

文章编号:1000-2278(2001)01-0007-06

## 重烧对 Fe - Cr - Co 系黑釉颜色影响的穆斯堡尔谱研究

董秀珍 俞康泰 肖征  
(唐山大学) (武汉理工大学)

## 摘要

采用 XRD、SEM 测试方法研究了 Fe - Cr - Co 系黑釉重烧前后的物相组成和显微结构,进一步采用 MOSSbauer 谱方法分析了重烧前后,黑釉中 Fe 的存在形式、价态、配位多面体及配位数,对 Fe - Cr - Co 系黑釉在重烧前后的呈色及其变化的原因进行了深入的探讨。

关键词 黑釉,重烧,颜色变化,MOSSbauer 谱  
中图分类号:TQ174.4 文献标识码:A

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON EFFECT OF REFIRING  
ON THE Fe - Cr - Co SYSTEM BLACK GLAZE

Dong Xiuzeng Yu Kangtai Xiao Zheng  
(Tangshan University) (Wuhan University of Science and Technology)

## Abstract

Based on the study of the physical phase composition and microstructure of the non - refired and refired Fe - Cr - Co system black glaze by XRD, SEM, this paper goes a step further to analyse the state, valence, coordination polyhedron and coordination number of Fe in the black glaze by MOSSbauer. The author made a through discussion and properly explained the reason of color and its change.

**Keywords** black glaze, refire, color change, MOSSbauer spectroscopy

## 1 前言

黑釉具有庄重、古朴、典雅的风格,深受人们的喜爱,被广泛用于日用瓷和建筑卫生陶瓷的装饰上。但黑釉和黑色颜料对温度和气氛敏感,要得到纯正的黑色很不容易,特别对于重烧产品更是如此,往往一次烧得到的纯正黑色的 Fe - Cr - Co 系黑釉经重烧后常常泛绿色而影响了美观,严重的则报废。究其原因主要

是呈色元素特别是其中的铁离子和铁氧化物对温度和气氛敏感,产品经重烧后由于铁离子的价态和配位数发生了变化,铁氧化物微晶的数量和大小也发生了变化。因此从釉配方到重烧制度等工艺参数中若有控制不严之处就容易出现重烧后原本呈色纯正,光亮晶莹的黑釉变得串色即黑中变绿,釉面无光,针孔和釉泡明显等缺陷。本文通过系统研究揭示了重烧后颜色变化的内在本质,为解决长期以来困惑人们的黑釉变色难题,提供了解决途径和理论依据。

收稿日期:2000-12-05  
作者简介:董秀珍,唐山大学化工系,063000

## 2 实验

### 2.1 试样制备

选取生产厂家提供的经隧道窑一次烧成(烧成温度 1200℃)和再经梭式窑重烧(烧成温度 1180℃)的卫生瓷平面残片各一块(要足够大),其中一次烧成的黑釉,釉面呈色要纯正、光亮,再经重烧后的黑釉,釉面黑中泛绿,无光,较粗糙有明显的针孔。分别将残片用切片机和磨片机加工(加工时要用流水冷却以防止  $Fe^{2+}$

氧化),尽量去掉瓷质部分,留下釉层,制成大小不小于 10mm 见方的试样多块。将试样分成二份,一份要用 5% 浓度的氢氟酸腐蚀 1min,再用蒸馏水反复洗净后干燥备用,供作 XRD 和 SEM 测试;一份用玛瑙研钵磨细后过 120 目筛后备用,供作 MOSSbauer 分析。令重烧前的试样为 1<sup>#</sup>,重烧后的试样为 2<sup>#</sup>,每项测定的试样不少于 3 片,可供对比测定,以观察结果的重复性。

黑釉的配方是在基础釉中加入 8% Fe - Cr - Co 系尖晶石型黑色色剂,生产用卫生瓷基础釉的化学组成如表 1 所示。

表 1 卫生瓷生产用黑釉基釉的化学组成(mass%)

Table 1 Chemical composition of base glaze used in sanitary production

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Total
59.4	10.84	8.38	0.06	0.87	3.61	0.02	4.0	0.11	4.67	8.00	99.96

### 2.2 测试仪器

采用日本理学 D/MAX - IIIA 型 X 射线衍射仪对釉片试样进行了 XRD 测试,测试前要用橡皮泥将试样水平固定在测试台上;采用美国 AMRAY 公司 1830 - I 型数字式扫描电镜对釉试样进行了 SEM 测试,试片表面要镀金;采用英国 OXFORD - MS500 型透射式等加速穆斯堡尔谱仪对试样在室温条件下作了测试,采用的放射源为 50Mci 的 <sup>57</sup>Co/Pd,对实验谱线还进行了计算机拟合,拟合程序为 MOSFUN。

