

无铅绿釉的 Cu^{2+} 着色对烧结温度的敏感性温梦涛¹, 张效华¹, 张 佩¹, 岳振星²

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021;

2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 由于全世界对环境保护和可持续发展的关注, 陶瓷釉料的无铅化研究成为陶瓷科学与技术领域的一个重要议题。利用景德镇地区的传统陶瓷原料, 采用 Cu^{2+} 着色, 成功实现吉州窑绿釉无铅化制备, 研究了铜釉色彩对烧结温度的敏感特性。结果表明: 随着烧结温度升高, 釉层黏度逐渐降低, 釉面依次呈现青蓝、淡绿、绿色, 在 1280 °C 时达到釉面最佳效果。釉面主要以 Cu^{2+} 的绿色呈色为主, 随着烧结温度的提高, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的摩尔比逐渐增大, 釉面则从蓝绿色向青绿色转变。样品均存在圆形和蠕虫状 2 种相分离结构, 当烧结温度较高时, 相分离结构收缩并进一步生长成大尺寸圆形相分离液滴, 发生 Mie 散射产生白色乳光, 加深釉面呈色。吉州窑无铅绿釉的呈色机制是由铜离子价态和相分离结构的协同耦合作用的结果。

关键词: 无铅绿釉; 烧结温度; 相分离结构; 铜离子; 呈色机制

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3824-08

网络出版时间: 2024-11-15



随着全球对环境保护和人类健康的日益重视, 陶瓷釉料的无铅化研究成为陶瓷科学与技术领域的一个重要议题^[1-2]。特别是对于复现具有丰富历史文化价值的古代陶瓷釉色, 如何在不使用铅的情况下, 通过现代科技手段恢复其传统色彩和质感, 成为学术界和产业界共同关注的问题^[3-5]。吉州窑是中国现存保存完好的古代名窑遗址之一, 是宋元时期国内外著名的民间烧瓷窑场之一。其丰富多样的陶瓷品种、卓越的生产技艺以及深厚的文化艺术内涵, 为中国陶瓷史增添了绚丽多彩的篇章。由于传统吉州窑绿釉瓷器的稀缺, 赵亮亮等^[6]对宋代吉州窑绿釉瓷的装饰工艺、器型等方面做了归纳总结。张会安等^[7]对不同器型的吉州窑绿釉瓷的装饰技法进行分析与介绍。目前对吉州窑绿釉的研究较多停留在其所携带的文化价值上, 缺少对其呈色机制以及调控的深入研究^[8]。因此, 对吉州窑绿釉瓷的无铅化复现以及釉色对烧结温度敏感性研究不仅具有重要的文化传承意义, 也符合当下的环保需求。

目前, 对无铅铜绿釉研究多集中于化学组成以及呈色机制研究^[9-12]。例如 Wang 等^[13]通过研究釉层厚度对釉面呈色的影响, 结果表明, 铜釉呈色是由分相结构、元素分布和铜离子价态共同决定。Siligardi 等^[14]研究了高铜无铅熔块及其用于细瓷釉面砖的釉料, 并对表面呈色的形成机理进行了分析。结果表明, 釉面呈现金属光泽和虹彩色彩, 主要与 CuO 微晶和 Cu 金属颗粒的形成有关。同时, 烧结温度也是影响陶瓷釉色、微观结构和物理性能的关键因素之一, 目前, 对铜绿釉烧结工艺研究仍存在不足^[15-16]。对于吉州窑绿釉瓷, 烧结温度的控制尤为关键, 可直接影响到釉料的熔化程度、颜色发展以及釉面效果的形成。在无铅化配方的研发过程中, 烧结温度的优化对于复现传统釉色具有决定性作用。

本工作旨在探讨烧结温度对吉州窑绿釉瓷无铅化复现的影响, 系统研究了烧结温度对无铅绿釉瓷釉色形成、微观结构和呈色机制的影响, 以及烧结温度对釉层物理性能的作用机制。采用现代测试表

收稿日期: 2024-06-17。 修订日期: 2024-08-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52273315); 陕西省教育厅科技项目(21JY003); 新疆建设兵团项目(2023AB013-04); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题(KF202212)和陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-324)。

第一作者: 温梦涛(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张效华(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-06-17. Revised date: 2024-08-08.

First author: WEN Mengtao (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 18039206049@163.com

Correspondent author: ZHANG Xiaohua (1980—), male, Ph.D, Professor.

E-mail: zhangcity@126.com

征技术，深入分析烧结温度变化对无铅绿釉瓷的结构和呈色机制的影响。为吉州窑绿釉瓷的无铅化复现提供科学的指导和技术支持，进一步推动传统陶瓷文化的保护和传承，也为其他类型釉料的烧结行为提供重要的参考依据。

1 实验

1.1 原料与制备过程

吉州窑无铅绿釉的配方设计：采用 23%(质量分数，下同)硅灰石、9%滑石、20%长石、26%石英、10%高岭土、8%炼灰和 4%氧化锌(ZnO)制备基础釉，以 4% CuO 作为着色剂。 ZnO (分析纯 99%)、 CuO (分析纯 99%)均购自上海阿拉丁生化科技股份

有限公司，矿物原料均产于江西景德镇地区，原料的化学成分见表 1。

着色剂 CuO 的含量统一设定为 4%。首先精准称取原料，按料:球:水质量比为 1.0 : 2.0 : 0.7，装入球磨罐湿法研磨，以 400 r/min 的转速球磨 30 min，过 200 目($74\text{ }\mu\text{m}$)筛分制成釉浆，釉浆密度为 $1.63\sim 1.72\text{ g/cm}^3$ 。采用浸渍法将釉施与坯体(坯体已经过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 素烧)，浸渍时间为 20 s。随后，将样品放入箱式电阻炉，依据升温曲线，于空气气氛中烧成瓷。采用 1 250、1 260、1 270、1 280、1 290 $^\circ\text{C}$ 和 1 300 $^\circ\text{C}$ 6 个烧结温度点，保温 20 min，烧结工艺曲线如图 1 所示。之后随炉冷却至室温，即可获得不同烧结温度的无铅绿釉样品。

