

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

汝瓷釉呈色机理的研究

Research of the coloring mechanism of Ru porcelain enamel

学 号： 201030451325

姓 名： 任 玲

所 在 系： 工 程 系

专 业： 无机非金属材料工程

指导教师： 罗 婷 讲 师

完成日期： 2014 年 5 月

摘 要

“汝、钧、官、哥、定”为宋代的五大名窑,以汝窑为魁。汝瓷属于青瓷,被誉为青瓷之首。汝瓷在中国南方瓷系中釉色所形成独特的泛青效果,是含1.0wt%~2.0wt%左右的 Fe_2O_3 在还原气氛中形成 Fe^{2+} 着色的结果。

本课题以白云石、釉果、高岭土、方解石、二灰、紫金土、石英、长石制备汝青瓷釉。固定釉料配方 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 5.72, 研究探讨不同的含铁量、釉面的析晶与否及多少、着色氧化物添加剂的引入以及不同的坯料对汝青瓷釉釉面呈色的影响。利用 NF333 型色差计表征釉面的色度变化。

研究发现: 1) Fe 含量对釉面的质量起着关键的作用, 当釉中 Fe_2O_3 的克分子数为 0.02 时, 即 $L=56.55$, $a=-3.99$, $b=5.74$, 此时配方 B2 最好。2) 固定 CaO、MgO 总和为 0.85 克分子数, 改变 Ca、Mg 配比, 当 CaO、MgO 的克分子数分别为 0.65、0.20 时, 即 CaO/MgO 比为 15:4 时, 汝瓷釉面呈色效果最好。3) 本实验使用三种含铁量不同的坯体(高白泥、龙泉泥、大缸泥)上釉, 测试分析结果分析得出大缸泥对汝瓷釉面呈色效果最好。4) 本实验中部分汝瓷釉釉面呈现黄绿色, 颜色过于沉稳, 当在固定配方中加入 0.5% 的 TiO_2 时, 对汝瓷釉面呈色降解作用最好。

关键词: 汝瓷釉 氧化铁 钙镁比 呈色机理

Abstract

"Ru, Jun, officer, brother, will be" for the five famous kilns in the Song Dynasty to Ru of Quebec. Ru belong celadon, known as the first celadon. Ru glaze formed a unique effect in a porcelain-based Fanqing in southern China, Fe_2O_3 containing about 1.0% ~ 2.0wt% Fe^{2+} coloring results in a reducing atmosphere is formed..

The topics to dolomite, glazed fruit, Longyan, calcite, two gray, purple clay, quartz, feldspar preparation Ru blue enamel. Fixed glaze formula $n(\text{SiO}_2) / n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ was 5.72, studies explore different iron content, glazed or not and how much of crystallization, the introduction of additives and coloring oxides and various blank blue enamel glazes on Ru appear before the impact of color. Characterization of the chroma meter changes color glazed using NF333 type.

The study found : 1) Fe content glazed quality plays a key role in the different iron glaze , glazed coloring effect is different when the glaze moles Fe_2O_3 is 0.02, Ru glaze appear before best color , i.e., $L = 56.55$, $a = -3.99$, $b = 5.74$, for the best chroma value , then the best formula B2 . 2) the glaze contains CaO, MgO, in the firing process , a small amount of slow cooling will precipitate when calcium feldspar glaze layer of calcium feldspar crystals scatter light a certain influence glazed coloring . Fixed CaO, MgO sum 0.85mol, change Ca, Mg ratio, when the moles of CaO, MgO , respectively 0.65,0.20 , i.e., CaO / MgO ratio of 15:4 , the best coloring glaze Ru . 3) different due to the different body iron content , will Ru glaze coloring some impact . The experiment uses three different body iron content (high Nai , Longquan mud, mud vat) glazing , test analysis result obtained vat of mud on Ru glaze coloring best. 4) TiO_2 , MnO_2 on Ru glaze colors have a certain degradation of this part of the experiment showed Ru glaze glazed yellow-green , the color is too calm, when 0.5% TiO_2 in a fixed recipe , the coloring of Ru glaze degradation of the best .

**Keywords: Ru porcelain enamel Fe_2O_3 The ratio of calcium and magnesium
Coloring mechanism**

目录

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 摘 要 | I |
| Abstract | II |
| 目录 | III |
| 1 前 言 | 1 |
| 2 文献综述 | 2 |
| 2.1 汝瓷 | 2 |
| 2.1.1 汝瓷的背景 | 2 |
| 2.1.2 汝瓷的发展历程 | 3 |
| 2.1.3 汝瓷的文化 | 3 |
| 2.1.4 汝窑的釉色 | 4 |
| 2.1.5 汝瓷釉色的种类及蕴含寓意 | 4 |
| 2.2 实验用主要原料 | 6 |
| 2.2.1 白云石 | 6 |
| 2.2.2 釉果 | 6 |
| 2.2.3 高岭土 | 7 |
| 2.2.4 方解石 | 7 |
| 2.2.5 二灰 | 7 |
| 2.2.6 紫金土 | 8 |
| 2.2.7 石英 | 8 |
| 2.2.8 长石 | 8 |
| 2.3 汝瓷釉的呈色机理 | 8 |
| 3 实验内容 | 10 |
| 3.1 原料 | 10 |
| 3.2 坯体介绍 | 10 |
| 3.3 实验仪器及设备 | 10 |
| 3.3.1 本实验所用的仪器及设备见表 | 10 |
| 3.4 试样的制备及其工艺 | 11 |
| 3.5 实验设计方案 | 11 |
| 3.5.1 探讨 Ca、Mg、Fe 含量对汝瓷釉面呈色的影响 | 12 |
| 3.5.2 含铁量不同的坯体对汝瓷釉面呈色的影响 | 13 |
| 3.5.3 探讨 Ti、Mn 含量对汝瓷釉面呈色的影响 | 14 |
| 3.6 色度测试 | 14 |
| 4 结果分析与讨论 | 15 |
| 4.1 Ca、Mg、Fe 含量对汝瓷釉面呈色的影响 | 15 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1.1 | 釉中 Fe 含量对釉面呈色的影响 | 15 |
| 4.1.2 | CaO、MgO 含量对汝瓷釉呈色的影响..... | 18 |
| 4.2 | 探讨坯体中 Fe 含量对汝瓷釉呈色的影响 | 19 |
| 4.3 | 探讨 TiO ₂ 、MnO ₂ 含量对汝瓷釉呈色的影响..... | 20 |
| 5 | 结 论 | 22 |
| 6 | 经济分析 | 23 |
| 6.1 | 单位样品的原材料成本核算 | 23 |
| 6.1.1 | 按配方的计算关系估计成本 | 23 |
| 6.2 | 能耗、水电设备折旧 | 23 |
| 6.3 | 税收与利润 | 23 |
| 7 | 致 谢 | 24 |
| 8 | 参考文献 | 25 |

1 前言

所谓高古瓷，即为宋代以上包括宋代的汝、官、哥、定、钧五大名窑。然而在这五大名窑中，又以汝瓷居首，这似乎是考古界、学术界和收藏界俗定约成的。汝瓷始烧于唐朝中期，盛名于北宋。据考证自哲宗 1086 年到徽 1106 年的二十年间，在官督下为宫廷烧制瓷器。而汝窑又以其精湛的烧成工艺，被后人赞为宋代五大名窑之魁。其釉色主要是釉料中铁的氧化物在还原过程中，三氧化二铁还原成氧化亚铁所致。目前全世界之官汝器存量统计得到的不超过 100 件，并且其稀有不止现代才稀有，早在南宋时，即有“近尤难得”之叹^[1]。

而其难之因大概有几下三个方面：烧制之难、艺术性之高和存世量之少。

汝窑天汝瓷釉具有独特风格，其色调为一种淡天青色。亦称卵青；实为兰中泛青绿色的乳光釉。釉色之精美曾博得“汁水莹厚如堆脂”的评语，具有浑厚凝重之感。遗憾的是这宝贵的文化遗产未能流传后世，传世珍品也寥寥无几，制瓷工艺技术已失传八九百年之久。

对于汝瓷釉，其化学组成和工艺条件（铁含量、CaO、MgO 比、TiO₂、MnO₂ 加入量）是影响釉色的重要因素。在研究时，往往会因为对釉料化学组成的不确定或是坯体颜色的差异，导致与真正的汝瓷釉很多区别。国内外陶瓷工作者对其烧制工艺及呈色机理进行了大量研究，取得了一定的进展^[2~4]。

本课题主要基于以上方面的考虑对课题进行展开研究。主要用景德镇本地原料釉果、紫金土、高岭土、二灰、白云石、长石、方解石、石英的不同配比、含铁量不同的坯体及添加剂的含量对汝青瓷釉釉面呈色以及釉的性能进行初探研究。

2 文献综述

2.1 汝瓷

2.1.1 汝瓷的背景

汝瓷是我国宋代“汝、钧、官、哥、定”五大名瓷之一。名瓷之首，汝窑为魁。汝窑的工匠，以名贵的玛瑙入釉，烧成了具有“青如天，面如玉，蝉翼纹，晨星稀，芝麻支钉釉满足”典型特色的汝瓷。汝窑在河南省汝州市，解放后曾名临汝县，古称汝州，因名。是北方第一个著名的青瓷窑，北宋时创设，烧制御用宫中之器，时间很短，数量也少。器型简单，但釉色温润柔和，在半无光状态下有如羊脂玉，并截取定窑、越窑的装饰技法，形成独特的艺术风格。

