

完美的缺陷

陳東和
陳韻婕

汝窯水仙盆微觀釉相

汝窯歷來被視為青瓷之典範，其特殊的釉色與玉質感總是引人讚嘆。究竟汝窯釉色背後隱藏了什麼樣的秘密？是什麼樣的材料組成與燒造技術造就了汝窯的不凡？本文藉由對本院四件宋代汝窯水仙盆釉面的顯微觀察，並結合過去相關的研究成果，從微觀的結構來說明其宏觀所呈現的美麗形象。此外，在這幾件宋代的水仙盆中，其中一件無紋，即無開片現象。究竟如何燒造出這種舉世無雙、美麗優質的汝窯？

汝窯釉色的成因

汝窯青瓷的釉色是結合許多化學與物理效應而成。在著色劑方面，主要是以鐵為主，雖然釉中亦包含其他微量的錳、銅等著色元素，但因其含量甚低，遠少於鐵，因此對釉色澤的影響不大。汝窯釉中鐵的含量（以 Fe_2O_3 表示）一般介於1.5-2.8 wt %之間。

間。釉中的鐵除了少數以游離的鐵礦物質存在外，大部分存在於釉中玻璃相的結構之中。這些鐵質在燒成以前，主要以三價鐵（ Fe_2O_3 ）的形式存在，但受到燒造過程不同氛圍的影響，鐵的價數通常介於二價（ Fe^{2+} ）和三價（ Fe^{3+} ）之間。在較強的還原氣氛下， Fe_2O_3 可以被還原成 FeO 。

若還原的氣氛弱，則只有少量三價鐵還原成二價鐵。帶有二價鐵的釉，一般呈淺綠、綠、藍綠或深綠色調；而帶三價鐵的釉則呈黃或棕黃色澤。汝窯主要是在還原氣氛下燒造而成，因此通常呈現綠色基調。而其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的不同比例會影響釉色變化。除了釉料的化學組成外，釉中所



圖1 北宋 汝窯 青瓷無紋水仙盆 故瓷17851 國立故宮博物院藏



圖6 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷17699 國立故宮博物院藏

含粒子也會因對光的散射效應不同，產生不同的視覺色彩效果。後者可以從「天空為何是藍色」與「霧為何是白色」這樣問題切入來理解。天空呈現藍色，主要是瑞利散射 (Rayleigh scattering) 的作用，即大氣中有尺寸遠小於太陽光 (可見光) 波長的微小顆粒 (小於一百奈米)，對光造成散射的結果。在瑞利散射中，散射光的強度與入射光的波長四次方成反比，藍色光由於波長較短，因此散射強度較大，這也是何以天空呈現藍色的原因。另一方面，如果大氣中的顆粒半徑接近或大於可見光波長時 (即顆粒半徑介於數百奈米到數十微米之間)，入射光大部份沿前進的方向散射，這種現象稱為米氏散射 (Mie scattering)，而這樣的光會呈現白色或灰色，這就是霧 (顆粒大於入射波長) 看起來是白色的原因。一般天空中的實際顏色是各種散射效應的綜合。

前述的效應也發生在釉的結構中。雖然宏觀看來，汝窯釉質潔淨素雅、溫潤柔和，但若從微觀來看，釉

中實際上充滿了異相不均勻的顯微結構。釉的組成包括玻璃相、微米級析晶或非均質微粒、奈米級與次微米級分相結構、氣泡、未熔物等。這些異質多元物相與光的交互作用的總合，卻呈現了迷人的外觀！

水仙盆的XRF分析

本次觀察也利用了手持式X光螢光光譜儀 (pXRF) 分析三件宋代汝窯水仙盆 (圖1~3，故瓷一七八五一、故瓷一三九七七、故瓷一四〇一九) 釉的組成元素及其相對含量。此次分析使Bruker Tracer III-SD之pXRF，使用矽漂移偵測器 (Silicon Drift Detector, SDD) 及真空技術，大大提高偵測解析度與靈敏度，除了能夠偵測到較輕的元素外，過渡金屬以上之微量元素 (數十到數百ppm以上) 皆能輕易檢測出來。

