

文章编号:1005-1538(2018)05-0015-09

## 五代耀州窑天青瓷的研究

王芬<sup>1</sup>, 施佩<sup>1</sup>, 罗宏杰<sup>2</sup>, 朱建锋<sup>1</sup>, 张彪<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学, 陕西西安 710021; 2. 上海大学, 上海 200444)

**摘要:** 为揭示五代天青瓷釉的呈色机理以及胎体的透光机理, 本研究以五代耀州窑天青瓷为主要对象, 分别采用EDXRF、XRD、XPS和SEM/EDS等测试方法, 分析了化学组成、物相、着色元素的化学状态及微观结构对瓷釉的呈色及瓷胎透光性的影响。结果表明, 天青瓷釉为复合呈色方式, 釉中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 产生的化学着色作用和釉层中物理结构(残余晶体和分相液滴)对入射光的散射作用产生的结构色, 或加深或淡化了呈色, 且对釉面的色饱和度和乳浊度也有一定的影响。天青瓷胎的透光性主要与着色氧化物对入射光的吸收以及晶界、气泡对入射光的散射有关。低含量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和铁钛固溶体, 大大减少了其对入射光的吸收。同时, 较少的晶界也减弱了对入射光的散射。因此, 天青瓷的透光性良好。

**关键词:** 耀州窑; 天青瓷; 呈色机理; 透光机理; 五代

**中图分类号:** K876.3 **文献标识码:** A

### 0 引言

耀州窑地处陕西省铜川市黄堡镇, 是中国陶瓷发展史上具有重大影响的六大窑系之一。其创烧于唐, 成熟于五代, 鼎盛于宋, 延续烧造至元末明初。虽为民窑, 却因其烧造历史悠久, 出土器物丰富, 发展序列完整, 在中国陶瓷发展史上占有重要地位。

五代耀州窑青瓷, 多天青色, 有白胎和黑胎两大类。窑址出土的五代青瓷以黑胎为大宗, 白胎瓷则很稀少, 且早期的白胎瓷中厚胎者有大量过烧气泡存在, 因而起初未能引起人们的重视。白胎青瓷之上乘品, 釉面光亮、细腻、润泽无裂纹, 釉色青翠, 类似汝官瓷, 绿中透青或青中泛蓝, 不同于越窑秘瓷青中闪黄, 应该是中国最早的天青瓷。其胎薄者几乎透胎, 质地纯净致密, 光照即透, 薄胎上的刻划花纹样, 有景德镇玲珑瓷之光影透亮之效(图1)。目前, 关于五代耀州窑天青瓷的研究焦点, 基本集中在其历史地位及与柴窑的关系等方面。部分研究中虽涉及呈色机理分析, 但对于“青如天, 薄如纸, 明如镜, 声如磬”之特征形成的物理化学基础, 却鲜有报道<sup>[1-2]</sup>。

基于此, 本研究征得了陕西省考古研究院、耀州窑博物馆与西安柴窑文化博物馆馆藏的部分五代耀州窑青瓷标本, 通过化学组成、物相、微观结构及化学状态等分析, 并与部分唐、宋、金、元的耀州窑青瓷对比研究, 以揭示五代天青瓷釉的呈色机理以及胎体的透光机理。

### 1 实验

实验所用标本来自耀州窑黄堡遗址与西安西大街出土, 其中黄堡遗址出土的标本由陕西省考古研究院与耀州窑博物馆提供(编号为T1-T3, W2, W5, W7, S1-S3, J1-J3, Y1-Y3), 西安西大街出土的标本由西安柴窑文化博物馆提供(编号为W1, W3, W4, W6)。部分五代样品的数码照片(图2)及特征介绍如下所示:

W1, 五代折沿盘上腹残片, 胎厚约3.3mm, 釉厚约0.4mm, 胎色白, 釉面光亮透明, 满布裂纹, 釉色青碧。

W2, 五代折沿花口托盘残片, 上沿中部胎厚约2.5mm, 釉厚约0.3mm, 白灰胎色, 釉面光润青雅, 半透状亮木光, 有冰裂纹, 釉色天青, 泛柔和的蓝色光。

收稿日期:2018-07-23; 修回日期:2018-08-21

基金项目:国家自然科学基金项目资助(51472153)

作者简介:王芬(1959—), 女, 2007年博士毕业于西安理工大学材料学专业, 教授, 研究方向为古陶瓷科学、陶瓷色釉料及光子晶体结构色, E-mail: wangf@sust.edu.cn

