

釉熔体中 Fe_2O_3 的析晶过程及釉面呈色

黄旭春¹, 展红全¹, 刘 权¹, 宋艺辉¹, 何沈超¹, 李 芾¹, 汪长安², 谢志鹏²

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 的多元釉系统中, 通过研究不同氧化铁含量釉熔体的显微结构及析晶行为规律, 揭示了釉面不同呈色的机理。结果表明: 磷酸钙促进了釉系统中的分相作用, 进而对釉面呈色起到重要作用; 当氧化铁浓度较小时, Fe^{3+} 以离子形式存在, 这时 Fe^{3+} 以化学发色为主导致釉面呈现墨绿色; 随着氧化铁的增加, 釉层分相作用加强其相界面增大, 入射光在大量的相界面间经过多次的散射和消耗被吸收, 最终形成釉面的黑色效果; 过量的氧化铁会从釉层硅酸盐网络体系中析出, 形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体导致釉面呈现出红色; 釉层的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体继续长大形成针状阵列排布结构, 进而对入射光进行相干散射形成釉面的银灰色效果。随着氧化铁用量的变化, 化学发色和结构发色的共同作用形成釉面的不同呈色效果。

关键词: 釉; 氧化亚铁; 分相; 析晶; 化学色; 结构色

中图分类号: TQ174.73 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2448-07

网络出版时间: 2022-08-12



Correlation Between Glaze Color and Crystallization Process of Fe_2O_3 in Glaze Melt

HUANG Xuchun¹, ZHAN Hongquan¹, LIU Quan¹, SONG Yihui¹, HE Shenchao¹, LI Fu¹, WANG Changan², XIE Zhipeng²

(1. Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The coloration mechanism of different glazes in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ multi-element glaze system was revealed via investigation of the microstructure and crystallization behavior of glaze melts with different iron oxide contents. The results show that the phase separation in glaze is improved by calcium phosphate, which plays an important role in glaze color. Fe^{3+} ions exist at a lower iron oxide content. The chemical color of Fe^{3+} ions results in a dark-green glaze. The phase separation effect of glaze layer increases and the phase interface becomes larger with the increase of iron oxide content. Due to multiple scattering and consumption by massive phase interfaces, the incident light is absorbed and a black glaze appears at an excessive iron oxide content. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals can be precipitated from silicate glaze, and glaze surface appears red color. A needle-like array structure can be formed in the growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals, interfering with an incident light and resulting in silver-gray glaze. It is indicated that the interaction of chemical color and structural color induces different color rendering effects of glaze with the change of iron oxide content.

Keywords: glaze; ferrous oxide; phase separation; crystallization; chemical color; structural color

氧化铁作为在陶瓷材料中的重要着色剂, 有着悠久的历史。早在新石器时期的彩陶中, 含氧化铁的赭石已被应用于陶瓷表面进行绘彩^[1]。随着社会的发展进步, 产生了以氧化铁为主的系列有名铁系

釉, 如青釉、黑釉(包括兔毫、油滴天目、木叶天目)、柿叶红釉瓷等^[2]。利用晶体对陶瓷釉面进行装饰是中国陶瓷技术的创新发明^[3-6], 很多学者展开了系列有关氧化铁及相关晶体在釉熔体中的研究,

收稿日期: 2021-12-13。 修订日期: 2022-01-03。

基金项目: 国家自然科学基金(52062020、21661017); 江西省自然科学基金(20212BAB204036)。

第一作者: 黄旭春(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 展红全(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-13. Revised date: 2022-01-03.

First author: HUANG Xuchun (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1584224996@qq.com

Correspondent author: ZHAN Hongquan (1974—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: zhq_0425@163.com