## 3 结果与讨论

### 3.1 试样的 XRD 分析

从对重烧前后试样(1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>)XRD 图的分析可知,两者中主要相组成均为玻璃相,此外还有少量的微晶相经谱线鉴定,为四种尖晶石相。它们分别是钴铁尖晶石( $CoFe_2O_4$ )、钴铬尖晶石( $CoCr_2O_4$ )、钴铝尖晶石( $CoAl_2O_4$ )和铁铬尖晶石( $FeCr_2O_4$ );但 1<sup>#</sup>试样的尖晶石强峰数量不完整,峰强很小,不易辨认。与 1<sup>#</sup>相比经重烧的 2<sup>#</sup>试样峰强有所增加,强峰的数量也较多。它说明经重烧后微晶的数量增多了,晶型也有所发育。

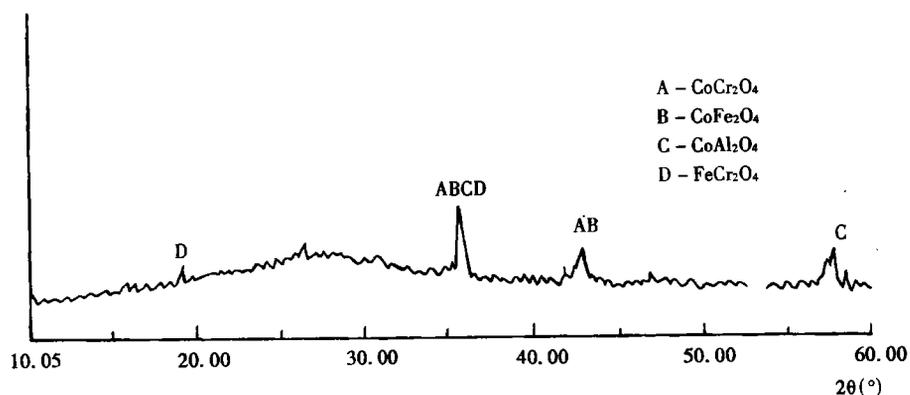


图 1 1<sup>#</sup> 试样的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of 1<sup>#</sup> sample

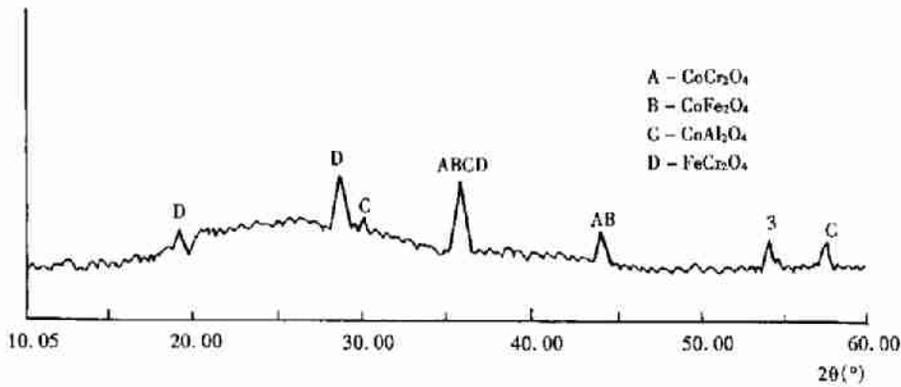


图2 2# 试样的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of 2# sample

### 3.2 试样的 SEM 分析

重烧前后黑釉试样的 SEM 照片如图 3 和图 4 所示。由图 3 可见,重烧前的釉试样中除玻璃相外,还存在一些大小为  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  的气泡以及小于  $1 \mu\text{m}$  的粒状晶体(边缘由于玻璃相的侵蚀,不甚清晰)。

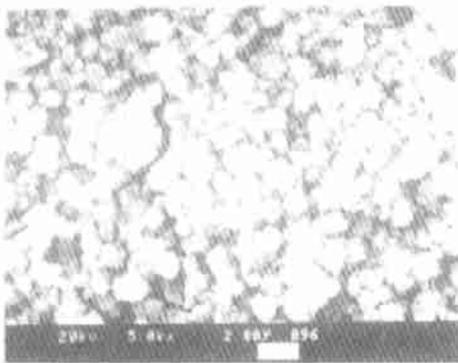


图3 1# 试样的 SEM 照片

Fig.3 SEM photograph of 1# sample

室温下测得的重烧后试样的 MOSSbauer 谱吸收曲线分别如图 5 和图 6 所示。其中带析曲线为实测谱,对实测谱进行计算机拟合后,它由二套双峰谱叠加而成,它们的 MOSSbauer 参数如表 2 所示。表 2 有关说明:

(1)I.S、Q.S 分别指同质异能位异和四极分裂,单位为  $\text{mm/s}$ 。

(2)I.S 相对峭普纳,若相对  $\alpha - \text{Fe}$  要相应减 0.