晚期在临汝县烧造的称为临汝窑，其中有「奉华」二字的是宋高宗刘妃的堂号，也有人称是后人补刻的。

南宋叶真《坦斋笔衡》说：“本朝以定州白瓷有芒，不堪用，遂命汝州造青窑器，故河北、唐、邓、耀州悉有之、汝窑为魁。”说明汝窑在接受宫廷的任务，烧造汝官窑器，使北方青瓷的技术成为全国之冠。在制瓷工艺上开创了香灰色胎，超过了以前南方所有的青瓷，在烧成工艺上，采用满釉支烧的方法烧成的支钉痕，其细小而规整的程度绝无仅有，汝窑主要依靠釉中所含少量铁份，在还原气氛中烧成纯正的天青色，使汝窑釉面开裂纹片成为一种装饰，使在烧成过程中无意识的缺陷（由于胎、釉膨胀系数不一致而产生的缺陷）变成了有意识的装饰。由上可知，汝窑采用了南方越窑的釉色，同时又吸收定窑的印花技术，创造了印花青瓷的特殊风格，南宋周辉《清波杂志》云：“汝窑宫中禁烧，内有玛瑙末为釉，”汝窑产品土质细腻，胎骨坚硬，釉色润泽，釉中含玛瑙末，产生特殊色泽，其色有卵白、天青、粉青、豆青、虾青、虾青中往往微带黄色，还有葱绿和天蓝等。尤以天青为贵，粉青为上，天蓝弥足珍贵，有“雨过天晴云破处”之称誉。釉屋莹厚，有如堆脂，视如碧玉，扣声如馨，釉面沙眼显露了蟹爪纹、鱼子纹和芝麻花。汝瓷的烧制，以小支钉满釉支烧。

汝窑是北宋官窑，是供宫廷使用之器，在市场和民间中流传甚少。南宋时有文献记载：“汝窑唯供御拣退方许出卖，近尤难及”。说明当时其身价已非同一般。其产品，首先最好者当然上供皇室，不合格者方许在市场出售，因此汝窑大部分产品是用来供奉朝廷使用的。著名国画大师李苦禅先生曾说过“天下博物馆无汝者，难称得尽善美也。”宋、元、明、清以来，宫廷汝瓷用器，内库所藏，视若珍宝、与商彝周鼎比贵。汝州一带民间也有“纵有家产万贯，不如汝瓷一片”的口碑广为流传。

2.1.2 汝瓷的发展历程

知道中国陶瓷的人不可能不知道宋瓷，知道宋瓷的人不可能不知道汝窑，千百年来汝窑为魁，不仅是个定论，而且将它推至神话。

汝瓷经历过以下几个阶段：唐代兴起、宋代的繁荣、北宋末年的衰败，到上世纪 50 年代的恢复研制直至现在的复兴。北宋时期，北方烧造青瓷中心在汝州，当时汝州辖管郟县、龙兴县（现今宝丰县）、鲁山县、汝阳县（伊阳）、叶县、襄县等地。汝州烧造青瓷器的古窑遗址很多，形成“汝河两岸百里景观，处处炉火连天”的繁华气象。是汝窑生产历史上的昌盛时代。北宋时汝瓷器表常刻“奉华”二字，大臣蔡京曾刻姓氏“蔡字”以作荣记。宋、元、明、清以来，宫廷汝瓷用器皆内库所藏，视若珍宝，可与商彝周鼎比贵，有“纵有家财万贯、不如汝瓷一片”之说。古陶瓷专家陈万里先生推论：“从宋徽宗崇宁五年，上溯到哲宗元祐元年，是汝瓷发展的鼎盛时代。当时，北宋皇室，不惜工本，命汝州造青瓷，是因定州白瓷有芒，统治者以为不堪用，遂命汝州造青瓷”。汝瓷自此选为皇室御用珍品，亦称汝官瓷。北宋末年，金兵入侵，宋室南迁，由于长期兵灾战祸，汝窑被毁，技艺失传。虽然元、明、清历代民间窑场仍然不断烧制，但因种种原因，均未胜利。资本家李绍初曾在汝州蟒川严和店汝窑旧址建窑试仿汝瓷，亦未胜利。新中国成立后，在党和国家领导人的关怀下，经过上百次试验和研讨，汝州汝瓷一厂专家们烧制出第一批豆绿釉仿汝器物。汝窑天蓝釉经汝瓷厂专家试烧胜利并得到陶瓷专家的鉴定，到达宋代汝窑程度。

汝窑在中国陶瓷史中，承先启后，继往开来。开青瓷文化一代新风，为后代明、清单色瓷树立典范，为瓷器发展竖立丰碑。汝窑没有流光溢彩之姿，却有淡雅清幽如润玉之美。像空谷素女，沉实、大度而宽厚；如羞花闭月，静穆高华，淳朴敦厚。汝瓷以玛瑙入釉，质美蕴蓄，青雅素净，光泽柔和，富有水色。其釉色淡者如碧空万里，谓之“天青”；深者似雨过天晴云破之处，谓之“粉青”；淡白者如月辉闪耀，称之“月白”。汝瓷柔和莹润，手触有明显酥油感觉。汁水莹厚，视之如碧峰翠色，有似玉非玉之美。东道汝窑古朴典雅、光润有度。承汝窑工艺绝伦，釉色变幻之精髓，再书天下第一瓷之崇高声誉。

2.1.3 汝瓷的文化

如果说坯体材料是瓷器的躯体，那么文化则是瓷器内在的灵魂，一个没有文化的民族，是一个悲哀的民族，一个没有文化内涵的瓷器则犹如一个没有灵魂的躯体。

兴盛于宋的汝瓷，从造型到釉色，都强烈的渲染着时代的风格，进而汝瓷也就从文化结构和意识形态上表现出了自身的特有的文化属性。

汝瓷在造型上充分体现了自然之美的审美特征，老子云：“人法地，地法天，天法道，道法自然”，汝瓷在造型设计上充分体现了效法自然、观物取象的原则，从简洁大气的莲花碗、荷叶口瓶、莲瓣炉造型处处与自然关联，充分展示了亲近自然，天人合一的理念。另外，青釉刻花鹿纹盘，天蓝釉刻花鹅颈瓶，这些装饰图

案，也都是自然之美的自然流露。宋人对于“道”的追求直接影响了汝瓷的文化内涵，在北宋短短 20 余年汝窑烧制过程中，汝瓷充分表达宋人对于“静为依归”、“清极遁世”的道家静穆思想的追求，达到登峰造极的天人合一之境界。

2.1.4 汝窑的釉色

1、青如天

汝官窑天青釉色为主。但在不同的光照下和不同的角度观察，颜色会有不同的变化。平常体会，在明媚的光照下，颜色会青中泛黄，恰似雨过天晴后，云开雾散时，澄清的空上泛起的金色阳光。而在光线暗淡的地方，颜色又是青中偏蓝，犹如清彻的湖水。究其原因，是汝瓷玛瑙入釉而致使釉面产生的不同角度的斜开片和寥若晨星，大小不一的气泡对光照的不同反射而产生的不同效果。

2、面如玉

关键是半乳浊状的结晶釉，这种结晶釉对色与光极敏感，青绿釉却能从内反射出红晕。釉子稍厚处，如凝脂般将青翠固化，又如腊滴微趟，将玛瑙融化之后而又将其垂固。釉子稍薄处，如少女羞涩面现昏红，又如晨曦微露，将薄云微微染红。釉面滋润柔和，纯净如玉，有明显酥油感觉。抚之如绢，温润古朴，光亮莹润，釉如堆脂，素静典雅、色泽滋润纯正、纹片晶莹多变为主要特征。视之如碧峰翠色，有似玉非玉之美。汝瓷釉面的光泽，不如官、哥瓷晶莹，更逊于龙泉青瓷，与同为贡御性质并亦为出土的定瓷、龙泉瓷标本作比较，汝釉的光泽度，大抵只及后者三分之一略强。这说明，玛瑙入釉，致汝釉的玻化程度及釉质的抗腐蚀性均有所下降。

3、晨星稀

汝窑器釉的釉层过厚，釉中有少量的气泡，古人将之称为“寥若晨星”，在光照下时隐时现，似晨星闪烁，在汝窑瓷片的断面处，肉眼可见一些稀疏的气泡镶嵌在釉层的中、下方。用放大镜于釉面上观察，中层的这些气泡，于釉层内呈稀疏的星辰状，大的如星斗。但是，蕴藏在釉层最底下的一部分气泡，从釉面上则很难看见。汝瓷在其抬起的釉层间，有一排肉眼可见的大小不一的气泡，这类同宋龙泉、南宋官窑等青瓷体系釉内气泡排列有差别的现象，属玛瑙釉为釉的又一特征。

4、鱼子纹

鱼子纹是指在汝瓷釉面上釉片状泛黄有异于天青釉面的色块。鱼子纹是由于制汝瓷的玛瑙末有一些细细碎碎的杂质，在烧制时汝瓷被高温“气化”，会有一些穿透玛瑙釉面，形成缩釉孔，还有一些在釉面上保留气化的痕迹，像鱼卵一样，被称之为“鱼子纹”^[5]。

2.1.5 汝瓷釉色的种类及蕴含寓意

1、釉色种类

釉是附着于陶瓷表面的玻璃质薄层，与玻璃的某些物理和化学性质相似，一

般是以长石、石英、粘土等为原料。瓷器上的釉不仅可使表面光洁，防止对液体、气体的吸收，提高机械强度和绝缘性能，而且以各种釉色作为烘托，使瓷器器皿除实用外，更具观赏性，成为一件件美仑美奂的艺术作品。

2、蕴含寓意

瓷器的艺术表现如果以单色釉来装饰的话难度非常大，纯度高的色彩装饰起来会使器物显得娇艳媚俗，纯度太低又显得黯淡粗陋。但是宋汝瓷釉色却避开了两者的尴尬，以独有的单纯、清丽著称于世。汝瓷不论是哪一类天青色，并不是以装饰和色彩丰富取胜，不是靠刺眼的光芒和强烈的色彩对比来引人注意，而是利用青色内在的、隐含的意境之美来吸引我们的眼球，这是一种重内涵而轻装饰的含蓄之美。