從檢測結果的光譜特徵曲線來看，三件水仙盆的主要、次要和微量元素相對含量都相當一致，應屬相同範疇的配方。從光譜中可知其



圖2 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷13977 國立故宮博物院藏



圖3 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷14019 國立故宮博物院藏

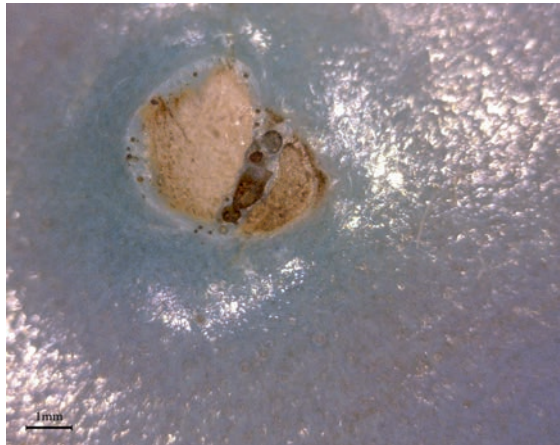


圖9 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷17699 支釘痕 (50倍)

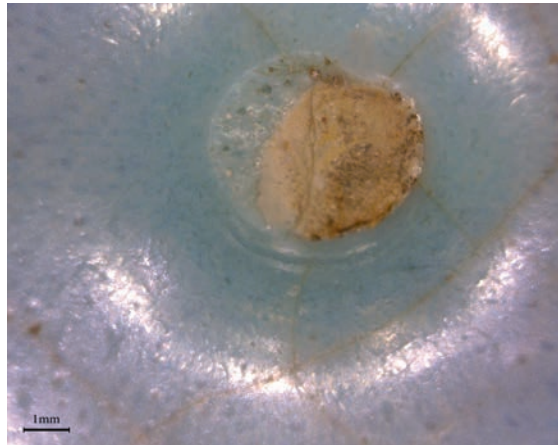


圖7 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷13977 支釘痕 (50倍)

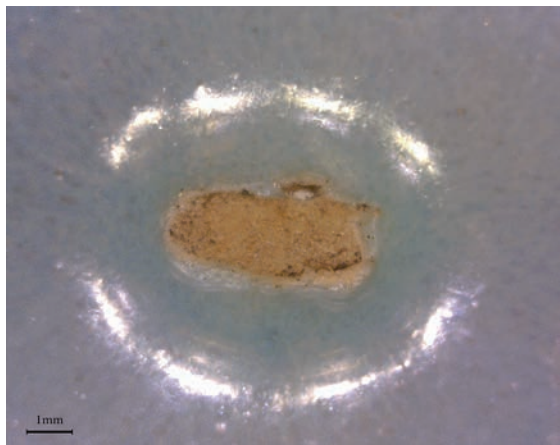


圖10 北宋 汝窯 青瓷無紋水仙盆 故瓷17851 支釘痕 (50倍)

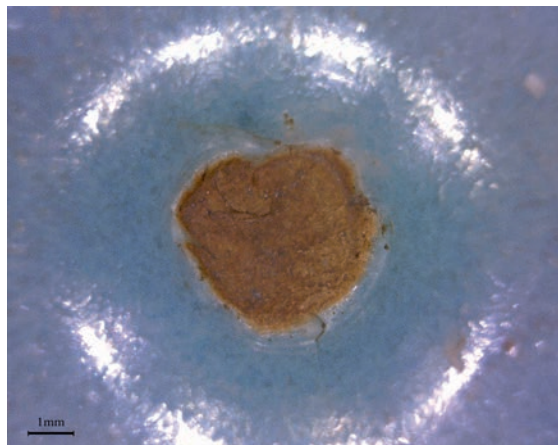


圖8 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷14019 支釘痕 (50倍)

水仙盆的顯微觀察

有關國立故宮博物院所藏四件宋代水仙盆的顯微結構之觀察，目前僅利用簡易手持光學顯微鏡初步進行檢視，放大倍率介於五十倍到兩百倍之間，能看到的尺度主要為微米級以上的結構。

