

## 富铁原料对铁系析晶釉的影响机制初探

施佩<sup>1</sup>, 金志伟<sup>1</sup>, 王芬<sup>1\*</sup>, 罗宏杰<sup>1,2</sup>, 朱建锋<sup>1</sup>, 叶国珍<sup>3</sup>, 张玉凤<sup>4</sup>

1. 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实验室, 陕西 西安 710021
2. 上海大学文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444
3. 浙江萧山宋代名瓷研究所, 浙江 杭州 311200
4. 河南宋宫汝瓷有限公司, 河南 汝州 467599

**摘要** 黑釉瓷是我国古代最普遍的色釉瓷品种之一, 由于原料易得, 故各地都有烧造, 尤其在宋代得到迅猛发展。目前, 在古代黑釉中已发现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等多种铁的氧化物析晶, 但关于富铁原料对晶体种类的影响机制却鲜有报道。因此, 本研究以汝州大峪青石头、红石头和杭州紫金土作为研究对象, 采用超景深显微镜、X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)、显微共聚焦激光拉曼光谱仪(Raman)以及扫描电子显微镜(SEM)对其进行综合性研究。首先, 根据光谱信息, 对比分析它们的化学组成、物相以及含铁相的种类。然后, 以其单独作为制釉原料, 通过显微结构结合光谱信息, 研究烧成后含铁相的变化机理。结果表明: 青石头中 CaO, MgO 和  $\text{K}_2\text{O}$  的含量高, 可以降低釉熔体的高温黏度, 增加其流动性, 有利于质点的迁移以及晶体的成核、长大。红石头中  $\text{SiO}_2$  的含量仅有 61.36%, 而且含有方解石晶体, 故其熔融温度低, 易于形成玻璃相, 此时铁元素以离子状态存在。紫金土中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量高, CaO, MgO 和  $\text{K}_2\text{O}$  含量低, 因而其熔融温度高。将三种富铁原料熔融成釉, 青石头釉中部分的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体发生了分解反应, 析出黑色的磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )晶体, 而且气泡周围的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体浓度不断提高并随气泡上升到釉面逸出, 形成棕红色的晶花, 适合作为黑花釉的原料; 红石头釉以玻璃相为主, 未发现明显的铁析晶, 适合作为青瓷釉的原料; 紫金土釉中玻璃相含量最少, 高含量的  $\text{SiO}_2$  与大尺寸的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒有利于短棒状  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体的生成, 使釉面呈深棕色并伴有金属光泽, 适合制备紫金釉。该研究不仅探讨了富铁原料对铁氧化物析晶的种类及其釉色、釉质的影响规律, 并揭示了铁氧化物析晶的物理化学过程, 对于古代铁系析晶釉的研究以及现代铁磁材料的制备具有重要的借鉴意义。

**关键词** 析晶釉; 富铁原料; Raman;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**中图分类号**: TQ174

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1628-06

## 引言

黑釉瓷是铁系瓷釉中的一个重要分支, 它在中国陶瓷史上占有相当重要的地位。由于制瓷原料分布广、资源丰富, 我国烧造黑釉瓷始于汉, 盛行于宋, 一直延续至明清<sup>[1]</sup>。

研究表明, 建窑、怀仁窑的油滴、兔毫、玳瑁釉以及耀州窑、景德镇窑的紫金釉等均与铁的氧化物在釉表面的析晶有关, 属于铁系析晶釉。目前, 在古代黑釉中已发现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等多种铁的氧化物析晶。2014年,

Dejoie等<sup>[2]</sup>发现建窑银色油滴釉中的氧化铁析晶是罕见的高纯度  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶相, 在棕色兔毫釉中有  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与赤  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶相共存。正是建窑制备所用的高铁黏土及龙窑中的特殊温度和气氛条件, 造就了  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的形成。2018年, 魏向军、汪丽华课题组<sup>[3-4]</sup>合作, 在故宫出土的清代乾隆时期紫金釉碎片中发现, 其表面布满了大尺寸、高纯度的亚稳相  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  单晶, 尺寸可达几十微米。钙长石的存在、烧成过程中强烈的还原气氛以及釉料的玻璃化性质促进了  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的生成。2019年, Wang等<sup>[5]</sup>对北宋耀州窑紫金釉进行了系统研究, 发现其釉层分为两层, 上层的棕色层中分布  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,

