第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190704

P_2O_5 对$(K,Na)_2O$-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 系分相乳浊釉性能及结构的影响

杨瑞强，汪永清，周健儿，常启兵，董伟霞，包启富，刘 昆，童 彭

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333001)

摘 要：在$(K,Na)_2O$-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 分相乳浊釉中引入 P_2O_5，用热膨胀仪、色度仪、维氏硬度计、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱等测试方法探究其对釉面性能及釉玻璃结构的影响。结果表明：釉面白度和维氏硬度随 P_2O_5 引入量的增加而显著提高，白度由 46.58%提高至 71.79%，维氏硬度由 737.94 HV 提高至 1 153.03 HV；在 P_2O_5 组分引入量较低时(0.58%，摩尔分数，下同)，$[PO_4]$易夺取基质玻璃相中$[BO_4]$的桥氧促使$[BO_4]$向$[BO_3]$转变，促进釉熔体分相，此时 P_2O_5 多存在于富硼分相液滴中。当 P_2O_5 组分引入量较高时(1.15%~1.72%)，液滴相与基质相之间的界面为釉中晶体成核提供条件，釉中析出六棱柱形 $Ca_3(PO_4)_2$ 晶体，异相粒子与基质相之间的折射率差值提高，且 $Ca_3(PO_4)_2$ 晶体尺寸在可见光波长范围内，Mie 散射作用加强，釉面白度提升；同时，釉玻璃结构的致密度随$[PO_4]$含量的增加而提升，促使釉面维氏硬度提高。

关键词：分相乳浊釉；分相液滴；显微结构；玻璃结构
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1604–09
网络出版时间：2020–06–29

Effect of P_2O_5 on Properties and Structure of Phase-Separated Opaque Glaze in $(K,Na)_2O$-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 System

YANG Ruiqiang, *WANG Yongqing*, *ZHOU Jian'er*, *CHANG Qibing*, *DONG Weixia*, *BAO Qifu*, *LIU Kun*, *TONG Peng*
(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: P_2O_5 was added into $(K,Na)_2O$-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 phase-separated opaque glaze. Effect of P_2O_5 on the glaze properties and structure was investigated by thermal expansion instrument, colorimeter, Vickers hardness tester, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The results show that the glaze whiteness and the Vickers hardness improve as P_2O_5 content increases. The whiteness of the glaze increases from 46.58% to 71.79% and the Vickers hardness increases from 737.94 HV to 1153.03 HV. $[PO_4]$ obtains the bridge oxygen of $[BO_4]$ from the matrix glass phase, promoting the phase separation of the glaze melt by changing $[BO_4]$ to $[BO_3]$ when the mole fraction of P_2O_5 is below 0.58%. Also, P_2O_5 mostly appears in the boron-rich phase separation droplets. The interface between the droplets phase and the matrix phase provides conditions for hexagonal prism shape of $Ca_3(PO_4)_2$ crystal separated from the glaze, the refractive index difference between heterogeneous particles and matrix phase increases, and $Ca_3(PO_4)_2$ crystal size is in the visible wavelength range when the mole fraction of P_2O_5 is 1.15%–1.72%, which enhances the Mie scattering and improves the glaze whiteness. In addition, the Vickers hardness of the glaze improves because the density of the glass structure increases with increasing $[PO_4]$ content.

Keywords: phase-separated opaque glaze; phase separation droplets; microstructure; glass structure

分相乳浊釉的乳浊性质源于釉中分布的不混溶相对入射光的散射效应，是代替传统锆乳浊釉的理想途径，具有不需外加乳浊剂、绿色环保、呈色自然等优点，但是，釉面乳白不均匀、分相受组成和工艺影响大等问题，限制了其在建筑卫生陶瓷生产上的应用[1]。

收稿日期：2019–10–28。　修订日期：2019–12–01。
基金项目：国家自然科学基金(51562013)。
第一作者：杨瑞强(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：汪永清(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–10–28.　**Revised date:** 2019–12–01.
First author: YANG Ruiqiang (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: yrq1117@126.com
Correspondent authors: WANG Yongqing (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wyq8248g@126.com

硼硅分相乳浊釉研究表明：B_2O_3 组分的加入及含量(物质的量，下同)的提高可扩大釉熔体的分相区域，有利于釉面乳白度的提高，但过量的 B_2O_3 又使得釉面硬度降低[2]。SiO_2 含量的增加可提高釉面硬度，但釉面白度和光泽度又受限制[3]。根据相关研究及结晶化学可知[4, 6]：具有较高阳离子势的 B^{3+}、Ti^{4+}、P^{5+}等离子的氧化物 B_2O_3、TiO_2、P_2O_5 加入硅酸盐熔体中，均可不同程度的提高熔体的分相倾向，其中，P_2O_5 在含碱金属、碱土金属氧化物的硅酸盐熔体中极易发生分相，且微晶玻璃研究中也常利用 P_2O_5 的分相作用来诱导微晶析出[7, 12]。

