

添加剂对紫砂土艺术色釉的影响及其呈色机理

王 芬, 郝瑶睿, 施 佩, 陈 璞, 邱柏欣, 刘鹏举

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 西安 710021)

摘 要: 采用紫砂土为铁源并引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 双添加剂制备艺术釉。利用紫外可见光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜等探究添加剂对其釉色、显微结构及艺术纹理的影响。结果表明: 添加剂的引入除改变铁离子存在形式外, 也有助于不规则蓝色花纹的产生。当引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 时, 部分铁离子被还原, 釉面呈蓝黄色且出现少量蓝色花纹; 而同时引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 会使得对铁离子的还原性加强, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比值增加, 釉面呈蓝绿色, 花纹明显且明度值 L^* 变大。釉玻璃体中存在的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ 是呈色因素之一, 液相分离形成的结构色是辅助色, 二者结合使釉面更为美观。

关键词: 紫砂土; 添加剂; 艺术釉; 呈色机理

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0759-10

网络出版时间: 2022-01-24



Effect of Addition Agents on Artistic Glaze Derived from Purple Clay and Its Color-forming Mechanism

WANG Fen, HAO Yaorui, SHI Pei, CHEN Pu, QIU Boxin, LIU Pengju

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A glaze with a good quality and a unique decorative pattern was prepared with purple clay as a source of iron, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and SnO_2 . The effect of addition agents on the glaze color, microstructure and artistic textures was investigated by ultraviolet-visible spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the color mechanism was analyzed. The results illustrate that the introduction of addition agents changes the chemical state of iron, and contributes to the formation of blue fancy glaze. The introduction of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ can cause the partial reduction of iron ions, leading to the glaze appearing blue and yellow, and Ca^{2+} ions promoting the separation of liquid phase to produce blue patterns. Also, the introduction of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and SnO_2 for the increased reducibility of iron ions can increase the ratio of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, resulting in the glaze being blue-green, and the greater pattern and lightness value L^* . The presence of $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ in the vitreous is one of the color factors. The liquid separation forming the structure of the color is the auxiliary color of glaze color. The combined chemical color with structural color on the glaze becomes more colorful.

Keywords: purple clay; addition agents; art glaze; coloring mechanism

随着人们环保意识的提高, 利用天然岩石、工厂尾矿、生活废渣等生产陶瓷釉料的研究逐渐吸引了研究人员的注意, 其应用实例不胜枚举。董文霞等采用铁尾矿、钴尾矿等为着色原料, 在氧化气氛下制备了颜色纯正的高温无光黑釉^[1]。Romero 等利

用玻璃熔块和花岗岩废玻璃制作釉料^[2]。Fontes 等利用尾矿中含有的氧化铁和氧化锰生产棕色瓷砖^[3]。Chen 等用赤铁矿尾矿制备烧结度好, 结晶度高的红瓷砖^[4]。Zhu 等以铁矿渣为陶瓷着色剂, 制备了分离相花式釉^[5]。采用的矿石原料紫砂土是 1 种含铁

收稿日期: 2021-04-13。 修订日期: 2021-06-10。

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2019YFC1520202); 国家自然科学基金基金(51972201)。

第一作者: 王 芬(1959—), 女, 教授。

Received date: 2021-04-13. Revised date: 2021-06-10.

First author: WANG Fen (1959—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangf@sust.edu.cn

量高的天然特种陶土^[6], 铁元素主要以 3 种赋存形式存在于紫砂土中: 黏土矿中吸附的铁、含铁胶体物质与铁矿物, 除此之外, 紫砂土还含有黏土矿物、石英等^[7], 因此可直接替代氧化铁着色釉料中的一部分化工原料, 具有低成本高环保价值。

气氛对釉料呈色至关重要, 如青瓷釉有天青、粉青、豆青等几十种釉色源于烧成气氛对 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 比例的影响。但营造还原条件需不完全燃烧, 耗能高污染大。近年来采用在原料中直接加入还原剂控制气氛, 使得原料本身发生自还原的方法备受关注^[8], 常用的还原剂有锡与其化合物、碳及其化合物、金属锑、铝粉等^[9]。以 SiC 为固体还原剂在氧化气氛下可烧出铁离子与铜离子在还原气氛中的釉色^[10]。李家科等以碳化硅、碳为还原剂采用自还原法制备了高温生料铜红釉^[11]。烧成过程中在 960 °C 转为还原气氛时 SnO_2 易被还原^[12], 可作为 Cu_2O 呈色的保护剂用以制备钧红釉^[13]。贺鹏等通过外加还原剂硅粉在氧化气氛下成功制备青瓷釉^[14]。Zhu 等在氧化环境下, 通过添加 SiC 为固体还原剂成功制备了月白釉^[15]。自还原在陶瓷釉中的应用主要集中在青瓷釉、铜红釉的制备, 在分相艺术釉的制备方面鲜有报道。

关于引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 于釉料的研究, 目前的重点集中于其在釉、玻璃体中的分相作用。如青瓷釉中添加 P_2O_5 促进分相结构的形成使釉面蓝色调加深^[16]。引入磷酸钙以及氧化钙控制分相液滴尺寸可使得釉面获得最佳的乳浊效果^[17]。磷酸钙产生类蛋白石结构分相易促使蓝色钧瓷乳光釉的形成^[18]。 P^{5+} 对 $\text{Fe}-\text{O}$ 、 $\text{Cu}-\text{O}$ 键有很强的极化作用, 会导致部分高价铁离子、铜离子被还原^[19–20], SnO_2 可使铜离子呈色处于还原性小环境^[13]。

基于此, 本工作探讨了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SnO_2 在紫砂土分相花釉中的影响及其作用机理, 以期为低品位原料开发高档艺术釉开辟一条新思路。

1 实验

1.1 原料

紫砂土来源于中国陕西铜川市, 在制备釉料前进行粉碎、研磨及过 80 目筛(筛孔直径 178 μm)处理。采用超景深显微镜、X 射线荧光(XRF)、X 射线衍射(XRD)分析了紫砂土的微观形貌与化学组成。图 1 为紫砂土表面微观形貌, 含铁物质在紫砂土中呈星点状, 由于粒度较小在显微镜下呈雾状胶结物质分布。