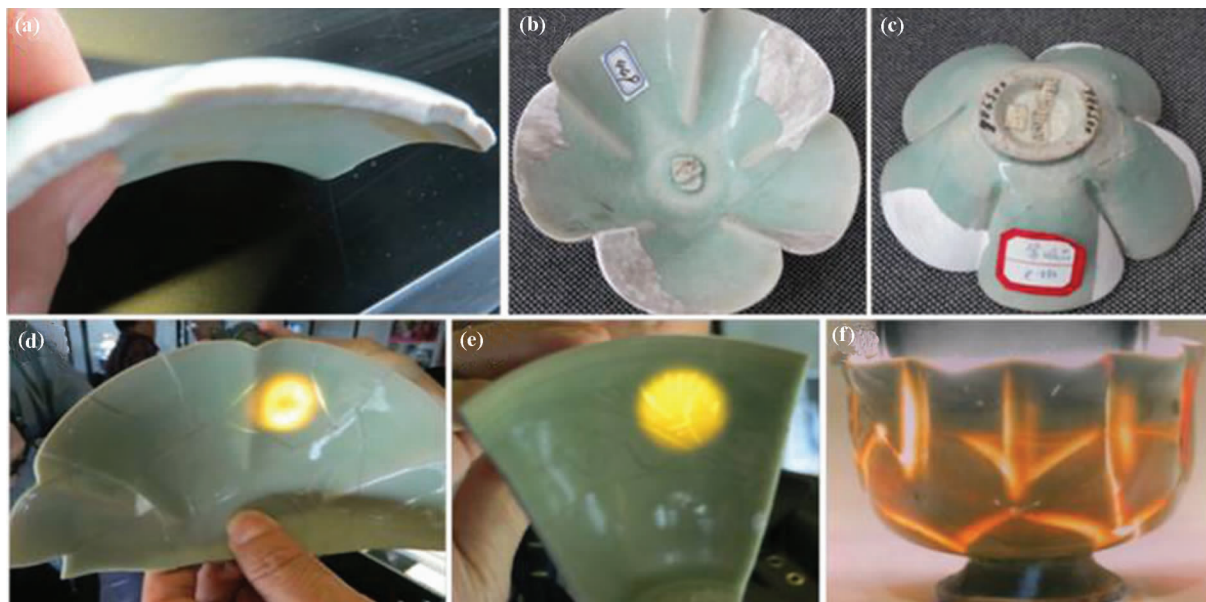


图 1 五代耀州窑天青瓷标本

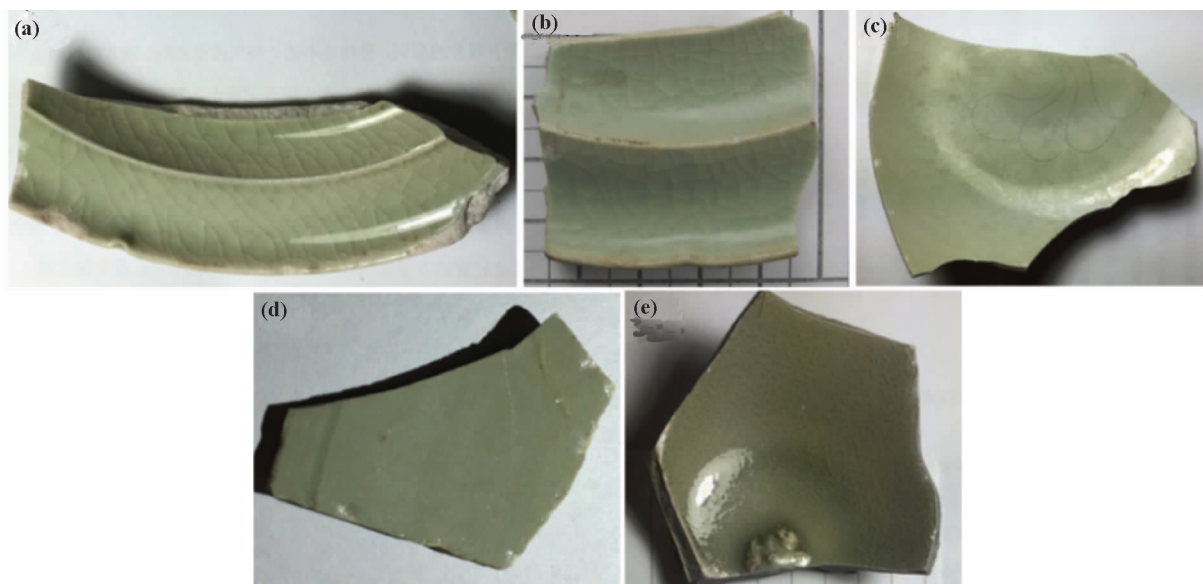
Fig. 1 Samples of the sky - green ware from the Five - Dynasty Yaozhou Kiln

W3, 五代末碗底残片, 内底饰月华纹, 胎厚 2.1mm, 釉厚约 0.3mm, 胎色较白, 微泛灰, 釉面光泽明亮, 无裂纹, 釉色淡天青, 有微弱的蓝色乳光。

W4, 五代末碗腹残片, 胎厚约 3.4mm, 釉厚约

0.4mm, 胎色较白, 致密, 釉面光滑细腻, 釉色青中微偏黄。

W6, 五代黑胎贴花残片, 胎厚约 3.7mm, 釉厚约 0.3mm, 胎色灰黑, 致密, 釉面光泽明亮, 似无裂纹, 釉色鲜碧。



(a) W1; (b) W2; (c) W3; (d) W4; (e) W6

图 2 五代耀州窑青瓷标本

Fig. 2 Celadon shards of the Five - Dynasty Yaozhou Kiln

采用 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF, EAGLE - III, 美国) 对所有标本的化学组成进行分析。使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max - 2200PC, 日本) 对样品进

行物相分析。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, VG Scientific, 英国) 分析样品中着色元素的价态。然后以体积分数 1% 的氢氟酸 (HF) 腐蚀样品 10s, 后在

蒸馏水中超声清洗 30min,干燥。通过扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本)和能量色散 X 射线谱仪(EDS)检测样品中胎、釉的微观结构和元素组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 五代耀州窑天青瓷釉的研究

表1为唐、五代、宋、金、元耀州窑青瓷釉的化学组成。通过对比发现,不同时期的耀州窑青瓷釉中,

MgO、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O 和 CaO 的含量区别明显。利用多元统计分析,对这几种氧化物数据做对应分析,如图3所示。五代耀州窑白胎青瓷釉中 K<sub>2</sub>O 的含量明显偏高,单独形成了一种类型釉。其中,部分样品釉中 K<sub>2</sub>O 的含量已经达到钙-碱类釉的范围,这也是目前为止最早的钙-碱类青瓷釉。钾含量的提高有利于青瓷釉呈青蓝色调,所以这批样品多呈现“青如天”的粉青或天青色<sup>[3]</sup>。

表1 不同时期耀州窑青瓷釉的化学组成

Table 1 Chemical compositions of the Yaozhou celadon glazes of different dynasties