本工作采用单因素实验法，从组成–显微结构/玻璃网络结构–釉面性能等方面探讨 P_2O_5 组分对分相乳浊釉光学性能及力学性能、釉网络结构及显微结构的影响规律，为制备釉面硬度达标、乳白光亮且稳定的分相乳浊釉提供机理研究和实践依据。

1　实验

1.1　熔块制备

原料采用天然矿物原料，化学组成见表 1。在基础配方 P-0 上引入 0.58%、1.15%、1.72%、2.28%(摩尔分数) P_2O_5 得到配方 P-1~配方 P-4，其化学组成见表 2。根据各个配方组成称取原料，混合均匀后过孔径为 0.425 mm 的筛网，用河南省洛阳神佳窑业有限公司的 SSJ-17D 型高温电炉在 1 550 ℃熔制 2 h，将高温熔体倒入水中淬冷得到熔块，经烘干、干磨后过孔径为 0.425 mm 的筛网备用。

表 1　原料化学组成

Table 1　Chemical composition of raw materials

Raw Material	Mass fraction/%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	K_2O	Na_2O	B_2O_3	IL
Suzhou clay	45.84	37.50	0.500	0.16					16.00
Boric acid								56.30	43.70
Borax							16.23	36.65	47.12
Quartz	99.62		0.038						
Calcite	0.12	0.49			55.16				44.23
Potash Feldspar	67.44	18.43	0.070			10.95	3.11		
Albite	70.54	18.73	0.130			0.71	9.90		
Tricalcium phosphate				45.81	54.19				

IL—Ignition loss.

表 2　配方的化学组成

Table 2　Chemical composition of formulas

Number	Mole fraction/%						
	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5
P-0	6.09	1.21	7.30	6.57	72.99	5.84	0.00
P-1	6.05	1.20	7.26	6.53	72.57	5.81	0.58
P-2	6.02	1.20	7.22	6.49	72.15	5.77	1.15
P-3	5.98	1.19	7.17	6.46	71.74	5.74	1.72
P-4	5.95	1.18	7.13	6.42	71.33	5.71	2.28

1.2　釉样制备

取 97%熔块样品粉、3%苏州土(均为质量分数)，按照料球水质量比为 1.00:3.00:0.55 置于佛山仪电实验仪器有限公司的 YDM-1 型快速球磨机(1 400 r/min)中球磨 15 min 得到釉浆，釉浆细度为 250 目(孔径为 60 μm)筛余小于 0.02%。采用浸釉方式将釉浆施于陶瓷坯片上(800 ℃素烧)，釉厚 1.0~1.2 mm。待釉片完全干燥后，置于上海实验电炉厂的 KSY-12D-18 型快速升温节能箱式电阻炉中，2 h 升温至 1 200 ℃并保温 10 min，随炉冷却至室温后取出釉片，得到成瓷釉样。

1.3　样品表征

将釉浆烘干得到的干粉压制成条，放入窑炉中随釉样一同烧制，冷却至室温后，制成直径为 10 mm、长度为 40 mm 的试条。采用德国 Netzsch 公司 DIL402C 型高温卧式管状膨胀仪，以 20 ℃/min 从室温升温到 600 ℃，测定试样热膨胀系数。采用杭州研特科技有限公司的 YT-ACM402 型全自动色度仪测试样品白度。采用江苏省三丰仪器科技有限公司的 MIT-60 型光泽度计在 60°入射角下测量样品

光泽度。采用深圳浩鑫达仪器有限公司的 HV-1000 型显微维氏硬度计测试釉面硬度。采用德国 Hesse 的 EM301 型高温显微镜在升温速率 10 ℃/min 下观察样品在烧成过程中的特征温度。采用美国热电集团生产的 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪，通过 KBr 压片法，在 400~2 000 cm^{-1} 波数范围对样品进行红外光谱测试。将块状样品在质量浓度为 5% 的 HF 溶液中腐蚀 10 s 后超声清洗 10 min，样品经 80 ℃烘干 2 h 后使用日本 HITACHI 的 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察釉层断面显微结构，使用 Image pro plus 图像处理软件对显微结构图进行分析。采用日本电子的 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)对粉末状样品的微观形貌进行分析，观察试样的选区电子衍射花样，并配合英国牛津仪器公司的 6498 型能谱仪(EDS)对样品进行微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 P_2O_5 对釉样光学与力学性能的影响