收稿日期: 2021-04-08, 修订日期: 2021-09-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1520300), 国家自然科学基金项目(51972201), 陕西省无机材料绿色制备和功能化重点实验室开放课题(202012)资助

作者简介: 施佩, 女, 1990年生, 陕西科技大学材料科学与工程学院讲师 e-mail: shipei7121@163.com

\* 通讯作者 e-mail: wangf@sust.edu.cn

$\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体,下层的黑色层则主要以玻璃相为主。另外,富铁原料、烧成温度和保温时间是形成  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体的关键。

基于以上研究发现,在铁系析晶釉中,影响其晶体种类的主要因素有烧成制度和富铁原料的种类。2020年,李伟东等<sup>[6]</sup>以古代黑釉瓷研究为基础,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,通过改变烧成制度,分析热历史对铁析晶种类及其形貌的影响规律。结果表明,在高温烧制过程中, $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  存在“过饱和析晶—回熔—二次过饱和析晶”的过程。在弱氧化气氛下,1 000~1 050 °C 范围内,可析出枝状的  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体。然而,关于富铁原料是如何影响铁系析晶釉的研究却鲜有报道。

通过超景深显微镜、XRF、XRD、Raman、SEM 结合 EDS,旨在分析不同种类富铁原料中铁元素含量与存在状态的异同,以及烧成后铁元素的富存形式,探讨富铁原料对铁氧化物析晶的种类及其釉色、釉质的影响规律,并揭示铁氧化物析晶的物理化学过程,从而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 实验部分

### 1.1 富铁原料的来源

本实验选用不同产地、不同颜色的富铁原料,分别为汝州市大峪镇的青石头和红石头以及杭州市附近地区的紫金土。原料照片如图 1 所示。

### 1.2 测试与表征方法

采用日本基恩士 VHX-5000 型超景深显微镜,观察样品及其釉面的显微结构。利用荷兰帕纳科 Axios 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析样品的化学组成。使用日本日立 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品中的物相进行

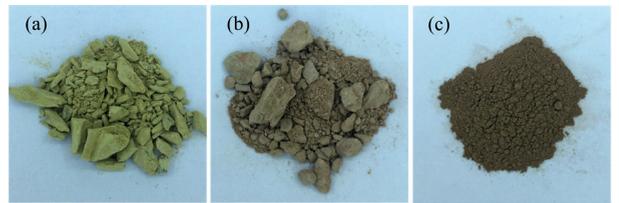


图 1 富铁原料的外观

(a): 青石头; (b): 红石头; (c): 紫金土

Fig. 1 Appearances of iron-rich raw materials

(a): Qingshitou; (b): Hongshitou; (c): Zijintu

分析,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA, Cu 靶,以步进式扫描,扫描速度为  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,步度为  $0.02^\circ$ 。采用英国 Renishaw-invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman)研究样品及其釉面中富铁相的存在形式,激光波长为 532 nm,激光能量为 3.35 mW,光斑直径为  $2\sim 3 \mu\text{m}$ 。最后,以浓度为 1% (体积分数)的 HF 酸腐蚀釉面 10 s,后在蒸馏水中超声清洗 30 min,干燥。通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本)结合能量色散 X 射线谱仪(EDS)检测釉面的微观结构和元素组成,加速电压为 5 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 富铁原料的性能表征

#### 2.1.1 显微结构分析

图 2 为汝州大峪青石头、红石头和杭州紫金土的光学显微照片。从图中可以看出,青石头由板块状晶体组成,基质青黄,棕色的致色物质呈脉状分布;红石头由细粒的集合体组成,基质微透明偏白色,含有褐红色的斑点;紫金土则由不规则的块状晶体和暗红色的肾状晶体组成,块状晶体的基质为半透明状,可见褐色斑点呈点状、脉状分布,暗红色的肾状晶体为无序分布,尺寸在  $100 \mu\text{m}$  左右。