3、汝瓷的稀少

瓷究竟有多么稀少呢？普遍认为，而翻古阅今，赞美汝瓷的词句更是多不胜数。当然，汝窑瓷器确是很精美，它简洁、大气却不失温润，然而，这几百年前的东西也很少有人见过，而这堆砌精美辞藻，人云亦云，众口交赞，趋之若鹜，更是让我们费解。汝窑窑址在上世纪80年代末才被发现，汝窑成窑应该早于1086年，多有推测在1086年至1106年间。但是据河南宝丰汝官窑出土的残片看，汝官窑也曾烧制花纹瓷，而1106年后该窑不再运作，所以花纹瓷或是该窑1086年前的出品。也就是说，传世的汝瓷反映的仅是当日宫廷甚至只是两朝帝王（神宗，徽宗）的审美趣味。这两个皇帝若是地下有知，不知该老怀大慰，还是该伤怀喟叹：他们的政权丧于异族之手，徽宗最终沦为阶下囚，与诸多后妃儿女命丧异域铁蹄之下；而按照他们的趣味督造的坛坛罐罐，碗洗瓶盆倒是俨然傲视千秋，睥睨天下，独领风骚。“青如天，面如玉，蝉翼纹，辰星稀，芝麻支钉釉满足”，这是在汝瓷界知名度很高的一句对汝瓷下的断语。

4、现今汝瓷作为商业元素的现状及前景分析

改革开放以后，汝瓷更加民间化、繁荣化，为适应社会需要而普遍实现小规模汝瓷作坊，目前共有30多家研制开发。汝瓷不仅作为民间馈赠佳品，更作为国礼为上海世博制作“中华尊”。但是，就目前发展现状看来，汝瓷制作队伍仍未形成，市场需求仍未打开，汝瓷只是少数人的礼品，未成为民用品。

2.2 实验用主要原料

2.2.1 白云石

白云石的分子式是 $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ 。理论成分： CaO 30.4%、 MgO 21.9%、 CO_2 47.7%^[10]。常含有硅、铝、铁、钛等杂质。白云石使釉面不会乳浊，但慢冷时釉中会析出少量的钙长石，并提高釉的热稳定性以及在一定程度上防止吸烟。 CaO 在釉中是主要熔剂，可以降低高硅釉的粘度，提高釉的流动性和釉面光泽度，对有些色釉可增强釉的着色能力，但会使釉面白度降低，一般其用量不超过18%，过多会使釉结晶，导致釉层湿透形成无光釉。 MgO 是强的活性助溶剂，可提高釉熔体的流动性，可促进坯釉中间层的形成，从而减弱釉面的龟裂，提高釉面硬度。在低温釉中，加入量不能太高，否则，釉料难以熔融，且促使结晶生成。 MgO 常和 CaO 同时引入，对于高温瓷来说一般应使 CaO/MgO 摩尔比小于1。^[15~16]

2.2.2 釉果

釉果，即风化较浅的瓷石，从瓷石到釉用原料实际上是利用天然的水能来碓碎瓷石以达到粉碎、提纯制成釉果的过程。

瑶里青树下釉石矿区位于景德镇东南 100 公里处，属于蚀变型矿床，是由长石岩风化蚀变而成，其中长石转变为绢云母和高岭石。此地群山怀抱、林木茂盛，小河流终年不竭，这是利用水力制备釉果的天然条件。自宋代以来，瑶里釉石矿为景德镇发展提供了大量优质釉果，其与釉灰配合成釉更是景德镇传统制釉的秘诀。

釉石和瓷石的区别在于：釉石的风化程度较浅，长石含量较高，故釉石又叫软质瓷石。瓷石是一种岩石，是由石英、绢云母和高岭土、长石、醋酸盐等多种矿物组成的岩石。由于釉石是一种岩石，是多种矿物的集合体，硬度 4~6，釉石开采的工艺是用人工打爆眼，装填土炸药，然后点燃引线爆炸，炸开的岩石用矿车装着运出矿洞。矿工把釉石从矿车卸在矿区场地上，用水冲洗，选出颜色较浅和较均匀的矿石。然后把釉石运至水碓的旁的空的上，检选出风化程度低的釉石。把大块的釉石锤碎 2~5cm 的小块釉石，以便于投入臼中舂细。距离碓臼咫尺远处有淘洗池，舂细了的釉石粉要投入淘洗中进行淘洗。工人们手持木耙伸入淘洗池中搅动进行淘簸。釉石粉在淘洗池在淘洗后，具有粘土性质的绢云母、水云母和高岭石水化成泥浆，石英、长石、方解石等瘠性原料颗粒则沉降在淘洗池底。把淘洗池中的泥浆舀入排砂沟自流入沉淀池进行沉淀分层，析出的清水，在把清水放回淘洗池。淘洗池中泥浆舀入排砂沟自流入沉淀池进行沉淀分选，粗细分层，泥浆与石英等固体颗粒分离。较粗的固体颗粒在排砂沟中沉淀下来，较细的固体颗粒在沉淀池中再次沉淀下来。沉淀池中的泥浆含水率 60% 以上，要进行脱水处理。工人们手持带并木桶沉淀池中泥浆舀入稠化浓缩池，使水分蒸发变成可塑性泥料。稠化浓缩池中泥浆蒸发脱水到接近可塑性泥料时，可搬运到泥床到打堆。坯成型法印制成砖状的坯子。刚印制好的湿坯子尚处于可塑性状态，

不便于装运，尚需放在架子上晾干，提高强度，然后装运瓷厂待用。

2.2.3 高岭土

高岭土是由二长白云母花岗岩先风化后经钠长石风化，云英岩风化等蚀变作用而成的残余型高岭土矿，其化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于成矿母岩含 Fe_2O_3 很少，所以成矿后的高岭土中的铁含量也很少，这是高岭土质量好的优势所在。但有一些高岭土是块状的，光采用搅拌捣浆比较困难粉碎与分离，所以先把块状原矿进行捶磨成粉末，在粉碎精选加工时把石英、云母和长石等瘠性非粘土矿物清除干净，还要将颗粒级归类分配，有利于紧密堆积，这样不仅可以减少收缩，并且可以提高可塑性和干燥强度等物理性能。高岭土中的 Fe_2O_3 有一部分是硅酸铁而且是呈高度细分散的，所以在 1250°C 还原焰中烧成后瓷器白度比普通高岭土的高，瓷器的呈色也比普通高岭土的好看，白种泛青，有白如玉的感觉。高岭土中粘土类矿物的含量也比普通高岭土的含多，在高岭土中虽然含有少量的水云母，但经过粉碎后水云母也可产生可塑性和粘性，而普通高岭土中的 10% 左右石英是非可塑性矿物。高岭土的干燥和烧成收缩也比普通高岭土小，在烧制成瓷过程中破碎和变形也比普通高岭土少。但普通高岭土的唯一优势就是干燥强度大于高岭土，可塑性也稍高一些。

2.2.4 方解石

主要成分是 CaCO_3 ，一般为白色，且呈粒状和板状。其在釉料中是一个重要的原料，在高温釉中能增大釉的折射率，从而提高光泽度，并改善釉的透光性。若釉料中配合不当，则易出现乳浊（析晶）现象，单作熔剂时，在煤窑或油窑中易引起阴黄、吸烟。

2.2.5 二灰

在农村烧制的釉灰，经过筛选分为釉灰和灰渣。运至瓷厂，需经过再加工方可使用。加工后的产品叫水灰，水灰有头灰、二灰之分。水灰外观呈现灰白色，细度万孔筛余 0.5% 以下，含水率 50%-60%，直接可配制等浓度的釉浆使用。

二灰是景德镇独特的传统釉用助熔原料，也是形成景德镇瓷器釉面“白里泛青”传统风格的重要工艺因素。其主要成分为石灰石，经煅烧后其中含 CaO 90% 左右。二灰配以釉果施于瓷器坯胎上，透明性强，对釉下青花发色效果更好，二灰在釉料中用量一般在 4%-10% 之间，釉的流动性和膨胀系数随着二灰用量的增加而增加，白度随着二灰用量增加而降低。一般来说，在官窑青花中，厚胎（10 毫米）瓷釉的二灰量在 9%-16% 之间；中胎（5 毫米—10 毫米）瓷釉的二灰量在 7%-13% 之间，薄胎（5 毫米）瓷釉的二灰量变化较大，在 1%—10% 之间。民窑青花大都是日用器皿，厚胎器较少，一般的厚度在 2 毫米—7 毫米，可是釉料中二灰的加入量变化却很大，在 7%-19%。据此可以认为，明代的陶工已懂得用改变釉

料的二灰量，以适应当时瓷窑各个部位不同的烧成温度。

2.2.6 紫金土

一般的实验室用的紫金土是经淘洗去渣后的，其含氧化铁的量约 6~7%，在景德镇可以配制冬青，天青，粉青，茶叶，紫金等色釉。在汝瓷制备中，紫金土的化学成分需注意，三氧化二铁含量较高，三氧化二铝含量较高，二氧化硅含量较少，并含有不少碱性物质。因此，它既是汝瓷釉的着色剂，也是制造汝瓷胎的重要原料。其作为着色剂加入汝瓷时，紫金土便成为汝瓷中铁质主要的引进剂。在汝瓷烧制过程中，碱性物质能够提高釉的高温粘度，降低釉的流动性，可以烧成厚釉汝瓷。还有一部分是含有较高的三氧化二铝，一方面增加高釉的玻化温度范围，使釉内具有均匀分布的微小气泡，呈现出柔和的光泽，另一方面并可降低釉的膨胀系数，使釉面不开裂。其作为胎的辅助原料时，其碱性物质和铁质起到助熔的作用，使汝瓷烧结温度大为降低，引入不同含量的紫金土以获得不同色泽的胎体，未来衬托相应的釉色。

2.2.7 石英

它是釉的重要组成部分之一，主要成分是 SiO_2 。可由高岭土、其它粘土和长石引入。 SiO_2 在釉中的作用可归纳为：①提高釉的硬度和机械强度；②提高釉的耐化学侵蚀能力；③降低釉的膨胀系数，用以解决熔块釉的釉面龟裂；④增加釉的耐火度，提高它的熔融温度。