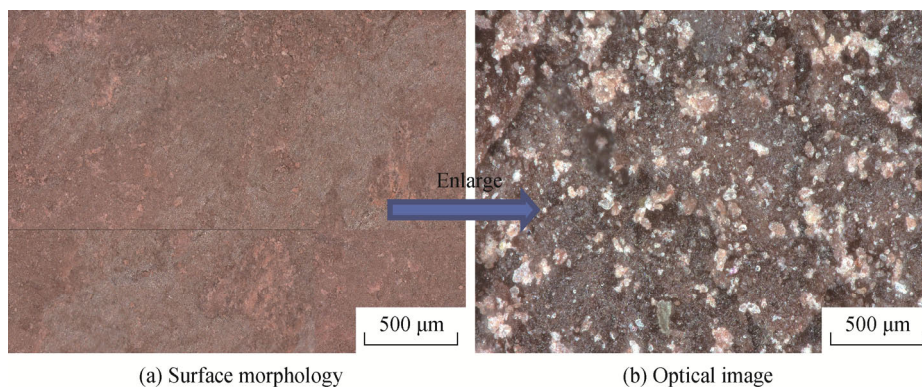


图 1 紫砂土表面微观形貌
Fig. 1 Surface morphology of the purple clay

表 1 为紫砂土的化学成分组成。由表 1 可以看出, 紫砂土中含有大量 SiO_2 、高量的 Fe_2O_3 以及少量 Al_2O_3 、 K_2O 等氧化物, 其中含铁氧化物可直接为釉料中提供着色铁源, 免除了工业氧化铁的使用。

表 1 紫砂土的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the purple clay

Chemical compositions	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	LOI
w/%	62.51	17.67	6.66	0.29	1.46	2.30	0.59	0.55	7.96

w—Mass fraction.

图 2 为紫砂土的 XRD 谱。由图 2 可见, 紫砂土的主要晶相为赤铁矿(Fe_2O_3)、石英(SiO_2)、磁铁矿(Fe_3O_4)与氧化铝(Al_2O_3)。

1.2 釉料的制备

除 2%(质量分数)的商品级二氧化锡(SnO_2)以及 4%的磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)外, 其余均采用矿物原料, 组成为 45%的长石、21%的石英砂、14%的方解石、4%的煅烧滑石, 并加入 15%的紫砂土作为着色剂。原料的化学成分列于表 2。

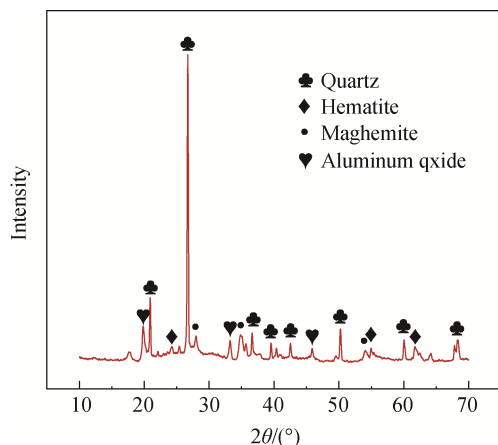


图 2 紫砂土的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of the purple clay

表 2 原料的化学组成(w/%)

Table 2 Chemical compositions of raw materials w/%

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	LOI
Feldspar	64.30	18.33	0.54	0.09	12.86	2.53	0.10	0.40
Quartz	96.97	0.53	0.33	0.63		0.44	0.19	0.64
Calcite	1.68	0.40	58.76	0.47			0.04	38.66
Calcined talc	68.12	0.10	0.69	30.88				0.21

釉浆由 100 g 原料、70%的水、0.8%的羧甲基纤维素钠(CMC)和 0.3%的三聚磷酸钠(STP)组成,并将其装入行星磨磨机中研磨,转速为 300 r/min,时间为 30 min。釉浆过筛后调整密度至 1.7 g/cm³。再通过浸渍蘸釉的方法,将釉浆均匀涂在素烧过的方形片状坯体上(直径约为 3~4 cm)。待坯体自然烘干后,在氧化气氛下进行焙烧,具体过程为将样品置于梭式气烧窑中,以 3 °C/min 的速率升温至 900 °C,再以 1.5 °C/min 的速率升温至 1 320 °C,并在 1 320 °C 保温 20 min,最后样品在马弗炉中自然冷却至室温。

1.3 样品表征

采用 Cary 5000 型光谱仪进行紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)光谱的测定。采用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相定性分析。测试时管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,靶材选用 Cu 靶,采用步进式扫描,扫描速率为 8(°)/min。使用 AXIOS 型 X 射线荧光法(XRF)测定原料的化学组成。采用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观结构。测试前将样品用 1%HF 腐蚀 40 s 以暴露釉面晶体及相分离结构。变价金属元素不同氧化态的相对含量采用 VGScientific 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行测量。样品中分子的振动信息采用

显微共焦激光拉曼光谱仪测试,其中激光波长为 532 nm,功率为 3.35 mW。

2 结果与讨论

2.1 Ca₃(PO₄)₂与 SnO₂添加剂对釉面外观以及物相的影响

图 3 为引入不同添加剂釉面的外观和相应的 UV-Vis 反射光谱。由图 3 可以看出,引入 4% Ca₃(PO₄)₂ 的釉面存在气泡缺陷且出现了蓝色分相花纹;添加 4% Ca₃(PO₄)₂ 与 2% SnO₂ 釉面出现大片蓝色花纹且釉面质量更好。

由图 3 可以看出,双添加剂 Ca₃(PO₄)₂ 与 SnO₂ 的引入,不仅使得釉面反射峰的强度略为升高,明度值 L*增大,峰位也发生了变化。引入 4% Ca₃(PO₄)₂ 的样品反射光谱在 438 nm 和 580 nm 处出现峰值,前者对应蓝色,后者对应黄色。引入双添加剂的样品,其 438 nm 的反射峰强度明显升高,表明蓝色调明度增大,另一反射峰变窄并移动到 510 nm,对应蓝绿色调。

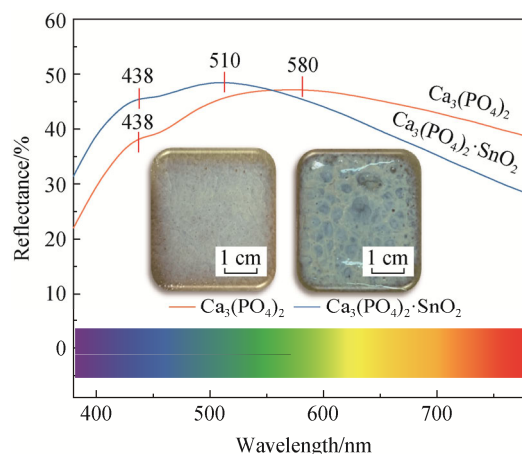


图 3 不同添加剂釉面外观及 UV-vis 反射光谱

Fig. 3 Appearance and UV-vis reflectance spectra of the glazes with different addition agents

图 4 为紫砂土艺术釉的 XRD 谱。由图 4 可以看出,样品在 2θ=15°~35°范围内存在特征非晶态驼峰,这与釉面所含有的铝-硅酸玻璃有关^[21]。添加 Ca₃(PO₄)₂ 样品的主要晶相为石英(SiO₂, PDF 46-1045),引入 Ca₃(PO₄)₂ 与 SnO₂ 的样品中出现锡石(SnO₂, PDF 41-1445)的结晶峰,还存在弱峰对应磷钙矿(Ca₃(PO₄)₂, PDF 09-0169)与长石(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, PDF 31-0966)的结晶峰,且双添加剂釉面磷酸钙、石英的结晶峰强度更为明显,这些物质可能直接来源于未熔原料。

