \text{K}^+(133)$ , 蓝色釉层颜色变浅。碱土金属也有类似的规律, 但不如碱金属的影响明显。  $\text{Mg}^{2+}(72) < \text{Zn}^{2+}(74) < \text{Ca}^{2+}(100) < \text{Ba}^{2+}(135)$ , 随着碱土金属离子半径的增大, 釉层不仅颜色变浅, 而且不能呈现蓝色甚至绿色, 而仅呈淡黄色。采用复合碱后, 才有可能出现蓝绿色。

一般说来, 在硅酸盐玻璃中,  $\text{R}_2\text{O}$ (或 $\text{RO}$ )含量越大, 游离氧越多, 越有利于着色离子保持高价状态。当碱含量(摩尔分数)相同时, 随着碱金属(或碱土金属)离子半径的增大, R-O键强减弱, 给出游离氧的能力增强, 有利于着色离子保持高价状态。因此, 随着离子半径增大, R-O键强减弱, 游离氧增多,  $\text{Fe}^{3+}$ 含量增多, 釉层颜色变浅。

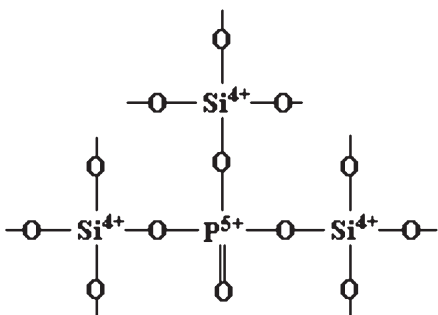
另外, 阳离子的半径对吸收带的波长位置也有影响。同一价态的着色离子的吸收带位置, 主要取决于氧离子配位场的强度(即有效电场强度)。配位场强度越大, d轨道分裂后的两组轨道的能量差(即 $\Delta$ 值)越大, 反之,  $\Delta$ 值越小。 $\Delta$ 值一经确定后, 吸收带的位置随之而定<sup>[1]</sup>。在碱硅酸盐非晶固体中, 当以半径大的碱离子取代半径小的碱离子时, 因氧离子对半径大的阳离子屏蔽不完全, 阳离子的部分正电场进入着色离子的氧多面体, 消耗了一部分氧离子对中心离子(着色离子)的有效电

[1] 陈福、武丽华、赵恩录等:《颜色玻璃概论》页86—92, 化学工业出版社, 2009年。





〔图四〕[PO<sub>4</sub>]在硅氧网络中的结构示意图



场，使 $\Delta$ 值下降，吸收带相应向长波方向移动。不同碱金属离子的阳离子场强一般差别不大，因此在不同碱金属离子的取代中，阳离子场强的作用属于次要地位，而影响 $\Delta$ 值的主要是离子半径大小。因此，随着离子半径增大，吸收带向长波方向移动，釉层颜色变浅。但不同阳离子场强( $Z$ 电价/ $r$ 半径)的差别却使玻璃易发生分相结构或使分相结构发生变化，二价碱土金属离子带有两个正电荷，场强较大，争夺氧离子的能力较强，易发生液相分离现象。 $Mg^{2+}(2.78) < Zn^{2+}$

$(2.7) < Ca^{2+}(2.0) < Ba^{2+}(1.48)$ ，这些离子的 $Z/r$ 值均大于1.4，能够在液相线以上产生液-液不混溶区，着色离子大多处于微相中<sup>19</sup>，因此而产生不均匀分布，或出现花纹，或使釉色也发生变化。

磷离子对釉色的影响较为特殊。玻璃结构具有近程有序性和远程无序性，硅酸盐玻璃的基本结构单元是[SiO<sub>4</sub>]硅氧四面体，磷酸盐玻璃的基本结构单元是[PO<sub>4</sub>]磷氧四面体，但每一个[PO<sub>4</sub>]中有一个带双键的氧。在硅酸盐玻璃系统中引入一定量的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[来自Ca<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]，即引入了电荷高、场强大的阳离子，其对玻璃结构有较大的积聚作用，可加速玻璃分相的进行。P<sup>5+</sup>的离子势( $Z/r=14.7$ )大于Si<sup>4+</sup>的离子势( $Z/r=9.52$ )，引入P<sup>5+</sup>使系统在高温下的自由能增大系统变得不稳定。为了降低系统的自由能，形成稳定的玻璃，硅酸盐网络中的部分桥氧被P<sup>5+</sup>夺取，使Si—O—Si键断裂〔见图四〕，P<sup>5+</sup>与R<sup>+</sup>或R<sup>2+</sup>一起从硅氧网络中分离出来，形成大量体积很小的富磷硅氧聚集体(也称富碱相)。由于这些聚集体与基质硅酸盐玻璃相的组成、密度相差较大，很难与基质形成均匀的硅磷氧玻璃，而是以液滴状均匀分散在基质硅酸盐玻璃中，形成分相结构。随着温度的变化，这种分相结构也在变化。因此，P离子浓度的高低，对分相结构，对铁离子的分布方式等都有影响。陈显求等的研究<sup>20</sup>指出，Fe、Ca、Mg网络修饰子总是和形成子P在一起，以其大部分含量富集于某一相之中，而不管其是孤立相或是连续相。