对其在釉熔体中的作用和呈色机理进行了诸多探索^[7-8]。1984 年, 陈显求等对铁红釉展开了系列研究, 分析了釉中多次液相分离的形态和孤立相及连续相的组成, 揭示了铁红釉的相分离形成机理, 为铁红釉的研究建立科学依据^[9]。2012 年, 林营等通过对非晶态固体中铁离子的配位体和配位数以及与其他离子的极化作用研究, 分析了其呈色的物理化学基础, 为进一步开发含铁釉产品提供了研究基础^[10]。2014 年, 王超等通过对 $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系分相釉的研究, 发现 Si/P 摩尔比对铁红色釉面的产生起关键作用, 主要原因是由于釉层液液分相促进 Fe_2O_3 富集或偏析造成的^[11]。同年, Dejoie 等通过对黑釉建盏的研究, 揭示了油滴釉和兔毫釉中 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的形貌, 指出 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体以周期性的二维方式排列于釉层表面^[12]。2015 年, 朱聪旭等研究了釉料中氧化铁含量对钧瓷呈色及釉层微观结构的影响, 并解释了不同气氛对铁离子价态和釉面的影响^[13]。2018 年, 王毅等在窑变釉研究中发现聚集在微相中的 Fe_2O_3 形成釉面蓝色条纹, 而微纳米尺寸的短程分相结构形成结构色, 釉中多种化学色耦合结构色从而形成窑变的复杂呈色^[14]。同年, 候佳钰对河南钧釉进行研究, 分析了 Fe 和 Cu 的化学着色和釉层中纳米结构呈色对于钧瓷釉色的贡献^[15]。2020 年, 李玫等设计并制备 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多元系统高温釉, 在该釉系统中成功获得 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 析晶层, 并发现釉表面析出规则取向排列的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体及其特殊的结构呈色现象^[16]。2020 年, 石小涛等研究了铁红花釉、华北油滴釉和建阳油滴天目釉三种铁系分相釉, 对其分相、析晶及釉面显色等之间的关联机理进行了深入探讨^[17]。2021 年, Yoshihiro 等通过研究日本传统的备前焰器, 发现 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与尖晶石结构化合物之间的晶体关系, 并采用传统的方法实现了 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的工业化生产^[18]。这些研究为釉熔体中 Fe_2O_3 晶体的行为规律研究提供了重要贡献。然而,

对于 Fe 离子如何参与釉层网络结构, 改变釉层显微结构及对釉面呈色机理还缺乏系统的研究。本研究是在 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 釉系统中, 通过改变氧化铁的添加量, 来调控釉层的微观结构及氧化铁的析晶行为, 揭示釉层结构变化与釉面呈色之间的关系, 为现代釉料的制备提供了理论基础。

1 实验

1.1 样品制备

釉料使用的矿物原料化学成分见表 1。基础釉配方中的矿物组成分别为: 磷酸钙 16.0% (质量分数, 分析纯)、高岭土 14.0%、石英 23.8%、钠长石 35.7%、滑石 9.9%、羧甲基纤维素钠(CMC) 0.5%, 在基础釉配方中添加 0~15.8% 的氧化铁作为变量。实验用釉为生料釉, 将所有矿物原料以 1.0:1.3 的比例加水混合, 充分球磨 30 min 后过筛处理得到细度 <60 μm 的釉浆。随后将釉料浸涂在直径 40 mm 的坯饼上, 得到 1 mm 左右厚度的釉层。将样品在烘箱中以 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 10 h, 然后在实验室电炉, 于氧化气氛下, 以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 400 $^{\circ}\text{C}$ 并且在该温度下保温 30 min, 然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 90 min, 再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min, 最后, 样品自然冷却到室温。

1.2 样品表征

用 WSD-3C 型白度计分别测试产物的色度值 (L^* , a^* , b^*), 其中: L^* 为明度; a^* 为红度; b^* 为黄度。用 Lambda850 型紫外-可见漫反射光谱测量产物的光反射率。用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率为 1($^{\circ}$)/min, 2θ 为 $5^{\circ}\sim 95^{\circ}$ 。用 SU8010 型扫描电子显微镜分析产物的微观形貌, 先用 10% 氢氟酸溶液蚀刻样品 30 min, 用 IXRF Model 550I 型能量色散 X 射线能谱分析产物元素组成。

表 1 釉矿物原料化学组成
Table 1 Chemical composition of raw materials for experiment glaze

w/%

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ignition loss
Albite	69.10	17.20	0.50	3.50	1.00	0.50	7.00	1.20
Kaolin	45.91	38.53	0.16	0.56	0.14	0.40	0.21	13.60
Talc	57.78	0.34	0.07	1.84	29.04			4.05
Quartz	99.30	0.25	0.03	0.21	0.09			

w—Mass fraction.