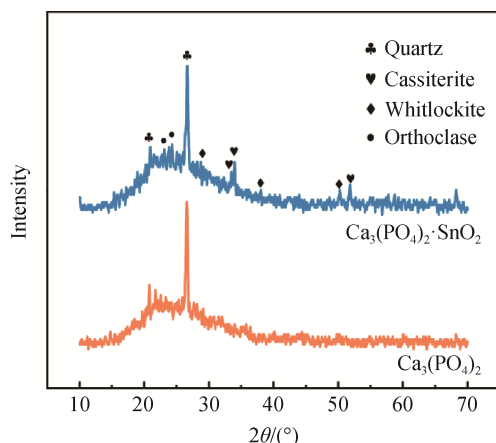


图4 不同添加剂釉面的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of the glazes with different addition agents

2.2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 引入对铁离子化学态的影响

图5为紫砂土艺术釉的紫外-可见-近红外吸收光谱图。由图5可见,引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 的样品,在875 cm处出现了强特征吸收峰,其余部分曲线趋势大致相同,峰强差也较小,表明吸收强度大致相同,各官能团浓度差较小。样品在293 nm处的吸收峰与 $[\text{FeO}_4]$ 四面体配位 Fe^{3+} 的电荷转移有关,可使玻璃呈现黄色,其电子转移类型为 ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ 。而460 nm处出现的肩峰与 $[\text{FeO}_6]$ 八面体配位中 Fe^{3+} 的禁带跃迁有关,铁离子这种存在形式影响玻璃对光的吸收,易使玻璃呈现黄玫瑰红色。样品在1161 nm处产生宽的弱峰,对应 $[\text{FeO}_6]$ 八面体配位中 Fe^{2+} 的特征吸收^[22],其电子转移类型为: ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ 。1415 nm处出现的弱的肩峰可能与 $[\text{FeO}_6]$ 八面体中 Fe^{2+} 的结构变形有关。引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 的样品在875 cm处出现的强特征峰与 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ (铁酸亚铁结构)相关,显示二者的共同引入促进了铁元素

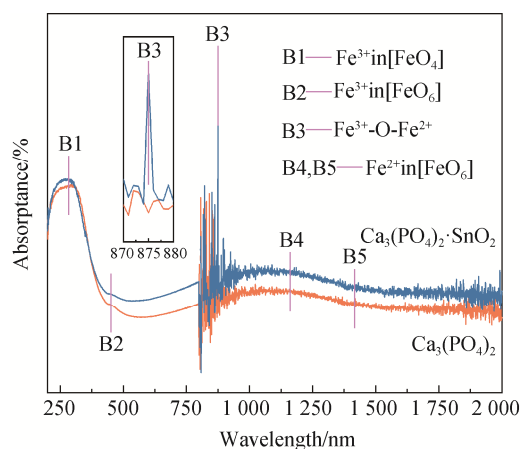


图5 不同添加剂釉面的UV-vis-NIR吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis-NIR absorption spectra of the glazes with different addition agents

的聚集分布,从而生成明显的花斑。 Fe 元素核外电子层排布为 $[\text{Ar}]3d^54s^2$,发生电离时,容易失去最外层电子形成 Fe^{2+} (核外电子排布为 $[\text{Ar}]3d^64s^0$), Fe^{2+} 进一步失去一个 d 轨道电子形成 Fe^{3+} (核外电子排布为 $[\text{Ar}]3d^54s^0$), d 轨道为较稳定的半充满状态因而不容易发生电离^[23],铁离子在玻璃体中仅存在 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 2种形式,且它们处于一种动态平衡状态,而非单独存在。这种共存状态形成的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ 是玻璃着色的根本原因,它在近红外可见光区产生强烈吸收,对釉面产生强烈着色从而使样品呈现出蓝绿色调^[24],与样品的外观以及紫外可见反射光谱测试结果一致。

图6为试样的XPS分析结果。由图6a可以看出,样品都存在铁、氧、硅、钙和磷等元素,其中 $\text{Fe}(2p)$ 峰结合能的变化对应于铁氧化物; $\text{O}(1s)$ 峰的变化对应于氧、磷酸盐和铁氧化物的形态; $\text{Ca}(2p)$ 和 $\text{P}(2p)$ 峰的位移与磷酸盐矿物对应; $\text{Si}(2s)$ 峰的位移与石英对应。

图6b为700.0到740.0 eV之间窄扫描获得的 $\text{Fe}2p$ 峰的高分辨光谱。由图6b可以看出, $\text{Fe}2p$ 光谱包含 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 2个峰,其结合能位置分别为(711.16~711.72) eV和(725.02~725.51) eV,单一引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SnO_2 双添加样品两峰的结合能差值分别为13.86与13.79(约为14 eV),这表明两样品中存在有低氧化状态的铁,而宽的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的存在证明了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的共存。且双添加剂的样品结合能的峰位略向低偏移,表明存在少量低价态氧化铁的生成。除此以外由于卫星峰位对氧化态非常敏感,因此可用来定性测量铁的离子态^[25]。

图6c为引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的样品 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 谱拟合峰,图6d为引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 SnO_2 样品的拟合峰。样品 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的卫星峰位分别比主 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 高8.07与7.76,约为8.0 eV,此现象的出现证明样品存在典型的高价铁氧化态。根据拟合峰的相对位置得出引入双添加剂前后样品中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比值分别为40.9/59.1与57.3/42.7。

由图6e可以看出,双添加剂样品中出现了 $\text{Sn}3d$ 的特征峰,经过分峰拟合(图6f),双添加剂样品的 $\text{Sn}3d$ 谱包含 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 2个峰^[26], $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的主峰可分为485.49 eV和486.22 eV,分别对应 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} , $\text{Sn}3d_{3/2}$ 峰包含495.30和496.54 eV分别对应 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 。根据拟合峰的相对位置得出样品中 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 的比值为22.56/77.44。结合XRD分析,二氧化锡在玻璃熔体中,

主要以锡石形式存在并含有少量 Sn^{2+} 。众所周知 Fe^{2+} 呈青色和浅绿色; Fe^{3+} 呈棕色和红褐色, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的引入改变 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 比例使得含铁色