### (三) 分相结构对铁呈色的影响

组成对釉色的影响，可因釉的分相结构而强化。分相不仅造成了釉层的不均匀性，而且影响到铁离子浓度的分布，以及铁离子周围其它金属离子的浓度变化，由此对釉色产生很大影响。玻璃分相增加了相之间的界面，成核总是优先产生于相的界面上。分相中分散相较母相有明显大的迁移率，这种高迁移率促进均匀成核<sup>3</sup>。当微相中着色离子浓度达到饱和就会从釉中析出晶相，或高浓度下，使整个釉层颜色变深。分相结构与温度的影响也紧密关联，因为烧成温度直接影响到分相结

〈1〉 陈福、武丽华、赵恩录等：《颜色玻璃概论》页86—92，化学工业出版社，2009年。

〈2〉 陈显求、黄瑞福、孙荆等：《铁红釉中多次液相分离的形态和各相的组成》，《硅酸盐学报》1981年第12期，页236-242。

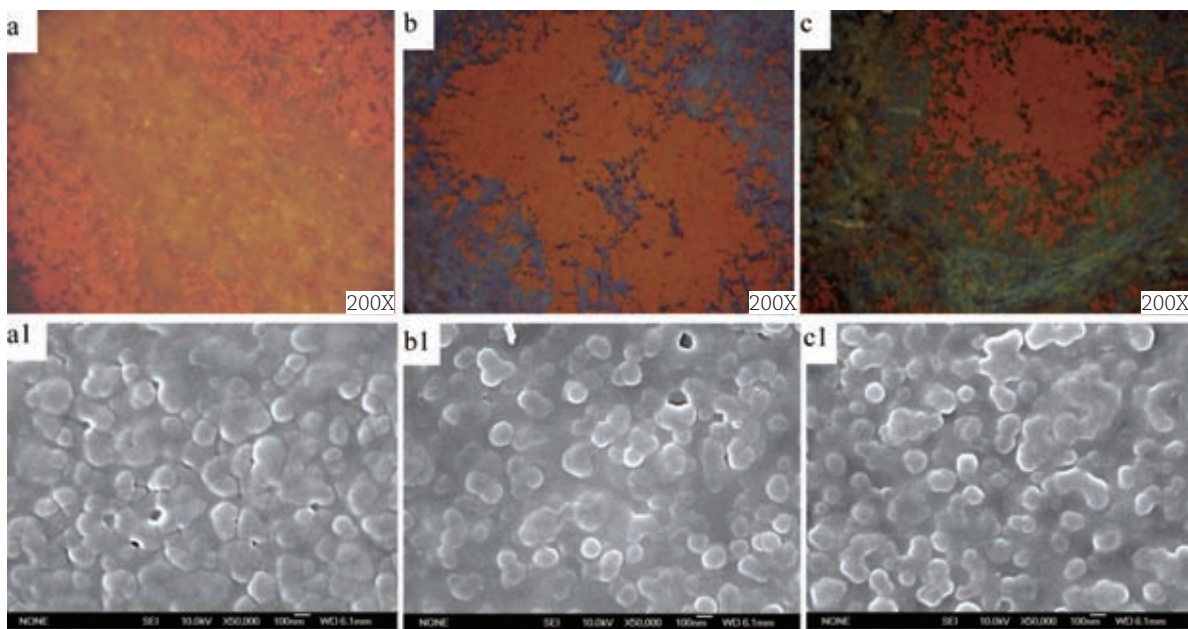
〈3〉 西北轻工业学院：《玻璃工艺学》页53—63，轻工业出版社，2000年。





〔图五〕不同底色釉的OM分析与其分相结构的SEM分析

a,a1: 7#釉较低温度,黄底红花 b,b1:7#釉正烧,蓝底红花 c,c1:10#釉正烧,绿底红花



构。在釉中，微相一旦形成，其长大由扩散过程来控制，随着温度升高某些分相微粒长大，微粒群同时在恒定的体积内发生重排，随后，长大的微粒在消耗小微粒的过程中继续长大，其中的各种离子浓度也发生变化，相当于小区域内釉的基础组成和着色离子浓度发生改变，釉色自然发生变化。