2 结果与讨论

2.1 氧化铁对釉面影响

图 1 为不同氧化铁含量对釉面的影响。由图 1 可以看出, 氧化铁含量的增加, 釉面颜色发生明显的变化。当氧化铁含量为 0 时, 釉面表现出白色微乳浊效果(图 1a); 引入 2.9% 的氧化铁时, 釉面颜色转变为墨绿色(图 1b); 继续增大氧化铁的用量到 4.8% 时, 釉面变为黑色(图 1c); 当继续加大氧化铁的用量到 8.3% 时, 釉面颜色变化为棕色并且在釉面析出红色的斑点(图 1d)。增大用量到 10.6% 时, 红色析出物不断增多连接成片, 釉面表现出鲜艳红色效果(图 1e)。增加氧化铁用量到 14.5% 时, 发现釉面大部分红色几乎消失, 釉面显现出银灰色效果(图 1f)。这表明, 釉中氧化铁含量对釉面颜色具有重要作用, 在不同含量的氧化铁影响下, 釉层的显微结构发生改变, 不同釉层结构能够与入射光发生反射、折射、散射等效果, 进而改变釉面效果。

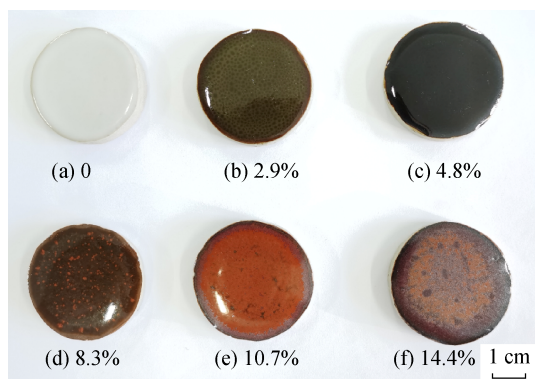


图 1 氧化铁的用量对釉面的影响

Fig. 1 Glaze samples with different iron oxide contents

2.2 釉面色度变化

对釉面的 L^* 、 a^* 、 b^* 值进行测量, 其结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, L^* 、 a^* 、 b^* 数值变化规律和釉面呈色变化趋势基本一致。明度值 L^* 在不含氧化铁的时候几乎达到 74, 这和釉面的白色效果匹配。氧化铁含量增加, 明度值迅速下降, 当含量增加到 4.8% 时, 其 L^* 值达到最小(即 7), L^* 之所以达到最小值是由于釉面呈现黑色所导致。再继续增加氧化铁含量, 明度值稍有增加。当氧化铁含量达到 10.6% 时, 明度值回升到 30, 以后基本保持不变。 a^* 值是釉面的红度值, 在氧化铁含量 8.3% 之前, 釉面 a^* 值变化不明显。在 8.3% 以后, 随着氧化铁含量的增加 a^* 值迅速增加, 到 10.6% 时 a^* 值达到最大, 随后迅速下降。显然 a^* 值与釉面红色析出物的多少

存在着直接关联, 红色析出物越多其值越大。 b^* 值表示釉面黄度值, 变化曲线显示出 2 个峰值: 当氧化铁含量从 0 增加到 2% 时, 出现第 1 个峰, 后又迅速下降, 随着氧化铁的增加釉面颜色从白色变为黄绿色, b^* 值因而迅速增加; 当氧化铁含量增加到 5% 左右, b^* 值落到谷底, 显然该值是由于釉面呈现黑色导致的; 增加氧化铁含量 b^* 值迅速增加, 当到达 10.7% 时 b^* 值最大, 随后迅速回落。

