第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20190684

铁系结晶釉的可控制备与装饰效果

李　玫[1,2,3]，李伟东[1,3]，鲁晓珂[1,3]，徐嫦松[1,3]

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 200050；2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地，上海 200050)

摘　要：以古代黑釉瓷研究为基础，设计并制备 SiO_2-Al_2O_3-K_2O-MgO-CaO-Fe_2O_3 多元系统高温釉。通过改变烧成制度调控釉的析晶行为和显微结构，得到了外观各异的釉面装饰效果。利用光学显微镜、场发射扫描电子显微镜、电子背散射衍射仪、X 射线衍射仪和 Raman 光谱仪，分析了热历史对析晶种类及其形貌的影响规律，研究了釉面外观的影响因素及呈色机理，并在 1 000~1 050 ℃弱氧化的气氛下成功制备了 ε-Fe_2O_3 析晶层。结果表明：釉表面析出的 α-Fe_2O_3 晶体具有较好的取向排列及多种显微形貌，与器物的析晶位置和析晶面的方向有关。表面析晶的 α-Fe_2O_3 呈银色金属光泽，属于物理结构色。

关键词：结晶釉；烧成制度；析晶；ε-三氧化二铁；α-三氧化二铁；结构色
中图分类号：TB321　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1134–11
网络出版时间：2020–04–13



Controllable Preparation and Decorative Effect of Iron-based Crystalline Glazes

LI Mei[1,2,3], *LI Weidong*[1,3], *LU Xiaoke*[1,3], *XU Changsong*[1,3]
(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai 200050, China)

Abstract: Based on the study of ancient black glazed porcelains, high-fired glazes of SiO_2-Al_2O_3-K_2O-MgO-CaO-Fe_2O_3 system were designed and prepared. Different glaze decoration effects were achieved by changing the firing schedules to modify the crystallization behavior and microstructure of the glazes. The influence of thermal history on the crystal attribute and morphology, glaze appearance and coloring mechanism was investigated by using optical microscopy, field emission scanning electron microscopy, electron backscattered diffraction, X-ray diffraction and Raman spectroscopy, respectively. ε-Fe_2O_3 crystalline layer was prepared in a slight oxidation atmosphere at about 1 000–1 050 ℃. The results show that α-Fe_2O_3 crystals precipitated on the glaze surface have a good orientation and a variety of morphologies, which are related to the crystallization position and the direction of the crystallization plane. α-Fe_2O_3 crystals on the glaze surface show a silvery metallic luster, which belongs to a physical structural color.

Keywords: crystalline glaze; firing schedule; crystallization; ε-iron oxide; α-iron oxide; structural color

中国古代陶瓷历史悠久，颜色釉瓷、彩绘瓷和雕塑瓷的出现使瓷器的科学与艺术成就达到了历史高峰[1]。黑釉瓷作为其中的一朵奇葩，声名远播，受到世人珍爱。黑釉瓷始烧于汉，盛行于宋，延续至明清[2]。建窑、耀州窑、怀仁窑的兔毫和油滴釉、景德镇窑的铁绣花釉、紫金釉等均与铁的氧化物在釉表面析晶有关，属于铁系析晶釉[1]。目前在古代黑釉中已发现 α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3、ε-Fe_2O_3、Fe_3O_4 等多种铁的氧化物析晶[1−6]。有研究表明[5,7]，宋代建盏黑釉显微结构的形成包括 3 种情况：1) 钙长石析晶–晶间液相分离–铁的氧化物析晶；2) 釉面邻近区域局部液相分离–铁的氧化物析晶；3) 无析晶无分相的均质黑釉。黑釉在不同程度的还原气氛下能析出不同种类的铁的氧化物[8]。2008 年在日本传统陶

收稿日期：2019–10–15。　修定日期：2019–12–09。
项目基金：国家自然科学基金(51672302)。
第一作者：李　玫(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：李伟东(1966—)，女，博士，研究员。

Received date: 2019–10–15.　**Revised date:** 2019–12–09.
First author: LI Mei(1995–), female, Master candidate.
E-mail: limei@student.sic.ac.cn
Correspondent author: LI Weidong(1966–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: liwd@mail.sic.ac.cn

瓷中首次发现了莫来石晶相上外延生长的 ε-Fe_2O_3 晶体[9–10]。2014 年在中国古代建窑黑釉的兔毫纹与银油滴内也发现了 ε-Fe_2O_3 晶体[6]。随后陆续有学者从中国古代不同时期的黑釉中发现 ε-Fe_2O_3 晶体[11–14]。宋代建盏中普遍存在液相分离现象[15]，在对宋代吉州窑茶盏的研究中发现釉层中分相结构的形成及分相尺度受化学组成与烧造工艺的共同影响[16–17]。此外，一些学者通过复仿制实验发现釉的色泽与釉的黏度、烧成条件、碗的曲率等多种因素有关[18]。

此前关于黑釉瓷表面析晶的研究仅建立在对古代标本的科技分析上，这些研究往往存在一些假设和推论，缺少通过设计系统性实验来获得科学规律。本工作在古代铁系析晶釉研究基础上，设计并制备 SiO_2-Al_2O_3-K_2O-MgO-CaO-Fe_2O_3 多元系统高温釉，通过改变烧成制度来调控釉的析晶行为和显微结构，从而获得装饰效果各异的瓷釉。并探讨釉在不同烧成制度下的析晶规律及呈色机理，为深入认知古代黑釉瓷的科学内涵提供理论依据，也为现代黑釉瓷的制备与创新提供科学与技术依据。

1　实验

1.1　样品制备

所用坯体为压坯成型的斗笠碗，如图 1 所示。设计 SiO_2-Al_2O_3-K_2O-MgO-CaO-Fe_2O_3 系统高温釉系列配方，基础组成为：20%~28%(质量分数，下同)高岭土、28%~44%钾长石、9%~13%方解石、4%~5%滑石、9%~25%石英、7%~10%三氧化二铁。基础釉式如下：

$$\left.\begin{matrix}0.20\ K_2O\\0.20\ MgO\\0.60\ CaO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}0.65\sim0.70\ Al_2O_3\\0.30\ Fe_2O_3\end{matrix}\right\}4.00\sim4.50\ SiO_2$$

外加六偏磷酸钠和羧甲基纤维素钠(CMC)改善釉的悬浮性与流动性，控制料：球：水的质量比为 1.0:1.5:0.6，使用快速球磨机球磨 30 min 得到釉浆。采用内壁荡釉，外壁浸釉的方式，将釉浆均匀施于坯体上，单次施釉时间为 5~7 s。

干燥后将坯体置于升降炉内，在弱氧化的气氛中烧制，通过调控烧成制度得到了一系列外观各异的样品。挑选了 2 类代表性样品，其烧成制度如图 2 所示，曲线 1、曲线 2 为第 1 类 B 系列样品的烧成制度；曲线 3、曲线 4 为第 2 类 Y 系列样品的烧成制度。