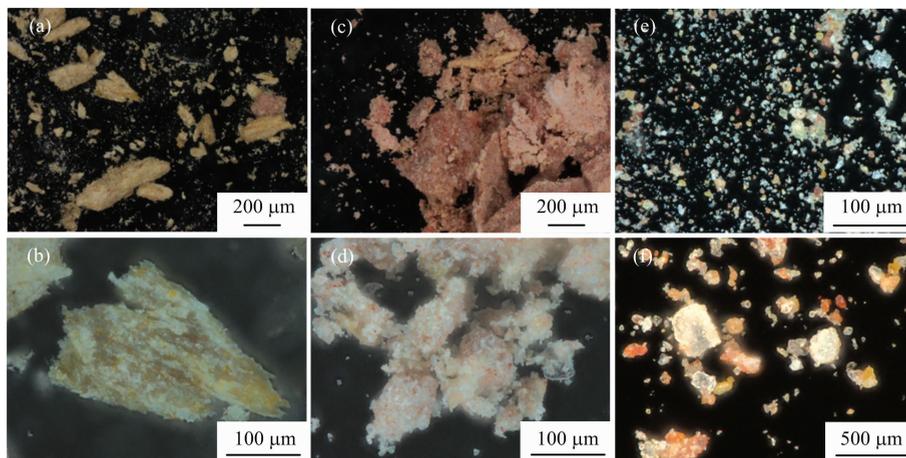


图 2 富铁原料的光学显微照片

(a), (b): 青石头; (c), (d): 红石头; (e), (f): 紫金土

Fig. 2 Optical micrographs of iron-rich raw materials

(a), (b): Qingshitou; (c), (d): Hongshitou; (e), (f): Zijintu

## 2.1.2 化学组成分析

表 1 为汝州大峪青石头、红石头和杭州紫金土的化学组成。可以看出, 青石头的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量最低,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{ZnO}$  含量最高。高含量的碱金属与碱土金属可以降低釉熔体的高温黏度, 增加其流动性, 有利于质点的

迁移以及晶体的成核、长大。而且,  $\text{P}_2\text{O}_5$  有利于釉色泛蓝, 使其呈现天青色调。红石头的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  含量最高,  $\text{SiO}_2$  含量最低, 故熔融温度低, 易于形成玻璃相。紫金土的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量与红石头相近,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量最高,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量最低, 因而其熔融温度高。

表 1 富铁原料的化学组成 (Wt%)

Table 1 The chemical compositions of iron-rich raw materials (Wt%)

Sample	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZnO}$
Qingshitou	64.65	11.59	1.52	0.29	8.85	1.56	8.17	0.21	0.73	1.61
Hongshitou	61.36	12.92	5.60	0.82	6.22	1.64	3.18	0	0.23	0
Zijintu	70.22	14.89	5.37	0.70	0.42	0.97	2.64	0	0.08	0

## 2.1.3 物相分析

图 3 为三种富铁原料的 XRD 图谱。从图中可以看出, 汝州大峪青石头和红石头的物相种类相同, 主要有石英 ( $\text{SiO}_2$ )、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、蒙脱石 ( $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、3T 型多硅白云母 ( $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) 以及少量的高岭石 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )。其中, 红石头中的方解石含量更高, 可以降低瓷釉的熔融温度, 促进玻璃相的形成。杭州紫金土的主要矿物有石英、3T 型多硅白云母、高岭石和赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )。通过对比 3T 型多硅白云母的衍射峰强度发现, 红石头最高, 青石头次之, 紫金土最低。由于 3T 型多硅白云母属于熔剂矿物, 易于熔融, 故其中的铁元素易于以铁离子的状态存在。然而,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的分解温度较高 (高于  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ), 难于形成铁离子, 致使高温下紫金土中的铁元素以晶体的形式存在。

位于  $226, 293, 407, 501, 606, 665$  和  $1\ 321\ \text{cm}^{-1}$ 。de Faria 等<sup>[8]</sup>研究得出, 赤铁矿属于三方晶系, 空间群为  $D_{3d}^5$ , 具有拉曼活性模有  $A_{1g}$  ( $225$  和  $498\ \text{cm}^{-1}$ ) 和  $E_g$  ( $247, 293, 299, 412$  和  $613\ \text{cm}^{-1}$ ), 其与青石头和红石头中的拉曼峰对应, 说明它们的致色物质均为赤铁矿。除了赤铁矿的特征峰之外, 青石头和红石头分别在  $660$  和  $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$  附近也存在拉曼峰。 $660\ \text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰对应赤铁矿的无序带, 说明其晶体结构具有无序性, 此与 Ti 的取代有关, 化学组成中  $\text{TiO}_2$  的含量越高, 则该拉曼峰越强;  $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰由赤铁矿的双磁振子散射形成<sup>[9-10]</sup>。由图 4c 看出, 紫金土褐色浸染部分的拉曼光谱峰位于  $145, 244, 302, 394, 465, 519, 555, 597, 642$  和  $687\ \text{cm}^{-1}$  处, 其中除了赤铁矿谱峰之外, 具有  $145\ \text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移, 对应的矿物为锐钛型  $\text{TiO}_2$ 。暗红色肾状晶体的拉曼光谱峰与褐色浸染部分相似, 对应的矿物也是赤铁矿混合锐钛型  $\text{TiO}_2$ <sup>[11]</sup>, 正因为其尺寸较大, 所以可以通过 XRD 检测 (图 3)。