由表 3 可见，P_2O_5 组分的引入及其摩尔分数的增加显著提高了釉面白度，致使釉面逐渐由透明、半透明向乳浊状转变，且釉面针孔缺陷逐渐改善。与不含 P_2O_5 组分的釉样相比，P_2O_5 摩尔分数为 1.72%的釉样白度由 46.58%提高至 71.79%，光泽度也略微提高，仅提高了 8.54%，继续增加 P_2O_5 组分摩尔分数至 2.28%时，釉面平整光泽而白度不再增加。同时，P_2O_5 含量的增加也显著提高了釉面维氏硬度。当 P_2O_5 摩尔分数由 0 提高至 1.15%时，釉面硬度增加趋势缓慢，继续增加至 1.72%时，釉面硬度迅速提升，当 P_2O_5 摩尔分数为 2.28%时，釉面硬度最高可达 1 319.63 HV。

无 P_2O_5 及引入 1.72% P_2O_5 的 2 组釉料的熔融过程的 4 个特征温度见表 4。P_2O_5 组分的加入，使釉熔体的始熔温度 T_d 提高了 110 ℃，使得釉面针孔缺陷明显改善；同时也提高了釉的熔融温度，拓宽了釉料的熔融温度范围(T_s–T_d=125 ℃)，使得釉熔体在较宽的温度范围内熔融；另外，P_2O_5 在玻璃熔体中具有较低的表面张力因数(可能为负值)，因而 P_2O_5 含量的增加适当提高了釉面光泽度。但是，P_2O_5 作为玻璃网络结构形成体，其在硅酸盐熔体中含量的增加主要起到提高玻璃结构网络致密程度的作用，因此导致釉料熔融温度和高温黏度提高，不利于熔体中质子迁移，对釉熔体的分相起到抑制作用。同时，考虑到实际生产过程中，釉的熔制温度不可过高，因此须合理控制 P_2O_5 组分含量。添加 1.72%的 P_2O_5，可获得白度在 70.00%以上的光亮乳白釉面。

表 3 釉样白度、光泽度、维氏硬度及釉面性状

Table 3 Whiteness, glossiness, Vickers-hardness and performance of glazes samples

$x(P_2O_5)$/%	Whiteness/%	Glossiness/%	Vickers-hardness	Performance of glazes
0.00	46.58	72.66	737.94	Flat, transparent with pinhole
0.58	50.20	75.43	817.66	Opacifying translucent with pinhole
1.15	61.86	78.73	911.04	Slightly opalescent, smooth and bright
1.72	71.79	81.20	1 153.03	Opalescent, smooth and bright
2.28	70.12	79.43	1 319.62	Opalescent, smooth and bright

x is mole fraction.

表 4 釉样熔融特征温度

Table 4 Characteristic temperatures of glazes samples

$x(P_2O_5)$/%	$x(P_2O_5)$/%	T_d/℃	T_s/℃	T_h/℃	T_f/℃
0.00	0.00	880	962	1 203	1 280
1.72	1.72	990	1 105	1 300	1 425

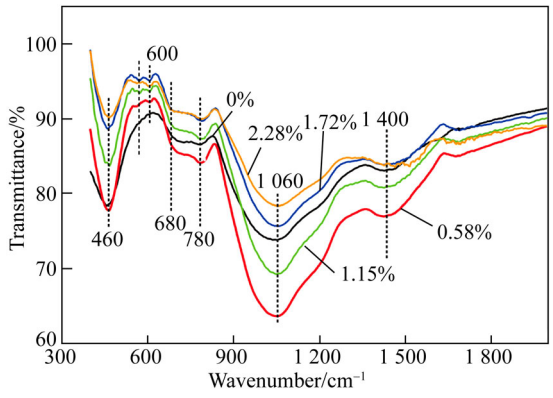
T_d is deformation temperature; T_s is softening temperature; T_h is hemispheric temperature; T_f is flow temperature.

2.2 P_2O_5 对釉玻璃网络结构的影响

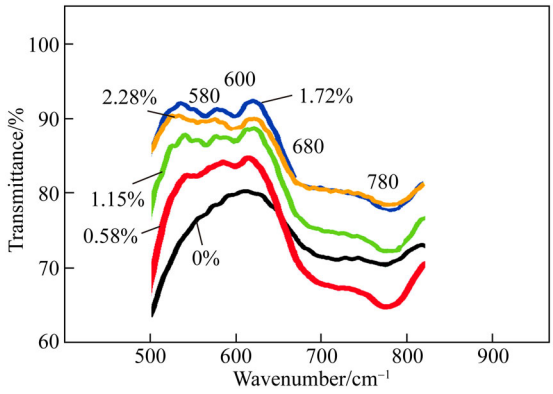
图 1 为不同 P_2O_5 添加量下釉样的红外光谱及 580、600、680、780 cm^{-1} 四处[PO_4]中 P—O—P 特征峰放大谱。结合表 5 可见，图 1 中共有 7 个吸收特征峰，熔体中主要存在[BO_3]、[BO_4]、[SiO_4]、[PO_4] 4 种玻璃网络结构单元，P_2O_5 的加入及其摩尔分数的增加使得[PO_4]结构单元在釉熔体中从无到有，且 P—O—P 键含量(物质的量，下同)逐渐增加，P—O^- 先增加后减少，1 200 cm^{-1} 处 P═O 双键吸收峰很微弱，这可能受测试仪器精度的限制。随 P_2O_5 摩尔分数的增加，[BO_3]含量出现增加后减少的变化趋势，[SiO_4]含量无明显变化。