1.2　样品表征

利用日本 KEYENCE 公司的 VHX-2000 型光学显微镜(optical Microscope，OM)观察样品的显微形貌。利用美国 FEI 公司的 Magellan 400 型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy，FE-SEM)附带电子背散射衍射(electron backscatter diffraction，EBSD)分析样品显微结构并进行相组成及晶体取向研究，用 EBSD 观察样品表面与断面的形貌特征，测试电压为 10 kV，电流为 0.8~3.2 nA。结合英国 Renishawin 公司的 Via 型激光共聚焦显微 Raman 光谱仪(micro-Raman)分析晶体物相组成，激光波长为 532 nm，功率为 2 mW，积分时间 20 s，束斑直径为 1 μm，测量波数范围为 40~1 800 cm^{-1}。利用德国 Bruker 公司的 D8 Discover 型微焦斑二维 X 射线衍射仪(micro-XRD)分析表面微区晶斑的相组成，测试采用束斑直径为 0.05 mm 的 Cu 靶 K_α 射线扫描所选微区，电压为 50 kV，电流为 1 mA，扫描范围为 10°~80°，积分时间为 100 s。利用德国 Bruker 公司的 D8 Discover 型高功率转靶 X 射线衍射仪(XRD)表征样品整个表面的晶体相组成，测试采用 Cu 靶 K_α 射线进行扫描，X 射线发生器最大输出功率为 6 kW，电压为 40 kV，电流为 40 mA，扫描速率为 10 (°)/min，扫描范围为 10°~80°。

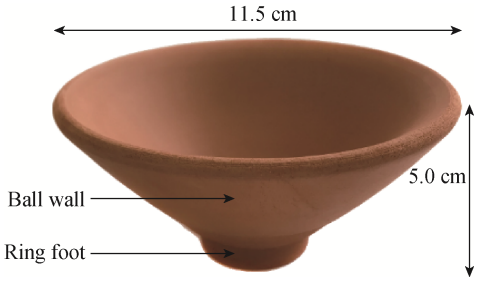


图 1　实验用坯体

Fig. 1　Green body for experiment

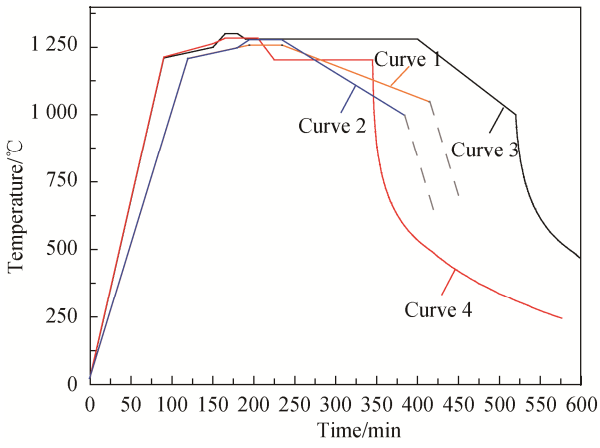


图 2　实验样品的烧成制度

Fig. 2　Firing schedules of experimental samples

2 结果与讨论

2.1 样品外观

样品 B 系列 (开炉取出快冷)特征：釉整体为黑色，碗壁上分布着大量细小闪亮银色斑点，犹如黑色夜空中的点点繁星；当一束光投射到釉表面，则可观察到釉内有许多闪烁的“金星”；而碗的内底釉面上形成了成片的银色薄层。图 3 为样品 B1 的实物图，该样品最高烧成温度为 1 280 ℃，降温至 1 000 ℃后从马弗炉中取出在空气中自然冷却，烧成制度如图 2 中曲线 1 所示，开炉后自然冷却速率极快在图 2 中用短虚线表示。



(a) Starry sky (b) Twinkling golden star

图 3 样品 B1 外观照片

Fig. 3 Visual appearance of B1 sample

样品 Y 系列(随炉冷却)特征：该类样品整体呈黄褐色，釉面光亮，表面遍布细小闪亮银色斑点，好似孕育着无穷能量的活火山，流淌的熔岩在阳光下熠熠发光。样品的口沿呈现哑光质感，宽度约 1 cm。碗的内底釉面上形成了成片的银色薄层。图 4 为样品 Y1 的实物照片，该样品最高烧成温度为 1 300 ℃，降温至 1 000 ℃闭电随炉冷却，烧成制度如图 2 中曲线 3 所示。



(a) Magm (b) Inside

图 4 样品 Y1 外观照片

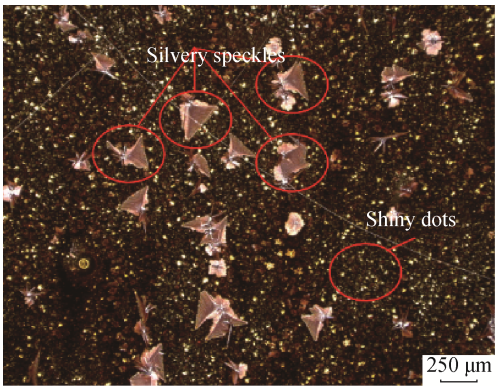
Fig. 4 Visual appearance of Y1 sample

2.2 烧成制度对釉层析晶行为的影响

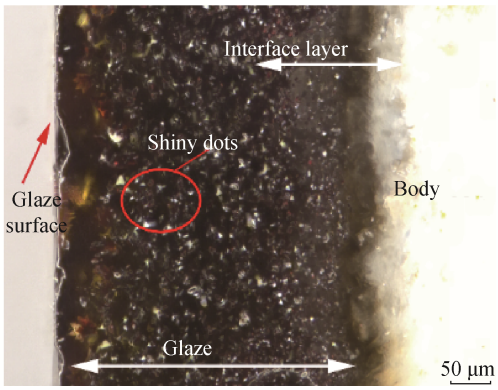
2.2.1 样品 B 系列 利用 OM 观察样品 B1 釉的自然表面(图 5a)，釉面散布的银色晶斑在显微镜下呈现为叶状晶体的集合体，部分发育良好的叶片呈规整的三角形，其边长为 200~350 μm。进一步观察碗壁处釉层断面的显微形貌(图 5b)，可发现釉层中发生了整体析晶。采用扫描电子显微镜(SEM)分别观察釉的表面与断面，如图 5c~图 5f 所示。图 5c 为釉表面析出的叶状晶体，图 5d 为三角形叶片的局部放大图像。从釉断面 SEM 照片(图 5e 和图 5f)可见，釉层内析出的晶体呈片状，尺度在 4~5 μm。在胎釉交界面附近析出棒状的钙长石晶体，形成中间层。釉层内部析出的片状晶体对入射光的强烈反射导致了肉眼可见的闪烁“金星”效果，反映为图 5a 中的圆形小亮点。

对样品 B1 釉的自然表面和其上分布的银色斑点分别进行 XRD 与 micro-XRD 分析，如图 6a 所示，釉面的 XRD 和表面银色斑点的 micro-XRD 衍射峰均与标准 α-Fe_2O_3 衍射峰(JCPDS 85-0987)相对应，XRD 谱上宽泛的衍射峰与碗壁表面的玻璃相有关。表面银色斑点 micro-Raman 结果中出现的 Raman 峰也对应于 α-Fe_2O_3 的特征峰(图 6b)，