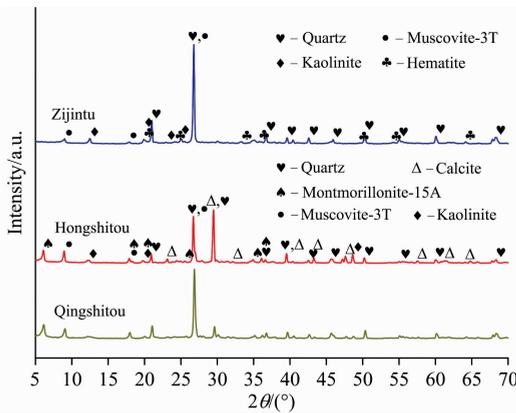


图 3 富铁原料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of iron-rich raw materials

由于 XRD 无法对微量铁的杂质矿物进行分析, 并且不能对矿物进行原位测定, 所以本研究利用显微共聚焦激光拉曼光谱仪对三种原料中杂质矿物进行物相测定, 特别是对其中显色部分的矿物进行鉴定<sup>[7]</sup>, 其结果如图 4 所示。

由图 4a 可以看出, 青石头棕色致色部分的拉曼光谱峰位于  $222, 286, 400, 482, 600, 665$  和  $1\ 312\ \text{cm}^{-1}$ 。如图 4b 所示, 红石头褐红色斑点部分的拉曼光谱峰与青石头相似,

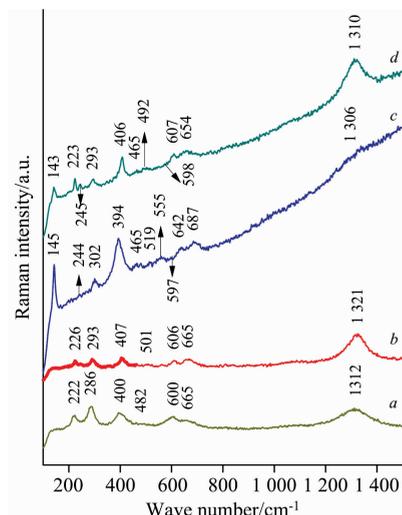


图 4 原料中致色矿物的 Raman 光谱图

a: 青石头; b: 红石头; c, d: 紫金土

Fig. 4 Raman spectra of color-causing minerals in raw materials

a: Qingshitou; b: Hongshitou; c, d: Zijintu

### 2.2 富铁原料烧制瓷釉的性能表征

#### 2.2.1 显微结构分析

以青石头、红石头和紫金土单独作为制釉原料，施于胎体之上，氧化气氛下烧至 1 300 ℃，保温 20 min，随炉冷却至室温，样品表面的显微照片如图 5 所示。可以看出，青石头釉的表面较为平整，釉色以黑蓝为主，釉面生成了棕黄色花纹，对其进一步放大，发现了红棕色晶簇；红石头釉的表面平整，釉色呈浅棕色，其中无明显析晶，可见大小不等的气泡；紫金土釉的表面凹凸不平，釉色深棕并略带金属光泽，玻璃相含量较少，并含有深棕色晶体。对比样品的釉色

发现，仅有青石头釉泛蓝，这与青石头中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量高有关。

图 6 为 HF 酸腐蚀的青石头釉和紫金土釉表面晶体处的 SEM 结合 EDS 图谱。从图 6(a)和(b)可以看出，青石头釉中的红棕色晶簇由几十微米大小的枝状晶体组成，底层蓝黑色处则由几微米大小的花状微晶组成。由图 6(c)可知，紫金土釉中的深棕色晶体由亚微米尺寸的短棒状晶体组成，晶体的大小不等。采用 EDS 分析晶体的化学组成，结果表明，所有晶体中均含有超过 10 Wt%的铁元素，因此这些晶体可能为铁的析晶。