表 1 原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials									w/%
Raw materials	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	IL
Feldspar	71.17	16.85	0.73	0.21	0	8.47	2.01	0.02	0.53
Kaolin	51.53	31.55	0.20	0.05	0.34	0.16	0.82	1.71	13.62
Quartz	89.34	9.72	0.03	0.07	0	0.26	0.44	0	0.14
Talc	68.45	10.32	0.44	20.15	0	0.02	0.45	0	0.18
Calcine	3.72	0.65	56.82	1.59	0	0.60	0.06	0	36.56
Wollastonite	54.44	8.36	29.70	0.59	0	0.40	0.37	0	6.13

w—Mass fraction; IL—Loss on ignition.

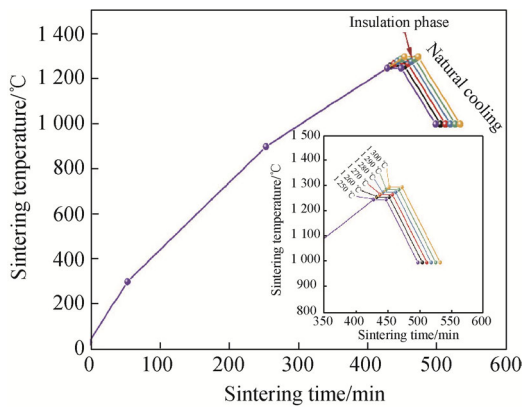


图 1 样品烧结升温曲线

Fig. 1 Sintering temperature rise curve of the samples

1.2 样品表征

通过 XGT-7200V 型能量色散 X 射线荧光光谱仪对矿物原料进行化学成分测试分析，测试条件：铑(Rh)靶。用 D/max-2200PCX 型射线衍射仪对样品釉面进行物相分析，测试条件： $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{ 18 nm}$)，步长为 0.02° ，扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。利用 Renishaw-invia 型显微共焦激光 Raman 光谱仪分析釉面的物相结构，激光波长为 532 nm ，光斑直径为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ ，放大倍数 50 倍，激光能量 1 mW 。

用 VHX-7000 型超景深显微镜对样品表面进行光学摄影。利用 TESCANMira4 型扫描电子显微镜观察样品的微观结构以及釉中的分相结构。在 SEM 表征前，对样品进行 5% HF 溶液蚀刻 20 s。借助于 Nano Measurer 软件测定相分离液滴结构的粒径。用 X-Rite Ci7800 型台式分光光度计(CIE $L^*a^*b^*$ 色彩模式)测量釉面的色度值(L^* , a^* , b^*)、饱和度 C^* 与色调 H^* 。其中： L^* 为明度轴[黑色(0)~白色(100)]； a^* 为绿色(-)~红色(+)轴； b^* 为蓝色(-)~黄色(+)轴，同一样品测量 3~5 个区域，取平均值。用 Cary 5000 型紫外-可见-红外反射分光光度计测量釉面的反射光谱。采用 PHI-5000versaprobeIII 型 X 射线光电子能谱仪分析元素价态。

2 结果与讨论

图 2 为不同烧结温度下样品的 XRD 谱。由图 2 可知：在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内，所有样品的釉面均存在明显的无定型玻璃相的特征衍射峰。并且在 $1\text{ 250}\sim 1\text{ 270 }^\circ\text{C}$ 范围内，存在方石英(SiO_2 , PDF 27-0605)和石英(SiO_2 , PDF 46-1045)晶体。随着烧结温度继续升高到 $1\text{ 280 }^\circ\text{C}$ ，石英晶体于 26.6° 处对应的(101)晶面，其衍射峰从减弱到消失，这表明随着烧结温

度升高,石英晶体逐渐熔解;当烧结温度为 1260 °C 时,方石英晶体于 21.6°对应的(111)晶面,其衍射峰最强;当温度高于 1280 °C 时,(111)衍射峰消失,方石英晶体熔解^[17],此时,釉面主要存在与玻璃有关的非晶包。在各烧结温度下,样品的玻璃相对应的非晶包,基本保持不变,说明物相的种类未发生明显变化,进而认为该物相并没有引起无铅绿釉的釉面颜色变化。

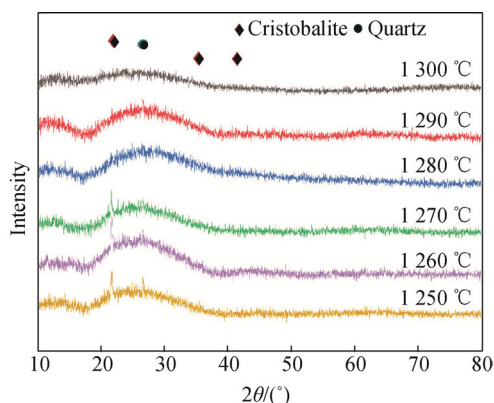


图2 不同烧结温度样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples at different sintering temperatures