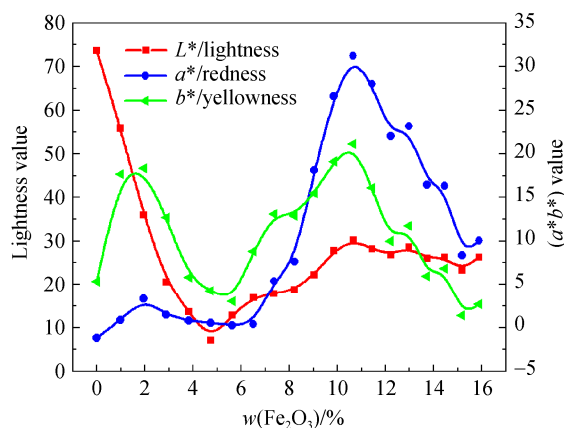


图 2 釉面 L^* 、 a^* 、 b^* 值随氧化铁含量变化曲线

Fig. 2 L^* , a^* , b^* value of glaze samples with different iron oxide contents

2.3 釉面漫反射光谱

对釉面的紫外-可见光反射光谱进行研究, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出: 随着氧化铁含量增加, 不同釉面可见光反射光谱表现出明显差异。图 3 中不含氧化铁的釉面反射光谱, 在 400~900 nm 的可见光范围内具有较大反射率(其值为 55%), 显然高白度釉面表现出对可见光的较强反射能力。随着氧化铁引入, 釉面可见光反射率出现明显下降, 尤其是波长小于 500 nm 的蓝色波段反射率下降最大, 这和釉面由白色逐渐变为墨绿色的趋势相吻合。继续添加氧化铁含量达到 4.8% 时, 釉面可见光反射率达到最低(约 6%), 釉面呈现出黑色效果, 说明可见光可能在釉层特殊结构中经历不断的散射和消耗被吸收。然而继续增加氧化铁含量, 可见光谱在 600~750 nm 的红光波段显示出 1 个宽峰, 该峰随釉中红色析出物的增加明显增强, 在氧化铁含量达到 10.7% 时达到最强。随后再增加氧化铁含量, 釉中红色析出物进而转化和减少, 600~750 nm 红色波段宽峰明显减弱, 而 400~550 nm 波段的光谱反射率有轻微提高, 显然和釉面银灰色析出物关系密切。以上可见光谱分析显示, 氧化铁的添加显著引起釉面可见光光谱变化, 根本原因在于氧化铁的引

入会造成釉层内部显微结构改变, 从而对可见光有着不同作用。

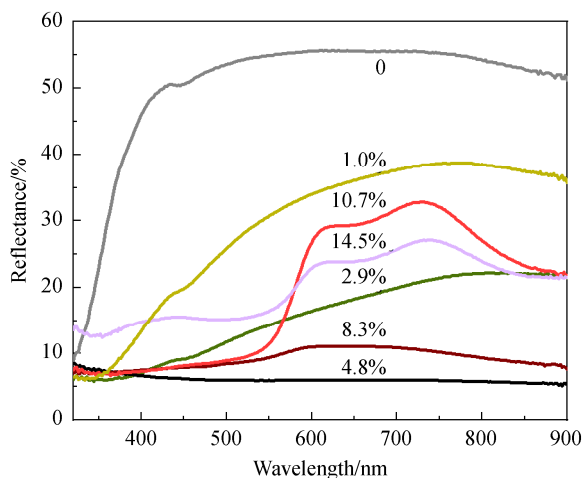


图 3 不同氧化铁含量釉样品的紫外-可见光反射谱

Fig. 3 UV-Vis reflectance spectra of glaze samples with different iron oxide contents

2.4 釉层物相

为进一步研究氧化铁含量对釉层内部结构的影响, 对釉样品进行 XRD 分析, 如图 4 所示。当不添加氧化铁时, 有一定数量的微弱衍射峰出现, 分析显示其晶体析出物为莫来石 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 和硅酸镁钙 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。由于上述晶体存在, 其与釉层多相玻璃体系存在较大折射率差异, 进而导致釉面对可见光具有一定的反射能力, 最终釉面呈现白色。随着氧化铁加入, 该衍射峰迅速减小, 当氧化铁添加量为 4.8% 时, 衍射峰甚至消失。显然少量氧化铁参与釉熔体网络结构, 促进晶体熔解, 形成一种非晶态结构, 晶体的消失导致釉层对光的反射能力下降, 因而釉样品反射率明显减小。其次该非晶态结构可能会加强可见光在釉层的内部散射和消耗, 使其反射降低, 釉面表现出黑色效果。继续添加氧化铁量到 8.3% 时, XRD 谱中出现明显衍射峰, 分析显示该峰为磷铝铁钠石 $\text{AlFe}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$, 此外还有微弱的赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体衍射峰出现。很明显, 随着氧化铁过量添加, 铁离子从釉层网络结构中以和其他离子聚合或者单独的形式析出, 这和釉面颜色转为棕色以及红色斑点析出现象基本吻合。当氧化铁添加量到 10.7% 时, XRD 谱中出现明显赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体衍射峰, 说明有大量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体从釉层中结晶析出, 导致釉面呈现大面积红色效果, 光谱也表现出明显红色波峰。继续增加氧化铁量到 14.5%, XRD 谱中赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体衍射峰增强, 过多氧化铁添加量会导致大量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体从釉层

中单独析出, XRD 谱中发现其 35.6° 的 $[110]$ 峰远高于其他峰, 该结果揭示晶体生长在 (001) 方向得到增强, 晶体生长形貌发生变化, 导致釉面由红色转变为银灰色效果。以上结果表明, 随着氧化铁添加, 釉层内部结构和晶体都在发生变化, 导致釉面呈现出不同颜色。