磷氧玻璃结构单元是以含有磷氧双键的 P 为不对称中心的[PO_4]，单元之间由 van der Waals 力连接形成 P_4O_{10} 分子，与硼氧玻璃一样均为层状结构[18]。根据结晶化学，当 P_2O_5 组分被引入硼硅分相体系中时，含 P═O 键的磷氧键与体系中键强相当的硼氧键、硅氧键发生氧争夺，如图 2 所示，P═O 键(氧单键强度：P═O>B—O(三配位)>Si—O>B—O(四配位)>P—O)将优先争夺体系中[BO_4]的桥氧，致使[BO_4]向[BO_3]转变，从而促进釉熔体分相。同时，

P═O 键断裂转变为 P—O 键致使釉玻璃中 P—O 键含量增多，断键之后的[PO_4]结构带正电荷，并与带负电荷的[BO_4]连接在一起保持电中性，釉中[SiO_4]、[BO_4]、[PO_4]相互连接在一起[19–20]，致使釉玻璃的结构致密度提升，釉面硬度提高。



(a) 400~2 000 cm^{-1}



(b) 500~825 cm^{-1}

图 1　不同 P_2O_5 添加量下釉样红外光谱

Fig. 1　Infrared spectra of glazes samples with different addition of P_2O_5

表 5　磷硼硅玻璃中常见的红外吸收光谱特征振动[13, 16]

Table 5　Infrared absorption spectra characteristic vibration of P_2O_5-B_2O_3-SiO_2 glass

Wavenumber/cm^{-1}	Vibration attribution
460	Si—O—Si bending vibration
580	P—O—P bending vibration
600	P—O—P bending vibration
680	[BO_3] in B—O—B bending vibration
780	P—O$^-$ bending vibration
1 060	Si—O$^-$, P—O$^-$, B—O$^-$ telescopic vibration in [BO_4]
1 200	P═O telescopic vibration
1 400	B—O—B telescopic vibration in [BO_3]

由于釉玻璃中[BO_4]结构单元含量有限[21–22]，随着 P_2O_5 含量逐渐提高，P═O 键争夺[BO_4]中桥氧的趋势变缓，釉玻璃中[PO_4]的非桥氧含量降低，含 P═O 键的[PO_4]含量提升，[BO_4]、[SiO_4]、[BO_3]以及不含 P═O 键的[PO_4]含量均有所降低。继续提高 P_2O_5 的添加量，[PO_4]的非桥氧含量继续降低，桥氧键含量无明显变化。图 3 为釉样在 200~600 ℃范围内热膨胀系数(α_l)随温度和 P_2O_5 添加量的变化趋势。由图 3 可见，P_2O_5 的加入可降低釉样的热膨胀系数，釉玻璃结构致密度逐渐提高。整个釉玻璃体中高键能结构单元含量的增加致使釉面白度不再增加的同时，釉面硬度逐渐提高，热膨胀系数逐渐降低。