为进一步研究烧结温度对釉面物相结构的影响,采用 Raman 光谱仪对釉面进行分析,如图 3 所示。由图 3 可知,在 1250 °C~1300 °C 烧结范围内的样品,在 464、500 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 处均存在 SiO_2 晶体的 Raman 振动峰。464 cm^{-1} 处为 Si—O 四面体结构单元中桥氧的弯曲振动,500 cm^{-1} 处为硅氧键的弯曲振动,1000 cm^{-1} 处为硅氧键的伸缩振动^[18-19]。Raman 测试结果表明:不同温度烧制的样品,其釉面均存在 SiO_2 晶体,这与 XRD 结果分析较为一致,因此,釉面的物相组成并不是呈色的主要因素。

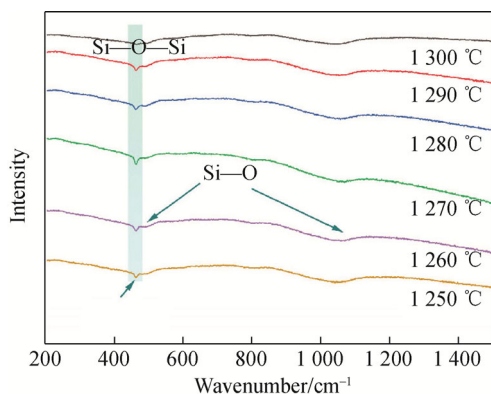


图3 不同烧结温度样品 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of samples at different sintering temperatures

图 4 为不同温度烧制的样品显微呈色图及实物照片(插图)。由图 4 可见,随着烧成温度的提高,

釉质由粉质化逐渐固化,然后变光滑,呈现出玻璃感且呈色均匀。1250 °C 烧制的样品,表面呈蓝绿色。随着烧结温度提高到 1280 °C,釉面逐渐转变为青绿色,且均匀呈色。为了更加清晰地呈现样品的色彩,采用超景深显微镜拍摄样品表面的光学照片,放大倍数为 100 倍。基于图 4 中显微呈色图,可知烧结温度为 1250 °C 时,釉面存在大量气泡且尺寸较大,气泡直径范围在 130~180 μm 之间,釉面存在气泡排出留下的空洞,釉面质量较差;随着烧结温度提高到 1270 °C,样品釉面气泡逐渐减少,但气泡尺寸增大到 160~220 μm ,釉面逐渐光滑且透明度提高;当烧结温度高于 1280 °C 时,釉面气泡数量较少,气泡尺寸也明显减小,气泡直径范围在 45~90 μm 之间,釉面光滑平整,玻璃化程度以及透明度均达到最优。气泡的数量、尺寸,均与釉层高温黏度有关。在 1250 °C 时,釉层高温下黏度较高,气泡较多且移动扩散困难,难以产生尺寸较大的气泡;提高到 1270 °C 时,釉层高温黏度降低,气泡在釉层中团聚,遂产生尺寸较大的气泡;当温度达到 1280 °C 以上时,釉层黏度降至最低,气泡在烧制过程中更容易排出釉层,气泡数量较少^[20-21]。气泡的状态可以间接证明:随着烧结温度升高,釉层的高温黏度逐渐降低,且 1280 °C 烧制的釉面效果达到最佳。

图 5 为不同烧结温度下绿釉样品的 SEM 照片。由图 5 可见,1250 °C 和 1280 °C 烧制的样品表面均存在圆形和蠕虫状相分离结构,未出现明显的结晶铜,但 1250 °C 烧制的样品,其表面存在明显的大尺寸圆形相分离结构,并且相分离结构相互连接,未完全互相分离。因蠕虫状分相结构更易被 HF 酸腐蚀,故存在于圆形相分离结构下方。由图 5c 和图 5d 所示,1280 °C 烧制的样品,存在明显的离散圆形相分离结构,同时在分离结构下方,也存在蠕虫状分相结构。对比 1250 °C 和 1280 °C 烧制的样品,随着烧结温度升高,圆形相分离的平均尺寸有所增大,这种结构差异现象主要归因于高温下釉层黏度以及离子扩散速率不同。在 1250 °C、高黏度状态下,相分离结构可能更容易合并和粘附,从而相分离结构实现互连。在 1280 °C、低黏度体系中,离子运动加快,碱性元素(K、Na、Ca、Mg 等)在圆形相中富集程度较高, Ca^{2+} 等离子电位高于 Si^{4+} 的离子电位,在高温熔融的釉液中,更易与 O^{2-} 相结合,由于富 Ca 相的表面张力大于富 Si 相的表面张力,进而在冷却过程中形成圆形相分离结构,尺寸也进一步增大^[13]。同时, Cu^{2+} 作为过

渡金属阳离子, 进入富 Ca 相, 导致 Cu 富集于圆形相分离结构中, 加深了釉面结构呈色效果。由图 5a 和图 5c 插图可见, 1250 °C 和 1280 °C 时样品中圆形相分离结构的尺寸分布, 其平均尺寸分别为 211.55 nm 和

250.7 nm。由于圆形相分离结构均大于 200 nm, 满足产生米氏散射的条件^[23], 对自然光进行散射, 产生乳白色结构色, 增强釉面美感, 测试分析与超景深观测结果保持一致。