2.2.8 长石

长石是一种很重要的釉用原料，它可作为许多釉的溶剂。长石为下列成分的来源，它可同时引入 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 。并且它将金属氧化物引入到釉中的一种最合适原料。根据架状硅酸盐的结构特点，长石主要有四种类型：钠长石、钾长石、钙长石、和长石。其中，前三者居多，后一种较少， Na_2O 、 K_2O 碱金属是强助溶剂，能降低釉的熔融温度、粘度、能增大溶液的折射率从而提高光泽度，降低釉的化学稳定性、机械强度，所以所用的金属种类和釉面开裂有直接关系。 Na_2O 在碱金属中膨胀系数最大，与常用碱金属相比，有降低抗折强度和弹性模量的作用。 K_2O 与 Na_2O 不同，能降低釉的膨胀系数，提高釉的弹性，对热稳定性有利，可以提高釉的化学稳定性。釉的最佳 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 应不低于 2。所以一般选用含钾长石较多为钾钠长石。

2.3 汝瓷釉的呈色机理

在中国南方瓷系中釉色所形成独特的泛青效果，一般认为是 Fe^{2+} 着色的结果，是含 1.0% 左右 Fe_2O_3 在还原气氛中烧成的结果。氧化铁在光谱上的选择性吸收很强。当以 Fe_2O_3 存在时对黄色吸收很少，当以 FeO 存在时则对青色吸收很少，所以前者着黄色，后者着青色。汝瓷釉的显色与釉中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在釉中的浓度比例

有密切关系，而两者的比例与还原气氛强弱有关，还原气氛重则 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值高， Fe^{2+} 浓度与 Fe^{3+} 浓度之比决定了釉色的显色主波长，具体如下：

当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=3.36\sim 3.35$ 时，釉色的主波长在 430~490nm 时，釉呈天青色调。

当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=3.18\sim 2.27$ 时，釉色的主波长在 520~540nm 时，釉呈粉青色调。

当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=2.13\sim 1.92$ 时，釉色的主波长在 570~600nm 时，釉呈豆青色调。

即当 Fe^{2+} 的浓度逐渐减小时， $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 逐渐变小，釉的主波长逐渐变长，釉色由天青向豆绿变化。

另外发色的深浅与釉层的厚度有关，在含铁量相近的情况下，釉层愈厚，釉的颜色愈深。此外，成色的深浅还与铁的浓度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、烧制条件^[5~7]及釉进入的熔融状态等有关。一般来说，还原气氛越重，烧成温度越高，釉料中含铁矿物越能充分溶解，铁离子也就更容易进入玻璃的网状结构中，形成铁盐玻璃体，有利于铁离子更好的发色。 Fe^{3+} 在硅酸盐玻璃中以【 Fe_3O_4 】结构团存在，为显黄色的强着色剂，而在磷酸盐玻璃中，它却为【 Fe_4O_6 】结构团，不显色。

表 2-1 Fe_2O_3 含量、烧成温度对呈色影响

Table 2-1 Fe_2O_3 content, the sintering temperature effects on the coloring

| Fe_2O_3 含量 Wt% | 在氧化气中烧成时的呈色 | Fe_2O_3 含量 Wt% | 在氧化气中烧成时的呈色 |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| <0.8 | 白色 | 4.2 | 黄色 |
| 0.8 | 灰白色 | 5.5 | 浅红色 |
| 1.3 | 黄白色 | 8.5 | 紫红色 |
| 2.7 | 浅黄色 | 10 | 暗红色 |

在实际烧成过程中当烧成温度（还原气氛）在 1050~1100℃ 时，釉处于玻化初始阶段，釉料中的含铁矿物未能充分溶解于釉层的玻璃态物资中，故釉层高度失透，釉色呈月白色；当烧成温度提高到 1150~1200℃ 时，釉料进一步熔融，釉色就从月白色逐渐变成淡粉青、粉青和青色；当烧成温度进一步提高到 1220℃ 以上时，釉料已经完全融化或接近完全玻化，此时釉色有天青、豆青、虾青等，主要取决于烧成气氛。如果还原恰到好处，就得到天青色；如果还原不足，釉色青中带黄，就得到豆青色；如果还原过度，釉中有游离碳存在，就得到灰青或虾青。

一般含有 Fe_2O_3 的原料在烧成过程中会膨胀，原因是由于 Fe_2O_3 的存在，在氧化气氛下，在 1230~1270℃ 以前， Fe_2O_3 是稳定的，如果温度继续升高，则 Fe_2O_3 将会分解放出气体，引起膨胀。

在高温阶段，在还原气氛中， Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 变成氧化亚铁。



在高温情况下，氧化亚铁与二氧化硅生成玻璃态的物质 ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)，这种玻璃态物质呈淡蓝色这就为天青色汝瓷奠定了蓝色基调。

3 实验内容

3.1 原料

本实验所需要的基本原料：白云石、瑶里釉果、高岭土、方解石、二灰、紫金土、石英、长石；化工原料： TiO_2 、 MnO_2 。

表3-1 原料成分表

Table 3-1 The chemical of raw materials

单位：%

| 化合物 | Na_2O | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | K_2O | CaO | TiO_2 | Fe_2O_3 | I.L |
|-----|-----------------------|--------------|-------------------------|----------------|------------------------|----------------------|--------------|----------------|-------------------------|-------|
| 白云石 | 0.17 | 22.00 | 0.86 | 0.64 | 0.00 | 0.00 | 37.33 | 0.00 | 0.14 | 38.86 |
| 釉果 | 2.47 | 0.43 | 18.91 | 69.69 | 0.00 | 3.09 | 2.02 | 0.05 | 0.65 | 2.68 |
| 高岭土 | 0.37 | 0.15 | 38.49 | 45.00 | 0.00 | 0.59 | 0.08 | 0.06 | 0.35 | 14.91 |
| 方解石 | 1.04 | 2.70 | 1.04 | 4.91 | 0.77 | 0.11 | 47.65 | 0.01 | 0.09 | 41.72 |
| 二灰 | 0.43 | 0.56 | 1.13 | 3.95 | 1.71 | 1.34 | 50.30 | 0.04 | 0.28 | 40.28 |
| 紫金土 | 0.57 | 1.35 | 19.95 | 60.56 | 0.15 | 3.60 | 0.16 | 1.00 | 8.06 | 4.60 |
| 石英 | 0.35 | 0.45 | 1.37 | 97.20 | 0.00 | 0.13 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.38 |
| 长石 | 2.19 | 0.00 | 13.34 | 74.47 | 0.00 | 7.99 | 0.63 | 0.07 | 0.11 | 1.20 |

3.2 坯体介绍

坯体：本课题主要研究有关汝瓷釉的呈色变化，由于釉料中主要着色剂为 Fe^{2+} ，考虑坯体中铁含量的多少对呈色可能有一定的影响，故对所用的坯体有一定的要求（含铁量高的泥料），分别使用了高白泥、龙泉泥与大缸泥，用注浆成型的方法做成坯体，在实验室烘箱中烘烤至干燥，修平表面。

3.3 实验仪器及设备

3.3.1 本实验所用的仪器及设备见表

表3-2 实验仪器与设备

Table 3-2 Experiment Apparatus And Equipment

| 序号 | 设备名称 | 型号 | 数量 | 生产厂家 |
|----|----------|----------|-----|---------------|
| 1 | 电子天平 | SX-7000D | 1 台 | 广东顺德拓普域电子有限公司 |
| 2 | 烧杯 | | 若干 | |
| 3 | 量筒 | | 若干 | |
| 4 | 陶瓷碾钵 | 大号 | 一个 | |
| 5 | 球磨罐 | | 四个 | |
| 6 | 电热鼓风干燥箱 | DH-101-2 | 一台 | 武汉市汉口电炉有限公司 |
| 7 | 变频行星式球磨机 | XQM-SB | 一台 | 南京科析实验仪器研究所 |
| 8 | 目筛 | 200 目 | 一个 | |
| 9 | 色差计 | NF333 | 一个 | 日本电色公司 |

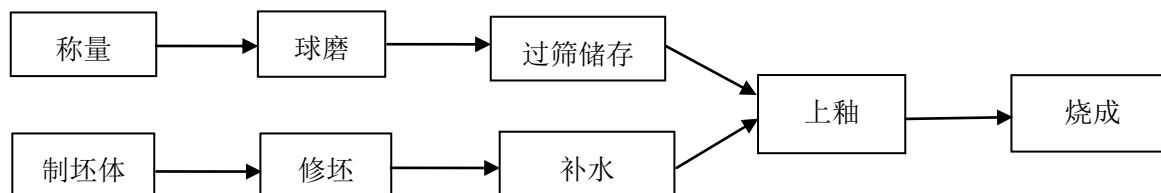
3.4 试样的制备及其工艺

1、釉料制备：将白云石、釉果、高岭土、方解石、二灰、紫金土、石英、长石混合后放入球磨罐中按照水：料：球=0.8:1:2，在行星式球磨机上球磨25min，过200目筛。

2、坯体制备：将泥段制成均匀的泥浆之后，分别把泥浆注入已经干燥的石膏模具，放入烘箱，制成泥坯，并且标上记号。等泥坯干燥后修平泥坯，上釉前将坯体“补水”（即：将坯体用沾水毛刷刷洗，一方面可以扫除坯面灰尘，另一方面又可以消除坯表面气泡，使坯面上釉均匀）。

3、干燥和烧成：以浸釉法在自制陶瓷坯体上上釉，干燥3-4小时后放炉中烧制。以5℃/min左右的升温速率升至700-800℃左右，此时白云石分解为游离的MgO和CaCO₃，然后以3℃左右的升温速率至900-1000℃左右，此时CaCO₃分解，放出CO₂，最后以2℃/min的升温速率升至1250℃,保温10min，自然冷却。