由图 4 可见,经重烧后,试样中的气泡和粒状晶体都有所长大,并出现二次重结晶现象。其结果导致了原来呈色纯正、光亮的釉面变得较粗糙,失去了原有的光泽,外观颜色也变得黑中泛绿。

### 3.3 试样的 MOSSbauer 谱分析

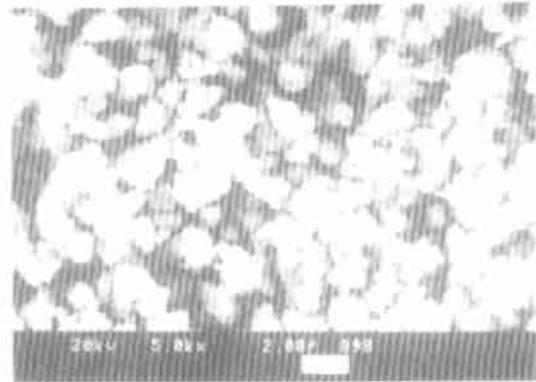


图4 2# 试样的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of 2# sample

2576。

(3)I.S、Q.S 的误差均为  $\pm 0.02 \text{mm/s}$ 。

(4)A 为相应峰的相对面积,无量纲。

对照图 1 和表 2 所列的 MOSSbauer 参数(以上均由实验结果给出),再根据文献[2]所载图 7 的结果可以确定重烧前呈纯正黑色的釉试样铁离子的价态,配位多面体和配位数。

经计算机拟合的 1 号峰 I.S 值为 0.479Q.S 值为

0.418, 对照图 7 的上、下图不难确定该双峰是由  $\text{Fe}^{3+}$  (铁的高自旋态正三价离子) 四面体配位(配位数为 4)

的吸收形成的。同理, 2 号双峰可确定是由  $\text{Fe}^{3+}$  八面体配位(配位数为 6)的吸收形成的。

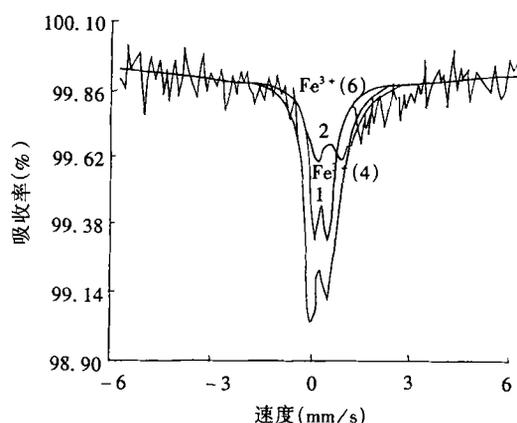


图 5 1\* 试样(重烧前)的穆斯堡尔谱图

\* ( )内数字为配位数

Fig.5 Mossbauer spectroscopy of 1\* non-refired sample

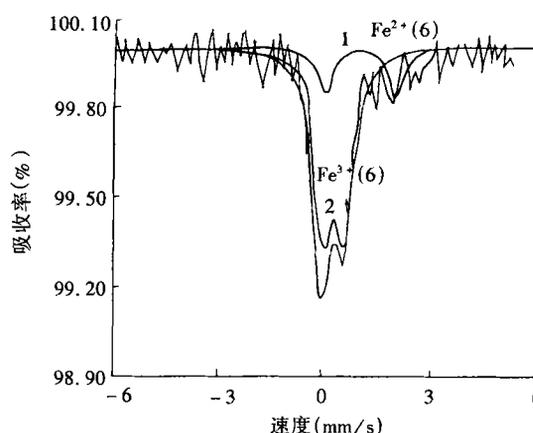


图 6 2\* 试样(重烧后)的穆斯堡尔谱图

\* ( )内数字为配位数

Fig.6 Mossbauer spectroscopy of 1\* sample(refired)