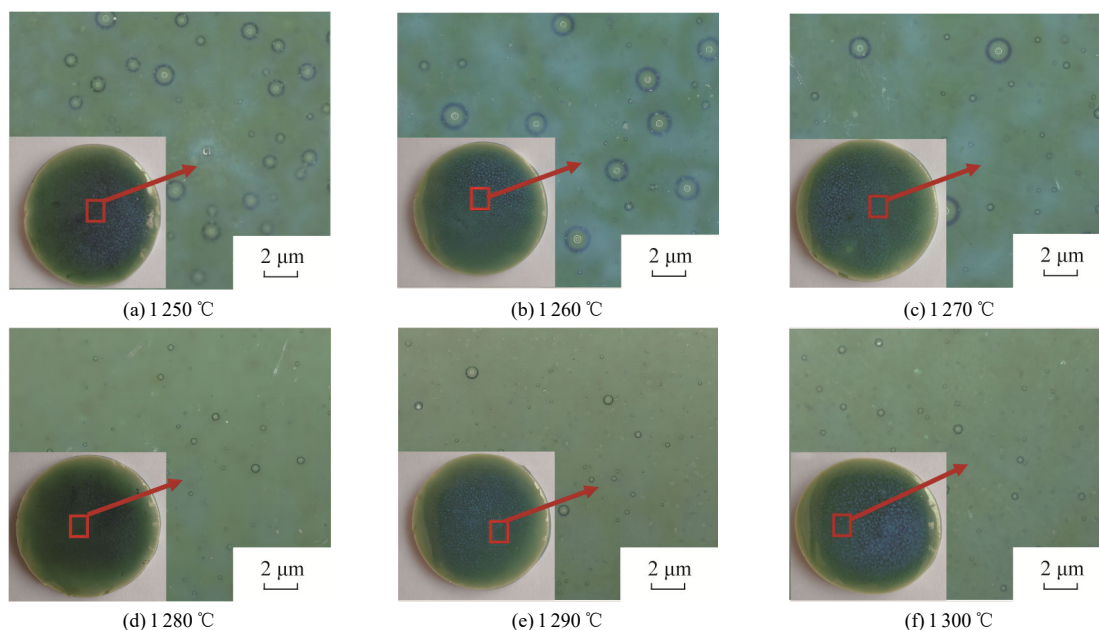


图 4 不同温度烧制绿釉样品的显微呈色图及实物照片(插图)

Fig. 4 Microscopic coloration images and actual photographs (insert) of green-glazed samples sintered at different temperatures

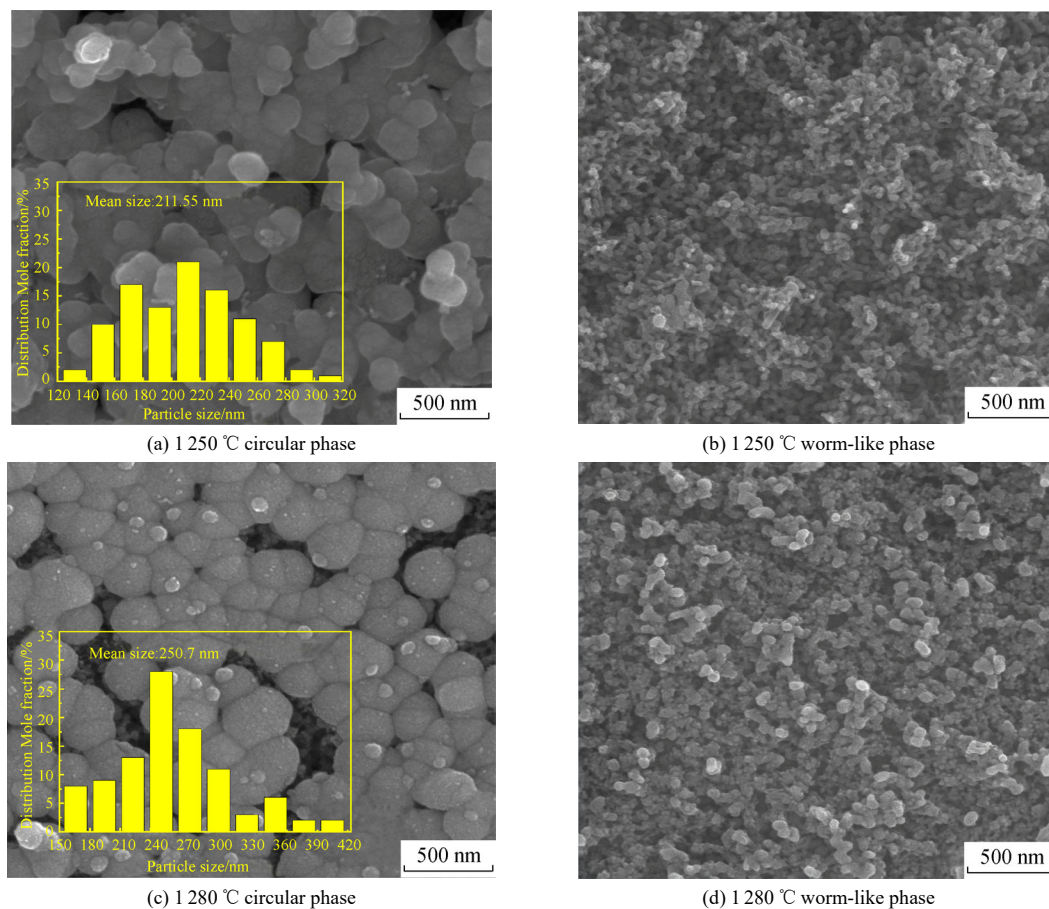


图 5 不同烧结温度下样品表面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of sample surface at different sintering temperatures

为了更直观的说明样品釉面的颜色参数, 采用台式分光光度计对不同釉面进行测量, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 随着烧结温度的逐渐增高, L^* 值出现轻微波动, 范围在 58.01~64.82 之间。红绿值 a^* 出现明显变化, 范围在 -17.01~-24.43。