4、具体工艺流程图如下：



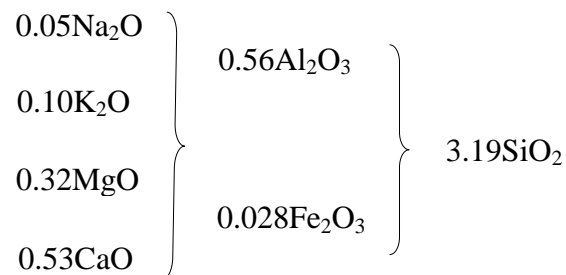
3.4 工艺流程图

3.4 process chart

3.5 实验设计方案

根据前期大量实验总结可知 SiO₂/Al₂O₃=5.72 时，汝瓷釉釉面效果呈半无光析

晶效果与古代汝瓷内部结构较为接近，因此本实验硅铝比控制在 5.72，设计基础配方 A：白云石 3%、釉果 26%、高岭土 20%、方解石 4%、二灰 10%、紫金土 11%、石英 12%、长石 14% 进行釉的仿制工作。基础配方 A 的釉式为：



3.5.1 探讨 Ca、Mg、Fe 含量对汝瓷釉面呈色的影响

在中国南方瓷系中釉色所形成独特的泛青效果，是 Fe^{2+} 着色的结果，是含 1.0wt%-2.0wt% 左右的 Fe_2O_3 在还原气氛中烧成的结果。氧化铁在光谱上的选择性吸收很强。当以 Fe_2O_3 存在时对黄色吸收很少，当以 FeO 存在时则对青色吸收很少，所以前者着黄色，后者着青色。白云石是瓷釉的主要原料，加入釉料中釉不会乳浊，但慢冷时釉中会析出少量的钙长石，对釉面呈色会产生一定的影响。故本实验在基础配方 A 上，固定其他量不变，改变钙、镁、铁的含量，其中 CaO 、 MgO 总量固定为 0.85，设计 B1-B5 (Fe_2O_3 为 0.02)、B6-B10 (Fe_2O_3 为 0.025)、B11-B15 (Fe_2O_3 为 0.03)、B16-B20 (Fe_2O_3 为 0.035)、B21-B25 (Fe_2O_3 为 0.04) 共 25 组实验，按照顺序改变 MgO 克分子数分别为 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30，对应 CaO 为 0.75、0.70、0.65、0.60、0.55。探讨 Ca、Mg、Fe 含量对汝瓷釉面呈色的影响。设计实验 B 组见下表 3-6

表3-3 B组化学组成表

| Table 3-3 B member chemical composition graph | | | | | | | | | 单位：% |
|---|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 序号 | 白云石 | 釉果 | 高岭土 | 方解石 | 二灰 | 紫金土 | 石英 | 长石 | Fe 的克分子数 |
| B1 | 2.87 | 26.41 | 20.10 | 3.73 | 9.57 | 10.53 | 12.44 | 14.35 | 0.020 |
| B2 | 6.87 | 28.91 | 18.07 | 4.16 | 9.03 | 9.94 | 11.29 | 11.74 | |
| B3 | 6.70 | 34.02 | 17.01 | 0.00 | 10.31 | 11.34 | 7.73 | 12.89 | |
| B4 | 8.93 | 34.45 | 9.04 | 1.94 | 5.38 | 12.92 | 12.27 | 15.07 | |
| B5 | 9.76 | 32.68 | 15.61 | 0.00 | 4.88 | 11.71 | 12.68 | 12.68 | |
| B6 | 2.79 | 29.90 | 16.93 | 4.16 | 10.14 | 14.80 | 9.12 | 12.16 | 0.025 |
| B7 | 4.61 | 22.54 | 20.49 | 2.56 | 10.25 | 14.96 | 13.32 | 11.27 | |
| B8 | 6.41 | 32.55 | 16.07 | 0.00 | 10.17 | 14.85 | 8.75 | 11.19 | |
| B9 | 7.69 | 29.99 | 15.37 | 1.78 | 4.69 | 13.68 | 15.00 | 11.81 | |
| B10 | 9.86 | 32.54 | 15.19 | 0.00 | 4.93 | 14.40 | 10.85 | 12.23 | |
| B11 | 2.62 | 30.89 | 15.49 | 0.91 | 10.06 | 17.61 | 11.77 | 10.66 | 0.030 |
| B12 | 4.40 | 31.13 | 15.42 | 0.53 | 9.88 | 17.29 | 11.46 | 9.88 | |
| B13 | 6.14 | 31.71 | 14.32 | 2.42 | 5.11 | 18.41 | 11.25 | 10.64 | |
| B14 | 8.05 | 30.43 | 15.02 | 1.93 | 4.91 | 17.67 | 11.58 | 10.41 | |
| B15 | 9.30 | 29.14 | 14.38 | 0.00 | 9.37 | 16.63 | 11.22 | 9.96 | |
| B16 | 2.46 | 30.67 | 15.79 | 3.34 | 9.74 | 19.93 | 9.40 | 8.67 | 0.035 |
| B17 | 4.27 | 30.62 | 14.02 | 1.00 | 9.85 | 20.27 | 11.09 | 8.88 | |
| B18 | 5.98 | 30.30 | 13.93 | 0.00 | 9.74 | 20.06 | 11.19 | 8.79 | |
| B19 | 7.99 | 31.25 | 14.35 | 0.00 | 10.05 | 20.81 | 6.35 | 9.20 | |
| B20 | 9.18 | 28.82 | 13.52 | 0.00 | 9.39 | 19.44 | 10.84 | 8.81 | |
| B21 | 2.35 | 30.21 | 13.04 | 3.43 | 9.84 | 23.05 | 10.55 | 7.53 | 0.040 |
| B22 | 4.05 | 29.87 | 13.22 | 1.14 | 9.86 | 23.22 | 10.84 | 7.79 | |
| B23 | 5.86 | 29.18 | 13.27 | 0.00 | 9.76 | 22.98 | 10.99 | 7.96 | |
| B24 | 7.45 | 29.01 | 12.91 | 0.00 | 9.58 | 22.67 | 10.70 | 7.69 | |
| B25 | 9.07 | 11.89 | 16.41 | 0.00 | 9.43 | 22.33 | 11.98 | 18.89 | |

3.5.2 含铁量不同的坯体对汝瓷釉面呈色的影响

为探讨坯体对汝瓷釉的釉面呈色的影响，以基础配方 A 为研究对象，使用三种含铁量不同的坯体（高白泥、龙泉泥、大缸泥）上釉。将样品置于同一制度下烧制，观察其釉面色，称为 C 组实验。见表 3-4。

表 3-4 C 组坯料类型

| Table 3-4 C group blank type | |
|------------------------------|------|
| 序号 | 坯体泥料 |
| C1 | 高白泥 |
| C2 | 龙泉泥 |
| C3 | 大缸泥 |

3.5.3 探讨 Ti、Mn 含量对汝瓷釉面呈色的影响

由于 TiO_2 、 MnO_2 对汝瓷釉面颜色有一定的降解作用。在 B 组实验结果基础上，选取釉面呈色效果较好的 B2、B3，外加不同量的 TiO_2 、 MnO_2 ，设计配方 D 组见下表 3-5。

表3-5 D 组化学组成表
表 3-5 D member chemical composition graph 单位：%

| 序号 | 白云石 | 釉果 | 高岭土 | 方解石 | 二灰 | 紫金土 | 石英 | 长石 | TiO_2 | MnO_2 | $\text{TiO}_2+\text{MnO}_2$ |
|----|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----------------|----------------|-----------------------------|
| D1 | 6.87 | 28.91 | 18.07 | 4.16 | 9.03 | 9.94 | 11.29 | 11.74 | 0 | 0.5 | 0 |
| D2 | 6.87 | 28.91 | 18.07 | 4.16 | 9.03 | 9.94 | 11.29 | 11.74 | 0 | 0 | 0.3+0.2 |
| D3 | 6.87 | 28.91 | 18.07 | 4.16 | 9.03 | 9.94 | 11.29 | 11.74 | 0.5 | 0 | 0 |
| D4 | 6.70 | 34.02 | 17.01 | 0.00 | 10.31 | 11.34 | 7.73 | 12.89 | 0 | 0 | 0.3+0.2 |
| D5 | 6.70 | 34.02 | 17.01 | 0.00 | 10.31 | 11.34 | 7.73 | 12.89 | 0.5 | 0 | 0 |
| D6 | 6.70 | 34.02 | 17.01 | 0.00 | 10.31 | 11.34 | 7.73 | 12.89 | 0 | 0.5 | 0 |

3.6 色度测试

色差计是一种简单的颜色偏差测试仪器，即制作一块模拟与人眼感色灵敏度相当的分光特性的滤光片，用它对样板进行测光，关键是设计这种感光器的分光灵敏度特性，并能在某种光源下通过电脑软件测定并显示出色差值。用 L、a、b 表示颜色，其中 L 为明度指数，a、b 为色品系数。根据色差计测色后显示的数据结果，进行如下分析： $\Delta L = L_{\text{样品}} - L_{\text{标准}}$ （明度差异）； $\Delta a = a_{\text{样品}} - a_{\text{标准}}$ （红/绿差异）； $\Delta b = b_{\text{样品}} - b_{\text{标准}}$ （黄/蓝差异）， $\Delta L+$ 表示偏白， $\Delta L-$ 表示偏黑； $\Delta a+$ 表示偏红， $\Delta a-$ 表示偏绿； $\Delta b+$ 表示偏黄， $\Delta b-$ 表示偏蓝。