這些水仙盆除故瓷一七六九九（圖六）底部有五個支釘痕外，其餘三件器底外部皆有六支釘痕，支釘痕大小約〇．二至〇．五公分左右，露胎為香灰色。（圖七、十）需要一

所含主要和次要元素包括矽 (Si)、鋁 (Al)、鈣 (Ca)、鉀 (K)、鐵 (Fe)、錳 (Mn)、鈦 (Ti) 及鎂 (Mg) 等，微量元素則包括銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鎳 (Ni)、鈷 (Co)、

(Rb)、銻 (Sb)、鉍 (Bi) 及銻 (Zn)、鋅 (Zn)、鎳 (Ni)、鈷 (Co)、特別值得一提的是，宋代無紋水仙盆（故瓷一七八五一）雖然沒有開片，但從光譜所顯示的配方特徵，特

別是所含主、次要及微量元素之間的比例關係，可以確定其和另外兩件有開片的宋代汝窯水仙盆之配方幾乎相同。而既然配方相同，如何可以燒出無紋的釉層？我們將在稍後討論之。

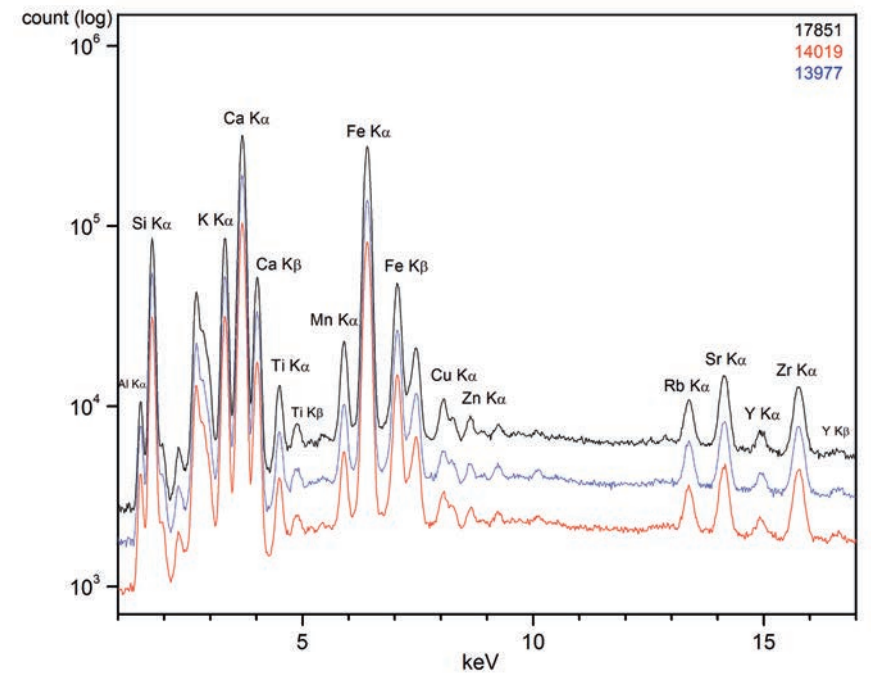


圖4 宋代汝窯水仙盆（故瓷13977、故瓷14019、故瓷17851）XRF光譜