表 2 不同烧结温度样品釉面的色度数据

Table 2 Chromaticity data for glaze samples at different sintering temperatures

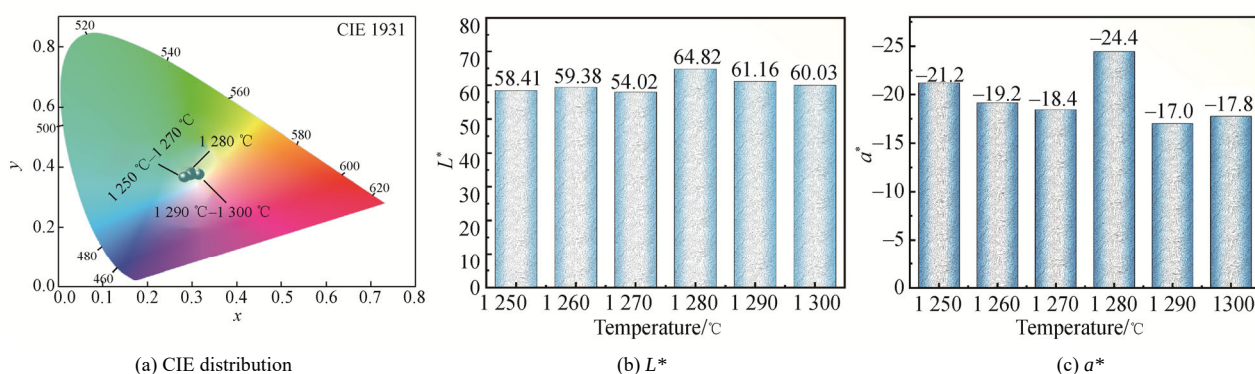
Temperature / °C	L^*	a^*	b^*	C^*	H^*
1 250	58.42	-21.22	0.33	21.22	179.11
1 260	59.39	-19.15	3.13	19.41	170.71
1 270	58.01	-18.43	3.56	18.78	169.07
1 280	64.82	-24.43	6.09	15.67	157.08
1 290	61.16	-17.01	5.44	17.87	162.24
1 300	60.03	-17.76	5.88	18.72	161.66

L^* —Lightness value; a^* —Red green value; b^* —Yellow blue value; C^* —Colour saturation; H^* —Hues.

图 6 为不同烧结温度样品的色度分布、 L^* 、 a^* 值的图谱。由图 6a 可知, 1 250~1 300 °C 烧制的样品均处于色度 CIE 图中绿色区域, 与样品光学照片

观察结果一致。在图 6b 中, 随着烧结温度增加, 釉面的明度值 L^* 在 54.07~64.82 之间, 呈现先增大后减小的变化趋势, 釉色在不同烧结温度条件下变化幅度较小。在图 6c 中, 红绿值 a^* 在 -17.01~-24.43 之间, 均在绿色范围, 且 1 280 °C 烧制的样品达到绿色最大值 -24.43, 与图 4 观测结果较为一致。即在 1 280 °C 烧结温度下, 样品釉薄处胎体清晰可见, 玻璃感强, 此时釉质釉色达到最佳, 呈鲜艳的绿色。

图 7 为不同烧结温度下样品的可见光反射光谱。由图 7 可见, 在 6 个温度点下烧制的样品, 反射峰均在 480~560 nm 之间, 波长在呈绿色范围之内。同时随着烧结温度的增加, 釉面的反射率出现轻微波动。在 1 280 °C 烧制的样品, 反射率达到最大值, 反射光谱与样品颜色参数呈现出较高的一致性。由于不同烧结温度的样品, 釉色光亮以及玻璃化程度不同, 且有一定弧度, 反射率易受镜面反射等因素的干扰而产生较大变化, 1 280 °C 烧制的样品釉面, 其玻璃化程度相对较高, 在相同测试条件下, 样品表面反射率达到最大值, 与表面观测结果一致。



CIE is Commission Internationale de l'Éclairage.

图 6 不同烧结温度样品的色度图谱

Fig. 6 Chromaticity profiles of samples with different sintering temperatures

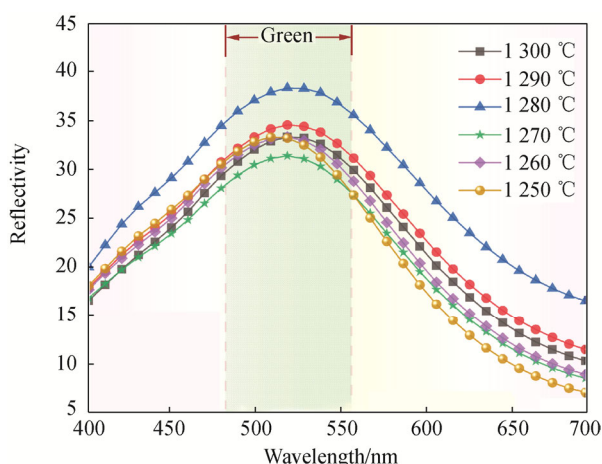


图 7 不同烧结温度样品的可见光反射光谱

Fig. 7 Reflectance spectra of samples sintered at different temperatures

图 8 为不同烧结温度样品釉面的 XPS 谱。由图 8 可知, 不同烧结温度下样品的 XPS 光谱全谱呈现出相同的特征, 即釉面均存在 C、N、O、K、Ca、Na、Si、Cu 等元素。在图 8b 中观察到 933.73 eV 和 935.58 eV 2 个拟合峰, 图 8d 中同样得到 932.87 eV 和 935.28 eV 2 个拟合峰, 分别对应 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 这表明釉层玻璃相中 Cu 离子呈现 2 种价态。通过峰面积的计算, 1 250 °C 和 1 280 °C 样品表面的 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 原子比分别为 37.93/62.07 和 35.51/64.49。由此可见: 随着烧结温度的提高, 釉层中 $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的动态平衡向右移动, 部分 Cu^+ 被氧化成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 浓度逐渐提高, 高温则有利于釉面颜色由蓝绿色向青绿色转变。随着温度升高, 系统的熵(即无序度)倾向于增加, 从