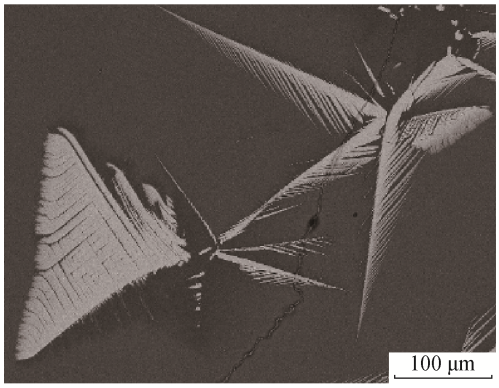
这进一步证实了上述 XRD 的结果。同时，针对碗壁断面样品，对釉内析出的片状晶体进行 micro- Raman 分析，结果表明这些片状晶体也为 α-Fe_2O_3 (图 6c)。



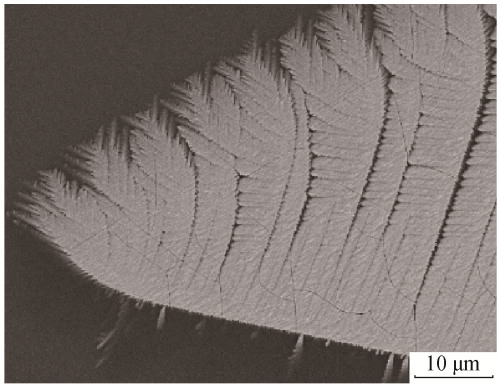
(a) Optical microscopy (OM) image of the glaze surface of the bowl wall



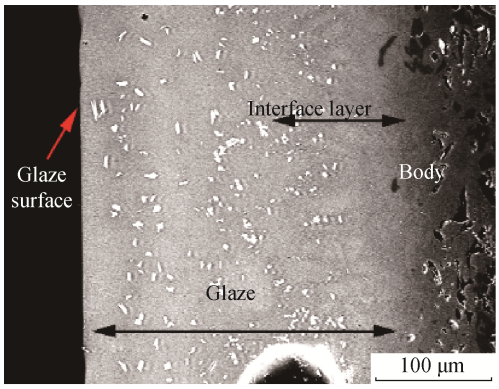
(b) OM image of the glaze cross section



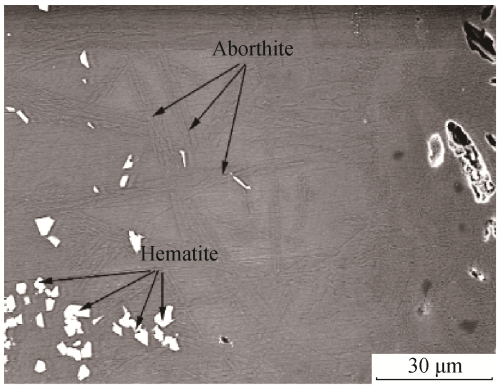
(c) SEM image of the silvery speckles on the glaze surface



(d) Enlarged SEM image of the partial of a silvery speckle



(e) SEM image of the glaze cross section



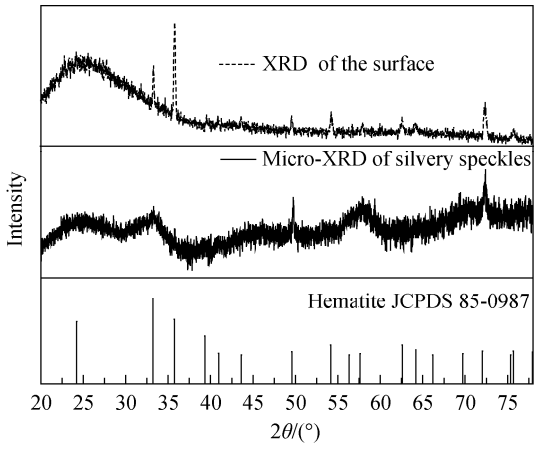
(f) SEM image of the glaze-body interface layer composed of anorthite crystals

图 5　样品 B1 碗壁釉的显微结构

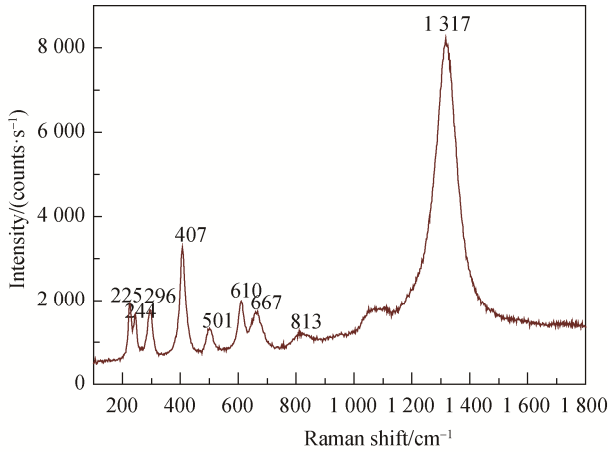
Fig. 5　Microstructure of the glaze at bowl wall of B1 sample

釉料在烧成过程中，在约 1 200~1 250 ℃会发生 Fe_2O_3 的热分解并释放出大量氧气，随着反应剧烈进行，气泡逐渐上升到釉层表面，并破裂排出。这种强烈的“沸腾效应”[16,19]将 Fe 元素带到釉层表面，形成局部富铁区，在一定条件下发生过饱和析晶。晶体的溶解度会随着温度的升高而增大，因此过饱和析晶形成的 α-Fe_2O_3 存在高温回熔现象。

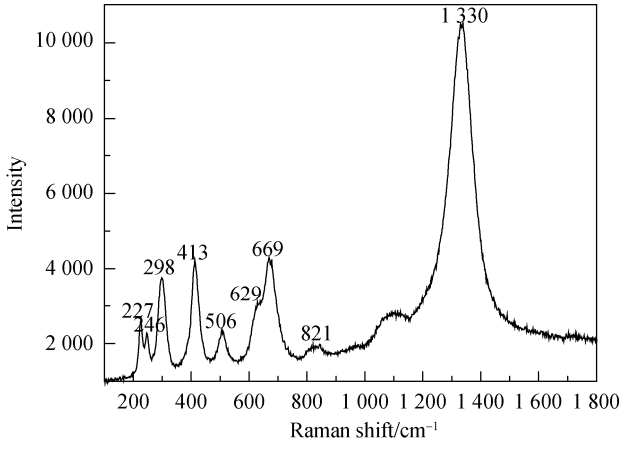
为分析样品 B1 釉在高温阶段的析晶情况，在不同烧成温度下进行对比实验。随着最高烧成温度从 1 260 ℃逐渐提高至 1 300 ℃时(高温保温 40 min)，釉层表面析出的红褐色 α-Fe_2O_3 逐渐减少，最高烧成温度达到 1 300 ℃时，釉层表面几乎无 α-Fe_2O_3 残留。



(a) XRD patterns of the glaze surface and micro-XRD pattern of the silvery speckles



(b) Micro-Raman pattern of the silvery speckles on the glaze surface



(c) Micro-Raman pattern of the precipitated plate-shaped crystals at the glaze cross section