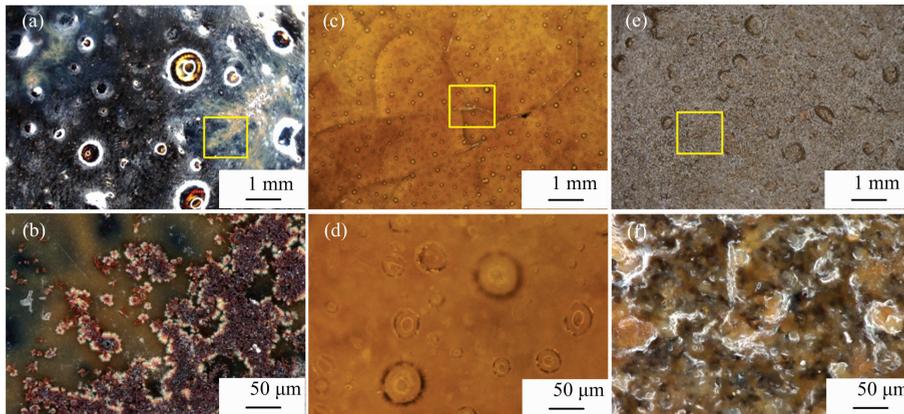


图 5 富铁原料烧制瓷釉的表面显微结构

(a), (b): 青石头釉; (c), (d): 红石头釉; (e), (f): 紫金土釉

Fig. 5 Microstructures of glaze surfaces fired from iron-rich raw materials

(a), (b): Qingshitou glaze; (c), (d): Hongshitou glaze; (e), (f): Zijintu glaze

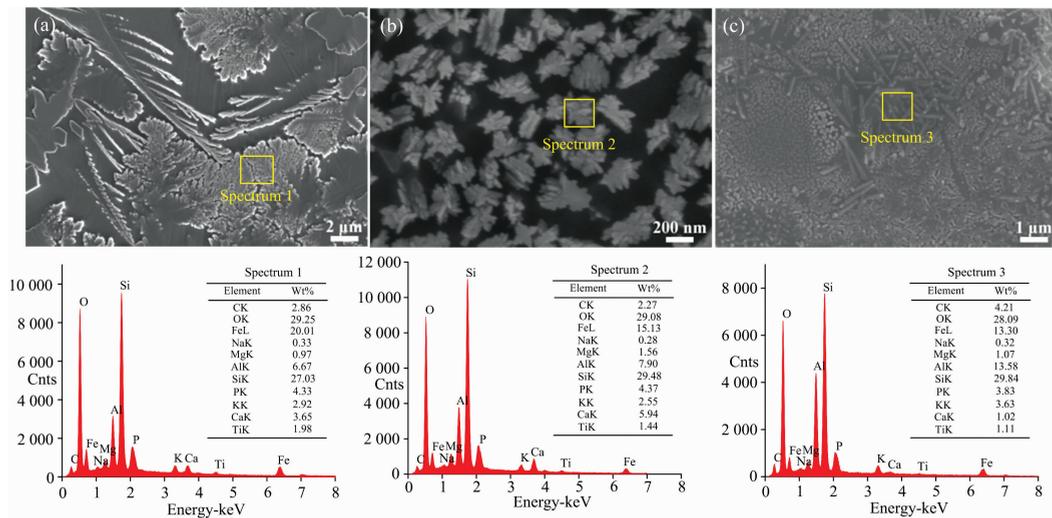


图 6 青石头釉和紫金土釉中晶体的 SEM 结合 EDS 图谱

(a), (b): 青石头釉; (c): 紫金土釉

Fig. 6 SEM images and EDS spectra of crystals in the Qingshitou and Zijintu glazes

(a), (b): Qingshitou glaze; (c): Zijintu glaze

#### 2.2.2 物相分析

采用显微共聚焦激光拉曼光谱仪研究青石头釉和紫金土釉中的晶体种类，结果如图 7 所示。由图 7a 和 b 可知，青石头釉中红棕色晶簇处枝状晶体的拉曼光谱峰位于 230, 295,

416, 509, 639, 676, 1 092 和 1 338 cm<sup>-1</sup>处，则析出了赤铁矿晶体。底层蓝黑色处花状微晶的拉曼光谱峰位于 363, 475, 536, 687, 956, 1 155 和 1 381 cm<sup>-1</sup>处，析出的晶体为磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。当烧成温度升至 1 230 ℃以上时，青石头中