而促使铜与氧气之间的反应。同时离子扩散速率加快, 化合物的分解和重组更为活跃, 有利于氧化反应的进行, 形成更高价态的铜离子, 表现为 Cu^{2+} 浓度逐渐增大^[22]。高浓度的 Cu^{2+} 对于特定波长光的反射效果得到增强, 导致玻璃颜色变得更深。

图 9 为温度对釉面呈色的机理影响示意图。在硅酸盐玻璃中, Cu^{2+} 、 Cu^+ 主要在 $[\text{CuO}_6]$ 配位八面体的中心与 6 个 O^{2-} 形成配位, 同时也可作为玻璃网络改性剂。由图 9 可见, 在掺入合适量 CuO 时, 对

玻璃网络结构影响不大, 非桥氧数量较少, 铜离子在 $[\text{CuO}_6]$ 配位八面体的中心与 6 个桥氧(O^b)形成六配位, 此时离子呈色主要以绿色为主。同时, 在离子呈色的基础上, 当烧结温度较低时, 相分离结构相互合并、粘附, 无法产生瑞利散射。随着烧结温度提升到 $1\ 280\ ^\circ\text{C}$ 时, 相分离结构平均尺寸增大 $250\ \text{nm}$, 微小结构仍可以加强可见光在釉层结构中的 Mie 散射^[24], 使釉层产生白色乳光, 因此在离子呈色与结构色共同作用下, 釉面呈现鲜艳绿色。

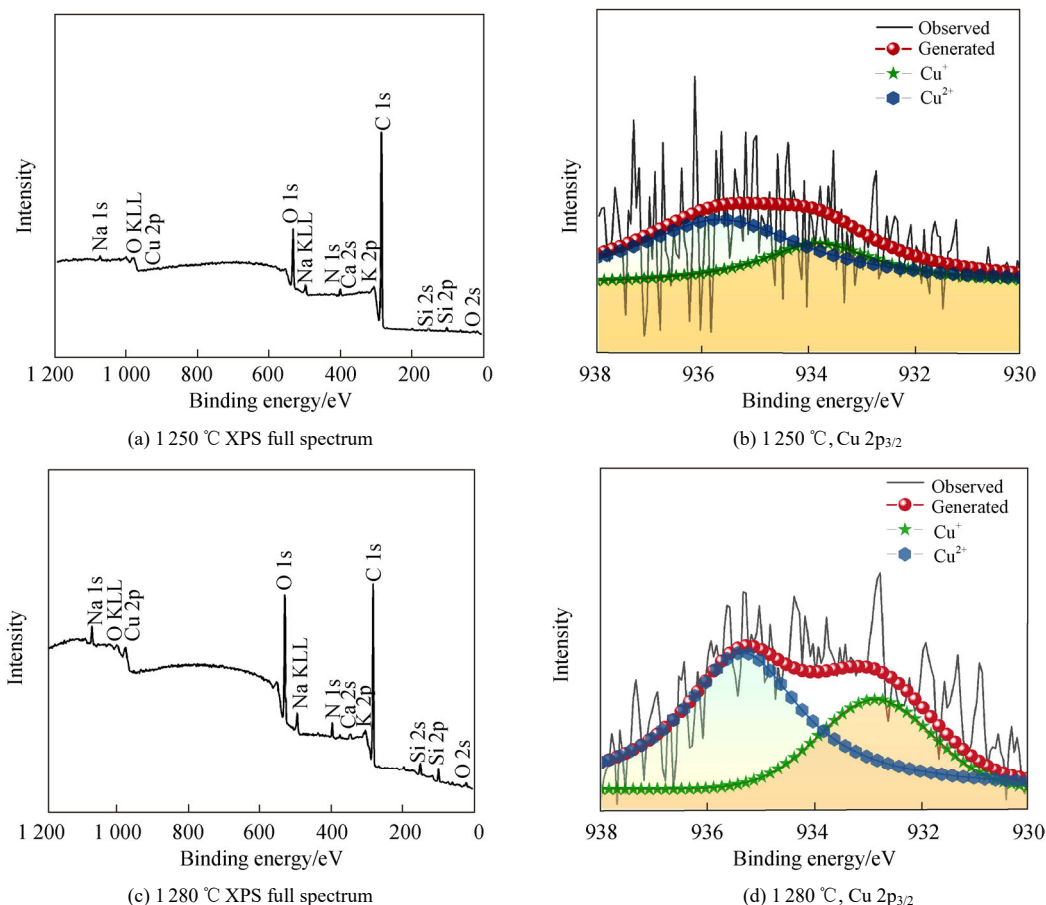


图 8 不同烧结温度样品釉面的 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectra of glazed surfaces of samples with different sintering temperatures

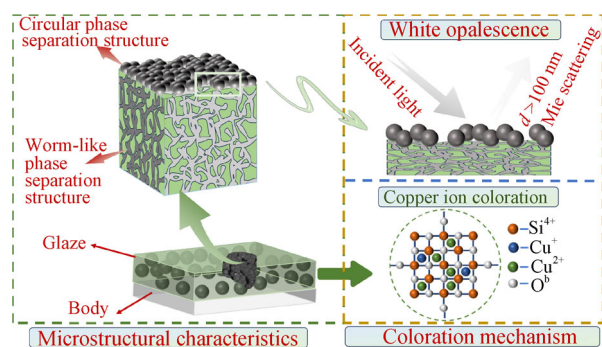


图 9 样品的釉面呈色机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of glaze coloration mechanism of samples