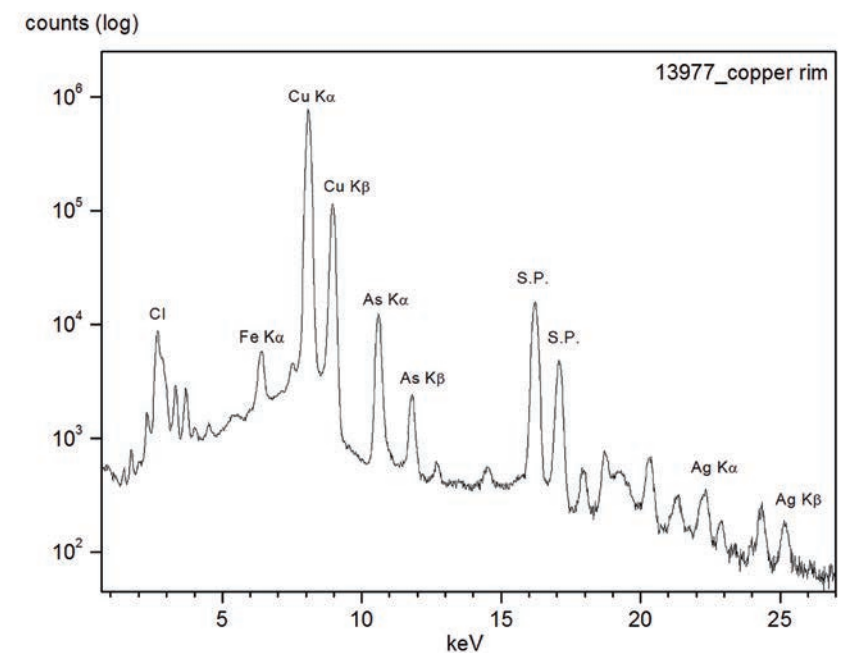


圖5 宋代汝窯水仙盆（故瓷13977）銅釘XRF光譜

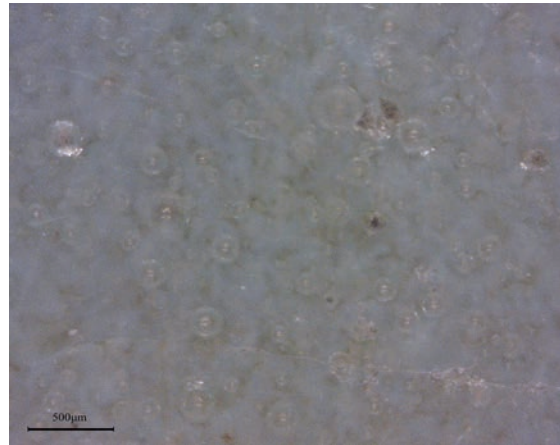


圖13b 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷17699 顯微影像 (200倍)

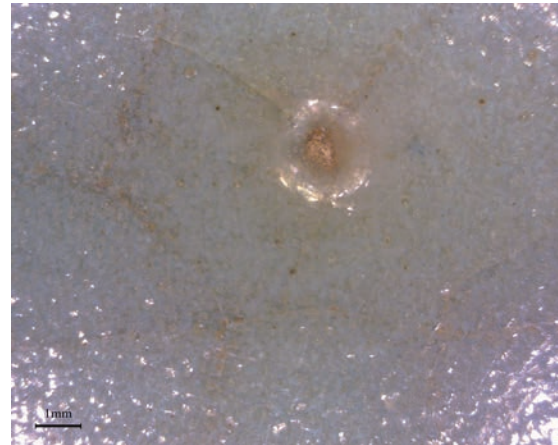


圖13a 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷17699 顯微影像 (50倍)

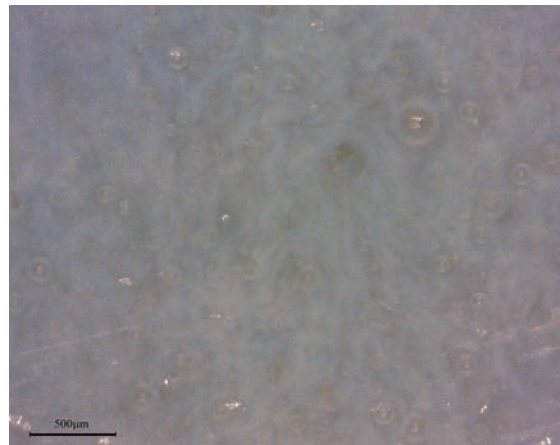


圖14b 北宋 汝窯 青瓷無紋水仙盆 故瓷17851 顯微影像 (200倍)

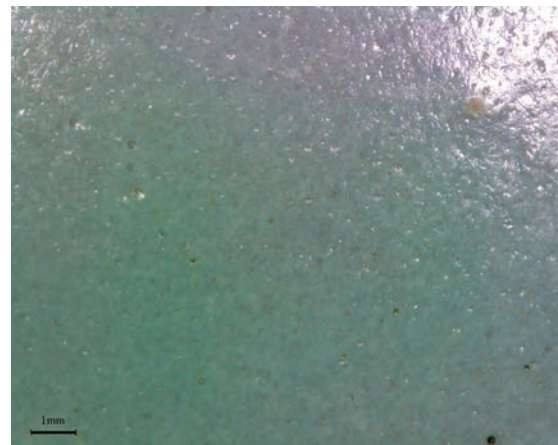


圖14a 北宋 汝窯 青瓷無紋水仙盆 故瓷17851 顯微影像 (50倍)