图 6 样品 B1 碗壁釉的 XRD 谱与 micro-Raman 谱

Fig. 6 XRD and micro-Raman patterns of the glaze at bowl wall of B1 sample

由此可见，在高温烧成过程中既发生 α-Fe_2O_3 的析出，也存在 α-Fe_2O_3 回熔。这一回熔过程大约发生在 1 280~1 300 ℃。

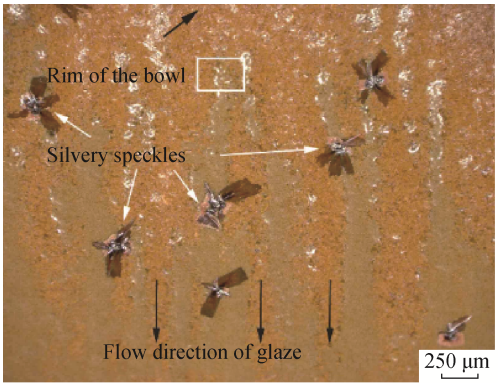
总结上述分析，样品 B1 表面银色斑点的形成过程为：升温至约 1 250 ℃时氧化铁的热分解反应剧烈进行，大量 Fe 元素被气泡带到釉层表面，形成局部富铁区，发生 α-Fe_2O_3 的第 1 次过饱和析晶。温度继续升高至 1 280 ℃并保温 40 min 后，α-Fe_2O_3 大部分回熔于釉层。降温时，釉层表面发生第 2 次 α-Fe_2O_3 过饱和析晶，最终形成表面银色斑点。

当降温至约 1 000 ℃时，将样品从炉中取出快冷，釉层内部发生整体快速析晶。在均匀形核模型中，形核自由能 ΔG^*与过冷度 ΔT 有如下近似关系：$\Delta G^* \approx 1/\Delta T^2$，只有当过冷度较大时，形核才更容易发生[20]。快冷的过程为晶体的形核提供了较大的过冷度，促进釉层内部 α-Fe_2O_3 小晶体在短时间内“爆发式”析出。同时，玻璃内部的晶核为板状[20]，在釉层断面观察到的釉内 α-Fe_2O_3 小晶体均为片状(图 5e)。片状晶体对入射釉层的光线产生反射，从而在光照下能观察到闪烁的“金星”效果。只有过冷度较大时才能实现釉层的整体析晶，因此这种“金星”效果只在样品 B 系列里出现。

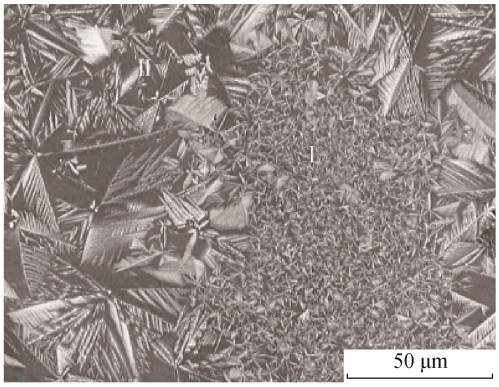
2.2.2 样品 Y 系列 通过 OM 及 SEM 观察，Y1 釉表面发生了多层次的析晶：1) 黄褐色釉面是由覆盖整个釉面的密排枝晶构成(以下称为基底晶体)。在不同部位基底晶体的尺度有差异；2) 分散在黄褐色基底晶体析晶层之上的细小银色斑点为雪花状晶体及叶状晶体。

利用 OM 观察样品 Y1 口沿–碗壁的过渡区域，如图 7a 所示，黄褐色基底上析出了少量叶状晶体，即肉眼观察到的银色斑点。靠近口沿处基底晶体尺寸较大，靠近腹壁处基底晶体尺寸较小。图 7b 为图 7a 中白色矩形区域的 SEM 照片，I 区为腹壁区域，II 区为口沿区域。进一步放大后发现(图 7c，图 7d)：I 区是尺度在 3~5 μm 的枝晶，这些枝晶是釉面呈现黄褐色的原因；II 区枝晶尺度更大，约为 20 μm，这些密集排列的大尺寸枝晶构成了 1 cm 左右宽度的黄褐色哑光口沿。

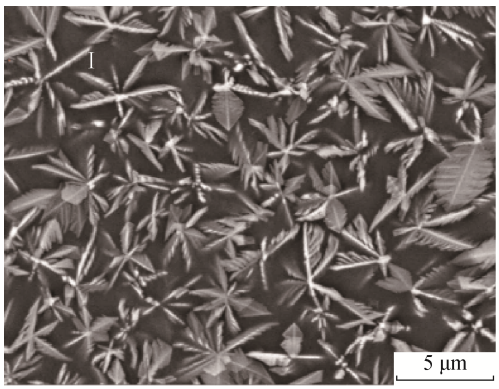
在 OM 下观察样品 Y1 釉面基底析晶层上的银色斑点，发现银色斑点表现为 2 类形貌不同的晶体(图 8a 和图 8b)：尺度在 200~700 μm 的叶状晶体和 150~200 μm 的六边形雪花状晶体[21]。图 8d，图 8e 为银色斑点的 SEM 照片，在碗壁断面 OM 照片中(图 8c)可观察到釉表面析出的黄褐色析晶层。进一步用 SEM 观察碗壁断面发现，黄褐色釉表面析晶层厚度为 4~5 μm(图 8f)，而釉层内部则析出了大量纳米级枝晶(图 8g)。



(a) OM image of the glaze at the bowl's matte rim and yellowish-brown substrate



(b) SEM image of the area within the white rectangular in Fig.7a



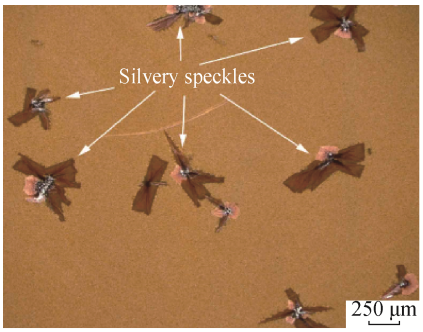
(c) SEM image of the crystals on the substrate of zone I in Fig. 7b



(d) SEM image of the crystals on the matte rim of zone II in Fig. 7b

图 7　样品 Y1 口沿附近区域釉的显微形貌

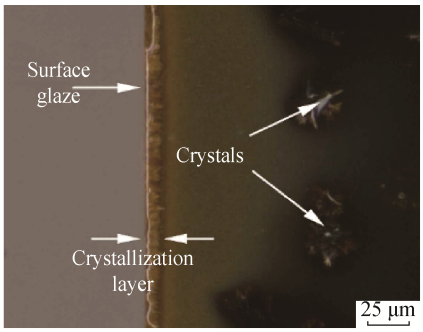
Fig. 7　Microscopic morphology of the glaze near the rim region of Y1 sample



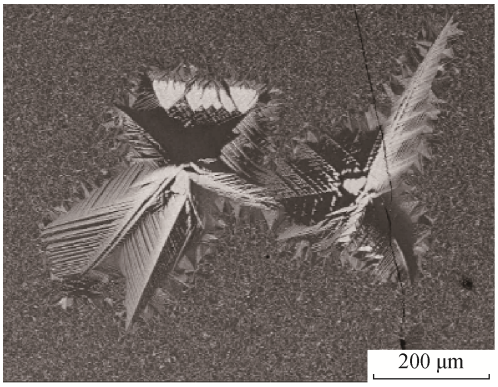
(a) OM image of the leaf-shaped crystals on the glaze surface