本实验中使用色差计测试釉面色度值，将实验 B 组配方、C 组配方、D 组配方的所有成品，分别测试三次求其取平均值，即为该成品的釉面色度值。

4 结果分析与讨论

4.1 Ca、Mg、Fe含量对汝瓷釉面呈色的影响

利用色差计对表4-1中的各配方的成品进行釉面色度的测试，测试结果如下表4-1所示：

表 4-1 B 组色度测试值

Table 4-1 Group B colorimetric test value

| 序号 | L* | a* | b* | L | a | b |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B1 | 63.31 | -4.66 | 6.96 | 56.55 | -3.99 | 5.74 |
| B2 | 59.36 | -5.03 | 5.73 | 52.37 | -4.20 | 4.64 |
| B3 | 60.72 | -4.88 | 7.74 | 53.81 | -4.11 | 6.23 |
| B4 | 56.85 | -4.28 | 7.93 | 49.77 | -3.51 | 6.20 |
| B5 | 60.08 | -4.14 | 7.90 | 53.11 | -3.47 | 6.32 |
| B6 | 57.61 | -5.01 | 9.54 | 50.55 | -4.12 | 7.40 |
| B7 | 58.49 | -3.10 | 9.49 | 51.46 | -2.58 | 7.41 |
| B8 | 58.17 | -3.55 | 10.13 | 51.13 | -2.95 | 7.85 |
| B9 | 60.59 | -2.79 | 10.10 | 53.65 | -2.36 | 7.97 |
| B10 | 59.04 | -3.16 | 10.18 | 52.03 | -2.64 | 7.94 |
| B11 | 56.08 | -2.36 | 12.20 | 48.98 | -1.94 | 9.14 |
| B12 | 54.74 | -2.31 | 11.82 | 47.62 | -1.88 | 8.79 |
| B13 | 54.18 | -2.31 | 12.71 | 47.06 | -1.87 | 9.33 |
| B14 | 55.21 | -2.22 | 13.25 | 48.10 | -1.81 | 9.76 |
| B15 | 55.60 | -4.10 | 10.29 | 48.50 | -3.34 | 7.80 |
| B16 | 53.71 | -2.86 | 13.08 | 46.58 | -2.30 | 9.53 |
| B17 | 50.02 | -1.55 | 12.59 | 42.93 | -1.22 | 8.91 |
| B18 | 54.02 | -2.77 | 13.24 | 46.89 | -2.24 | 9.66 |
| B19 | 54.31 | -3.03 | 13.44 | 47.19 | -2.45 | 9.81 |
| B20 | 53.72 | -3.34 | 11.89 | 46.60 | -2.69 | 8.76 |
| B21 | 50.64 | -2.08 | 13.67 | 43.54 | -1.64 | 9.63 |
| B22 | 51.21 | -2.64 | 13.45 | 44.11 | -2.09 | 9.55 |
| B23 | 52.44 | -2.54 | 14.59 | 45.32 | -2.03 | 10.37 |
| B24 | 51.87 | -3.10 | 13.84 | 44.75 | -2.46 | 9.85 |
| B25 | 53.06 | -3.14 | 14.16 | 45.94 | -2.52 | 10.16 |

4.1.1 釉中Fe含量对釉面呈色的影响

Fe的含量不同，汝瓷釉面会呈现出不同的釉色，因此，在基础釉A上,固定其它量不变，采用单因素变量法改变Fe的含量，以达到使釉面呈色效果更好的目的。

其成品釉面效果如下图4.1:

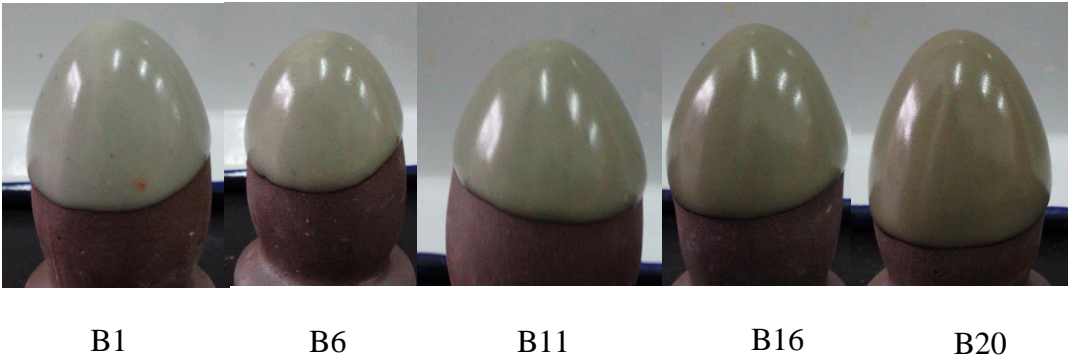


图4.1 铁含量改变的釉面效果图

Figure 4.1 Changes in iron content glazed renderings

其釉式如下表4-2:

表4-2 改变铁含量各配方的釉式

Table 4-2 Changing the iron content of each formulation glaze formula 单位: mol

| 序号 | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
|-----|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|
| B1 | 0.05 | 0.10 | 0.56 | 3.19 | 0.00 | 0.09 | 0.75 | 0.01 | 0.020 |
| B6 | 0.05 | 0.10 | 0.56 | 3.19 | 0.00 | 0.09 | 0.75 | 0.01 | 0.025 |
| B11 | 0.05 | 0.10 | 0.56 | 3.19 | 0.00 | 0.09 | 0.75 | 0.01 | 0.030 |
| B16 | 0.05 | 0.10 | 0.56 | 3.19 | 0.00 | 0.09 | 0.75 | 0.01 | 0.035 |
| B20 | 0.05 | 0.10 | 0.56 | 3.19 | 0.00 | 0.09 | 0.75 | 0.01 | 0.040 |

其色度测试分析如表 4-3:

表 4-3 改变 Fe 含量各釉的色度测试表

Table 4-3 Changing the Fe content of each glaze chroma test table

| 序号 | L* | a* | b* | L | a | b | Δ L | Δ a | Δ b |
|-----|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| B1 | 63.31 | -4.66 | 6.96 | 56.55 | -3.99 | 5.74 | -6.76 | 0.67 | -1.22 |
| B6 | 59.36 | -5.03 | 5.73 | 52.37 | -4.20 | 4.64 | -6.99 | 0.83 | -1.09 |
| B11 | 60.72 | -4.88 | 7.74 | 53.81 | -4.11 | 6.23 | -6.91 | 0.77 | -1.51 |
| B16 | 56.85 | -4.28 | 7.93 | 49.77 | -3.51 | 6.20 | -7.08 | 0.77 | -1.73 |
| B20 | 60.08 | -4.14 | 7.90 | 53.11 | -3.47 | 6.32 | -6.97 | 0.67 | -1.58 |

（注：ΔL+表示偏白，ΔL-表示偏黑；Δa+表示偏红，Δa-表示偏绿；Δb+表示偏黄，Δb-表示偏蓝。）

根据表4-3中的数据，分析表4-2中各配方色度结果与各组成的关系，结果如下图4.2所示。

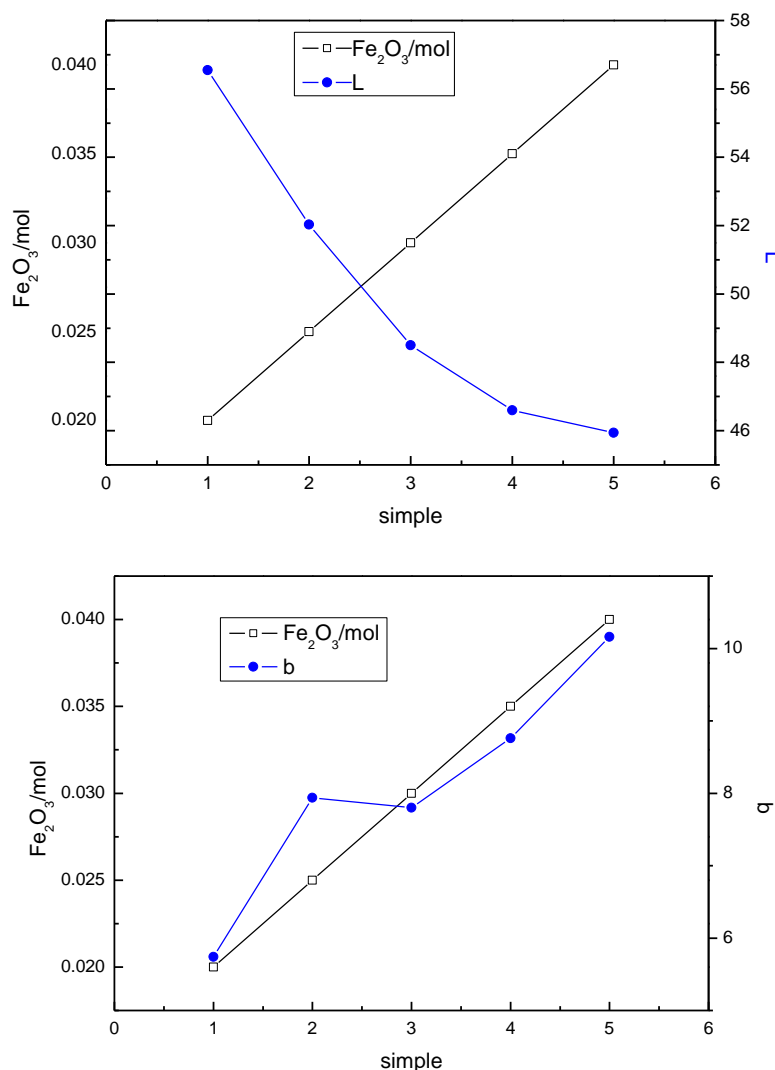


图4.2 改变Fe含量色度与各组成关系图

Figure 4.2 with the changing composition of the Fe content chromaticity diagram

在固定其它因素的条件下,改变Fe含量。图4.2结果表明,汝瓷釉的明度值(L)和黄蓝值(b)受釉中 Fe_2O_3 含量影响较大,其中明度值与 Fe_2O_3 含量呈负线性相关性,即 Fe_2O_3 含量越高,明度值越低;黄蓝值与 Fe_2O_3 含量呈正线性相关性,即黄蓝值越大,表示其蓝度值越高。可见含 Fe_2O_3 越高,釉色蓝度更高。