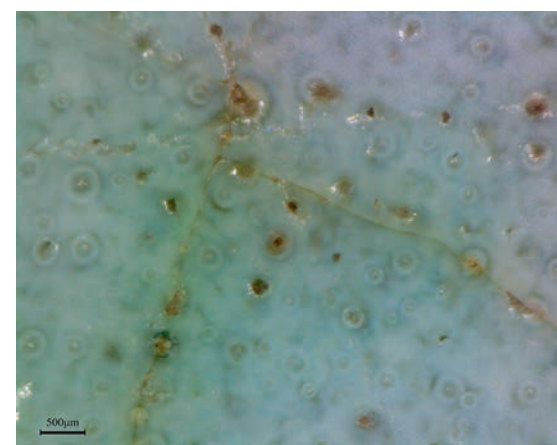


圖11b 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷13977 顯微影像 (130倍)

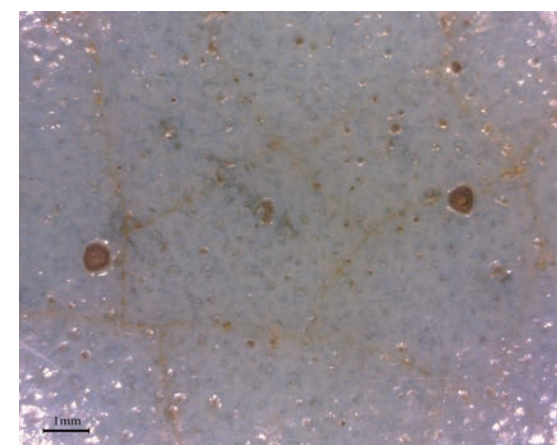


圖11a 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷13977 顯微影像 (50倍)

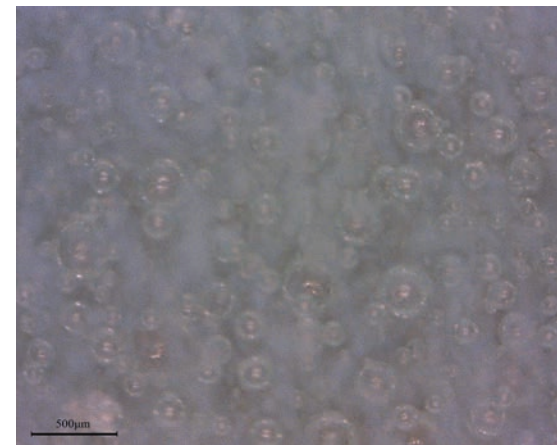


圖12b 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷14019 顯微影像 (200倍)

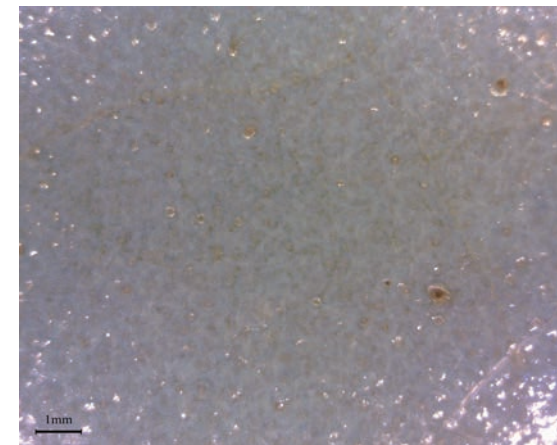


圖12a 北宋 汝窯 青瓷水仙盆 故瓷14019 顯微影像 (50倍)

佈。許多氣泡逸出釉表面後會形成針孔狀，較大的氣泡排出釉面後會形成凹坑缺陷。(圖十一)另外，大氣泡衝擊釉面也可能形成火山口狀貌。上述這些現象都可在汝窯水仙盆中觀察到。例如，無紋水仙盆釉面雖無紋，但仍可看到釉表針孔現象。此外，表面也有細微凹凸起伏之形貌。(圖十四-a)