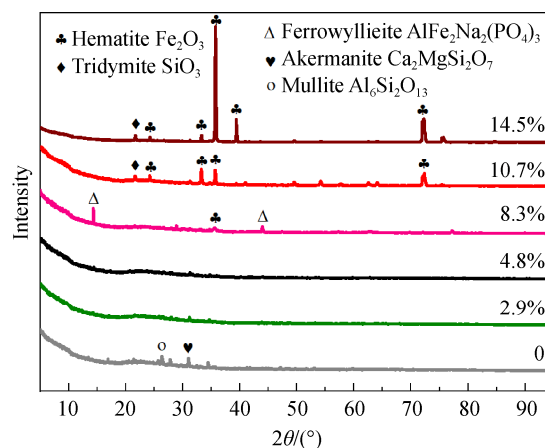


图 4 不同氧化铁含量釉样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of glaze samples with different iron oxide contents

2.5 釉层结构与组成

为进一步揭示釉层微观结构, 利用 SEM 和 EDS 分析釉层显微结构和化学组成, 结果如图 5 和表 2 所示。由图 5a 可以看出, 有大量长度约 500 nm 的针状晶体或短棒状晶体, 结合 XRD 分析 2 种晶体分别为莫来石 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。观察到大量尺寸约 240 nm 左右的孔洞分布于釉层中, 显然是釉层中出现相分离结构, 再经 HF 腐蚀后形成。在釉熔体中, P^{5+} 的电场强度为 2.1 而 Si^{4+} 为 1.57^[19], 具有高场强的 P^{5+} 对游离氧的争夺能力强于 Si^{4+} , 将其添加到釉熔体中会增加釉系统的不相融性, 导致形成富 Si 相和富 P 阳离子相的相分离结构。富 Si 相易于腐蚀, 从而形成釉层中孔洞结构。釉层中的相分离结构以及析出晶体都能明显增加釉面对可见光的反射, 因而釉面呈现白色乳浊效果。

当釉系统中引入氧化铁量到 2.9% 时, 如图 5b 所示, 分相颗粒尺寸增加到约 450 nm, 析出晶体减少。氧化铁的引入促进釉层相分离作用, 进而形成较大分相颗粒^[20]。氧化铁在釉熔体中的作用主要是: 氧化铁的加入使得釉系统内不混溶性增加, 促进分相产生^[21]。由于 Fe^{3+} 的场强较高, 其进一步强化了釉层相分离程度, 和 Ca、Mg 等阳离子与网络形成体阳离子 P 富集于同一相中, 而另外一相则是富 Si 相。显然随着分相颗粒增大, 其两相界面也随

之增加, 入射光因在界面间经历多次散射后, 其反射强度也急剧降低。在釉层中, 当 Fe^{3+} 浓度较小时, Fe^{3+} 以四面体 $[\text{FeO}_4]$ 存在, 具有与硅氧四面

体 $[\text{SiO}_4]$ 相似的结构, 共同形成非晶态釉熔体, 这时 Fe^{3+} 以离子化学发色为主, 因而釉面呈现出墨绿色的着色效果^[10, 22]。