样品 编号	时期	主量/%								次量/(μg/g)			
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
T1	唐	0.44	2.48	12.63	67.34	2.25	12.30	0.44	2.48	230	110	510	1760
T2		0.24	2.32	13.24	61.55	2.42	16.92	0.23	0.24	360	90	380	2290
T3		0.37	1.68	13.18	65.71	2.19	13.99	0.08	0.37	350	120	410	2170
W1(W)	五代	0.29	1.49	12.08	70.41	3.50	9.34	0.11	0.29	130	140	400	1640
W2(W)		0.20	1.38	2.82	67.94	4.06	10.91	0.12	1.57	150	170	250	1790
W3(W)		0.34	1.26	11.58	66.83	3.66	13.27	0.34	1.26	140	170	330	2240
W4(W)		0.07	1.58	12.39	69.39	3.59	10.07	0.07	1.58	180	210	350	1740
W5(B)		1.13	2.06	13.16	69.86	2.77	7.51	0.10	2.41	360	160	260	1570
W6(B)		0.73	1.24	12.60	71.12	2.52	8.72	0.09	1.98	290	120	300	1140
W7(B)		0.45	1.34	13.53	72.35	2.81	6.26	0.14	2.12	230	140	220	960
S1	宋	0.51	1.79	12.90	69.56	2.75	9.48	0.11	1.92	200	140	340	1820
S2		0.40	1.52	13.48	69.79	3.20	8.43	0.18	2.00	190	140	320	2290
S3		0.56	1.51	13.02	72.56	3.13	6.03	0.12	2.06	180	160	250	950
J1	金	0.24	2.09	13.31	71.44	2.66	7.33	0.12	0.24	250	110	490	1290
J2		0.18	1.74	13.49	72.90	2.86	5.73	0.11	0.18	210	150	360	900
J3		0.27	1.23	14.61	73.42	3.21	4.18	0.14	0.27	210	170	470	600
Y1	元	0.43	0.95	15.39	73.03	2.98	4.84	0.43	0.95	170	160	310	570
Y2		0.46	1.22	16.14	72.44	2.91	4.04	0.46	1.22	210	140	330	810
Y3		0.56	1.62	15.70	73.22	3.72	1.64	0.56	1.62	360	170	290	450

注: W-白胎;B-黑胎。

图4为W1-W4釉面的XRD图谱,如图所示,所有样品中均含有方石英(SiO<sub>2</sub>,PDF#76-0932)、钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,PDF#74-0814)和莫来石晶体(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>,PDF#79-1275)。其中,方石英和莫来石为高温下粘土分解的产物,而钙长石则是CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>反应生成的产物。此外,从W1到W4,釉中钙长石的含量变化不大,而方石英和莫来石的含量逐渐增多,故釉面的乳浊度不断提高。

青瓷之釉色是在一定的温度和气氛条件下,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产生的化学色起主导作用<sup>[4]</sup>。为了研究五代耀州窑透影天青瓷釉中铁元素的化学状态,分别对W1-W4的Fe 2p<sub>3/2</sub>XPS谱线进行分峰拟合处理,如图5所示。由图可见,从W1到W4,Fe<sup>2+</sup>与Fe<sup>3+</sup>的原子比分别为71.73/28.27、85.00/15.00、73.99/26.01和70.37/29.63,说明釉面蓝色调越深,则釉中Fe<sup>2+</sup>的含量越高。因此,XPS测试结果结合釉面效果证明,Fe<sup>2+</sup>有助于提高天青釉的蓝色调。同时,样品中相对较高的Fe<sup>2+</sup>与Fe<sup>3+</sup>的原子比也证实天青瓷在强还原气氛下烧成。

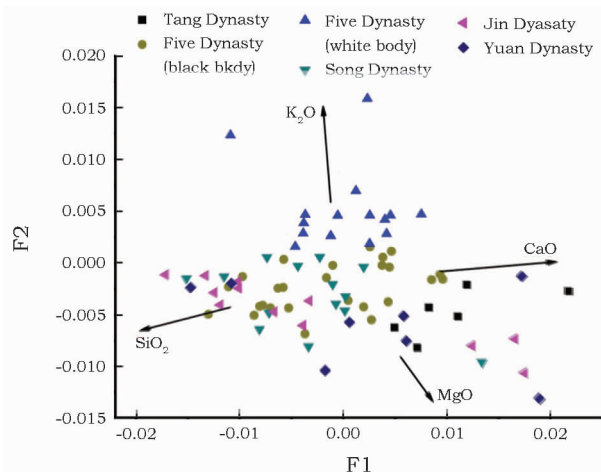


图 3 历代耀州窑青瓷釉的化学组成二维分析图

Fig. 3 Two dimensional analysis diagram of the chemical compositions of the Yaozhou celadon glazes of different dynasties

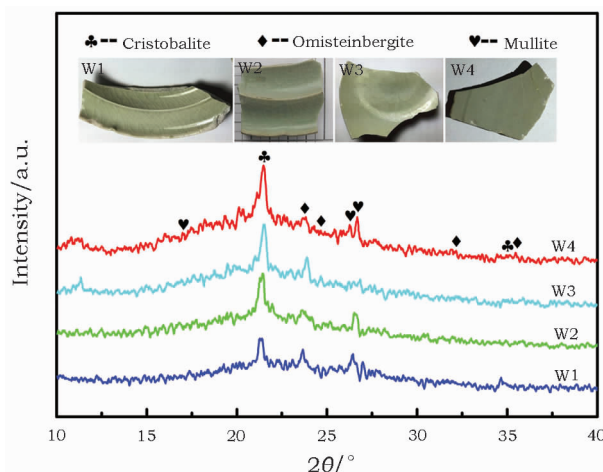
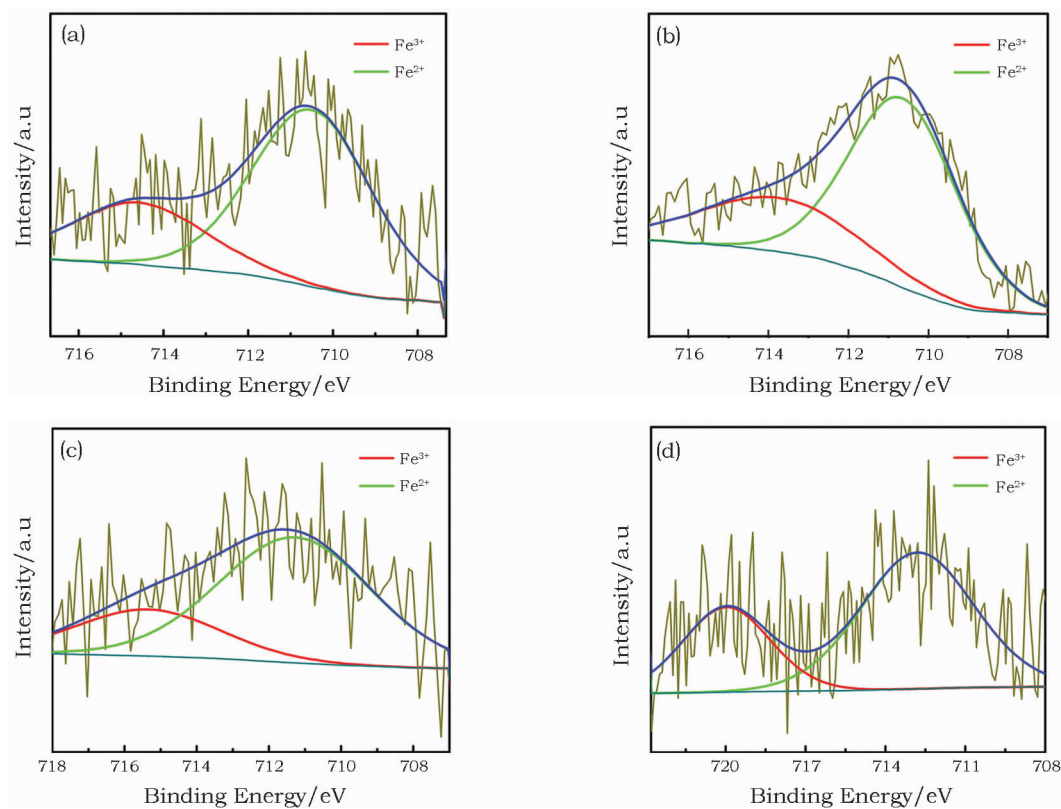