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的分解不断放出气体, 而气泡周围  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的浓度不断提高并随气泡上升到釉面逸出, 形成局部的富铁区域, 该区域冷却过程中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  过饱和而发生析晶, 底层釉则转变为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 使釉色偏黑[图 8(a)]<sup>[12]</sup>。

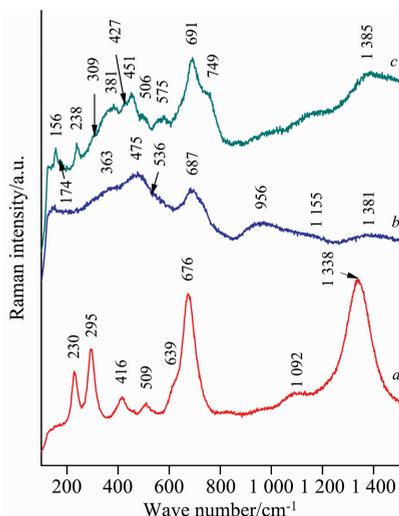


图 7 青石头釉和紫金土釉中晶体的 Raman 光谱图

a: 枝状晶体; b: 花状晶体; c: 短棒状晶体

Fig. 7 Raman spectra of crystals in the Qingshitou and Zijintu glazes

a: Dendrite; b: Flower-like crystal; c: Rod-like crystal

如图 7c 所示, 紫金土釉中深棕色晶体的拉曼光谱峰位于 156, 238, 309, 381, 427, 451, 506, 575, 691, 749 和 1385  $\text{cm}^{-1}$  处, 对应的晶体为  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[13]</sup>。Ohkoshi 等<sup>[14]</sup>和 Kusano 等<sup>[15]</sup>研究得出, 烧成温度高于 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 当  $\text{SiO}_2$  基质中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的尺寸适合于  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  时, 即可生成单相的  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。结合图 2 可以看出, 紫金土中的石英含量最多,

且肾状的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体尺寸在 100  $\mu\text{m}$  左右, 有利于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转化为  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 故仅有该样品中生成了  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [图 8(b)]。该实验结果证明, 除了烧成制度外, 富铁原料中  $\text{SiO}_2$  的含量和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶体尺寸也影响  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的析晶。

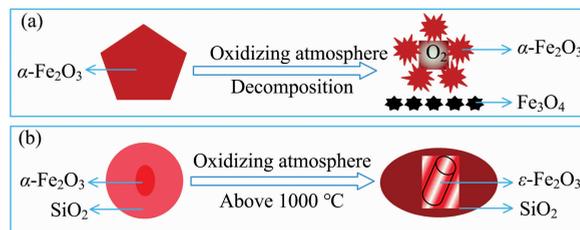


图 8 青石头釉和紫金土釉中晶体形成过程示意图

(a): 青石头釉; (b): 紫金土釉

Fig. 8 Schematic diagram of the crystal formation process in the Qingshitou and Zijintu glazes

(a): Qingshitou glaze; (b): Zijintu glaze

### 3 结论

(1) 青石头中  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  含量明显偏高, 降低了釉熔体的高温黏度, 有利于质点的迁移以及  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的成核、长大。但红石头中  $\text{SiO}_2$  含量仅有 61.36%, 且含有方解石晶体, 故其熔融温度低, 易形成玻璃相, 而且铁元素不易析晶而是以离子状态存在。

(2) 富铁原料中  $\text{SiO}_2$  的含量和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶体尺寸影响  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的析晶。正是由于紫金土中的  $\text{SiO}_2$  的含量高达 70.22%, 并且  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶体尺寸在 100  $\mu\text{m}$  左右, 因此有利于瓷釉中短棒状  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的析出。