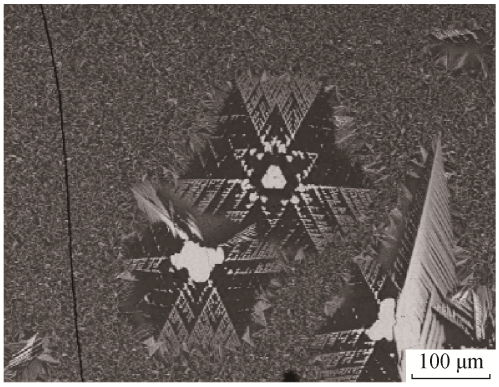
(b) OM image of the snowflake-shaped crystals on the glaze surface



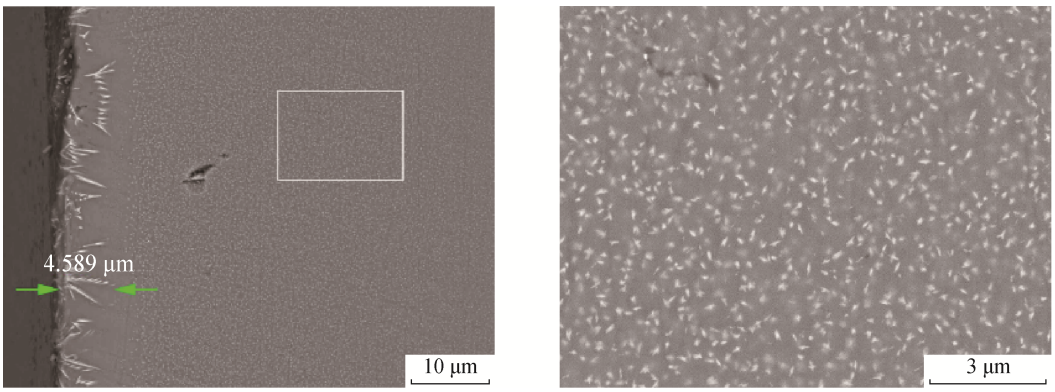
(c) OM image of the glaze cross section



(d) SEM image of the leaf-shaped crystals on the glaze surface



(e) SEM image of the snowflake-shaped crystals on the glaze surface



(f) SEM image of the glaze cross section (g) SEM image of the area within the white rectangular in Fig. 8f

图 8 样品 Y1 碗壁釉的显微结构

Fig. 8 Microstructure of the glaze at the bowl wall of Y1 sample

对图 8 中样品 Y1 釉表面发生的多层次析晶进行 micro-XRD 分析，多层次表面析晶包括基底晶体、基底晶体上零星分布的雪花状晶体及叶状晶体，测试结果如图 9a 所示。雪花状晶体与叶状晶体的 XRD 衍射峰对应于标准 α-Fe_2O_3 的特征峰，此外在 30°附近还出现了 1 个微弱的 Fe_3O_4 衍射峰。而黄褐色基底晶体在 13.98°、19.08°、28.13°、36.80°、38.38°、40.56°、41.83°、46.23°、59.12°、61.54°、63.71°处有明显衍射峰，属于 ε-Fe_2O_3 晶体[22],该晶体所属空间群为 *Pna*21，晶格参数为 a=0.507 15 nm，b=0.873 59 nm，c=0.941 78 nm，α=β=γ=90°。XRD 谱中宽泛的衍射峰与晶体周围的玻璃相有关。同时，利用 micro-Raman 也验证了上述 micro-XRD 的结果，雪花状晶体与叶状晶体均属于 α-Fe_2O_3(图 9b)。样品哑光口沿析出的晶体与釉表面黄褐色基底晶体的 micro-Raman 峰位一致，为 ε-Fe_2O_3[6](图 9c)。由此可见，样品 Y1 随炉冷却析出的黄褐色晶体均为 ε-Fe_2O_3。ε-Fe_2O_3 具有显著的铁磁共振现象和优异的磁电耦合特性，并且在室温下有极强的矫顽场，从而被科研人员广泛关注[23]。

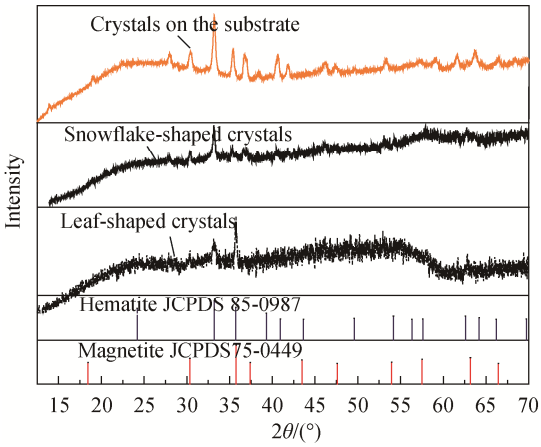
样品 Y1 的烧成制度(图 2 中曲线 3)决定了该样品表面银色斑点的形成也会经历“α-Fe_2O_3 过饱和析晶–回熔–α-Fe_2O_3 二次析晶”这一过程，这与样品 B1 表面 α-Fe_2O_3 银色斑点的形成过程一致。但这 2 类样品在降温阶段的析晶却大不相同：随炉冷却得到的样品 Y 系列，表面总能析出成片黄褐色 ε-Fe_2O_3 晶体；而大多数开炉取出快冷得到的样品 B 系列则为黑色釉面，表面没有 ε-Fe_2O_3 晶体。

为探究 ε-Fe_2O_3 形成过程，以样品 Y1 的烧成制度为基础，设计了保温时间分别为 40 min 和 3.5 h，冷却过程分别为开炉取出快冷和随炉冷却的对比实验。结果发现：在 1 050 ℃以上闭电开炉取出快冷，釉层表面无 ε-Fe_2O_3 析出，而随炉冷却的样品中均有大量 ε-Fe_2O_3 在釉表面析出；随着开炉温度降低至 1 000 ℃以下，釉层表面析出少量 ε-Fe_2O_3 黄褐色晶体，并且开炉温度越低晶体数量越多。同一冷却条件下，在最高温度保温时间越长，釉面析出的 ε-Fe_2O_3 黄褐色晶体也越多。这表明 ε-Fe_2O_3 晶体的形成受保温时间与冷却速率的双重影响。

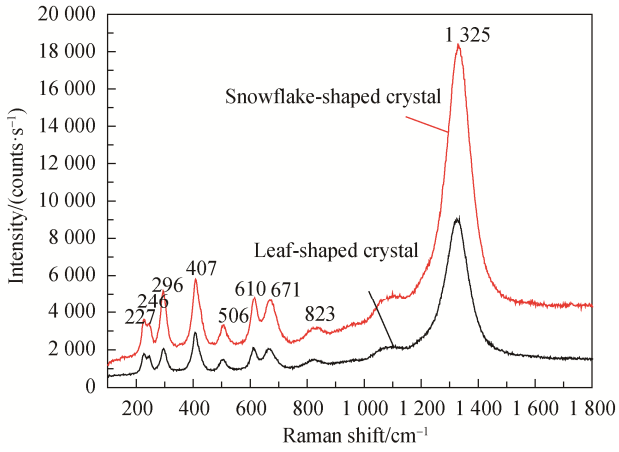
以上结果表明，通过控制冷却方式与保温时间可改变釉层的析晶行为，从而获得不同种类、形貌与层次的析晶，得到截然不同的釉面装饰效果。此前大部分研究认为古陶瓷釉中的 ε-Fe_2O_3 晶体只能在高温强还原气氛下形成[6,11–13]，对南宋七里镇窑址出土的酱釉研究认为烧成过程中的 ε-Fe_2O_3 析晶是在连续的氧化或还原气氛下进行的[24]。而本工作在弱氧化的气氛中成功烧制了表面析出大量枝状 ε-Fe_2O_3 晶体的样品，其析出温度较低，约 1 000~1 050 ℃。这对重新认识古代高铁釉的烧成过程与 ε-Fe_2O_3 的生长与制备有重要的意义。