低温下，釉中的铁离子沿气泡或分相微粒的界面聚集并可能析出晶体，使釉面呈现红花效果，随着温度的升高，铁离子集中于高碱低硅的微相结构中，使微相成为高铁离子浓度的“色团”，温度继续升高，该“色团”扩散到整个釉层，产生了颜色釉。较低温度下，分相结构对釉色的影响并不显著，从试样看，是因为铁离子大部分还没有熔入玻璃体，随着温度的升高至釉的颜色基本均一时，分相微滴对釉色的影响便凸现出来。分相微粒越小越密集，釉色越深，甚至能呈现为饱和度很高的黑色，分相微粒尺寸与分布密度适中，釉色呈海蓝色，随着微滴的尺寸增大与分布稀疏，釉色向紫蓝至棕色偏移，在没有分相的透明釉中，只呈现为单一的棕色，但釉中有大量析晶或气泡时，或高浓度分相微滴时，也有可能呈奶白色、米黄色、淡蓝色、淡青色或月白色等。钧瓷釉中的铁含量较少，虽有分相造成的铁浓度不均分布，但微相中的铁含量没有达到饱和，所以没有其晶花析出，仅有蓝色斑纹形成。

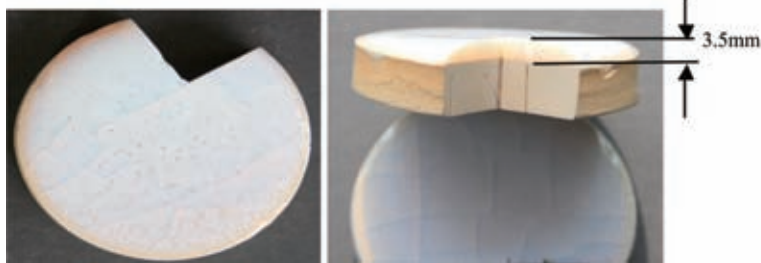
从〔图五：a、a1、b、b1〕可以看出，随着温度小幅度的升高，分相结构微有变化，但分相微滴的尺寸基本在100nm左右，釉色却已产生变化，其颜色的变化应该主是要铁熔入玻璃相特别是微相中的量变化而产生的。〔图五〕(b)与(c)对比，虽然底釉色有蓝、绿之分，但分相结构与微滴尺寸却很相似。可见釉色偏绿还是偏蓝，在某些时候，区别不在分相微粒大小，即不是乳光蓝色所能左右，而在含铁量高的微相中其它氧化物含量的影响，其原理如上节所述。分相结构，也许对其中的铁离







〔图六〕分相釉的乳光蓝色现象



子所处配位状态有影响，也可能对其有保护作用不被氧化，所以，中性焰下，有分相存在，釉色才可能呈蓝色或绿色，一旦分相结构消失，釉色则呈其氧化状态的棕色；还原条件下则呈青绿色。而相同组成但不含氧化铁的分相釉，却只有

微弱的异角蓝光现象〔图六〕，且釉层厚度需达到3mm以上才能看到很淡的蛋白色效果，很难得到呈色稳定又鲜亮的蓝色。微相中铁离子的存在，加大了微相与基相的折射率差，使乳光蓝色加强，但在高浓度分相微粒、气泡、析晶颗粒存在时，因釉的乳浊性增强，乳光蓝色被遮蔽。因此钧瓷釉中的乳光蓝色只是偶然现象，并非大多钧瓷蓝、青系列釉色的真正呈色机理，但在某些较为透明或半透明的钧瓷分相釉中，乳光对釉色有辅助着色作用，并因异角变色而有神奇的艺术效果。

从以上分析可以看出，影响铁在瓷釉中呈色的主要因素有铁的含量、釉的基础组成、烧成温度、分相结构等，在铁含量固定的情况下，组成、温度、分相三者的影响互为关联。温度影响到组成与分相结构在釉中的分布，而组成又是在一定的温度下才显出作用。如果釉中无氧化铁的存在，仅凭分相结构很不容易实现乳光蓝色。概括而言，乳光蓝色是需要一定的釉层厚度、分相微粒尺寸与分布浓度下，釉层较为透明或半透明时，即符合瑞利散射的条件下，才能实现且仅呈现淡蓝色效果，而呈现海蓝的可能性似乎不大。

## 结 论

(1) 氧化铁在钧釉中的蓝青或蓝绿着色，与分相结构紧密相关，磷与镁等的含量也对色彩色调有重要影响。

(2) 在铁含量固定的情况下，组成、温度、分相三者对釉色的影响互为关联，组成与分相的影响是在一定的温度条件下才显作用。

(3) 钧瓷天蓝、天青系列釉中，真正起呈色作用的是釉中的氧化铁等着色剂，分相结构有利于釉色偏蓝青或蓝绿色。而第二相微粒散射呈色对釉色仅有辅助着色作用，且辅助着色作用只是特殊条件下的现象，并非钧瓷蓝青系列釉色的呈色本质。

〔作者单位：王芬、林营、朱建锋，陕西科技大学材料科学与工程学院；

苗建民、侯佳钰，故宫博物院文保科技部〕

（责任编辑：张 露）