3 结论

本工作采用景德镇地区无铅陶瓷原料, 以 CuO 为着色剂, 实现了吉州窑绿釉的无铅化, 系统研究了烧结温度与无铅绿釉呈色机理之间的关联。光学分析均表明: 随烧结温度的提高, 釉面从青蓝、淡绿、绿色依次变化, 在 $1\ 280\ ^\circ\text{C}$ 时达到釉面最佳效果, 此时样品釉面光滑且呈色均匀, 玻璃感较强。XRD 和 Raman 分析表明釉层是由玻璃相与微量 SiO_2 晶体组成, 釉层物相并非主要呈色因素。结构分析表明, 釉层并不是均质材料, 是由圆形和蠕虫状 2 种相分离结构组成; 随烧结

温度提高、釉层高温黏度逐渐减小, 相分离结构收缩并进一步生长成大尺寸圆形相分离液滴, 入射光发生 Mie 散射, 产生白色乳光, 加深釉面呈色。无铅绿釉主要是 Cu^{2+} 呈色的效果, 随着烧结温度升高, Cu^{2+} 浓度逐渐增大, 铜离子与 6 个桥氧(O^b)形成六配位, 主要以绿色呈现。无铅绿釉的呈色是由相分离结构和铜离子价态协同耦合作用的结果, 可通过优化烧结温度, 制备出呈色稳定, 釉面质量良好的无铅绿釉。

参考文献:

- [1] 任强, 杨元东, 陈娟妮, 等. 无铅透明熔块釉的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(2): 215–218.
REN Qiang, YANG Yuandong, CHEN Juanni, et al. J Ceram, 2013, 34(2): 215–218.
- [2] 徐炎, 卢希龙, 曹春娥, 等. 无铅低温乳浊釉研究现状与展望[J]. 中国陶瓷, 2021, 57(1): 53–59.
XU Yan, LU Xilong, CAO Chune, et al. Chin Ceram, 2021, 57(1): 53–59.
- [3] 沈华荣, 余峰, 陈婧, 等. 无铅仿金金属光泽釉的研制[J]. 材料导报, 2013, 27(z2): 211–214.
SHEN Huarong, YU Feng, CHEN Jing, et al. Mater Rep, 2013, 27(z2): 211–214.
- [4] 吴玉敏, 李冠胜, 张浩然, 等. $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--ZnO--KNaO--F}_2$ 系统无铅低温透明釉的研制[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4256–4260.
WU Yumin, LI Guansheng, ZHANG Haoran, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2016, 35(12): 4256–4260.
- [5] 张慧娟, 王传胜, 黄骏, 等. 几种绿色系陶瓷釉上无铅颜料的制备[J]. 陶瓷, 2018(7): 51–52.
ZHANG Huijuan, WANG Chuansheng, HUANG Jun, et al. Ceram, 2018(7): 51–52.
- [6] 赵亮亮. 宋代吉州窑绿釉瓷研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2022.
ZHAO Liangliang. Study on green glaze of Jizhou kiln in song dynasty[D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2022.
- [7] 张会安. 吉州窑刻划花、印花装饰的工艺特征[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(2): 68–70.
ZHANG Huian. Chin Ceram, 2010, 46(2): 68–70.
- [8] 刘昆, 徐轶男, 程志鹏, 等. 吉州窑木叶天目瓷的技术研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 985–993.
LIU Kun, XU Yinan, CHENG Zhipeng, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(3): 985–993.
- [9] GAO J, MA R H, ZHAO J J, et al. Non-bridging oxygen dependent redox and spectroscopic properties of Cu species in phosphosilicate glasses[J]. J Alloys Compd, 2016, 664: 331–337.
- [10] LIN C G, BOCKER C, RÜSSEL C. Nanocrystallization in oxyfluoride glasses controlled by amorphous phase separation[J]. Nano Lett, 2015, 15(10): 6764–6769.
- [11] WAKAMATSU M, TAKEUCHI N, NAGAI H, et al. Chemical states of copper and tin in copper glazes fired under various atmospheres[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(1): 16–19.
- [12] 董龙龙, 王芬, 朱建锋, 等. CuO 在釉中的多种呈色机理研究[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(11): 12–15.
DONG Longlong, WANG Fen, ZHU Jianfeng, et al. Chin Ceram, 2013, 49(11): 12–15.
- [13] WANG C, LIU K, CHEN X, et al. Influence of the thickness of the copper glaze layer on the color and its formation mechanism[J]. Mater Res Express, 2022, 9(8): 085001.
- [14] SILIGARDI C, MONTECCHI M, MONTORSI M, et al. Lead free Cu—containing frit for modern metallic glaze[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(11): 2784–2790.
- [15] FRÖBERG L, KRONBERG T, HUPA leena, et al. Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2–3): 1671–1675.
- [16] REINOSA J J, RUBIO-MARCOS F, SOLERA E, et al. Sintering behaviour of nanostructured glass–ceramic glazes[J]. Ceram Int, 2010, 36(6): 1845–1850.
- [17] 张广强. 不同初始状态的 SiO_2 在高温高压下的结构转变研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
ZHANG Guangqiang. Study on structural transformation of SiO_2 with different initial states at high temperature and high pressure[D]. Changchun: Jilin University, 2009.
- [18] RICCIARDI P, COLOMBAN P, TOURNIÉ A, et al. A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy[J]. J Archaeol Sci, 2009, 36(11): 2551–2559.
- [19] YADAV A K, SINGH P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy[J]. RSC Adv, 2015, 5(83): 67583–67609.
- [20] HSIEH P Y. Thermophysical modeling of raw glaze liquidus temperature and viscosity[J]. Int J Appl Glass Sci, 2022, 13(2): 199–210.
- [21] WANG Y, YU S H, TONG M H, et al. Deciphering the formation mechanism of ancient Jun wares copper red and blue glazes[J]. J Cult Herit, 2021, 48: 29–35.
- [22] MILLER L A, BERRY A J, O'NEILL H St C, et al. The effect of composition, temperature and pressure on the oxidation state and coordination environment of copper in silicate melts[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2024, 364: 129–147.
- [23] 杨瑞强, 汪永清, 周健儿, 等. P_2O_5 对 $(\text{K,Na})_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系分相乳浊釉性能及结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1604–1612.
YANG Ruiqiang, WANG Yongqian, ZHOU Jianer, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1604–1612.
- [24] 展红全, 吴传琦, 宋艺辉, 等. 宋代吉州窑不同类型复合装饰瓷的制瓷工艺对比[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.