2.3 装饰效果及呈色机理

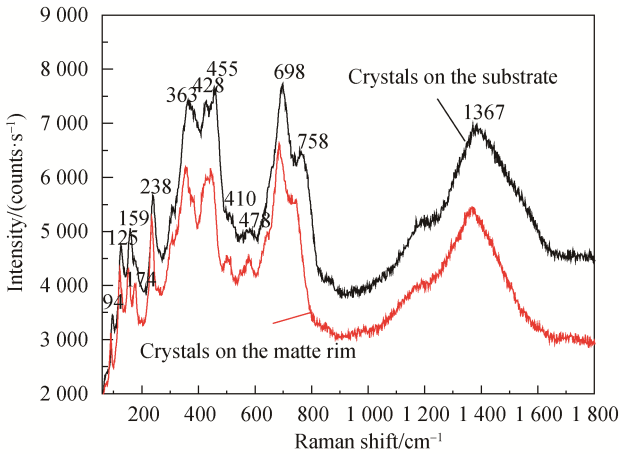
采用 EBSD 研究样品 Y1 表面的装饰效果，对釉表面致密黄色析晶层与银色斑点的晶体相组成、分布及取向做进一步分析。在碗壁釉表面选取同时生长有雪花状和叶状晶体的银色斑点(图 10a)与黄褐色哑光口沿处晶体(图 10b)进行对比分析，图 10c 和图 10d 分别为图 10a 和图 10b 利用 EBSD 的取向成像(orientation imaging microscopy，OIM)显微扫描技术得到的相分布图。在图 10c 中雪花状和叶状晶体均为 α-Fe_2O_3，图 10d 中黄褐色哑光口沿处晶体为 ε-Fe_2O_3，其上还稀疏地分布着 α-Fe_2O_3，这与图 9 中测试结果一致，相分布图中黑色部分为釉面玻璃



(a) Micro-XRD patterns of the crystals on the substrate, snowflake-shaped crystals and leaf-shaped crystals on the glaze surface



(b) Micro-Raman patterns of the snowflake-shaped crystals and leaf-shaped crystals



(c) Micro-Raman patterns of the crystals on the substrate and on the matte rim

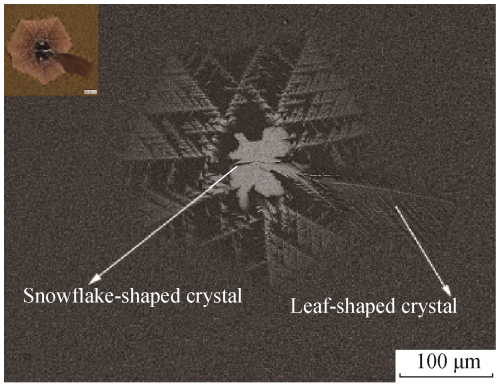
图 9　样品 Y1 碗壁釉的 Micro-XRD 与 micro-Raman 谱

Fig. 9　Micro-XRD and micro-Raman patterns of the glaze at the bowl wall of Y1 sample

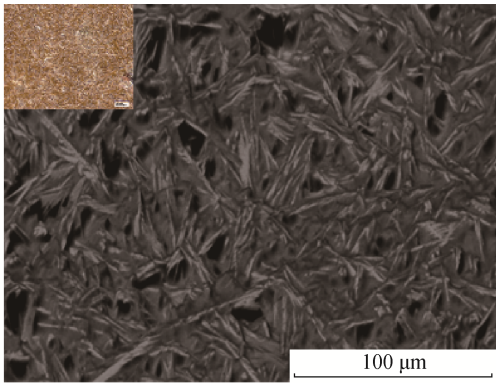
相。此外，在图 10c 中的银色斑点周围还发现部分细小的 Fe_3O_4，这与图 9a 中出现的微弱 Fe_3O_4 衍射峰相吻合。由于 Fe_3O_4 发育不完全、数量少且尺寸小，因此在 Raman 光谱中未检测到其特征峰。图 10e 为图 10a 中银色斑点的取向分布图(同一颜色代表同一取向)，结果表明，雪花状晶体与叶状晶体分别在[0001]方向和[10 $\bar{1}$ 0]方向有较好取向。釉层表面析出的 α-Fe_2O_3 晶体较好的取向排列，对入射光产生全波段的反射，抑制 α-Fe_2O_3 本身的褐色，从而表现出闪亮的银色效果。这种由结构排列导致的物理光学效果被称为结构色[25–26]。而在图 10f 黄褐色哑光口沿晶体的取向分布图中可见，ε-Fe_2O_3 枝晶分布散乱且取向各异，因此宏观表现出 Fe^{3+}本身的化学色。

无论开炉取出快冷还是随炉冷却，所制得的样品的碗内底基本一致，都存在连成大片的银色析晶层，具有较好金属光泽。仍以样品 Y1 为例分析其内底析晶形貌，图 11a 为样品 Y1 内底的 OM 照片，其中白色方框区域的 SEM 照片如图 11b 所示，碗内底成片银色层是大量尺度在 3~5 μm 的颗粒状晶体的集合体。该区域的相分布图(图 11c)表明这些颗粒状晶体也属于 α-Fe_2O_3，这与碗壁表面析出的 α-Fe_2O_3 晶体形貌完全不同。釉在高温下由于黏度降低而具有较好的流动性，斗笠碗(图 1)的倾斜腹壁有利于釉在高温下的流淌。釉向下流淌使得碗壁釉层厚度分布不均，呈上薄下厚的情况。口沿处釉层最薄不到 1 mm，而碗内底釉层最厚可达 1.5 cm。同时碗的内底为表面析晶提供了一个水平的析晶面。碗内底的釉最厚，最先达到 Fe 的过饱和，发生快速析晶，形成大片 α-Fe_2O_3 集合而成的银色层，而碗壁斜面的 Fe 过饱和析晶则相对缓慢进行。斗笠状器型与釉的高温粘度特性造成了同一样品不同区域在晶体种类、数量、形貌上存在差异，最终导致口沿、碗壁中部、碗内底形成了不同的显微形貌，产生了不同的装饰效果。

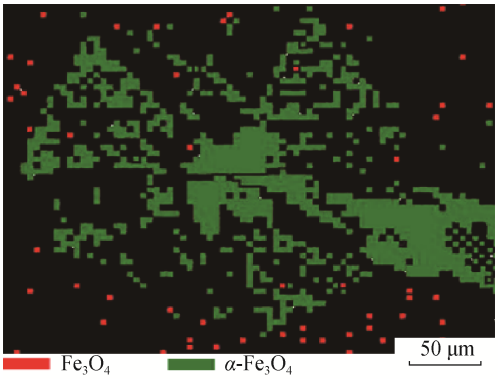
从图 11d 的晶体取向分布图可见，碗内底大部分晶粒取向为红色，即取向一致。图 11e 为碗内底 α-Fe_2O_3 的反极图(inverse pole figure, IPF)。从图 11 可见，α-Fe_2O_3 在[001]方向有择优取向，其近似平行于样品的 Z 轴方向。因此，当大部分颗粒状 α-Fe_2O_3 以这种取向排列在底部水平面上时，便会对光线产生全波段的反射，使碗内底呈现出银色的结构色，这与上述表面银色斑点的呈色原理一致，但具有更好的取向。