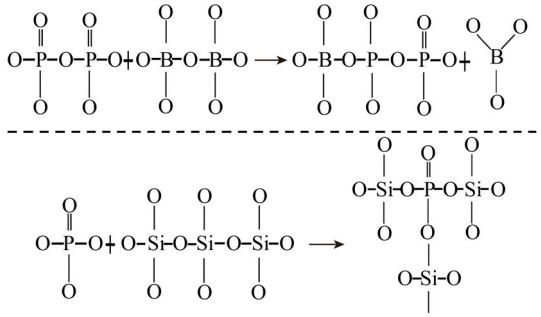


图 2　玻璃网络结构示意

Fig. 2　Schematic diagram of glass network structure

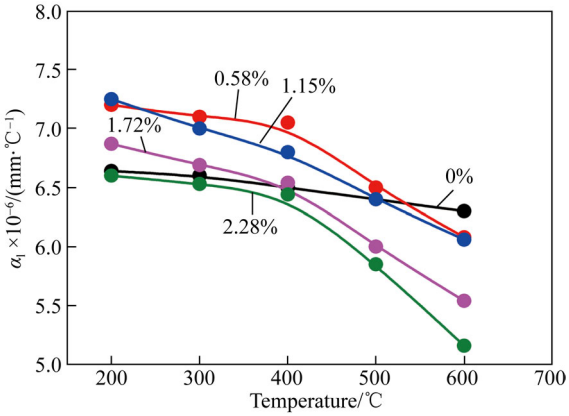
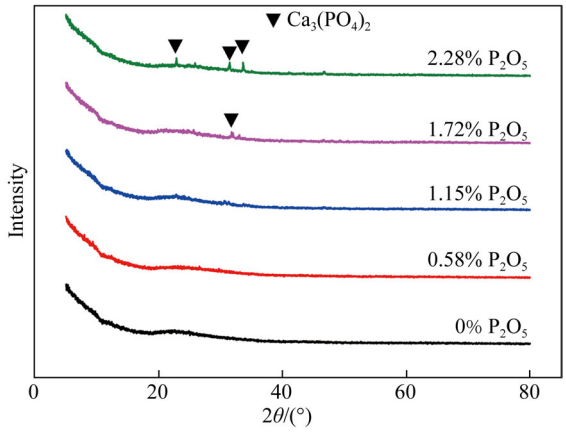


图 3　不同 P_2O_5 添加量下釉样热膨胀系数

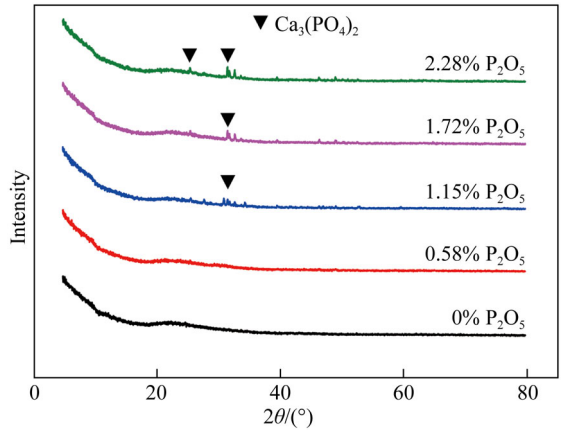
Fig. 3　Coefficient of thermal expansion (α_l) of glazes samples

2.3　P_2O_5 对釉层显微结构的影响

图 4 为熔块样和釉样的 XRD 谱，在 P_2O_5 的摩尔分数为 1.15%及以下的熔块样和 0.58%及以下的釉样表现为典型非晶相弥散峰；1.72%及以上的熔块样和 1.15%及以上的釉样出现微弱 $Ca_3(PO_4)_2$ 晶体衍射峰，且随着 P_2O_5 摩尔分数的提高，熔块样和釉样的析晶倾向均得到提升。图 5 为不同 P_2O_5 添加量下釉样的 SEM 照片，其中黑色、灰色的球状为玻璃相被氢氟酸腐蚀后留下凹坑，灰色六棱柱形、不规则多边形为磷酸钙晶体。图 5a 为不含 P_2O_5 的硼硅分相乳浊釉釉层显微形貌，釉层中均匀分布着大量尺寸小且彼此之间相互连通贯穿的分相液滴。