图 4 五代耀州窑天青釉的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the Five - Dynasty sky - green glazes of Yaozhou Kiln



(a) W1; (b) W2; (c) W3; (d) W4

图 5 五代天青釉 Fe 2p<sub>3/2</sub> 轨道的 XPS 拟合光谱图

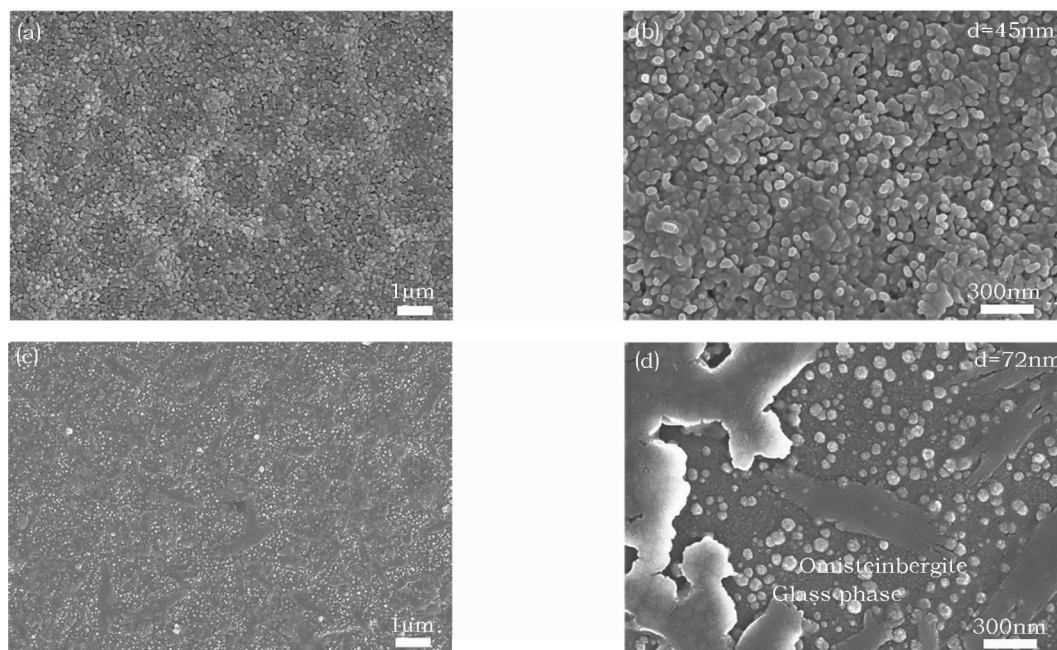
Fig. 5 Fitting XPS spectra of the Fe 2p<sub>3/2</sub> peak of different samples

图 6 为 W2 和 W3 腐蚀釉面的 SEM 图,由图可以看出,所有样品中均含有孤立球状的分相结构。其中,W2 中的分相液滴排列紧密,且尺寸较小。然而,W3 中的分相液滴稀疏的分散在钙长石晶体的间隙,并且钙长石晶体之间没有相互粘连。这种分相与熔析微晶共存的结构造成较强

的光散射并不易透过,使釉面乳浊或半亚光程度提高<sup>[5]</sup>。

利用傅立叶变换,分析无规则结构的周期性质。对图 6(b) W2 和图 6(d) W3 的 SEM 图做二维快速傅立叶变换(2D - FFT),如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,该图案角向为均匀分布,无特征结构;





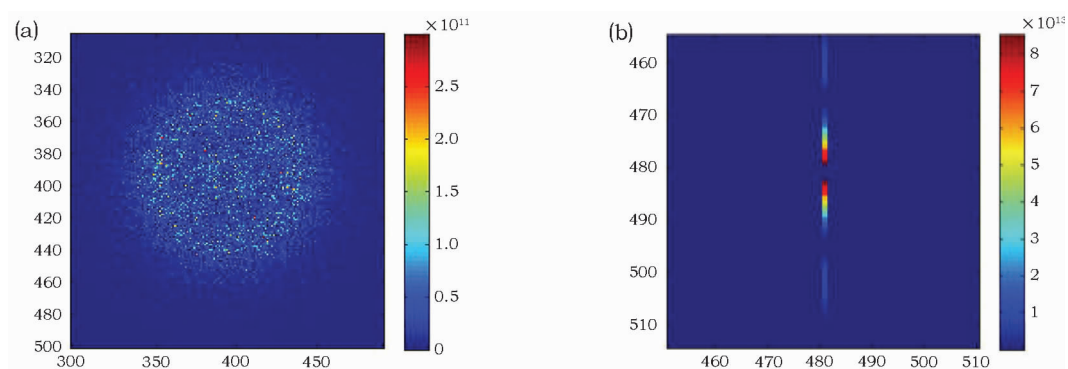
(a) - (b) W2; (c) - (d) W3

图 6 W2 和 W3 样品腐蚀表面的 SEM 图

Fig. 6 SEM micrographs of the typical separation structures in the sample surface