表 2 计算机拟谱后得到的试样的 MOSSbauer 参数

Table 2 Mossbauer parameters of sample worked out by computer

试样	双峰	I.S.(mm/s)	Q.S.(mm/s)	A
1*	1	0.479	0.418	2983.348
	2	0.636	0.800	2466.011
2*	1	1.274	1.69	742.024
	1	0.582	0.581	3193.743

由上分析得知在重烧前试样中铁离子主要以高自旋态的三价离子存在, 但有二种状态, 一种的配位多面体为四面体(即 4T), 配位数为 4, 另一种配位多面体为

八面体, 配位数为 6, 再由表 2 中 1\* 对应的  $A_1$  和  $A_2$  判断四面体配位的  $\text{Fe}^{3+}$  略多于八面体配位的  $\text{Fe}^{3+}$ 。

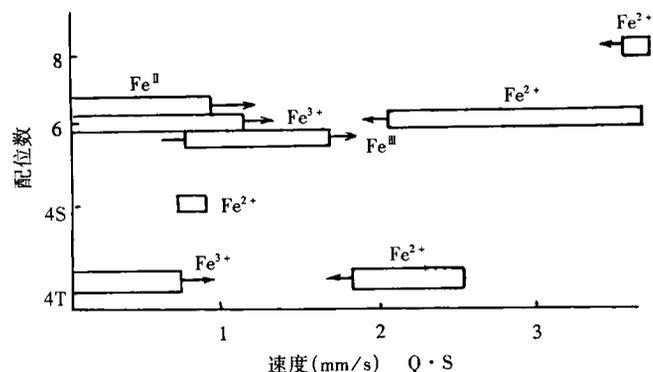
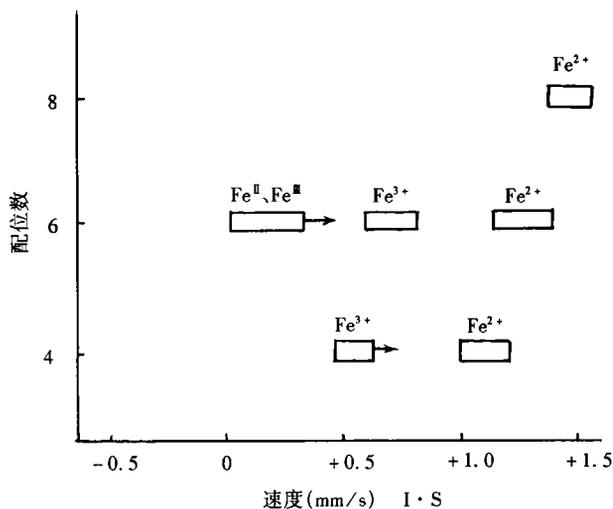
依理类推在重烧后试样中, 铁离子主要以高自旋态的  $\text{Fe}^{3+}$  (处于八面体中配位数为 6) 和高自旋态的配位数为 4 的  $\text{Fe}^{2+}$  所组成, 且  $\text{Fe}^{3+}$  数量为  $\text{Fe}^{2+}$  数量的 4 倍多。

应用现代玻璃结构<sup>[3]</sup> 和配位场理论<sup>[3,4]</sup> 可以较好地解释重烧后黑釉变色偏绿的原因。黑釉中的呈色元素为 Fe、Cr、Co, 其中均为过渡金属元素, 它们对应的离子和氧化物中以 Co 最稳定, Cr 次之, 稳定性最差的是 Fe 的离子和氧化物。铁、铬、钴元素的离子在晶体场中的稳定能如表 3 所示。

表 3 铁、铬、钴元素离子的晶体场稳定能 CFSE

Table 3 CFSE of Fe, Cr, Co element ion

3d 电子数	着色离子	八面体的 CFSE 卡/克分子(Et)	八面体择位能 卡/克分子	配位数
6	$\text{Fe}^{2+}$	11.9	7.9	4, 6
5	$\text{Fe}^{3+}$	0.0	0.0	4, 6
3	$\text{Cr}^{3+}$	53.7	16.0	6
7	$\text{Co}^{2+}$	22.2	14.8	4



注:箭头表示,观察到范围以外的值,4S和4T分别表示 $Fe^{2+}$ 处在四方平面和四面体的位置同质异能位移相对硝酸钡。离子上标阿拉伯数字为高自旋态,罗马数字为低自旋态,如 $Fe^{2+}$ 为铁的高自旋态2价离子。

图7 高自旋( $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{3+}$ )和低自旋( $Fe^{II}$ 和 $Fe^{III}$ )铁的化合物和矿物中铁的同质异能位移(上图)和四极分裂(下图)与配位数之间的关系