(a) Frits samples



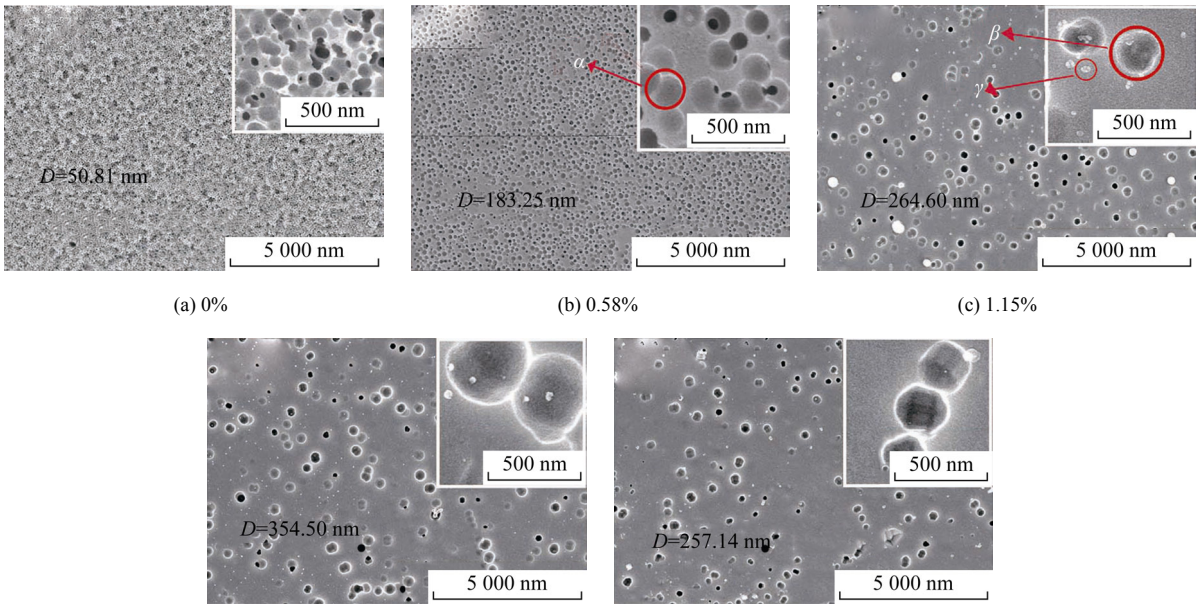
(b) Glazes samples

图 4 熔块样品和釉样 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of frits samples and glazes samples

P_2O_5 的引入使得釉层分相显微形貌发生变化。图 5b 为 P_2O_5 的摩尔分数为 0.58%时的釉层显微形貌，分相液滴 α 相全部孤立分开，平均尺寸增加至 183.25 nm，釉面乳浊白度提高了 7.78%。继续提高 P_2O_5 摩尔分数至 1.15%时(图 5c)，釉层中分相液滴 α 相尺寸增加至约 264.60 nm，此外还出现了尺寸约为 250.00 nm 的磷酸钙晶体 β 相和尺寸约为 100.00 nm 的磷酸钙晶体 γ 相，尽管整体异相粒子的体积分数有所下降，但是异相粒子由原来的单一分相液滴增加为分相液滴与晶体，散射相种类增多，平均尺寸也提高至 250.00 nm，接近可见光波长范围，且磷酸钙晶体与基质玻璃相的折射率差值较大(Δn=0.16)，因此釉层的散射能力加强，釉面白度提高了 15.28%。当 P_2O_5 摩尔分数提高至 1.72%时(图 5d)，γ 相磷酸钙晶体尺寸骤降至约 40 nm，对釉层散射几乎无影响，磷酸钙晶体 β 相平均尺寸增大至约 354.50 nm，处于可见光波长范围，釉面乳浊白度最高达 71.79%。继续提高 P_2O_5 摩尔分数至 2.28%时(图 5e)，釉层中异相粒子的体积分数和平均尺寸均有所降低，这是由于 P_2O_5 摩尔分数的增加提高了釉的熔融温度和高温黏度，致使组分扩散的阻力增大，阻碍了异相粒子的形成与长大[23–24]。

对 P_2O_5 摩尔分数为 0、0.58%、1.15%、1.72%的 4 个釉样进行 TEM 观测，并对分相结构微区成分进行 EDS 分析，如图 6 所示，在未添加 P_2O_5 的



(a) 0% (b) 0.58% (c) 1.15%

(d) 1.72% (e) 2.28%

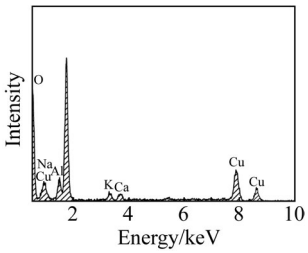
D is average diameter.

图 5 不同 P_2O_5 添加量下釉样 SEM 照片

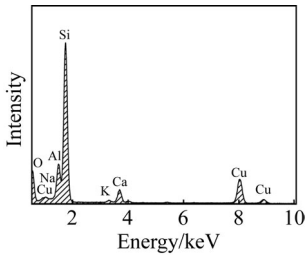
Fig. 5 SEM images of glazes samples



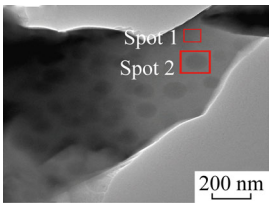
(a) TEM of glaze without P_2O_5



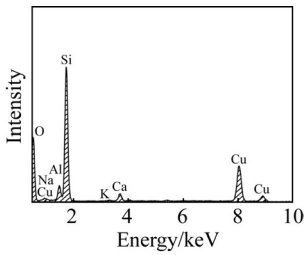
(b) EDS spectrum of spot 1 in Fig. 6(a)



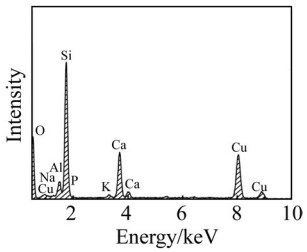
(c) EDS spectrum of spot 2 in Fig. 6(a)



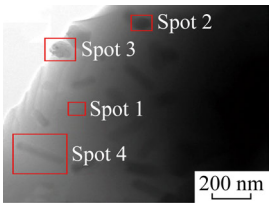
(d) TEM of glaze with 0.58% P_2O_5



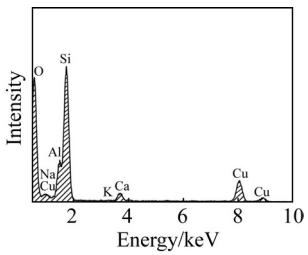
(e) EDS spectrum of spot 1 in Fig. 6(d)