径向具有短程有序性,故 W2 的分相结构具有明显的短程有序性而无长程有序性。此外,其分相结构的尺寸小于 230nm,符合陶瓷釉中光子非晶结构色的形成条件。综合以上两点特征确定,该结构属于光子非晶结构<sup>[6-7]</sup>。然而,图 7(b)中既没有角向均匀分布,也没有径向短程有序性,因此该结构属于完

全无序结构。同时,其分相结构的尺寸小于 100nm,符合瑞利散射的形成条件。基于以上分析得出,W2 釉面通过光子非晶结构产生明亮且柔和的蓝色光,然而 W3 釉面通过瑞利散射现象产生微弱的乳光蓝色。化学色与结构色的共存,是五代耀州窑天青瓷釉色青雅、美丽的根本原因<sup>[8]</sup>。



(a) W2; (b) W3

图 7 W2 和 W3 的 SEM 图对应的 2D - FTT

Fig. 7 2D - FTT of the SEM images

### 2.2 五代耀州窑天青瓷胎的分析

表 2 为唐、五代、宋、金、元耀州窑青瓷胎的化学组成。由表中的测试数据可以看出,所有时期耀州窑青瓷胎的化学组成均具有北方瓷的特点,既有相对较高的  $Al_2O_3$ ,均值为 24% 左右,又有相对较低的  $SiO_2$ ,均值为 67% 左右。此外,不同朝代的耀州窑青

瓷胎中, $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $K_2O$  和  $TiO_2$  的含量也表现出明显差异。为了直观分析其含量特征,利用多元统计分析,将测试所得的这几种氧化物数据做对比分析,如图 8 所示。从图中可以看出,五代白胎青瓷样品的组成较为特殊,含有较高的  $K_2O$ ,均值为 5% 左右,含有较低的  $Al_2O_3$ ,均值为 22% 左右,并且  $TiO_2$

的含量均值为 0.26%, 小于所有青瓷样品均值的 0.5%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量也是耀州窑青瓷样品中较低者, 其均值为 1.8%, 故这批样品的胎色较白, 但与传统意义上的白瓷相比, 铁含量还是较高。因此, 五

代白胎的胎体大多是白中泛灰, 但在耀州窑青瓷中, 由于其铁含量较低, 已是较白的胎种了。为了进一步分析透影天青瓷透光性的原因, 选择 W4 和 W6 做深入研究。

表 2 不同时期耀州窑青瓷胎的化学组成

Table 2 Chemical compositions of the Yaozhou celadon bodies of different dynasties

样品 编号	时期	主量/%								次量/( $\mu\text{g/g}$ )			
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{SrO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
T1	唐	0.57	0.95	20.39	71.83	2.29	0.41	0.65	1.90	410	160	270	210
T2		0.35	0.98	25.82	66.33	1.77	0.50	1.08	2.18	750	140	150	320
T3		0.31	1.11	27.44	64.12	1.97	0.44	0.99	2.63	540	120	290	320
W1(W)	五代	0.26	0.56	20.35	70.37	4.75	1.03	0.21	1.46	200	220	150	150
W2(W)		0.60	0.48	22.07	67.57	5.48	0.61	0.27	1.92	130	250	130	160
W3(W)		0.39	0.76	22.41	67.19	5.37	0.98	0.25	1.65	180	260	190	130
W4(W)		0.17	0.79	18.90	72.18	4.59	0.50	0.49	1.38	320	290	300	140
W5(B)		0.23	0.88	28.78	62.81	1.84	1.01	1.11	2.34	750	120	170	330
W6(B)		0.25	1.07	29.35	62.67	1.84	0.34	1.19	2.30	710	130	160	140
W7(B)		0.25	1.05	29.53	61.78	1.97	0.32	1.29	2.83	590	150	140	120
S1	宋	0.53	0.84	24.33	67.65	2.25	0.51	0.76	2.13	500	150	140	140
S2		0.47	0.82	27.62	64.30	2.34	0.57	0.72	2.17	350	160	170	160
S3		0.49	1.01	24.95	66.76	2.53	0.48	0.72	2.06	350	170	170	200
J1	金	0.17	0.86	20.29	71.58	2.38	0.83	0.67	2.22	380	140	250	200
J2		0.45	0.81	19.81	72.21	2.23	0.62	0.61	2.26	470	160	210	160
J3		0.28	0.89	21.39	71.13	2.38	0.39	0.68	1.86	590	180	250	110
Y1	元	0.07	1.15	18.83	73.49	2.29	0.79	0.62	1.76	380	160	310	190
Y2		0.43	0.87	22.38	68.92	2.35	1.07	0.71	2.27	380	150	240	180
Y3		0.22	0.76	19.89	72.12	2.55	0.54	0.77	2.14	480	170	260	160

注: W - 白胎; B - 黑胎。

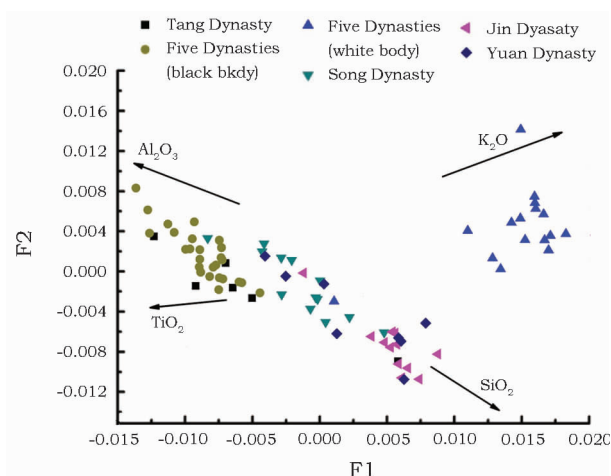


图 8 历代耀州窑青瓷胎的化学组成二维分析图

Fig. 8 Two dimensional analysis diagram of the chemical compositions of the Yaozhou celadon bodies of different dynasties