釉呈现出蓝黄色, 在此基础上 SnO_2 的引入使得样品对高价铁还原性加强, 因此使釉色蓝绿色调加强, 与釉面外观相一致。

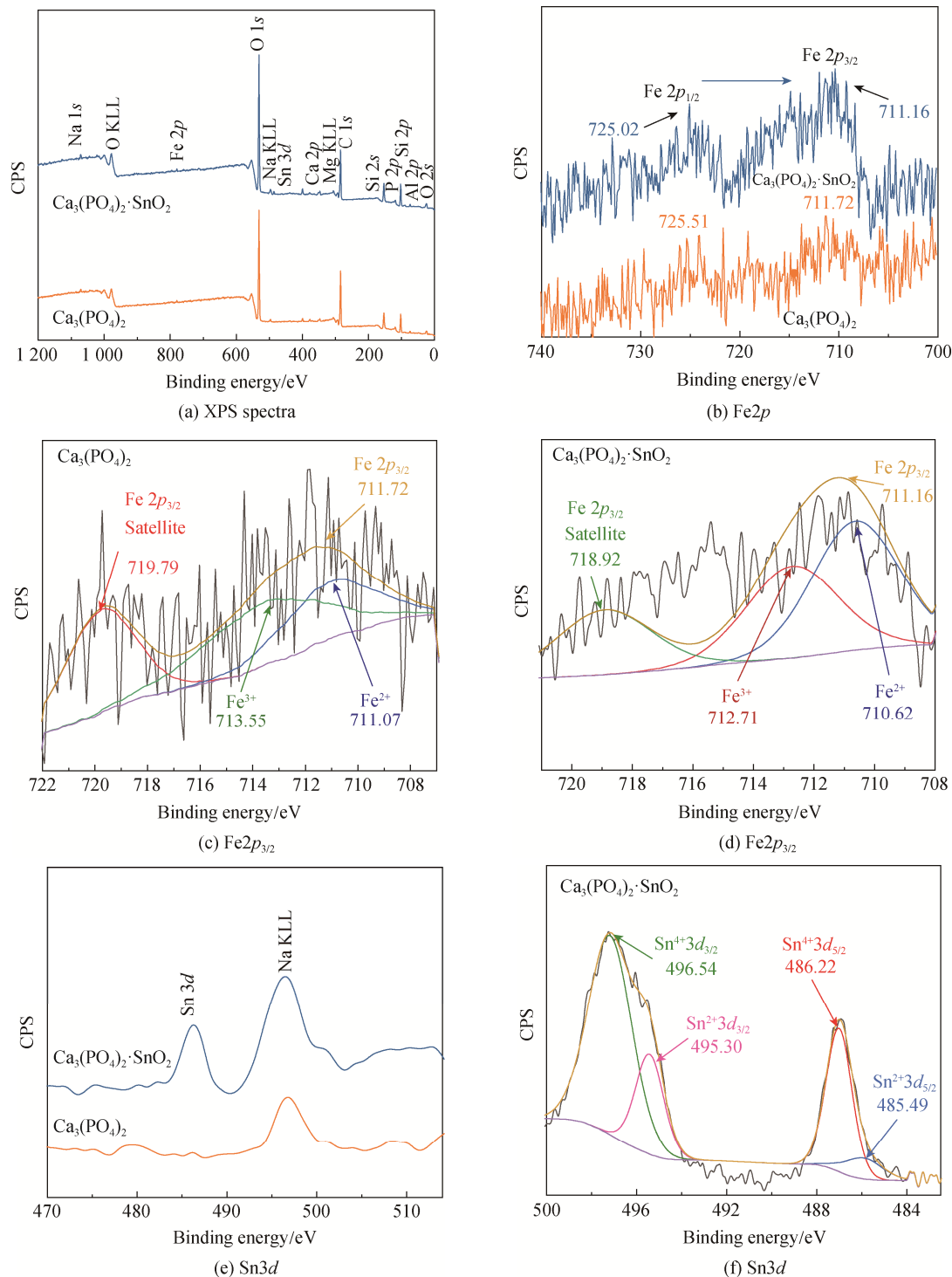


图 6 引入不同添加剂样品的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra of the samples with different addition agents

样品的 Raman 光谱如图 7 所示。由图 7 可以看出, 引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的釉面在低频 196 、 223 cm^{-1} 与 460 cm^{-1} 处出现强峰, 与釉料中石英晶体中 Si—O—Si 键的对称伸缩振动有关, 与 XRD 测试结果一致。

288 与 352 cm^{-1} 处出现的弱峰分别与 P—O—P 、 O—P—O 的弯曲振动有关。引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 的釉面在 288 、 404 、 662 cm^{-1} 与 1320 cm^{-1} 处出现明显的 Raman 峰。 662 cm^{-1} 处的峰与磷酸盐四面体结

构单元 Q_p^1 与 Q_p^2 中 $P-O-P$ 键的对称伸缩有关^[27]。1 320 cm^{-1} 处出现的明显强峰与 $P=O$ 伸缩振动有关。404 cm^{-1} 处出现的 Raman 峰, 是由于紫砂土中铁对磷酸盐玻璃网络中 PO_4 多面体的修饰作用而引起的。在含铁磷酸玻璃熔体中, 磷酸网络的振动单元为 PO_4 四面体 Q_p^n 基团, 其中, n 代表桥接氧的个数, 随着碱金属离子铁的加入, 磷酸盐网络会发生 Q_p^n 向 Q_p^{n-1} 的解聚反应, 表现为 $P-O$ 桥氧键的断裂、 P^{5+} 对非桥氧离子的争夺最终形成 $P-O-Fe$ 键连接的稳定偏磷酸盐结构 $P^{5+}-O-Fe^{3+}$, 从而使一部分 $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ 中高价铁离子被还原^[28]。

具体反应为: $P-O-P+Fe^{3+}-O-Fe^{2+} \rightarrow P^{5+}-O-Fe^{3+}+Fe^{2+}$, 因此含铁釉料引入 $Ca_3(PO_4)_2$ 可使 Fe^{2+} 增多。在引入 $Ca_3(PO_4)_2$ 与 SnO_2 的釉面中, SnO_2 参与玻璃网络的形成^[29], 网络联结程度提高使熔融釉面黏度增大, 此时在分相花纹区可能形成难以移动的贫氧微反应容器, 容器中的 Sn^{4+} 可能被还原为 Sn^{2+} , 进而发生对高价铁离子的还原: $Sn^{2+}+Fe^{3+}-O-Fe^{2+} \rightarrow Sn^{4+}+Fe^{2+}$, 随着釉面的冷却, Sn^{4+} 最终在样品中以锡石形式存在, 与 XRD 测试结

果吻合。综上所述, 引入双添加剂的釉面铁离子还原反应加剧, 釉面呈现蓝绿色调。

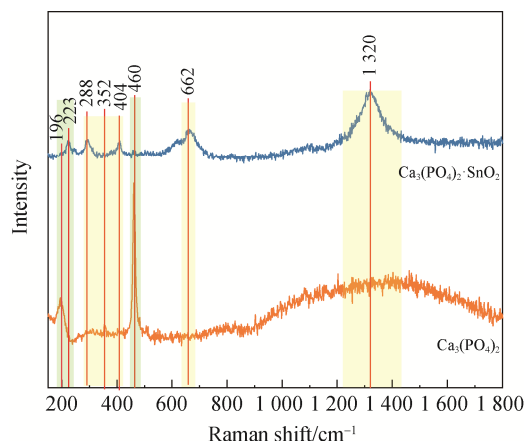
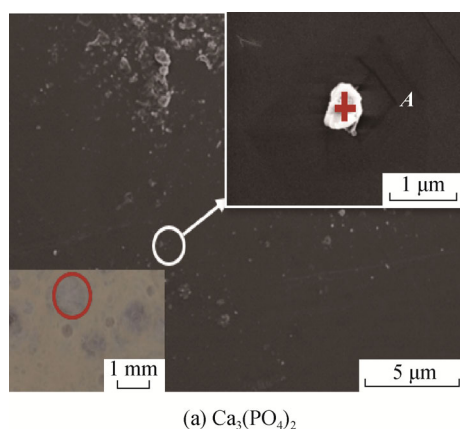