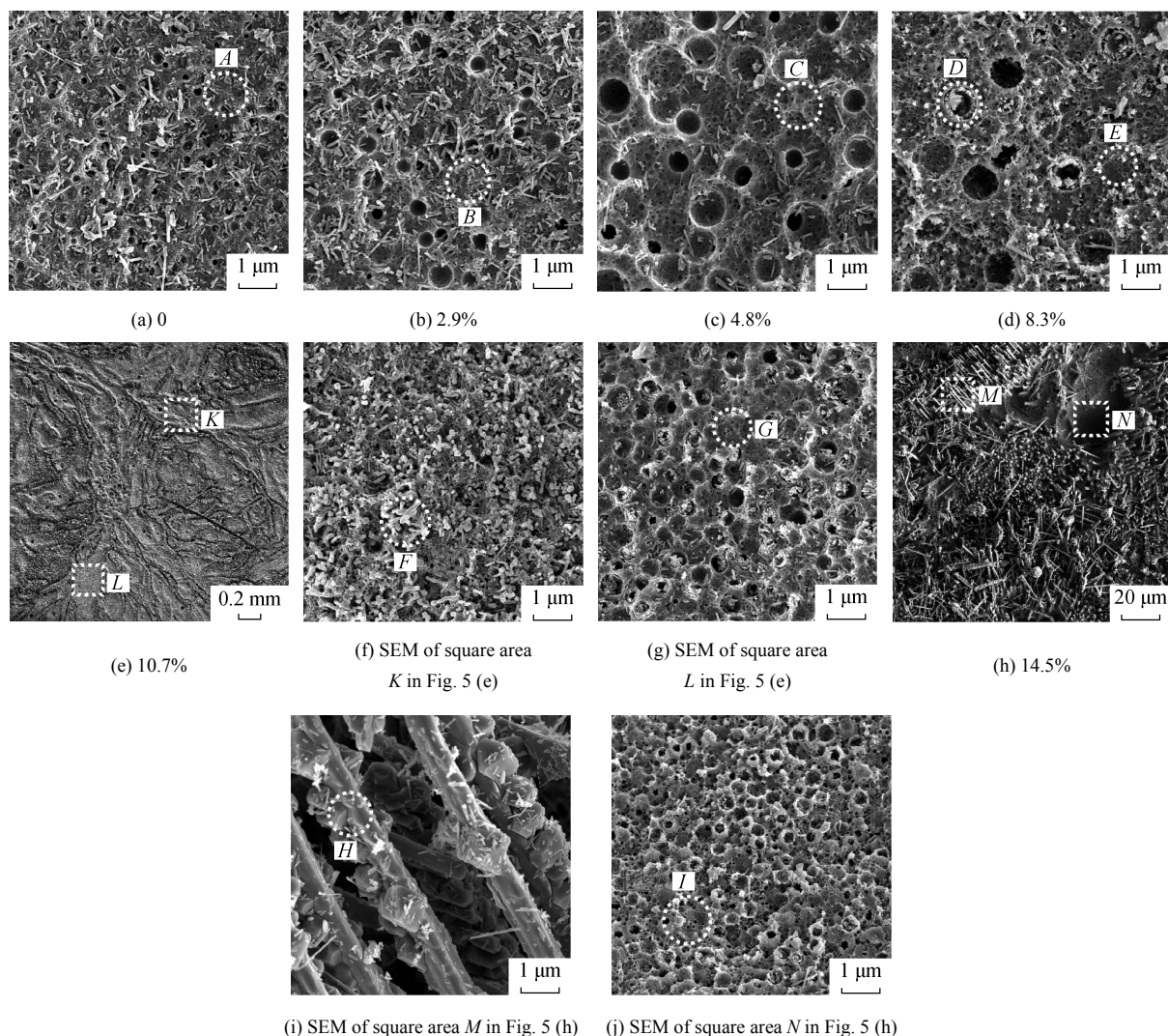


图 5 不同氧化铁添加量的釉样品 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of glaze samples with different iron oxide contents

表 2 不同氧化铁添加量釉样品的 EDS 数据

Area	Si	Al	Mg	Ca	P	Fe	Na
A	32.2	7.4	2.2	1.3	2.7	0.5	2.2
B	26.0	7.5	2.9	1.7	3.8	0.9	2.5
C	28.6	7.0	2.5	1.6	3.0	1.5	2.1
D	23.0	6.6	3.4	2.3	5.9	3.3	2.5
E	28.8	7.5	3.0	2.4	4.8	2.9	2.4
F	26.1	7.0	2.7	3.7	5.6	7.9	2.2
G	26.9	6.7	2.8	2.4	5.0	3.6	2.3
H	13.7	3.5	1.9	0.5	2.9	19.4	2.4
I	38.5	8.2	2.3	2.5	5.1	4.5	2.0

x —Mole fraction.

继续添加氧化铁量到 4.8% 时, 结果如图 5c 所示。由图 5c 可见, 釉层中分相颗粒尺寸增大到 800 nm 左右, 显然随着氧化铁加入, 分相作用不断加强, 相分离颗粒明显增大。SEM 观察到析出晶体几乎消失, 显然其不断熔于釉层结构中, 在图 4 的 XRD 谱中其晶体峰的消失证明了这时釉熔体形成一种非晶态网络结构。这种非晶态结构具有强烈的相分离特征, 其分相颗粒分布均匀, 尺寸较大, 具有较大的两相界面。当入射光进入到釉层中, 在不同相界面间经历无数次散射后, 大部分入射光会被釉层吸收和消耗, 因而反射强度降低到接近于 0, 最终釉面观察到黑色效果。

继续添加氧化铁量到 8.3%, 如图 5d 所示, 釉层中仍然存在大量分相孔洞, 其尺寸没有太大变化, 但是在孔洞边界析出有大量纳米颗粒, EDS 显示颗粒含有更多 Fe 和 P 元素及更少的 Si 元素, 结合 XRD 分析该纳米颗粒为磷铝铁钠石。在富含 Fe 等阳离子相区域, 观察到有大量几十纳米的颗粒析出, 结合 XRD 得出该纳米晶体为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。显然过多的氧化铁不再参与釉层网络结构, 而是从中析出: 1) 由于相界面能量较高, Fe 离子优先从该处析出, 形成处于相界面的磷铝铁钠石纳米晶体; 2) 由于富 Fe 区域阳离子浓度较高, 成核比较容易, 在该相区析出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体。在这 2 种晶体的作用下, 釉面呈现出棕色效果, 釉面红色斑点即是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体。