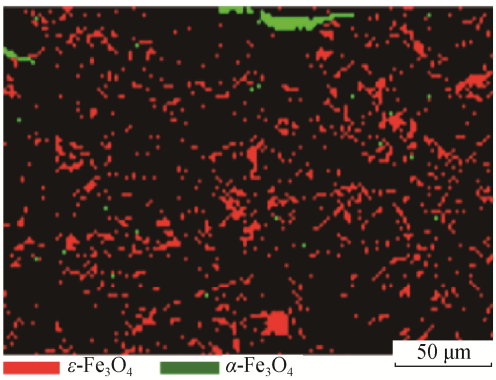
(a) OM/SEM image of α-Fe_2O_3 on the glaze surface



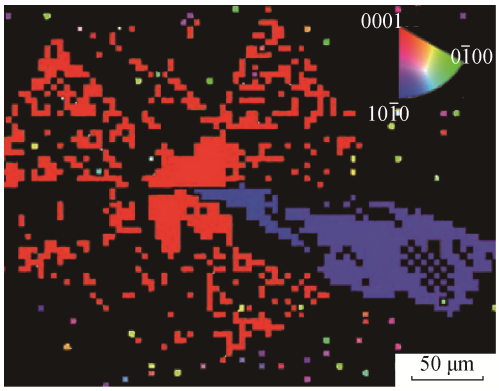
(b) OM/SEM image of ε-Fe_2O_3 at the matte rim



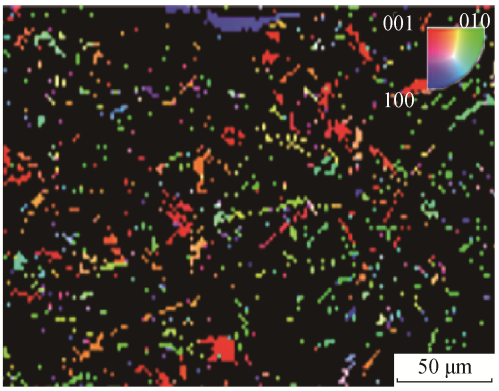
(c) Phase map of an orientation imaging microscopy (OIM)-scan showing the locations of α-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 phases in Fig.10a



(d) Phase map of an OIM-scan showing the location of ε-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3 phases in Fig.10b



(e) Orientation map of an OIM-scan performed on α-Fe_2O_3 in Fig.10c



(f) Orientation map of an OIM-scan performed on ε-Fe_2O_3 in Fig.10d

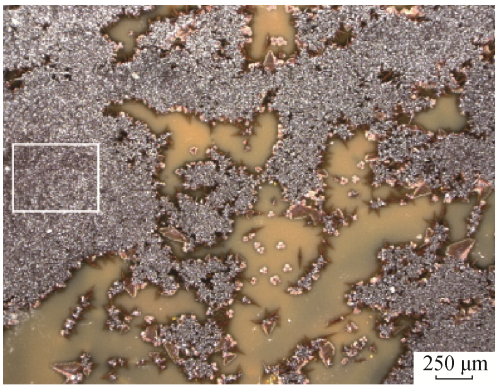
图 10 样品 Y1 碗壁釉表面银色斑点及黄褐色口沿部位的晶体相分布图与取向分布图

Fig. 10 Phase map and orientation map of the crystals of the silvery speckles on the glaze surface at the bowl wall, and the yellowish-brown surface at the matte rim of Y1 sample

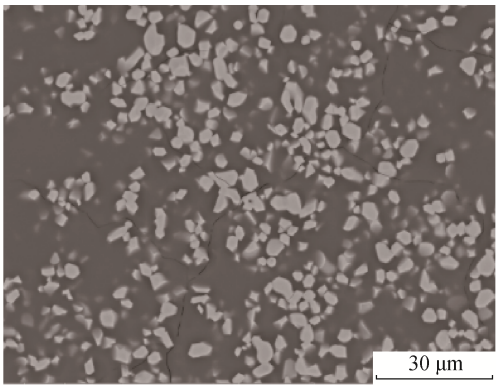
3 结论

1) 通过改变烧成制度调控析晶釉的装饰效果。开炉取出快冷的样品 B 系列(星空系列)釉面整体呈黑色，釉表面析出大量 α-Fe_2O_3 叶状晶体或雪花状晶体，肉眼观察下呈现为闪亮的银色斑点，好似夜空中的点点繁星。同时因 Fe 的较大过冷度导致釉层内部的整体析晶，形成 3~5 μm 尺度的片状 α-Fe_2O_3，在光照下釉层内呈现金星闪烁的效果。

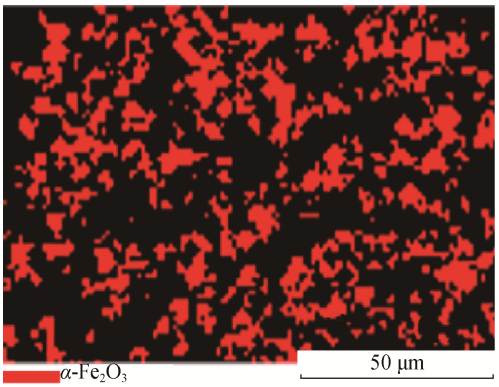
2) 随炉冷却的样品 Y 系列(熔岩系列)呈现黄褐色釉面及哑光口沿，是由密集排列的 ε-Fe_2O_3 表面析晶层所致，ε-Fe_2O_3 呈现枝晶的形态；黄褐色析晶层表面散布的大量银色斑点为 α-Fe_2O_3 的析晶集合体。



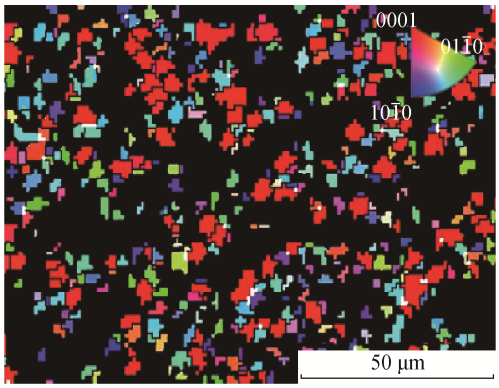
(a) OM image of the inner bottom surface



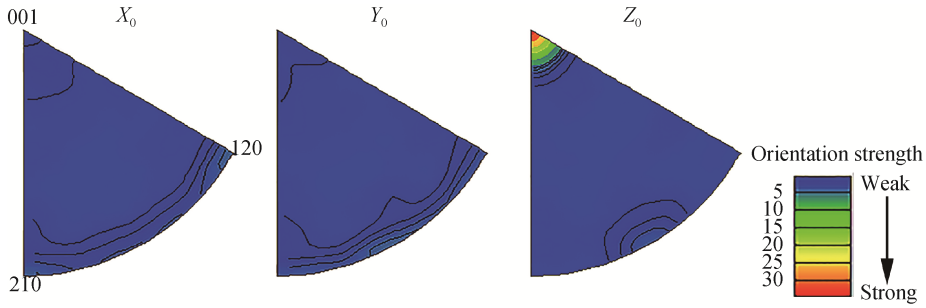
(b) SEM image of the area within the white rectangular in Fig. 11a