汝窯水仙盆釉中氣泡與氣泡之間佈滿了造成乳濁感、雲霧貌的物質，根據研究，這些物質主要是針狀鈣長石析晶以及其他未熔物微粒，尺寸大小通常在微米以上。在一件釉質感與水仙盆相近的汝窯殘片的透光顯微影像中，可以看到這些針狀析晶依附於氣泡周遭及分佈於玻璃相中。(圖十五)由於這些較大尺寸的析晶團簇對光的散射為米氏散射 (Mie scattering)，因此就讓釉質看起來有濃厚的乳濁感。

上述這些析晶多以團簇存在，在顯微影像中，可看出程度不一的流動特性。值得注意的是，有開片的水仙

提的是，支釘痕處是汝窯胎與支釘接觸點，由於胎與支釘配方或可能不同，因此燒造時會有交互作用。從露胎處看來，雖然都是香灰色，但色澤有深有淺，通常是淺色底層(應是汝窯胎)上有一色澤稍深的覆蓋層(可能是支釘胎反應殘留)。另外，從釉層他處局部凹坑或薄釉處，也可確認這幾件水仙盆皆是香灰胎(或稱白胎)。

從顯微鏡下的影像看來(圖十一~十四)，汝窯釉中的氣泡相當多，大小主要介於數十到數百微米之間。在氣泡與氣泡之間，可以明顯看出佈滿雲霧狀的團塊。此外，也可以看到釉面有許多針孔，以及局部的縮釉現象。

釉中的氣泡主要由水氣、CO、CO₂、N₂、O₂、SO₂或H₂等所形成，這些氣體是在胎釉燒造反應過程中所產生，在釉凝固過程中來不及排出釉面而被包覆於釉層中。由於小氣泡在釉中會匯集形成更大的氣泡，因此在釉中便可看到大小不一的氣泡分



2016年12月10日至2017年3月26日在大阪市立東洋陶磁美術館展出的院藏北宋汝窯〈青瓷無紋水仙盆〉

作法：可以調整胎釉配方，使其膨脹系數相近，防止因加熱或冷卻造成胎釉收縮速率不同而產生裂痕；陶瓷升溫燒製後應延長冷卻時程，避免快速冷卻造成釉面急遽收縮開裂；增強釉中析晶及未熔石英晶體的含量，有效

增強釉之強度；此外，釉中析晶的排列方式也會影響釉的抗裂強度。

前面提到，為了避免釉產生裂紋，讓釉和胎的膨脹係數相同和接近是一良好的方法。不過根據初步的XRF資料判定，這件水仙盆釉的配方與其他二件水仙盆屬相同配方，雖然目前沒有胎的組成分析，不過從支釘處所露胎色看來，三件汝窯皆為香灰胎，推測配方應不致於有太大差異。因此，無開片現象，關鍵應該是在於燒造技術上。

由於顯微影像中無紋水仙盆的釉質雲霧狀團簇渦旋流動特質明顯，因此可以判定應該是在特定溫度範圍的熔融狀態持溫較久。造成釉乳濁感的物質來源可能是未熔的二氧化矽晶體，或者鈣長石析晶，因此，前述的溫度範圍有兩種可能：一是在較高溫度但又不致於完全熔解石英顆粒的溫度（通常低於攝氏一千兩百度）持溫；另外，也可能於冷卻降溫過程中，在析晶溫度範圍的高溫段持溫，讓析晶緩慢形成，同時由於處於較高溫度