(3) 基于富铁原料及其瓷釉的化学组成、物相和显微结构得出, 青石头适合作为黑花釉的原料, 红石头适合作为青瓷釉的原料, 紫金土则适合制备紫金釉。

### References

- [1] XIONG Ying-fei(熊樱菲). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2012, 24(S1): 45.
- [2] Dejoie C, Sciau P, Li WD, et al. Scientific Reports, 2014, 4: 4941.
- [3] Wen R, Wang D, Wang L H, et al. Ceramics International, 2019, 45(8): 10589.
- [4] Liu Z, Jia C, Li L, et al. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(11): 5229.
- [5] Wang L H, Wang Y, Zhang M L, et al. Analytical Chemistry, 2019, 91(20): 13054.
- [6] LI Mei, LI Wei-dong, LU Xiao-ke, et al(李玫, 李伟东, 鲁晓珂, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2020, 48(7): 1134.
- [7] ZHUO Cheng-cheng, CHEN Tao(卓成城, 陈涛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(10): 3232.
- [8] de Faria DLA, Venancio Silva S, de Oliveira M T. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28: 873.
- [9] Maeda Y, Itoh Y, Kodama D, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 785: 166.
- [10] Mansour H, Omri K, Bargougui R, et al. Applied Physics A, 2020, 126: 151.
- [11] Kim J Y, No H, Jeon A Y, et al. Ceramics International, 2011, 37(8): 3389.
- [12] ZHANG Wei, ZHENG Nai-zhang, LI Wei-dong(张玮, 郑乃章, 李伟东). China Ceramics(中国陶瓷), 2010, 46(8): 20.
- [13] Hoo Q, Liang Y, Yan X, et al. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(12): 4340.
- [14] Ohkoshi S, Tokoro H. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2013, 86(8): 897.
- [15] Kusano Y, Nakata H, Peng ZL, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(32): 38491.

# Influence Mechanism of the Iron-Rich Raw Material on the Iron-Based Crystalline Glazes

SHI Pei<sup>1</sup>, JIN Zhi-wei<sup>1</sup>, WANG Fen<sup>1\*</sup>, LUO Hong-jie<sup>1,2</sup>, ZHU Jian-feng<sup>1</sup>, YE Guo-zhen<sup>3</sup>, ZHANG Yu-feng<sup>4</sup>

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

2. Research Institute of Cultural Relics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

3. Zhejiang Xiaoshan Institute of Song Dynasty Porcelain, Hangzhou 311200, China

4. Henan Songgong Ru Porcelain Ltd., Ruzhou 467599, China

**Abstract** Black glazed ware is one of the most common varieties in the colored glazed ware of ancient China. Due to the easy availability of raw materials, it is fired everywhere, especially in the Song Dynasty. At present,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has been found in ancient black glazes, but there are few reports on the influence mechanism of iron-rich raw materials on crystal types. Therefore, the Qingshitou and Hongshitou from the Dayu Town of Ruzhou and the Zijintu from Hangzhou were chosen as the study subjects. They were studied comprehensively by an X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffractometer (XRD), confocal laser Raman spectrometer (Raman) and scanning electron microscope (SEM). Firstly, the iron-rich raw material's chemical composition, phase and type of iron-containing phases were compared and analyzed by spectral information. And then, they were used alone as the raw material for glaze making to study the change mechanism of the iron phase after firing microstructure and spectral information. The results indicated that the contents of CaO, MgO and K<sub>2</sub>O in Qingshitou were high, which could reduce the high-temperature viscosity of glaze melt and increase its fluidity. It was conducive to particle migration and crystal nucleation and growth. The content of SiO<sub>2</sub> in Hongshitou was only 61.36%, and it contained calcite crystal, so the melting temperature was low, and it was easy to form glass phase. At this time, iron existed in an ionic state. Besides, the contents of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were high in the Zijintu, and the contents of CaO, MgO and K<sub>2</sub>O were low, so its melting temperature was high. Three kinds of iron-rich raw materials were melted into glazes. For the Qingshitou glaze, part of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had a decomposition reaction. The black magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was precipitated, as well as the concentration of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> around the bubble increased continuously and escaped with the bubble rising to the glaze surface, resulting in the precipitation of brownish red crystal flowers. Based on this, Qingshitou was suitable as raw material for the black glaze. The Hongshitou glaze was mainly glass phase, and no obvious iron crystal was found. Hence, it was suitable as raw material for the celadon glaze. In the Zijintu glaze, the glass phase content was little, and the high content of SiO<sub>2</sub> and large particle size of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were beneficial to the formation of rod-shaped  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Therefore, the glaze surface was dark brown with a metallic luster. It showed that Zijintu was suitable as raw material for the Zijin glaze. This study discussed the influence of iron-rich raw materials on the type of iron oxide crystallization, its glaze color and enamel, and revealed the physical and chemical process of iron oxide crystallization. It had important reference significance for studying ancient iron-based crystal glazes and the preparation of modern magnetic materials.

**Keywords** Crystalline glaze; Iron-rich raw material; Raman;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Received Apr. 8, 2021; accepted Sep. 18, 2021)

\* Corresponding author