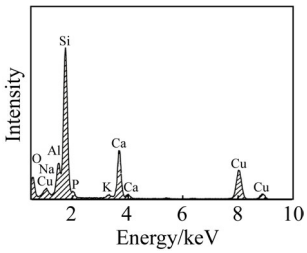
(f) EDS spectrum of spot 2 in Fig. 6(d)



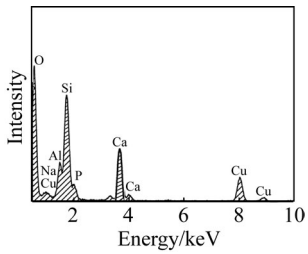
(g) TEM of glaze with 1.15% P_2O_5



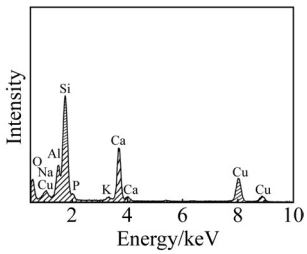
(h) EDS spectrum of spot 1 in Fig. 6(g)



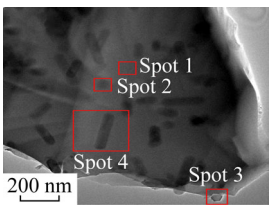
(i) EDS spectrum of spot 2 in Fig. 6(g)



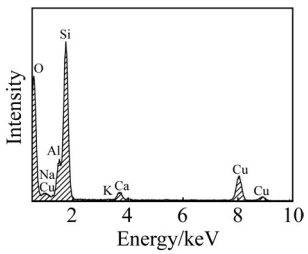
(j) EDS spectrum of spot 3 in Fig. 6(l)



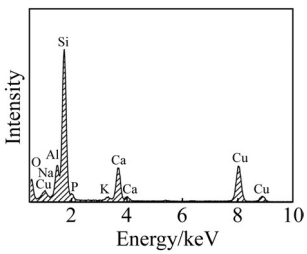
(k) EDS spectrum of spot 4 in Fig. 6(l)



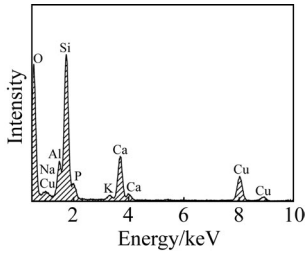
(l) TEM of glaze with 1.72% P_2O_5



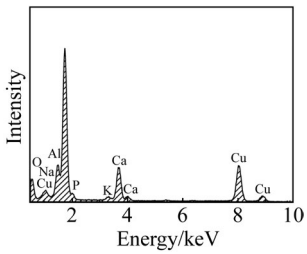
(m) EDS spectrum of spot 1 in Fig. 6(l)



(n) EDS spectrum of spot 2 in Fig. 6(l)



(o) EDS spectrum of spot 3 in Fig. 6(l)



(p) EDS spectrum of spot 4 in Fig. 6(l)

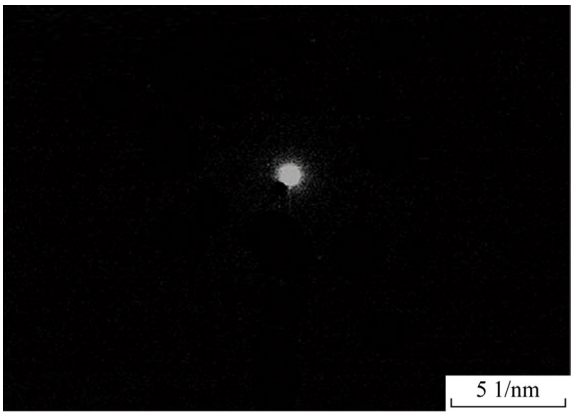
图 6　不同 P_2O_5 添加量下釉样的 TEM 照片和 EDS 结果

Fig. 6　TEM images and EDS of glazes samples

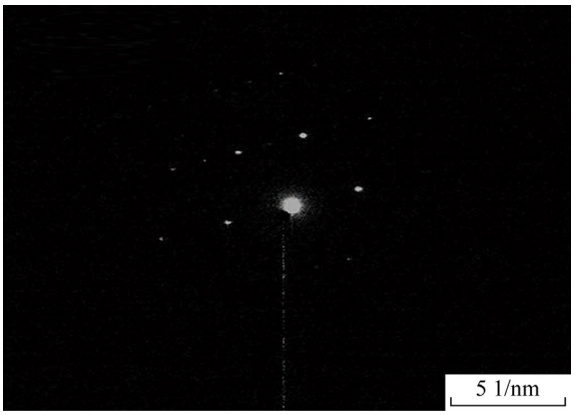
釉层中分布有大量紧密相连的尺寸约 100 nm 的分相液滴，与图 5a 一致，其电子衍射花样为典型非晶态物质衍射花样(图 7a)，结合前期研究与图 6 中微区成分分析可知，此时分相液滴 α 相内主要富有碱土金属氧化物 CaO 和以[BO_3]结构单元为主的 B_2O_3，碱金属氧化物 K_2O、Na_2O 主要聚集在以[BO_4]和[SiO_4]结构单元为主的基质玻璃相中，经计算得基质相与分相液滴之间得折射率差值为 Δn=0.01。