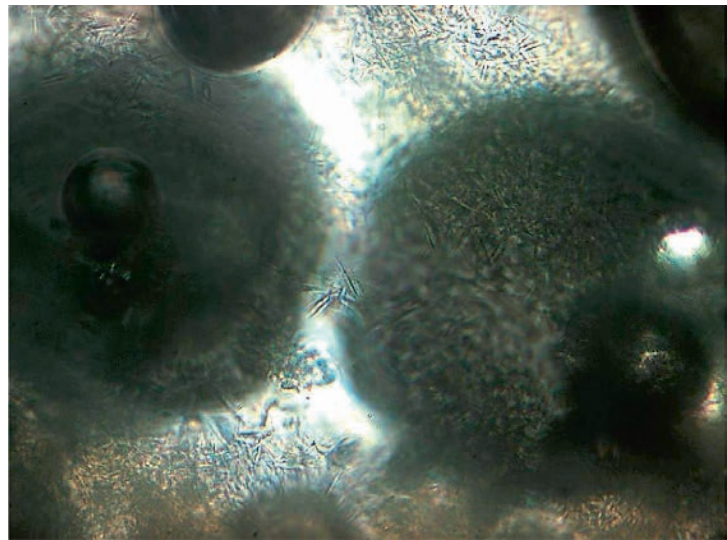


圖15 宋代汝窯殘片釉局部透光顯微影像。針狀鈣長石析晶團簇依附於氣泡周遭及分佈於玻璃相中 作者研究紀錄

者直接目視釉表，這些藍色小區域並不是那樣明顯可見，甚至無法辨識。宏觀來看，這些細微的藍色調乃沒入大區塊的乳白色團與含鐵玻璃質的綠色基調中，構成整體溫潤釉色的一部份。

相較於微米級大尺寸的鈣長石析晶和其他微粒，在釉質中另存在一種奈米級的液—液分相 (liquid-liquid phase separation) 結構。釉中的玻璃質並非單一相，在主要的玻璃基質中含有少部分連續但孤立的不同的液滴相。由於這些液滴相為奈米級結構，因此對光造成瑞利散射 (Rayleigh scattering) 效應，形成藍色效果。雖然無法利用光學顯微鏡看到水仙盆釉中奈米級的分相液滴，但水仙盆釉中微細的藍紫色澤便是來自此一分相結構的光學效應之貢獻。

開片與無紋水仙盆

本院所藏四件宋代汝窯水仙盆，除了一件無開片外，餘三件釉皆有開片外觀。陶瓷釉面會形成開片的原因

主要是因為釉和胎的成份不同，其膨脹係數也有異，在燒造冷卻過程中因為收縮速率不同所產生。一般汝窯釉的膨脹係數大於胎的膨脹係數，因此，在胎釉冷卻過程中，釉層的收縮大於胎的收縮，釉受到胎層的拉伸而承受張應力。由於張應力超過釉層的抗張強度，因此釉層便出現斷裂紋，即開片。而開片的形貌與胎釉的配方、燒造時溫度、冷卻速率及釉的結構等皆有密切關係。

在多件水仙盆中，無紋水仙盆（故瓷一七八五一）是唯一一件沒有開片的汝窯。然而如何燒造出無紋的釉層？

觀察有開片水仙盆釉的顯微結構，可以發現開片多沿著氣泡及玻璃相所在位置產生，主要是有氣泡及玻璃質的地方抗張強度較低，較易產生裂紋。另一方面，由於釉質中的未熔物及析晶有助於增加釉的抗張強度，因此，這些物質叢聚的地方較不易產生開片。

要抑制裂紋的產生，主要有幾種

態，釉的黏度低，流動性較好，故這些析晶物質容易隨著玻璃液相四處流動。因未熔物或析晶隨液相流動，其方向性較為任意，而這些交錯無特定方向性排列的微粒晶體，更是提高了釉質整體各個方向的抗張強度，抑制了裂紋沿著特定方向產生的機會。這或許可以解釋無紋水仙盆何以無開片之原因。

小結

如果視釉質的清純淨為一種完美的結構，則汝窯釉的顯微結構顯然充滿了缺陷：未熔物、析晶、液—液相分離結構、氣泡、裂紋（開片）、表面針孔、凹凸起伏以及縮釉等各種現象。不過，從微觀來看，是一種缺陷，但這些微觀中的物質與結構，卻在光與物質的交互作用下，產生了宏觀完美溫潤無與倫比的視覺效果。透過顯微觀察，也解釋了無紋水仙盆之所以無紋的可能原因。

本文未註明出處之顯微影像，均為國立故宮博物院科學檢測紀錄圖片。

陳東和任職於本院登錄保存處
陳韻婕為本院登錄保存處研究助理