当氧化铁量增加到 10.4%, 如图 5e 所示, 大量晶体析出, 集聚在釉层表面。进一步放大 SEM 观察, 如图 5f 所示, 可以看到这些晶体是大约 400 nm 的短棒形状, EDS 显示 Fe 含量非常高, 结合 XRD 结果分析该晶体是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体。继续观察釉层中仍然存在着大量分相结构, 如图 5g 所示, 分相尺寸减小到 500 nm 左右, 在 2 相界面处仍可以看到有大量晶体析出。正是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的大量析出、布满釉面, 导致釉面出现红色。据报道金属离子的配位数对其光谱特性和着色作用具有重要的影响, 釉熔体中 Fe^{3+} 能以八面体 6 配位 $[\text{FeO}_6]$ 和四面体 4 配位 $[\text{FeO}_4]$ 2 种结构状态存在。随着釉熔体中氧化铁浓度的增加, $[\text{FeO}_4]$ 配位体转变成 $[\text{FeO}_6]$ 配位体, 配位数的改变导致晶体场能变化, 釉面的光吸收行为和呈色发生明显变化, 即从四配位时的墨绿色转变为八配位时的红色^[10, 22]。

当氧化铁添加量到 14.5% 时, 如图 5h 所示, 釉层析出大量针状晶体, EDS 显示 Fe 含量极高, 结合 XRD 结果可以得出该晶体是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体。显然随着氧化铁增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体不断长大, 其在 (001) 方向的生长优势明显, 最终形成针状晶体。进一步对其进行放大 SEM 观察, 如图 5i 所示, 针状晶体成有规律的阵列分布, 其分布可以构成简单光子晶体结构, 进而对可见光形成相干散射^[23], 使釉面呈现出银灰的结构色效果。如图 5j 所示, 釉层中仍然存在着大量分相结构, 其尺寸减小到 400 nm 左右。

2.6 釉层结构演变机理

综合以上分析, 随着氧化铁用量变化的釉层结构演变示意如图 6 所示。由图 6 可知: 1) 当不添

加氧化铁时, 基础釉在磷酸钙作用下发生相分离作用, 生成的大量分相球形颗粒和釉中析出的针状晶体对可见光进行了有效反射, 因而釉面呈现白色乳浊效果(图 6a); 2) 氧化铁的添加, 促进了釉层分相作用, 分相颗粒逐渐增大并伴随着晶体数量明显减少, 增大的分相界面增强了入射光散射和内耗, 最终在着色离子和分相结构的共同作用下导致釉面呈现出黑色效果(图 6b~图 6c); 3) 随着氧化铁量添加, 其逐渐从釉层网络中析出, 析出优先发生在分相界面以及富铁相区域, 釉面析出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体聚集连接形成釉面红色效果(图 6d~图 6e); 4) 过量添加氧化铁使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体在 (001) 方向得到优势生长形成针状晶体, 该晶体以阵列排布显示出对入射光的干涉, 形成了釉面银灰色效果(图 6f)。

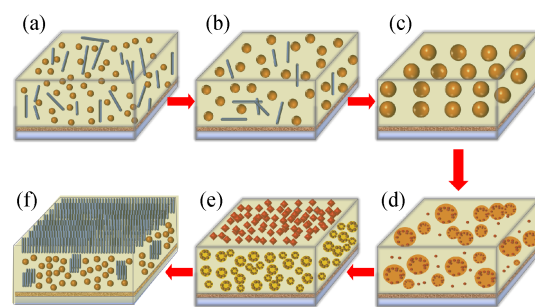


图 6 不同氧化铁含量的釉层结构演变示意图

Fig. 6 Structural evolution diagram of glaze microstructure with different iron oxide contents

3 结论

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 的多组分釉体系中, 通过添加不同含量的氧化铁来调控釉熔体显微结构, 进而实现了釉面不同呈色效果。该釉系统由于引入磷酸钙, 形成了具有不同组成的相分离结构。氧化铁的加入可以明显促进釉层分相作用, 这种相分离结构可以明显对入射光进行多次散射和内耗, 使釉面呈现黑色效果。