图 9 为 W4 和 W6 胎的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 两个样品的主晶相均为石英 ( $\text{SiO}_2$ , PDF#86 -

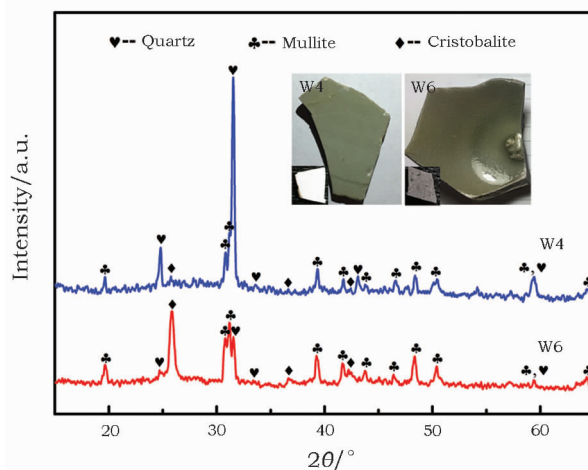


图 9 W4 和 W6 胎的 XRD 图谱

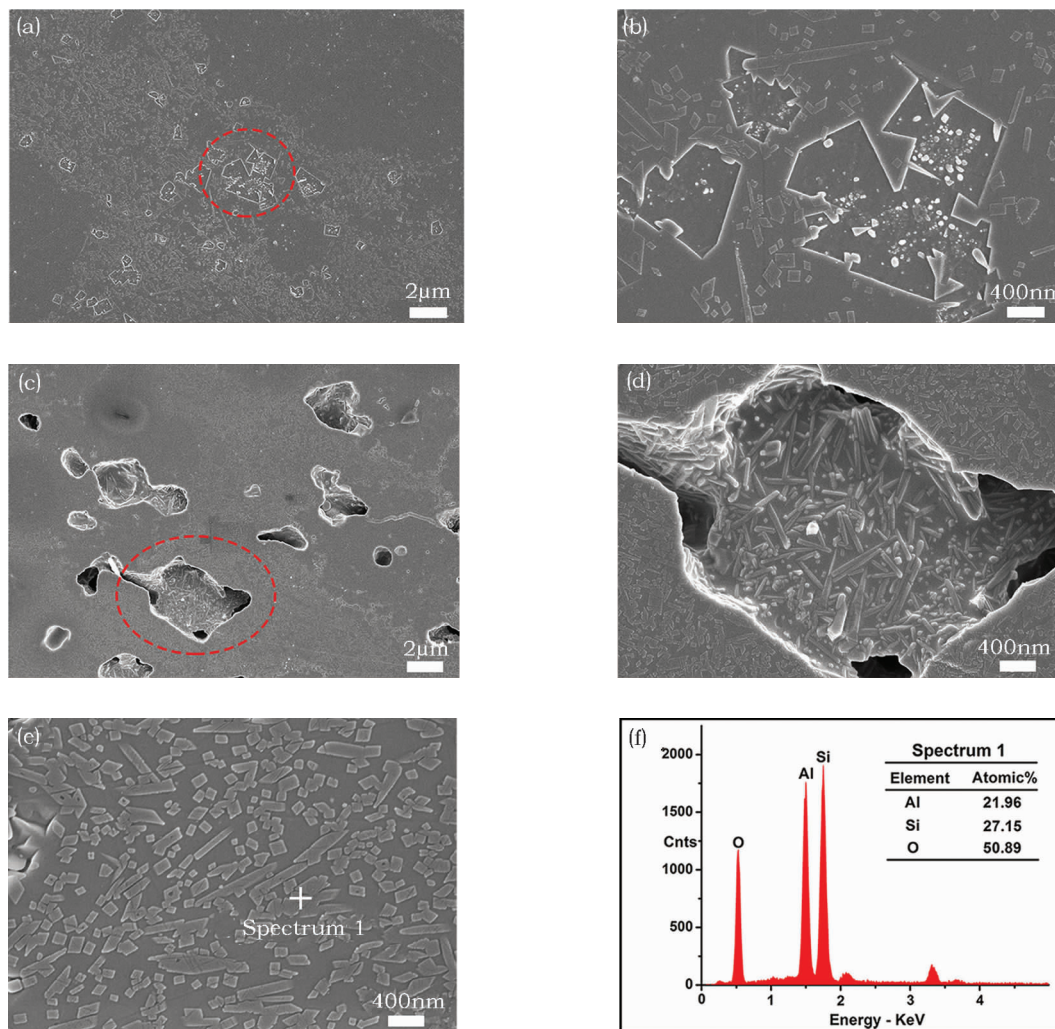
Fig. 9 XRD patterns of W4 and W6 bodies



2237)、莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , PDF#83 - 1881)和方石英( $\text{SiO}_2$ , PDF#82 - 0512),并且白胎中石英的含量明显高于黑胎,莫来石的含量相当,而方石英的含量相对较低。对比三种晶相的折射率发现,石英(1.544)和方石英(1.48)的折射率与玻璃相(1.5)相近,但小于莫来石(1.66),故莫来石晶体影响胎体的透光度较石英和方石英更大<sup>[9]</sup>。

W4 和 W6 的断面 SEM 图如图 10(a) ~ (d) 所

示,可以清晰地看出,一些薄片状和针状晶体无序地分布在胎体中。通过 EDS 分析发现图 10(e)和(f)晶体中 Al、Si、O 三种元素的含量较高,故这些晶体可能是莫来石。结合 XRD 测试结果证实,片状晶体为一次莫来石,针状晶体则是二次莫来石。此外,比较胎体中的晶体,白胎与黑胎中莫来石晶体的平均尺寸分别为 140.2nm 和 63.4nm,发现白胎中莫来石晶体的尺寸大于黑胎。