图7 样品釉面的 Raman 光谱

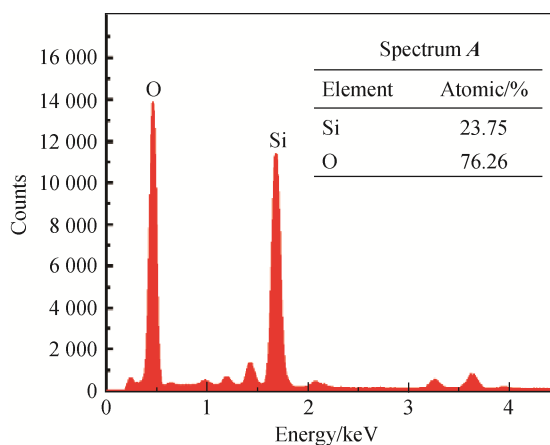
Fig. 7 Raman spectra on the glaze surfaces of samples

2.3 $Ca_3(PO_4)_2$ 与 SnO_2 引入对釉面花纹的影响

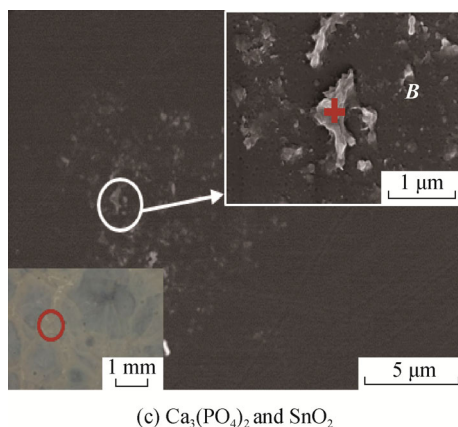
图 8 为釉面的 SEM 及 EDS 分析结果。由于经过氢氟酸腐蚀, 样品釉面均出现晶体的聚集。引入 4% $Ca_3(PO_4)_2$ 的釉面存在无序分布的不规则形状晶体, 且晶体独立于分相组织存在。结合 XRD 与测试点 A 对应的 EDS 分析结果, 这些晶体应为石英。



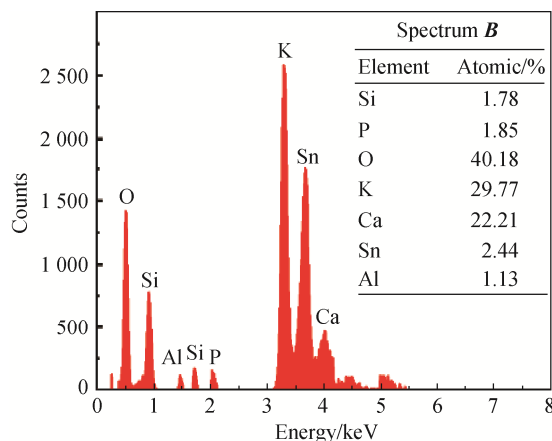
(a) $Ca_3(PO_4)_2$



(b) EDS spectrum of point A in Fig. 8(a)



(c) $Ca_3(PO_4)_2$ and SnO_2



(d) EDS spectrum of point B in Fig. 8(c)

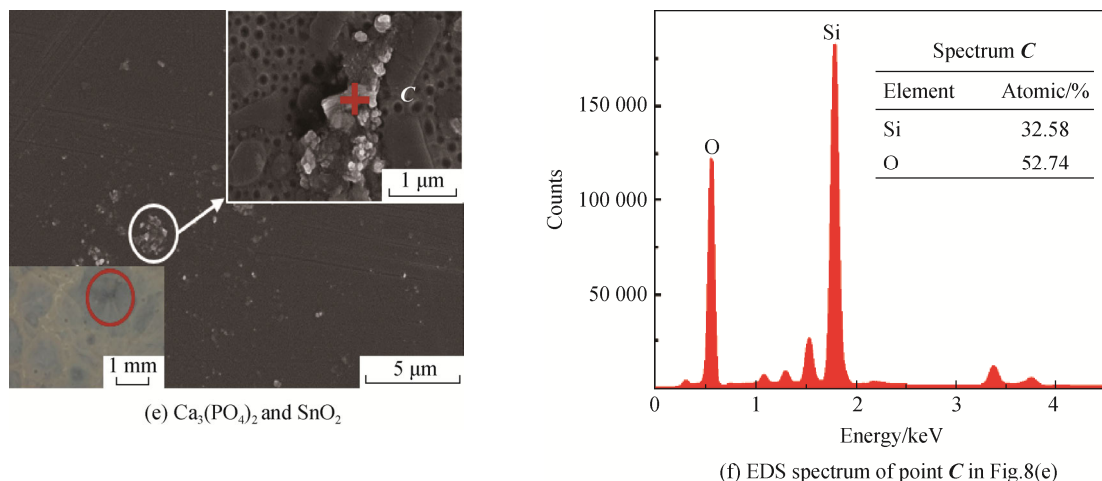


图 8 样品的 SEM 照片与 EDS 谱

Fig. 8 SEM images and EDS spectra of the samples

引入 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SnO_2 的釉面出现了极其明显的蓝色分相花纹,为了研究其形成机理,对花纹及花纹外的釉面均进行了扫描电镜分析。图 8c~图 8e 为釉面花纹间隙区域、蓝色花纹区域的 SEM 照片,图 8d~图 8f 分别为其 EDS 分析结果。分相组织围绕晶体分布;B 点的不规则团聚体除含有大量 O 元素外,还存在 K、Ca 以及少量 Sn、Al、Si、P 元素,结合 XRD 结果分析,该区域为长石在熔融体系中的混合玻璃及磷钙矿,锡元素则以锡石晶体的形式存在于该

区域。图 8e 花纹区域,亦是分相组织围绕晶体分布,片层结构为氢氟酸未腐蚀完全的部分,由 EDS 分析结果可知,测试点 C 颗粒状晶体应为石英。

图 9 为双添加剂釉面花纹处的 SEM 照片以及元素分布图。由图 9 可以看出,Fe、P 元素的信号分布均匀。由于紫砂土中所含的铁为该花釉的着色剂,结合 XRD 以及能谱分析,釉面并未形成铁结晶体。除此之外,花纹处 Ca、Sn 元素的信号比较强,Si 元素的信号较弱。