由于 $\Delta L < 0$ 时,色度偏黑, $\Delta b < 0$ 时,色度偏蓝,根据表4-2中数据分析可知, ΔL 、 Δb 值均小于0,综合图4.2,可分析得出,本实验中, Fe_2O_3 的克分子数为0.02时,釉面呈色效果最好。由此可得出,改变铁含量会使汝瓷釉面呈色具有明显效果。即: $L=56.55$, $b=5.74$,为最好的色度值,此时配方B2最好。

由于古汝瓷釉中氧化铁的质量分数比一般青瓷釉偏高,因此不能通过一味降低氧化铁的质量分数。一般氧化铁的的含量控制在1.0wt%~2.0wt%左右。

4.1.2 CaO、MgO 含量对汝瓷釉呈色的影响

由于釉中含有CaO、MgO，在烧成过程中，慢冷时会析出少量的钙长石，对釉面呈色会产生一定的影响。保持基础配方A中其它量不变，并同时固定CaO、MgO总和不变，改变CaO、MgO比，其釉式如下表4-4。

表4-4 改变CaO、MgO含量釉式

| Table 4-4 Change CaO, MgO content enamel formula | | | | | | | | | | 单位: mol |
|--|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------|
| 序号 | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O |
| B1 | 0.050 | 0.100 | 0.560 | 3.190 | 0.003 | 0.090 | 0.750 | 0.007 | 0.020 | 7.50 |
| B2 | 0.050 | 0.150 | 0.560 | 3.190 | 0.003 | 0.090 | 0.700 | 0.007 | 0.020 | 4.67 |
| B3 | 0.050 | 0.200 | 0.560 | 3.190 | 0.003 | 0.090 | 0.650 | 0.007 | 0.020 | 3.25 |
| B4 | 0.050 | 0.250 | 0.560 | 3.190 | 0.003 | 0.090 | 0.600 | 0.007 | 0.020 | 2.40 |
| B5 | 0.050 | 0.300 | 0.560 | 3.190 | 0.003 | 0.090 | 0.550 | 0.007 | 0.020 | 1.83 |

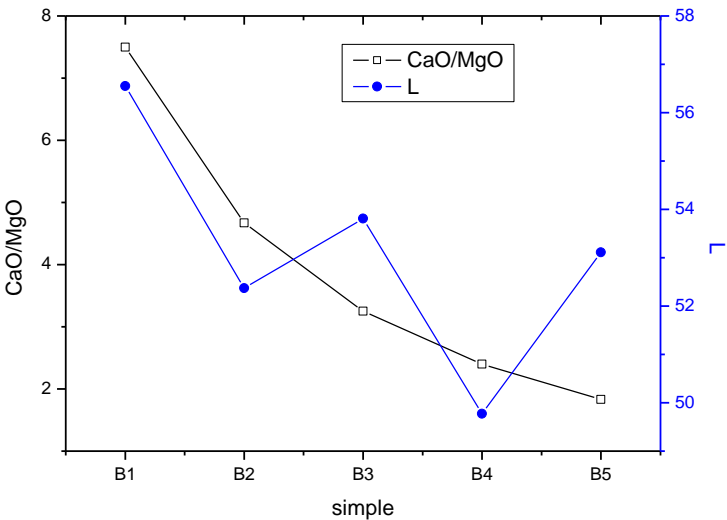
其色度测试值结果如表 4-5。

表 4-5 CaO/MgO 色度测试值

| Table4-5 CaO/Mg OColorimetric test value | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|------|-------|
| 序号 | L* | a* | b | L | a | b* | Δ L | Δa | Δ b |
| B1 | 63.31 | -4.66 | 6.96 | 56.55 | -3.99 | 5.74 | -6.76 | 0.67 | -1.22 |
| B2 | 59.36 | -5.03 | 5.73 | 52.37 | -4.20 | 4.64 | -6.99 | 0.83 | -1.09 |
| B3 | 60.72 | -4.88 | 7.74 | 53.81 | -4.11 | 6.23 | -6.91 | 0.77 | -1.51 |
| B4 | 56.85 | -4.28 | 7.93 | 49.77 | -3.51 | 6.20 | -7.08 | 0.77 | -1.73 |
| B5 | 60.08 | -4.14 | 7.90 | 53.11 | -3.47 | 6.32 | --7.08 | 0.67 | -1.58 |

（注：ΔL+表示偏白，ΔL-表示偏黑；Δa+表示偏红，Δa-表示偏绿；Δb+表示偏黄，Δb-表示偏蓝。）

根据表4-5中的数据，分析表4-5中各配方色度结果与各组成的关系，结果如下图4.3所示。



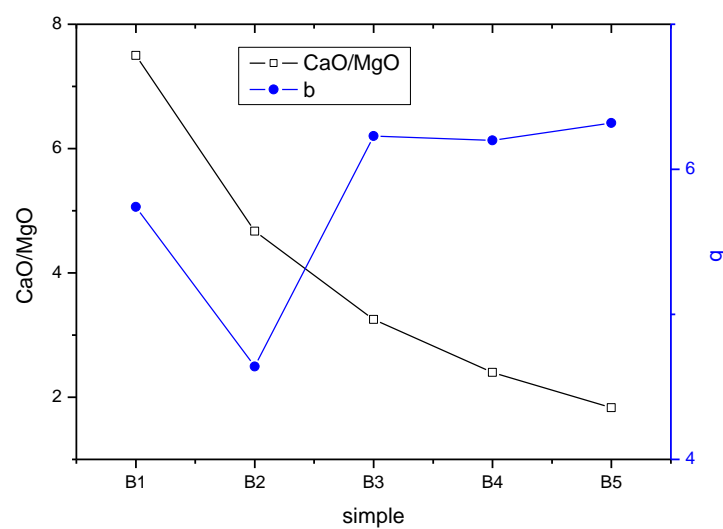


图4.3 改变CaO/MgO比值色度与各组成关系图

Figure 4.3Change CaO / MgO ratio chromaticity diagram with the composition

在固定其它因素的条件下，改变CaO/MgO的比值。图4.3结果表明，汝瓷釉的明度值（L）和黄蓝值（b）受釉中CaO/MgO的比值影响较大。

CaO/MgO的比值在4.67-7.5之间变动时，明度值、黄蓝值均与CaO/MgO的比值呈正线性相关性，即CaO/MgO的比值越高，明度值、蓝度值越高。

CaO/MgO的比值在1.83-3.25之间变动时，明度值、黄蓝值均与CaO/MgO的比值呈负线性相关性，即CaO/MgO的比值越高，明度值、蓝度值越低。

故对比分析可得出：固定其余量和 CaO、MgO 总和，改变 CaO、MgO 比，烧成时析出晶体的多少会对汝瓷釉面呈色效果产生一定的影响。在此 CaO、MgO 的克分子数分别为 0.75、0.10，L=56.55、a=-3.99、b=5.74 时，汝瓷釉面呈色效果最好。

4.2 探讨坯体中 Fe 含量对汝瓷釉呈色的影响

根据前期摸索总结的汝瓷釉呈色机理，了解到汝瓷釉主要是铁含量着色，而坯体的颜色对汝瓷釉面呈色也有一定的影响。故本实验在此固定基础配方 A，确定釉料中的铁含量不变，改变坯料中的铁含量，其釉面呈色效果如图 4.4。



图 4.4 改变坯料中铁含量釉面效果图

Figure 4.4 Changes in the iron content in the blank glazed renderings

其色度测试分析如表 4-6

表 4-6 B 组色度测试值

Table 4-6 B group colorimetric test value

| 序号 | L* | a* | b* | L | a | b | Δ L | Δ a | Δ b |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 高白泥 | 64.51 | -6.22 | 10.99 | 57.83 | -5.34 | 8.88 | -6.68 | 0.88 | -2.11 |
| 龙泉泥 | 61.65 | -4.60 | 6.55 | 54.77 | -3.89 | 5.36 | -6.88 | 0.71 | -1.19 |
| 大缸泥 | 77.58 | 3.07 | 14.88 | 72.47 | 2.92 | 12.78 | -5.11 | 0.15 | -2.10 |

（注：ΔL+表示偏白，ΔL-表示偏黑；Δa+表示偏红，Δa-表示偏绿；Δb+表示偏黄，Δb-表示偏蓝。）

将该组实验对象置于同一烧成制度下烧制。用色差计测出其釉面色度值，见表 4-6，根据表中数据分析可知，三者中龙泉泥的明度值表示偏黑最多，其次是高白泥，偏值最少是大缸泥；龙泉泥黄蓝值表示偏蓝最少，其次是大缸泥，最多是高白泥。说明其含铁量越高，明度值越小，偏蓝也越少，对釉的呈色效果就越不好，由此可以得出，大缸泥对汝瓷釉面呈色效果最好。故坯体 Fe 含量的多少对汝瓷釉面呈色有一定的影响。

4.3 探讨 TiO₂、MnO₂ 含量对汝瓷釉呈色的影响

由于 TiO₂、MnO₂ 对汝瓷釉面颜色有一定的降解作用。根据上述实验结果可知汝瓷釉的釉面呈现黄绿色，颜色过于深沉，因此本实验中选取上述比较好的配方 B2、B3，加入 TiO₂、MnO₂，釉面呈色效果较好的如下图 4.5。

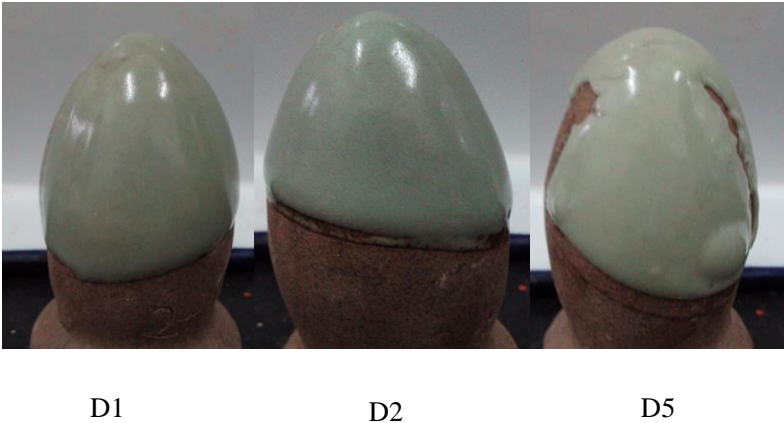


图 4.5 D 组釉面效果图

Figure 4.5 Group D renderings glazed

其色度分析如表 4-7:

表 4-7 D 组色测试色度表

Table 4-7 D group test chroma color table

| 序号 | L* | a* | L | a | b | b* | ΔL | Δb |
|----|-------|------|-------|------|-------|-------|------------|------------|
| D1 | 75.90 | 4.73 | 70.51 | 4.47 | 12.16 | 14.26 | -5.39 | -2.10 |
| D2 | 75.54 | 4.54 | 70.10 | 4.28 | 13.23 | 15.69 | -5.44 | -2.46 |
| D3 | 73.24 | 6.41 | 67.47 | 6.00 | 15.12 | 18.56 | -5.77 | -3.44 |
| D4 | 72.37 | 7.05 | 66.49 | 6.58 | 16.06 | 20.05 | -5.88 | -3.99 |
| D5 | 76.51 | 4.47 | 71.22 | 4.24 | 13.38 | 15.78 | -5.29 | -2.40 |
| D6 | 77.26 | 3.50 | 72.08 | 3.32 | 12.93 | 15.11 | -5.18 | -2.18 |

(注: $\Delta L+$ 表示偏白, $\Delta L-$ 表示偏黑; $\Delta a+$ 表示偏红, $\Delta a-$ 表示偏绿; $\Delta b+$ 表示偏黄, $\Delta b-$ 表示偏蓝。)

用色差计测出其釉面色度值, 见表 4-7, 其中 D1~D3 是在 B2 配方上加入不同量 TiO_2 、 MnO_2 , D4~D6 是在 B3 配方上加入不同量 TiO_2 、 MnO_2 。对表 4-7 数据分析可知, 1) B2 配方: ΔL 值、 Δb 最大的均为 D3, 而 D3 中 L 值最大, b 值最小, 说明 D3 中加入 0.5% 的 TiO_2 , 对汝瓷釉面呈色降解作用最好。2) B3 配方: ΔL 值、 Δb 最大的均为 D4, 而 D6 中 L 值最大, b 值最小, 说明 D6 中加入 0.5% 的 TiO_2 , 对汝瓷釉面呈色降解作用最好。

综合二者, 可以得出, 在配方固定不变时, 加入 0.5% 的 TiO_2 , 对降解汝瓷釉面呈色作用效果最好。

5 结 论

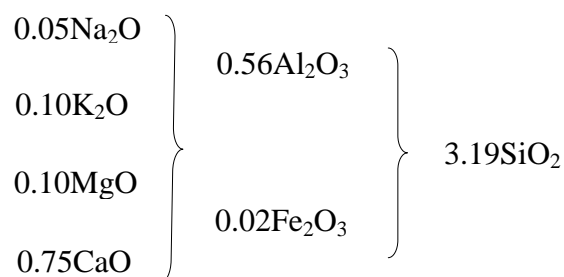
（1）釉中Fe含量对釉面的质量起着关键的作用，当釉中 Fe_2O_3 的克分子数为0.02时，釉面呈色效果最好。

（2）当保持基础配方A中其它量不变，并同时固定CaO、MgO总和为0.85，改变CaO、MgO比时，得出配方B1的汝瓷釉面呈色效果最好。

（3）由于汝瓷釉主要是铁着色，利用三种含铁量不同的坯体（高白泥、龙泉泥、大缸泥）上釉，由测试分析结果分析可得出大缸泥对汝瓷釉面呈色效果最好。

（4） TiO_2 、 MnO_2 对釉面呈色具有降解作用，由实验结果分析可得出在配方固定不变时，加入0.5%的 TiO_2 ，对汝瓷釉面呈色降解作用最好。

综合以上结论，当CaO、MgO、 Fe_2O_3 的克分子数分别为0.75、0.10、0.02时，汝瓷的釉面呈色效果最好，即最佳的釉式如下：



6 经济分析

6.1 单位样品的原材料成本核算

6.1.1 按配方的计算关系估计成本

由实验可以得出以下数据表：

表 6-1 原料价格表

Table 6-1 Price list of raw materials

| 原 料 | 白云石 | 釉 果 | 高岭土 | 方解石 | 二 灰 | 紫金土 | 石 英 | 长石 |
|----------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|
| 单价（元/千克） | 0.3 | 4 | 0.8 | 0.6 | 1.5 | 3 | 1.2 | 1.3 |
| 用量（千克） | 0.003 | 0.026 | 0.020 | 0.004 | 0.010 | 0.011 | 0.012 | 0.014 |
| 总计（元） | 0.0009 | 0.104 | 0.016 | 0.0024 | 0.015 | 0.033 | 0.0144 | 0.0182 |

每千克釉所用成本费用为

$$0.0009+0.104+0.016+0.0024+0.015+0.033+0.0144+0.0182=0.2039 \text{ 元}$$

6.2 能耗、水电设备折旧

表是以 1000 千克釉料为基础来计算所需费用的，先假设釉料的回收率为 97%，水电费、人工费、折旧费、企业管理费及税收等共占总费用的 25%，另外釉的含水率约为 80%，则对 1 吨原料成本费：

$$0.2039 \times 1000 \times (1+25\%) \div [97\% \times (1-80\%)] = 1313.80 \text{ 元}$$

6.3 税收与利润

经市场调查知道景德镇本地汝瓷釉以一吨釉料的销售价假设定为 8000 元，则：

$$\text{利润率} = (8000 - 1313.80) / 8000 \times 100\% = 83.58\%$$

从上可以看出，用该釉可以给公司带来良好的经济效益，所以该釉可以在公司进行生产。

7 致 谢

经过几个月的查资料、整理材料、做毕业设计，今天终于可以顺利的完成毕业设计的最后的致谢了，想想求学期间的点点滴滴涌上心头，时光匆匆飞逝，四年多的努力与付出，随着毕业设计的完成，终于让学生在大学的生活，得以划下了完美的句点。

本毕业设计在指导老师的悉心指导和严格要求下已完成，从课题选择到具体的操作过程，设计的初稿与定稿无不凝聚着老师的心血和汗水，在我的毕业设计期间，老师多次询问课程设计进展情况，并为我指点迷津，帮我开拓思路，精心点拨，热忱鼓励，老师一丝不苟的作风，严谨求实的态度，踏踏实实的精神，不仅授我以文，而且教我做人，给予我终生受益无穷之道。对老师的感激之情是无法用言语表达的。老师为我提供了种种专业知识上的指导和一些实际指导性的建议，指导老师一丝不苟的作风，严谨求实的态度使我深受感动，没有这样的帮助和关怀和熏陶，我不会这么顺利的完成毕业设计。在此向老师表示深深的感谢和崇高的敬意！

在临近毕业之际，我还要借此机会向在这四年中给予我诸多教诲和帮助的各位老师表示由衷的谢意，感谢他们四年来的辛勤栽培。不积跬步何以至千里，各位任课老师认真负责，在他们的悉心帮助和支持下，我能够很好的掌握和运用专业知识，并在设计中得以体现，顺利完成毕业设计。

同时，在做毕业设计过程中，我还参考了有关的书籍，在这里一并向有关的作者表示谢意。我还要感谢同组的各位同学以及我的各位室友，在毕业设计的这段时间里，你们给了我很多的启发，给我提供了许多资料，并且提出了很多宝贵的意见，对于你们帮助和支持，在此我表示深深地感谢！并让我获取了一定的知识并最终走向社会，为社会贡献自己！

最后，我要向在百忙之中抽时间对本设计进行审阅、评议和参加本人论文答辩的各位老师表示感谢！

8 参考文献

- [1]李家治.中国科技史陶瓷卷[M].北京:北京科学出版社,1998:178-198.
- [2]郭演仪, 李国桢.硅酸盐学报告.12 (1984) 2,226.
- [3]陈显求, 李家治等.中国古代陶瓷科学技术成就.上海科技出版社, 1988: 230.
- [4]Li Guozhen, Li wenchao et al, Procoeding of 8 9' I SAC, Shanghai, China, 294.
- [5]高正耀, 陈松华, 潘贤家等.几种著名古陶瓷窑遗址粘土的Mössbauer谱研究.科学通报, 1990,35 (3) :979-982.
- [6]高正耀, 陈松华, 朱文立, 等.仿古汝瓷天汝瓷釉烧制的Mössbauer谱研究.科学通报, 1992,37 (4) :313-316.
- [7] 陈松华, 高正耀,孙仲田.仿古汝瓷天汝瓷釉低温穆斯堡尔谱研究[J].科学通报, 1993(6):78- 82.
- [8] 舒新兴, 刘文茂, 江群会. 中温日用细瓷釉的研制, 中国陶瓷,2010,46(5):51-53
- [9]叶民.中国古陶瓷史纲要, 北京: 轻工业出版社, 1989.143.
- [10]裴光辉.汝瓷[M].福建美术出版社,2004年版.
- [11]林俊.汝瓷与汝瓷艺术收藏,2010-09 总第213期
- [12]辛华泉.形态构成学[M].中国美术学院出版社,1999年版.
- [13] 李融武,杨雷,李国霞.汝瓷着色机理的中子活化分析和Mössbauer谱[J].科学通报, 2002(8):572-574.
- [14]王莹莹.浅谈青瓷与中国“青”文化[N].陶瓷科学与艺术,2006年第3期.
- [15]胡志强.无机材料科学基础教程.化学工业出版社, 2003年版.
- [16] 李家驹.日用陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991: 109- 110.
- [17]叶民.中国古陶瓷科学浅说, 北京: 轻工业出版社, 1982.