(a),(b)和(e),(f) W4; (c),(d) W6

图 10 五代耀州窑青瓷胎腐蚀表面的 SEM 结合 EDS 分析图

Fig. 10 SEM images and EDS spectrum of the etched celadon body from the Five - Dynasty Yaozhou Kiln

图 11 为 W4 和 W6 胎的透光率曲线(样品厚度为 3.0mm)。在 380 ~ 480nm, W4 的透光率几乎为零,而在 480 ~ 700nm,透光率明显增大,在 700 ~ 760nm 范围内,透光率降低。然而,在整个可见光范围内, W6 的透光度基本为零。陶瓷的透光度与其表面的反射、晶界和气孔的散射及着色剂的吸收有关<sup>[10-11]</sup>。由于黑胎和白胎表层最初均有青瓷釉,所

以两者的反射光差异不大,主要区别在于吸收光和散射光。从表 2 可以看出,黑胎中含有更多的着色氧化物,故其对光的吸收明显多于白胎。此外,因白胎和黑胎中莫来石晶体的尺寸相差较大,导致晶界的数量不同。与白胎相比,黑胎中晶体的尺寸小,晶界多,故光散射强。综上所述,白胎透光度优于黑胎。

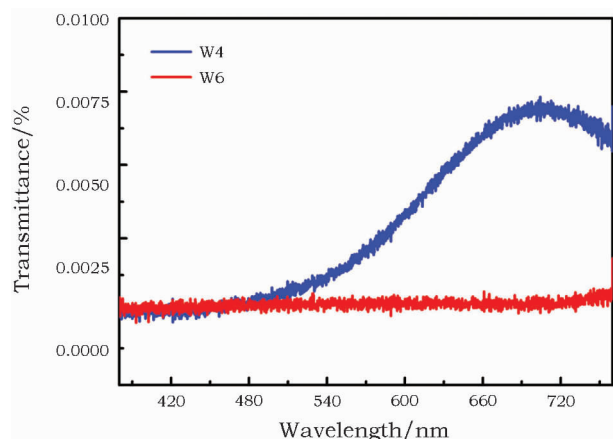


图 11 W4 和 W6 胎的透光率曲线

Fig. 11 Optical transmittance of W4 and W6

图 12(a) 为 W4 和 W6 胎的 Ti 2p XPS 光谱图。对比发现, W4 中没有明显的 Ti 2p 特征峰, 进一步说明白胎中 Ti 元素的含量明显少于黑胎。为了研

究黑胎中 Ti 元素的价态, 将 W6 的 Ti 2p XPS 谱线进行分峰拟合处理, 见图 12(b), 得到  $Ti^0$  和  $Ti^{4+}$  的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 电子结合能分别为 452.5、458.9 和 464.3 eV。基于 W6 的 Ti 2p XPS 光谱分析发现, 黑胎中 Ti 元素主要以  $Ti^0$  和  $Ti^{4+}$  存在, 并以  $Ti^{4+}$  为主。图 12(c) 为 W6 中 Fe 2p 的 XPS 拟合光谱图, 根据 Fe 2p<sub>3/2</sub>(II) 和 Fe 2p<sub>3/2</sub>(III) 各峰的相对面积比, 得出  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  的比为 63.6/36.4。

由于  $TiO_2$  与  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$  均为过渡金属氧化物, 性质相似, 且它们的离子半径也相近 ( $r_{Ti^{4+}} = 0.068 nm$ ,  $r_{Fe^{2+}} = 0.077 nm$ ,  $r_{Fe^{3+}} = 0.069 nm$ ), 故在高温下易于固溶, 生成铁钛固溶体 ( $Fe^{3+} 2Ti^{4+} O_5$  与  $Fe^{2+} 3Ti^{4+} O_5$ )<sup>[12]</sup>。铁钛固溶体的颜色较深, 若存在于瓷胎中, 会加深瓷胎的呈色<sup>[13-14]</sup>。因此, 除了  $Fe_2O_3$  等着色氧化物的存在, 铁钛固溶体的生成也是导致黑胎颜色较深的原因。

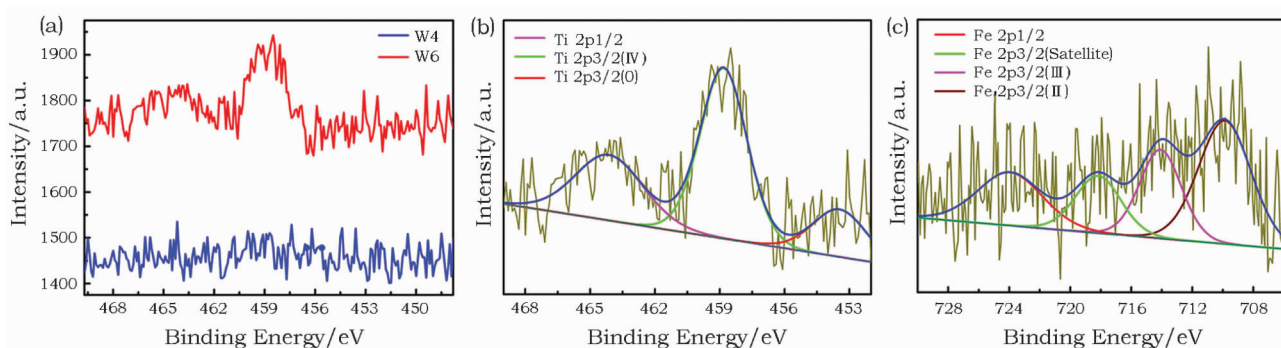
(a) W<sub>4</sub> 和 W<sub>6</sub> 中 Ti 2p 的 XPS 光谱; (b) - (c) 黑胎中 Ti 2p 和 Fe 2p 的 XPS 拟合光谱

图 12 五代耀州窑青瓷胎中 Ti 2p 和 Fe 2p 的 XPS 光谱图

Fig. 12 XPS spectra of the Ti 2p and Fe 2p in the Five - Dynasty celadon bodies of Yaozhou Kiln