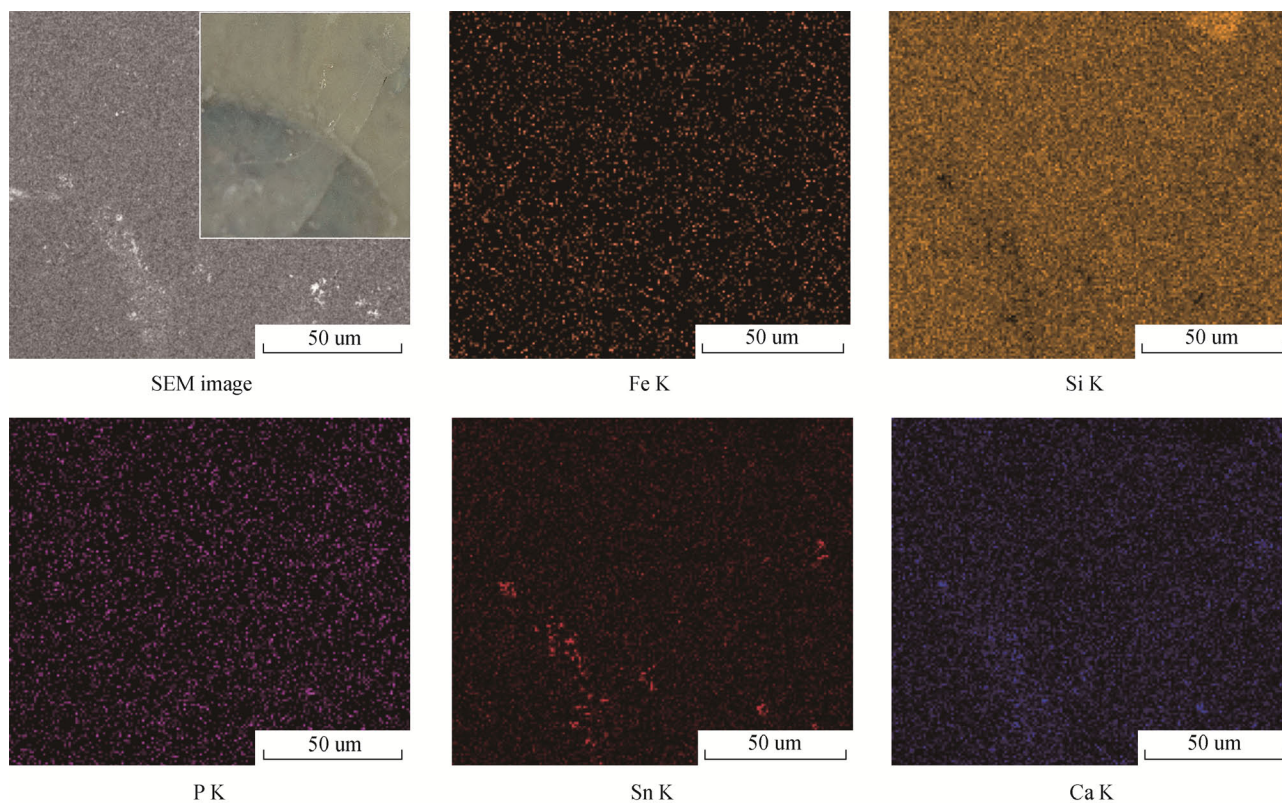


图 9 双添加剂样品花纹处 SEM 照片及元素分布图

Fig. 9 SEM image and elemental mapping images of the patterns for the sample with dual addition agents

正负离子之间相互作用程度与静电键强度, 即 2 个带相反电荷离子间的静电引力(E)有关。计算公式为:

$$E = Z_1 Z_2 e^2 / r_{1,2} \quad (1)$$

式中: Z_1 、 Z_2 为离子 1 和 2 的电价; e 为电子电荷为 $r_{1,2}$: 阴阳离子的间距。

在熔体玻璃中, 式(1)可简化为;

$$\text{离子势}(\phi) = Z / r \quad (2)$$

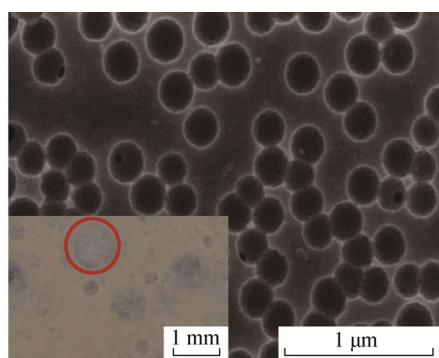
式中: ϕ 为离子势; Z 为阳离子电价; r 为阳离子半径。

硅酸盐玻璃熔体中的 Si^{4+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子与阴离子 O^{2-} 之间, 存在不同的离子电势, 阴阳离子间不同的相互作用促进了分相花纹的形成。具体过程为: Si^{4+} 会吸引桥氧 O^{2-} 形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$

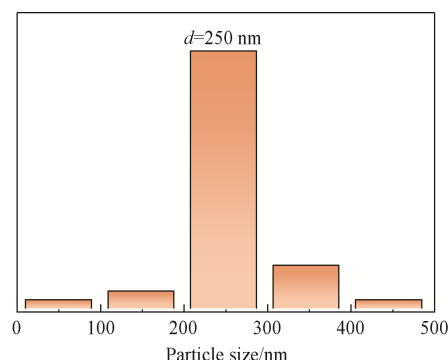
四面体, 除 $\text{Si}-\text{O}$ 键外, Ca^{2+} 、 Sn^{4+} 与 O^{2-} 之间的结合键能比较高, 会与 Si^{4+} 争夺氧离子, 经过公式(3-2)计算二者离子势分别为 2.02 与 5.80(均大于 Si^{4+} (1.54))。引入的网络外体阳离子 Ca^{2+} 与 Sn^{4+} 会协同作用吸引非桥氧离子, 形成不同于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的结构, 在熔融釉面形成独立不混溶的富碱、富硅相聚集体^[20], 待釉面自然冷却后, 形成不规则的蓝色花纹。因此引入双添加剂, 除改变铁离子存在形式, 还促进了分相花纹的生成。

2.4 呈色机理

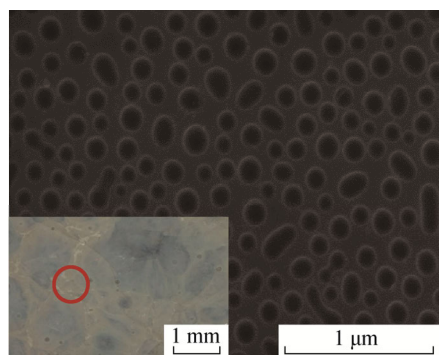
图 10 为样品表面分相结构的 SEM 照片及分相微粒平均粒径大小统计图。在合适烧成制度及较慢