Study on Sensitivity of Cu^{2+} Coloring of Lead-Free Green Glaze to Sintering Temperature

WEN Mengtao¹, ZHANG Xiaohua¹, ZHANG Pei¹, YUE Zhenxing²

(1.School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Environmental protection and sustainable development have attracted recent attention. Especially, the lead-free reproduction of ancient ceramic glazes with rich historical and cultural values becomes a common concern for both academia and industry. Jizhou kiln is one of the well-preserved ancient kiln sites in China, and is one of the famous folk firing kilns during the Song and Yuan dynasties. Jizhou kiln green glaze is colored in addition to the chemical composition as well as coloring mechanism. The sintering temperature is also one of the key factors influencing the ceramic glaze color, microstructure, and physical properties. However, the current research on the sintering process of copper-green glaze is still insufficient. The lead-free preparation of green glaze from the Jizhou kiln was achieved using the conventional ceramic raw materials in the Jingdezhen area and Cu^{2+} coloring. The influence of sintering temperature on the formation of glaze color, microstructure, and color-presenting mechanism of lead-free green glazed ceramics, as well as the mechanism of the effect of sintering temperature on the glaze's physical properties were systematically investigated. This study provides a scientific guidance and a technical support for the lead-free reproduction of green-glazed porcelain of Jizhou kiln to further promote the protection and inheritance of traditional ceramic culture, and to provide an important reference basis for the sintering behavior of other types of glazes.

Methods A base glaze was prepared using 23% (in mass fraction, hereinafter the same) wollastonite, 9% talc, 20% feldspar, 26% quartz, 10% kaolin, 8% smelter's ash, and 4% zinc oxide (ZnO) from mineral raw materials originating in the Jingdezhen area of Jiangxi Province, China, with 4% CuO as a coloring agent. ZnO (99% analytically pure), CuO (99% analytically pure), and glazes were applied to blanks by an impregnation method (blanks were already 900 °C plain firing), and the impregnation time was 20 s. Subsequently, the samples were put into a box-type resistance furnace and sintered in air. Six lead-free green glaze samples sintered at different temperatures (*i.e.*, 1 250, 1 260, 1 270, 1 280, 1 290 °C and 1 300 °C) were obtained.

The chemical composition of the mineral raw materials was analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The phase structure of the sample glazes was analyzed by X-ray diffraction and micro-confocal laser Raman spectrometry. The optical photography of the sample surfaces was carried out using a super depth of field microscope. Scanning electron microscopy was used to observe the microstructure of the samples after etching with 5% HF solution for 20 s as well as the fractional phase structure in the glaze. The chromaticity values and reflectance spectra of the glazes were determined by benchtop spectrophotometry as well as a UV-Vis-IR reflectance spectrophotometry. The elemental valence states were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy.

Results and discussion The optical analysis indicates that the glaze surface changes from greenish blue to light green and green with the increase of sintering temperature, and reaches the optimum effect of glaze surface at 1 280 °C, at which time the glaze surface of the samples is smooth and uniformly colored, with a strong sense of glassy feeling. The results of XRD patterns and Raman spectra show that the glaze layer is composed of a glassy phase and trace SiO_2 crystals, and the phase of glaze layer is not a main factor of color presentation. The structural analysis shows that the glaze layer is not a homogeneous material, it is composed of two kinds of phase separation structures, *i.e.*, round and worm-like. The phase separation structure shrinks and grows further to form a large-size round phase separation droplet, and the incident light undergoes Mie scattering with the increase of sintering temperature and the gradual decrease of high-temperature viscosity of the glaze layer, which produces a white opalescence and deepens the glaze surface coloration. Lead-free green glaze is mainly due to the effect of Cu^{2+} color presentation. As the sintering temperature increases, the Cu^{2+} concentration gradually increases, and copper ions and six bridging oxygen (O^b) form a six-coordinated structure, mainly presented in green. The coloration of lead-free green glaze is a result of the synergistic coupling of the phase separation structure and the valence state of copper ions, and the lead-free green glaze with a stable coloration and a good glaze quality can be prepared *via* optimizing the sintering temperature.

Conclusions The viscosity of the glaze layer gradually decreased, and the glaze surface showed greenish blue, light green, and green in turn, and the optimum effect of the glaze surface reached at 1 280 °C as the sintering temperature increased. The glaze was mainly dominated by the green coloration of Cu^{2+} , and the molar ratio of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ gradually increased, while the glaze changed from blue-green to lime green as the sintering temperature increased. The round and worm-like phase-separated structures both appeared in the samples, and the phase-separated structures contracted at higher sintering temperatures and grew further into large-sized round phase-separated droplets, with Mie scattering occurring to produce a white opalescence that deepened the glaze coloration; The color-presentation mechanism of the lead-free green glaze was a result of the synergistic coupling of copper ion valence and phase-separated structures.

Keywords lead-free green glaze; sintering temperature; phase-separated structures; copper ions; coloration mechanism