五代耀州窑天青瓷的研究依然存在诸多难解之迷, 其与历史名瓷“柴窑”有着怎样的关系? 为何组成特殊又生存期短? 原料来自何地? 技术传向何方? 这其中又有何联系? 仍需要进一步深入探究。

### 3 结 论

1) 五代耀州窑天青瓷釉中, 高含量的  $K_2O$  有利于釉面呈青蓝色。瓷胎的化学组成中,  $K_2O$  含量较高,  $Al_2O_3$  含量较低, 与其它各代区别明显。此外, 胎体中较低的 Fe、Ti 含量减弱了  $Fe_2O_3$  的呈色, 同时减少了铁钛固溶体的生成, 从而减弱了胎体的呈色;

2) 天青瓷釉中既有短程有序的分相结构, 也有完全无序的分相结构。光子非晶结构使釉面产生明亮且柔和的蓝色光, 完全无序结构则通过瑞利散

射现象产生微弱的蓝色乳光, 结构色与化学色的耦合作用, 使其呈色尤其美丽动人。

3) 天青瓷胎的透光度与晶界的散射有关。白胎中的莫来石晶体尺寸较大, 晶界对入射光的散射少, 故其透光度较黑胎高。

### 参考文献:

- [1] 王 芬. 耀州窑陶瓷[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2000.  
WANG Fen. Porcelain of Yaozhou kiln [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 2000.
- [2] 褚振西. 柴窑探微[J]. 收藏家, 2001(8): 2-9.  
ZHUO Zhen-xi. The view point of Chai ware [J]. Collections, 2001(8): 2-9.
- [3] 李国桢, 关培英. 耀州青瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 1979, 4(7): 360-369.  
LI Guo-zhen, GUAN Pei-ying. A study on Yao Zhou celadon [J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 1979, 4(7): 360-

- 369.
- [4] 张超武. 玻璃中铁着色的结构分析及配位场理论探讨[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, **32**(6): 38 – 42.  
ZHANG Chao – wu. The structural analysis and coordination discussion on iron – ion tinting principle in iron oxide containing glass[J]. Glass Enamel, 2004, **32**(6): 38 – 42.
- [5] 江伟辉, 廖奇丽. 组成对分相 – 析晶乳浊釉显微结构及表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, **35**(2): 230 – 235.  
JIANG Wei – hui, LIAO Qi – li. Effect of compositions on the microstructure and surface properties of phase separation – crystallization opacified glazes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, **35**(2): 230 – 235.
- [6] KINOSHITA S, YOSHIOKA S. Structural colors in nature: The role of regularity and irregularity in the structure[J]. ChemPhysChem, 2005, **6**(8): 1442 – 1459.
- [7] WANG Fen, ZHANG Xin, LIN Ying, *et al.* Structural coloration pigments based on carbon modified ZnS @ SiO<sub>2</sub> nanospheres with low – Angle dependence, high color saturation, and enhanced stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(7): 5009 – 5016.
- [8] SHI Pei, WANG Fen, ZHU Jian – feng, *et al.* Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, **38**(4): 2228 – 2233.
- [9] PAGLIARI L, DAPIAGGI M, PAVESE A, *et al.* A kinetic study of the quartz – cristobalite phase transition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, **33**(15 – 16): 3403 – 3410.
- [10] DAI Jia – wei, CAO Mao – qing, KOU Hua – min, *et al.* Fabrication and properties of transparent Tb: YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations[J]. Ceramic International, 2016, **42**(12): 13812 – 13818.
- [11] GUO Wang, HUANG Ji – quan, LIN Yue, *et al.* A low viscosity slurry system for fabricating chromium doped yttrium aluminum garnet (Cr: YAG) transparent ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, **35**(14): 3873 – 3878.
- [12] BILOVOL V, FERRARI S, DEREWNICKA D, *et al.* XANES and XPS study of electronic structure of Ti – enriched Nd – Fe – B ribbons[J]. Materials Chemistry & Physics, 2014, **146**(3): 269 – 276.
- [13] WANG T, SANCHEZ C, GROENEN J, *et al.* Raman spectroscopy analysis of terra sigillata: the yellow pigment of marbled sigillata [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, **47**(12): 1522 – 1527.
- [14] GUO W Q, MALUS S, RYAN D H, *et al.* Crystal structure and cation distributions in the FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> solid solution series [J]. Journal of Physics – Condensed Matter, 1999, **11**(33): 6337.

## Research on the sky – green porcelains from the Five – Dynasty Yaozhou Kiln

WANG Fen<sup>1</sup>, SHI Pei<sup>1</sup>, LUO Hong – jie<sup>2</sup>, ZHU Jian – feng<sup>1</sup>, ZHANG Biao<sup>1</sup>

(1. Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** In this work, the Five – Dynasty sky – green porcelains of the Yaozhou Kiln were studied. In order to investigate the coloring and translucency mechanism in the sky – green porcelains, we analyzed the chemical composition, phase, chemical state of the coloring elements and microstructure, using energy – dispersive X – ray fluorescence (EDXRF), X – ray diffraction (XRD), X – ray photoelectron spectrometry (XPS) and scanning electron microscopy – energy dispersive spectrometry (SEM – EDS). The results indicate that the main colorant is ferric oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and that the scattering effect of the physical structures (residual crystals and phase separation droplets) can deepen or weaken the chemical color in the glaze. Furthermore, this scattering effect also affects the color saturation and opacity of glaze surfaces to some extent. Analysis of the white body indicates that the translucency is related to the absorption effect of coloring oxides and the scattering effect of crystal boundaries and residual micropores. Low contents of ferric oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and ferrotitanium solid solution greatly decreased the absorption of incident light. In addition, small amounts of crystal boundaries and residual bubbles also weaken the scattering of incident light. As a result, the sky – green porcelains exhibit good translucence.

**Key words:** Yaozhou Kiln; Sky – green porcelain; Coloring mechanism; Translucency mechanism; Five Dynasties

(责任编辑 潘小伦)