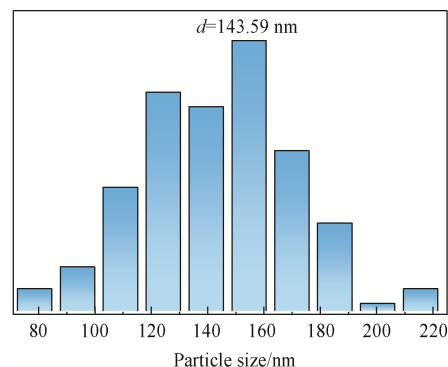
(a) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



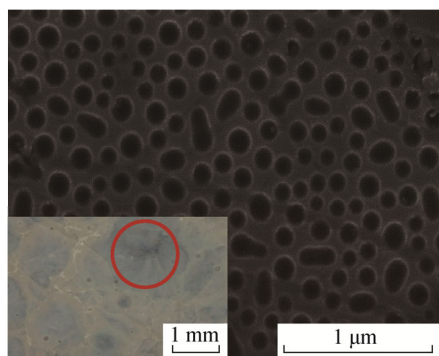
(b) Particle size statistics of Fig. 10(a)



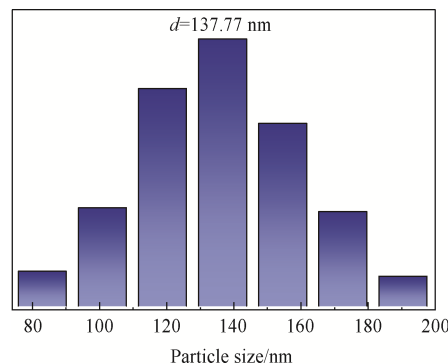
(c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and SnO_2



(d) Particle size statistics of Fig. 10(c)



(e) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and SnO_2



(f) Particle size statistics of Fig. 10(e)

图 10 釉表面的 SEM 照片及其粒径大小统计图

Fig. 10 Typical SEM images and particle size statistics of separation structure on the glaze surfaces

的冷却速率烧制时, 熔体中的外加阳离子会与氧结合, 影响 Si—O 键的形成。熔体中会出现独立的离子聚集体且分离成 2 种成分不同、不互溶的液-液共存分相结构, 其中一相以孤立液滴的形式分散于另一连续相中: 一相为富 R—O 相(含少量 Si); 一相为富 Si—O 相(含少量 R)。P⁵⁺电荷高且阳离子场强(4 080)大于 Si⁴⁺(2 267)^[30], 在硅酸盐玻璃网络中通过添加 Ca₃(PO₄)₂ 引入的 P⁵⁺会导致系统的自由能变大从而使其变得极不稳定。为使系统趋于稳定, P⁵⁺会夺取硅酸盐网络中的桥氧形成大量体积小的富磷聚合相, 它们与硅酸盐玻璃基相由于密度及组成差别较大, 难以形成均质玻璃, 因此会产生液-液不混溶区, 最终富磷聚合相以小液滴的形式均匀分布于基相中^[31], 从而易产生蓝色分相花纹及图 10 中的分相结构。

引入 Ca₃(PO₄)₂ 的样品出现孤立的球状分相结构, 液滴大小均一, 分布均匀, 为成核-生长机制的重要特征, 其第二相粒子平均粒径约为 250 nm。加入 Ca₃(PO₄)₂ 与 SnO₂ 使分相结构的尺度明显减小, 且排列更为紧密。由图 10c~图 10e 可见, 花纹间隙二相粒子平均直径约为 143.59 nm, 花纹区域约为 137.77 nm。分析其原因为: SnO₂ 以四配位的形式引入玻璃网络结构, 参与网络的形成, 使玻璃网络联结程度提高, 黏度增大^[29], 导致蓝色花纹区域质点扩散速度慢, 移动困难, 分相结构不易于长大, 因此分相微粒尺度明显变小, 这也是其釉面质量较好的可能原因。

当球形或近球形的异相颗粒或分子的尺寸小于入射光波长时, 主要以“瑞利散射”(Rayleigh scattering)为主, 而当大于光波波长时, 则以“米散射”(Mie Scattering)为主。在釉玻璃体中, 悬浮着许多异相颗粒如残留石英晶体、微细釉泡、液相分离产生的小液滴以及引入的锡石等, 当这些异相粒子为纳米级时, 尺寸与入射光连续光谱的波长相近, 会产生 Rayleigh 散射效应, 使釉呈现天蓝色。但 Rayleigh 散射需要 3 个必要条件: 1) 分相小液滴的尺寸大部分符合 Rayleigh 散射的要求(约为 5 nm–100 nm); 2) 溶液浓度适中, 以此来保证能散射强烈的天蓝色光; 3) 釉具有一定的透光率。由粒径大小统计图得样品分相小液滴的尺寸只有一部分接近于入射光的波长, 且由于引入双添加剂的釉面分布少量锡石可能致使溶液浓度过大, 易被 Mie 散射所掩盖, 从而产生的结构色蓝色乳光微弱的或仅存在于局部, 因此出现釉面所呈现的淡蓝色半乳浊半透明的外观。

由于着色元素 Fe 与碱土金属离子的性质相似, 因此它可以与 P 元素一起偏聚于球形分散相中。由于样品中分相小液滴的尺寸不同, 则富硅基相与液滴中所聚集着色元素的含量也不同。此外, 铁离子在不同玻璃网络体系中的存在状态不同, 高价铁易存在于硅酸盐玻璃网络体系中, 低价铁则易存在于磷酸盐玻璃网络体系中^[32], 因此分相结构会使铁离子的配位形式及分布状况发生变化, 从而对化学色产生一定影响, 而化学色的变化会引起两相间的折射率的变化, 进而使结构色也发生改变。

3 结论

1) 以天然矿石紫砂土为唯一铁源制备分相艺术釉, 研究得出, 铁着色釉中, 碱金属离子与磷酸盐网络会发生解聚反应, 从而使 P—O 桥氧键断裂、P⁵⁺争夺非桥氧离子形成 P⁵⁺—O—Fe³⁺, 熔体中一部分高价铁离子被还原, 加之引入 SnO₂, 双重作用使得样品中的二价铁含量增多, 釉面蓝色调加深。

2) P⁵⁺的引入易促进液-液不混溶产生分相小液滴, 因此产生局部蓝色乳光结构色。引入高离子势 Ca²⁺促进液相分离形成少量蓝色花纹, 其第二相粒子平均粒径约为 250 nm。再引入 Sn⁴⁺二者协同作用与 Si⁴⁺争夺桥氧 O²⁻形成不同于[SiO₄]⁴⁻四面体的结构, 蓝色不规则花纹明显, 且由于 SnO₂ 以四配位的形式引入玻璃网络结构单元, 在釉玻璃中相互连接, 使质点不易移动, 分相液滴尺度明显减小。