(c) Phase map of an OIM-scan showing the locations of α-Fe_2O_3 phase in Fig. 11b



(d) Orientation map of an OIM-scan performed on α-Fe_2O_3 in Fig. 11b



(e) Inverse pole figure (IPF)-map of an OIM-scan performed on α-Fe_2O_3 in Fig. 11b

图 11　样品 Y1 碗内底表面银色析晶层的相分布、取向分布与反极图

Fig. 11　Phase map, Orientation map and IPF of the silvery crystallization layer on the inner bottom surface of sample Y1

3) 釉的高温黏度特性与斗笠碗的倾斜腹壁引发了釉在烧成过程中的流淌，导致了样品釉层厚度和 Fe 元素富集情况的差异，使得样品口沿、碗壁、碗内底显现出了不同的艺术效果。样品碗壁析出了雪花状、叶状等 α-Fe_2O_3 集合体构成的银色小斑点，碗内底则为大量颗粒状 α-Fe_2O_3 析晶密集排列构成的银色薄层。

4) 碗壁表面与碗内底的 α-Fe_2O_3 晶斑均呈高亮的银色，这是由于 α-Fe_2O_3 的排列具有较好取向性，对可见光产生了全波段的反射。当这种由结构排列产生的物理呈色起主导作用时，Fe^{3+}的化学呈色被抑制，宏观上显现银色。

5) 高温烧制过程中 α-Fe_2O_3 存在“过饱和析晶–回熔–二次过饱和析晶”的过程。在弱氧化的气氛下，在大约 1 000~1 050 ℃范围内析出枝状 ε-Fe_2O_3 晶体。

参考文献:

[1]　李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.

[2] 张富康. 中国古陶瓷的科学[M]. 上海: 上海人民美术出版社, 2000.

[3] 凌志达. 我国古代黑釉瓷的初步研究[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 10–20, 103–104.
LING Zhida. J Chin Ceram Soc, 1979, 7(3): 10–20, 103–104.

[4] 陈显求, 黄瑞福, 陈士萍. 宋代天目名釉中液相分离现象的发现[J]. 景德镇陶瓷, 1981, 1: 9–17.
CHEN Xianqiu, HUANG Ruifu, CHEN Shiping. Jingdezhen Ceram (in Chinese), 1981, 1: 9–17.

[5] 李伟东, 张玮, 鲁晓珂, 等. 中国古代兔毫黑釉瓷的组成及结构[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(3): 329–334.
LI Weidong, ZHANG Wei, LU Xiaoke, et al. J Build Mater (in Chinese), 2011, 14(3): 329–334.

[6] DEJOIE C, SCIAU P, LI W, et al. Learning from the past: Rare epsilon-Fe_2O_3 in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares[J]. Sci Rep, 2014, 4: 4941.

[7] LI W. Glazes in China[M]//Selin H. Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014: 1–11.

[8] 张玮, 郑乃章, 李伟东. 高铁析晶釉的烧制工艺及显微结构研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(8): 20–25.
ZHANG Wei, ZHENG Naizhang, LI Weidong. China Ceram (in Chinese), 2010, 46(8): 20–25.

[9] KUSANO Y, FUJII T, TAKADA J, et al. Epitaxial growth of ε-Fe_2O_3 on mullite found through studies on a traditional Japanese stoneware[J]. Chem Mater, 2008, 20(1): 151–156.

[10] KUSANO Y, FUKUHARA M, TAKADA J, et al. Science in the art of the master Bizen potter[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(6): 906–915.

[11] XU Y, QIN Y, DING F. Characterization of the rare oil spot glazed bowl excavated from the Xiao kiln site of north China[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 8636–8642.

[12] 钟丹霞, 郭木森, 胡永庆, 等. 河南省清凉寺窑址出土富铁釉瓷的无损分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(1): 172–179.
ZHONG Danxia, GUO Musen, HU Yongqing, et al. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2019, 39(1): 172–179.

[13] LIU Z, JIA C, LI L, et al. The morphology and structure of crystals in Qing Dynasty purple-gold glaze excavated from the Forbidden City[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 5229–5240.

[14] WEN R, WANG D, WANG L H, et al. The colouring mechanism of the Brown glaze porcelain of the Yaozhou Kiln in the Northern Song Dynasty[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 10589–10595.

[15] 陈显求, 陈士萍, 黄瑞福, 等. 宋代建盏的科学研究[J]. 中国陶瓷, 1983, 3(1): 55–59.
CHEN Xianqiu, CHEN Shiping, HUANG Ruifu, et al. China Ceram (in Chinese), 1983, 3(1): 55–59.

[16] XU C S, LI W D, LU X K, et al. Unveiling the science behind the tea bowls from the Jizhou kiln. Part I. Chemical compositions and the two-layer glazing technique[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 8540–8549.

[17] XU C S, LI W D, LU X K, et al. Unveiling the science behind the tea bowls from the Jizhou kiln. Part II. Microstructures and the coloring mechanism[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 19461–19473.

[18] CHIANG C Y, GREER H F, LIU R S, et al. Formation, crystal growth and colour appearance of Mimetic Tianmu glaze[J]. Ceram Int, 2016, 42(6): 7506–7513.

[19] LI W, LUO H, LI J, et al. Studies on the microstructure of the black-glazed bowl sherds excavated from the Jian kiln site of ancient China[J]. Ceram Int, 2008, 34(6): 1473–1480.

[20] 刘平, 陈显求, 许淑慧. 玻璃的分相与结晶(四)[J]. 玻璃与搪瓷, 1995, 2: 34–38.
LIU Ping, CHEN Xianqiu, XU Shuhui. Glass Enamel (in Chinese), 1995, 2:34–38.

[21] WISNIEWSKI W, HARIZANOVA R, VÖLKSCH G, et al. Crystallisation of iron containing glass–ceramics and the transformation of hematite to magnetite[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(12): 4025.

[22] TRONC E, CHANÉAC C, JOLIVET J P. Structural and magnetic characterization of ε-Fe_2O_3[J]. J Solid State Chem, 1998, 139(1): 93–104.

[23] TUČEK J I, ZBOŘIL R, NAMAI A, et al. ε-Fe_2O_3: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling[J]. Chem Mater, 2010, 22(24): 6483–6505.

[24] WANG L, WANG Y, ZHANG M, et al. Three-dimensional microstructure of epsilon-Fe_2O_3 crystals in ancient Chinese sauce glaze porcelain revealed by focused ion beam scanning electron microscopy[J]. Anal Chem, 2019, 91(20): 13054–13061.

[25] 殷海玮. 结构色成色机理与制备方法研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
YIN Haiwei. Study on the mechanism and preparation of structural coloration (in Chinese, dissertation). Shanghai: Fudan University, 2008.

[26] 汪加欢, 王芬, 施佩, 等. 钧瓷窑变釉的形成及呈色机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 79–84.
WANG Jiahuan, WANG Fen, SHI Pei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 79–84.