随着氧化铁含量增加, 铁离子从釉层析出生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体, 由于配位场改变, 釉面呈现出红色效果。随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的生长, 其在釉面形成针状阵列排布, 形成光子晶体结构, 釉面便显出银灰的结构呈色现象。通过釉熔体的显微结构及其析晶行为规律的研究, 揭示了离子的化学发色及釉层结构发色对于釉面不同呈色的机理。该研究进一步丰富了陶瓷色釉的呈色机理, 也为发现具有结构色彩的陶瓷材料提供新的思路和见解。

参考文献:

- [1] 杨敏. 历代铁系釉的发展及其影响[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2009.
YANG Min. The development and influence of iron glaze in the past dynasties (in Chinese, dissertation). Jingdezhen: Jingdezhen Ceramics Institute, 2009.
- [2] 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.
- [3] 展红全, 吴传琦, 宋艺辉, 等. 基于非晶光子晶体结构的釉面可见光反射增强机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 894–902.
ZHAN Hongquan, WU Chuanqi, SONG Yihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 894–902.
- [4] 展红全, 杨贤锋, 江向平, 等. 种子诱导结晶釉中硅酸锌晶化动力学[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(12): 1571–1578.
ZHAN Hongquan, YANG Xianfeng, JIANG Xiangping, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(12): 1571–1578.
- [5] ZHAN H Q, Wu C Q, Deng C, et al. Structural whiteness of the multi-component glaze dependence on amorphous photonic crystals, Front Mater Sci, 2019, 13(2): 1668–1674.
- [6] ZHAN H Q, Wu C Q, Deng C, et al. Formation mechanism of titania based opacified glaze with novel core-shell nanostructure[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1668–1674.
- [7] 邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 等. 利用铬铁废渣制备黑色陶瓷釉[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 396–402.
QIU Baixin, GU Xingyong, DONG Weixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 396–402.
- [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. J China Ceram (in Chinese), 2010, 46(8): 20–25.
- [9] 陈显求, 黄瑞福, 孙荆, 等. 铁红釉中多次液相分离的形态和各相的组成[J]. 硅酸盐学报, 1984(2): 236–242.
CHEN Xianqiu, HUANG Ruifu, SUN Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 1984(2): 236–242.
- [10] 林营, 王芬, 朱建锋, 等. 非晶固体中铁离子的色变机理分析[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(7): 13–15.
LIN Ying, WANG Fen, ZHU Jianfeng, et al. J China Ceram (in Chinese), 2012, 48(7): 13–15.
- [11] 王超, 黄春娥, 陆小荣. $R_2O-RO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ 系分相釉的研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(11): 3017–3021.
WANG Chao, HUANG Chune, LU Xiaorong. J Synth Cryst (in Chinese), 2014, 43(11): 3017–3021.
- [12] 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): 1–9.
- [13] 朱聪旭, 周利航, 陈志峰, 等. 釉烧工艺及氧化铁含量对钧瓷呈色及微观组织的影响[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(5): 64–68.
ZHU Congxu, ZHOU Lihang, CHEN Zhifeng, et al. J China Ceram (in Chinese), 2015, 51(5): 64–68.
- [14] WANG Y, YU S, CHU J, et al. Study on the copper and iron coexisted coloring glaze and the mechanism of the fambe[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(10): 3681–3688.
- [15] HOU J, TRINITAT P, YUAN L, et al. Jun ware glazes: Chemistry, nanostructure and optical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(12): 4290–4302.
- [16] 李玫, 李伟东, 鲁晓珂, 等. 铁系结晶釉的可控制备与装饰效果[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1134–1144.
LI Mei, LI Weidong, LU Xiaoke, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1134–1144.
- [17] 石小涛. 铁系分相艺术釉的制备工艺与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
SHI Xiaotao. Preparation and mechnism of Fe-series phase separation art glazes (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [18] KUSANO Y, NAKATA H, PENG Z, et al. Studying and utilizing traditional technologies: microstructure and formation mechanism of $\epsilon-Fe_2O_3$ on traditional Japanese bizen stoneware[J]. ACS Appl Mater Inter, 2021, 13(32): 38491–38498.
- [19] 杨长安. 分相釉及其结构呈色的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
YANG Changan. Research on separative-phase glaze and its structural color (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2016.
- [20] 简丽勇. $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 系非晶分相釉的结构及光学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
JIAN Liyong. The microstructure and optical properties of amorphous phase-separation glaze in a $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ system (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 方文兵. 基于光子晶体的光子颜料的制备及其应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
FANG Wenbing. Preparation and application of photonic-crystals pigments (in Chinese, dissertation). Suzhou: Soochow University, 2020.