3) Ca₃(PO₄)₂ 与 SnO₂ 的引入导致釉玻璃体中铁元素存在状态发生变化, 此外分相结构形成的非晶结构色会改变铁元素的配位形式与分布状态, 从而使化学色发生变化。最终化学色与结构色耦合使引入 Ca₃(PO₄)₂ 的釉面呈蓝黄色, 加入 Ca₃(PO₄)₂ 与 SnO₂ 的釉面呈现蓝绿色且出现大量不规则蓝色花纹。

参考文献:

- [1] 董伟霞, 包启富, 顾幸勇, 等. 利用金属尾矿制备高温无光黑釉[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(9): 61–64.
DONG Weixia, BAO Qifu, GU Xingyong, et al. J China Ceram(in Chinese), 2016, 52(9): 61–64.
- [2] ROMERO M, RINCÓN J, ACOSTA A. Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass-ceramic glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(6): 883–890.
- [3] WANNA C, FONTES, JOSÉ M, FRANCO DE CARVALHO, LUANA C.R, ANDRADE, et al. Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to “brown porcelain”[J]. Construct Building Mater, 2019, 206: 111–121.

- [4] CHEN Y, ZHANG Y, CHEN T, et al. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings[J]. Construct Building Mater, 2013, 38: 1083–1088.
- [5] ZHU J, SHI P, WANG F, et al. Preparation of separative-phase fancy glaze derived from iron ore slag[J]. Ceram Inter, 2016, 42(4): 5250–5257.
- [6] 吴国流. 简述宜兴紫砂泥地质特征[J]. 江苏陶瓷, 1991, 2: 33–36.
WU Guoliu. J Jiangsu Ceram(in Chinese), 1991, 2: 33–36.
- [7] 王平, 易峰. 紫砂陶中 Fe_2O_3 热变化规律与作用[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10(1): 33–36.
WANG Ping, Yi Feng. J China Ceram Ind(in Chinese), 2003, 10(1): 33–36.
- [8] 王静. 中国古代透明青瓷釉自还原法仿制及呈色规律研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
WANG Jing. Study on the production of the ancient Chinese transparent celadon green glazes by self-reduction and the coloring mechanism (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2014.
- [9] 陈国平. 玻璃的配料与熔制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 46–78.
- [10] 顾晓朦, 唐奇. 固体还原法对色釉呈色影响研究[J]. 佛山陶瓷, 2017, 27(8): 13–15.
GU Xiaomeng, TANG Qi, J Foshan Ceram(in Chinese), 2017, 27(8): 13–15.
- [11] 李家科, 张军贵, 周健儿, 等. 自还原法制备高温生料铜红釉[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(3): 372–375.
LI Jiako, ZHANG Jungui, ZHOU Jianer, et al. J Ceram(in Chinese), 2012, 33(3): 372–375.
- [12] 吴隽, 李其江, 吴军明, 等. 还原剂及工艺因素对钧红分相窑变釉呈色的影响[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 372–375.
WU Juan, LI Qijiang, WU Junming, et al. J Ceram(in Chinese), 2011, 32(3): 372–375.
- [13] 李晓池. 自还原法制备铜红釉[J]. 西安科技学院学报, 2002, 22(1): 104–108.
LI Xiaochi. J Xian Univ Sci(in Chinese), 2002, 22(1): 104–108.
- [14] 贺鹏, 王芬, 朱建锋, 等. 青瓷釉的自还原法制备及机理研究[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(11): 58–66.
HE Peng, WANG Fen, ZHU Jianfeng, et al. J China Cera(in Chinese), 2019, 55(11): 58–66.
- [15] ZHU J F, SHI P, WANG F, et al. Preparation of the moon-white glaze by carbothermic reduction of Fe_2O_3 and SiC [J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(16): 4603–4609.
- [16] 施佩, 王芬, 赵广民, 等. 磷酸钙含量对青瓷釉色的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1775–1781.
SHI Pei, WANG Fen, ZHAO Guangmin, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1775–1781.
- [17] 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 Weihui, LIAO Qili. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(2): 230–235.
- [18] 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): 1727–1732.
WANG Jiahuan, WANG Fen, SHI Pei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 1727–1732.
- [19] SHI P, WANG F, ZHU J, et al. Effect of phase separation on the Jian ware blue colored glaze with iron oxide[J]. Ceram Inter, 2018, 44: 16407–16413.
- [20] ZHANG B, ZHU J F, Shi P, et al. Achieving tunable sky–blue copper glaze and coloring mechanism by the introduction of phosphorus[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39: 1925–1931.
- [21] CHENG X, KE S, WANG Q, et al. Characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain[J]. Ceram Inter, 2012, 38(6): 4901–4908.
- [22] 白逸纹. 汝瓷之科学验证[D]. 台北: 国立台湾大学, 2018.
BAI Yiwen. Scientific verification of Ru porcelain(in Chinese, dissertation). Taiwan: National Taiwan University, 2018.
- [23] 王芬, 苗建民, 侯佳钰, 等. 钧瓷天蓝、天青釉色中氧化铁的呈色作用[J]. 故宫博物院院刊, 2012(3): 100–108.
WANG Fen, MIAO Jianmin, HOU Jiayu, et al. Palace Mus J(in Chinese), 2012(3): 100–108.
- [24] 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 Chaowu. Glass Enam(in Chinese), 2004, 32(6): 38–42.
- [25] OMRAN M, FABRITIUS T, ELMANDY A M, et al. XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore[J]. Appl Surf Sci, 2015, 345: 127–140.
- [26] J.R. GAITÁN-ARÉVALO A, L.A. GONZÁLEZ, J. ESCORCIA-GARCÍA. Cubic tin sulfide thin films by a Sn–NTA system based chemical bath process[J]. Mater Lett, 2021, 286: 129222.
- [27] YADAV A K, SINGH P. A Review of the Structures of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy[J]. RSC Adv, 2015, 5: 67609–67583.
- [28] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, et al. Raman spectra study of iron phosphate glasses with sodium sulfate[J]. Jnal of Mol Struct, 2012, 1013: 134–137.
- [29] 张文丽, 金建国, 张晓丽. Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 – SnO_2 系统的分相与析晶[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 205–209.
ZHANG Wenli, JIN Jianguo, ZHANG Xiaoli. J Inorg Mater(in Chinese), 2005, 20(1): 205–209.
- [30] 马铁成. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 163.
- [31] 周雅琴, 曹春娥, 卢希龙, 等. 分相乳浊釉的研究现状与发展趋势[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(4): 528–533.
ZHOU Yaqin, CAO Chune, LU Xilong, et al. J Ceram(in Chinese), 2012, 33(4): 528–533.
- [32] 施佩. 五代耀州窑、北宋汝窑及南宋官窑青瓷釉的比较研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
SHI Pei. Comparative study on Celadon glazes of the Five dynasty Yaozhou kiln, Northern Song dynasty Ru kiln and Southern Song dynasty Guan kiln (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019.