Fig.7 High-spin ( $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ ) and low-spin ( $Fe^{II}$  and  $Fe^{III}$ ) iron compounds and the relation between the isomeric shift (upper diagram) and quaternary splitting (bottom diagram) of the iron content in the minerals and the coordination number

由表3可知,如单从CFSE来衡量则以 $Cr^{3+}$ 较为稳定, $Co^{2+}$ 次之, $Fe^{2+}$ 再次之,而 $Fe^{3+}$ 最不稳定。但具体情况会有一些出入,因为离子所在的化学环境对其稳定性也有很大的影响,故实际情况必须根据实验结果确定。我们对试样中Fe、Cr、Co作了光电子能谱(XPS)分析(该内容另刊论文发表),其结果是在黑釉

中Co离子的稳定性较高(以 $Co^{2+}$ 存在),Cr离子次之(以 $Cr^{3+}$ 和 $Cr^{6+}$ 混合态存在),Fe离子最差(重烧前主要为 $Fe^{3+}$ ,重烧后以 $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$ 混合态存在)。

由以上分析可知在黑釉中呈色离子最不稳定的的是 $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$ ,它们间的平稳和转化是造成黑釉变色的主要原因。釉是一种特殊的玻璃体,当离子溶解在各种不同对称性配位位置的多组分熔体中时,如果热运动与不同位置上的能量相当,那么离子将在各个位置间重新进行分配,从而引起颜色的变化<sup>[3,4]</sup>。从黑釉的着色机理来分析, $Co^{2+}$ 与 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 的光谱吸收可以相互抑制其离子的光透过率,若它们的离子浓度配比调整合适时,它们的光谱曲线叠加后可互补,其结果是对可见光全部吸收(即消色)从而使釉呈黑色;由于重烧过程中在温度和气氛的作用下,在特定的硅酸盐熔体的化学环境中,使得黑釉中分别处于四面体和八面体中的 $Fe^{3+}$ 离子在晶体场中分裂并重新组合成一定数量的处于八面体中的 $Fe^{3+}$ 和处于四面体中的 $Fe^{2+}$ ( $Fe^{2+}$ 在硅酸盐熔体中呈蓝色, $Fe^{3+}$ 在硅酸盐熔体中呈黄色),这种硅酸盐熔体中呈色离子浓度的重新分配导致了黑釉变色,使釉色黑中泛绿。

此外除了着色离子对黑釉的颜色作出贡献外,釉中析出的着色微晶也对黑釉的颜色作出了贡献,具体可参考表4。

表4 黑釉的着色原理

Table 4 Mechanism of black glaze coloring

着色离子	着色晶体	
$Co^{2+}$ (蓝) + $Fe^{3+}$ (黄) + $Cr^{3+}$ (绿) = 全色光(消色、黑)	$CoAl_2O_4$	蓝
	$FeCr_2O_4$	绿
	$CoCr_2O_4$	棕
	$CoFe_2O_4$	绿

## 4 结论

(1)呈色纯正的Fe-Cr-Co系黑釉中,铁离子主要以 $Fe^{3+}$ 为主,其中细分为处于八面体的高自旋态的 $Fe^{3+}$ 和处于四面体的高自旋态的 $Fe^{3+}$ ;经重烧后呈色偏绿的黑釉中,铁离子主要以 $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$ 混合存在,其中 $Fe^{3+}$ 为高自旋态处于八面体配位场中的三价铁离子, $Fe^{2+}$ 为高自旋态的处于四面体配位场中的二价铁离子。

(2)Fe-Cr-Co系黑釉重烧后变得黑中泛绿的主

要原因可归因于呈色离子中铁离子的价态和配位数发生了一系列变化,由于釉中呈色离子浓度的重新分配,导致釉的颜色发生变化。

(3)在重烧过程中伴随着多种着色尖晶石微晶数量和大小的变化,伴随着气泡的长大和二次重结晶,它们对重烧后釉的颜色和外观均带来负面的影响。

#### 参 考 文 献

- 1 俞康泰,张 勇,徐斌富.对硅铁红色料中铁的穆斯堡尔谱研究.陶瓷学报,1999.(3):123—126
- 2 李 哲,应育浦.矿物穆斯堡尔谱学.北京:科学出版社,1996:183—184
- 3 袁怡松.颜色玻璃.北京:轻工业出版社,1987
- 4 (美)J.J.拉戈斯基.孟祥胜译.现代无机化学(下册),北京:高等教育出版社,1983