当釉中引入 P_2O_5 且其摩尔分数为 0.58%时，釉中分相液滴尺寸增加至约 150 nm，微区成分测试结果表明：除 CaO 与 B_2O_3 外，此时 P_2O_5 组分也主要分布在分相液滴中，基质相中仅含有微量 P_2O_5 组分，致使分相液滴与基质相之间的折射率差值增大，Δn=0.05。继续提高 P_2O_5 摩尔分数至 1.15%，釉中分相液滴尺寸增加至约 200 nm，且出现长度约 300 nm 的棒状晶体和约 100 nm 六棱柱晶体。图 7b、7c 为 2 种结构的单晶电子衍射花样，此时 P_2O_5 部分存在于分相液滴中，部分以磷酸钙晶体的形式存在于基质相中，分相液滴与磷酸钙晶体均作为异相粒子提高基质相与异相粒子之间的折射率差值，其中分相液滴与基质相之间得折射率差值为 Δn=0.04，磷酸钙晶体与基质相之间得折射率差值为 Δn=0.16，此时釉面白度的提高主要由磷酸钙晶体尺寸的增加以及磷酸钙晶体与基质相之间较大的折射率差值导致。继续提高 P_2O_5 摩尔分数至 1.72%，釉中分相液滴尺寸下降，棒状晶体长度增加至约 400 nm，六棱柱晶体降低至约 50 nm，分相液滴与基质相之间得折射率差值为 Δn=0.02，磷酸钙晶体与基质相之间得折射率差值为 Δn=0.16。

在硼硅分相釉中外加 P_2O_5，可提高分相液滴平均尺寸、扩大基质相与异相粒子之间折射率差值从而提高釉面白度。当 P_2O_5 引入量较低时(≤0.58%)，釉层中分相液滴平均尺寸提高且其与基质相之间折射率差值增加，釉面白度有所增加。当 P_2O_5 组分引入量较高(1.15%≤x≤2.28%)时，釉层中分相液滴平均尺寸及其与基质相之间折射率差值有所下降，但分相液滴与基质相之间的界面为晶相的成核提供了条件，致使釉层中析出六棱柱形磷酸钙晶体，晶体的平均尺寸达到可见光波长范围且其与基质相之间折射率差值较大，釉面白度显著提高。



(a) Electron diffraction pattern of spot 1 in Fig. 6(g) and Fig. 6(l)



(b) Electron diffraction pattern of spot 3 in Fig. 6(g) and Fig. 6(l)



(c) Electron diffraction pattern of spot 4 in Fig. 6(g) and Fig. 6(l)

图 7 电子衍射花样

Fig. 7 Electron diffraction patterns

3 结论

1) 随着引入的 P_2O_5 摩尔分数由 0 提高至

1.72%，釉面白度由 46.58%提高至 71.79%，光泽度由 72.66%提高至 81.20%，维氏硬度由 737.94 HV 提高至 1 153.03 HV。继续增加 P_2O_5 的摩尔分数至 2.28%，釉的熔融温度过高致使釉面白度、光泽度不再增加。合理控制 P_2O_5 的摩尔分数在约 1.72%可获得高硬度的光亮乳浊釉面。

2) P_2O_5 的引入加剧了釉玻璃体系中阳离子对氧离子的争夺，含双键的[PO_4]易夺取基质玻璃相中[BO_4]的桥氧，促使[BO_4]向[BO_3]转变，提高釉中分相液滴体积分数与平均尺寸，且[PO_4]与[SiO_4]、[BO_4]等结构单元在釉玻璃中相互连接，提高了釉玻璃结构的致密度，釉的热膨胀系数降低，釉面维氏硬度提升。

3) 釉层中分相结构随 P_2O_5 的引入逐渐由连通状向孤立液滴状转变，且在添入量较低时 P_2O_5 主要聚集在富硼钙的分相液滴中，通过降低分相液滴的表面张力提高其平均尺寸，扩大基质相与分相液滴之间的折射率差值，促进釉面乳浊白度提高。当添入量较高时，分相液滴的表面为釉中成核提供条件，致使釉层中析出尺寸在可见光波长范围内的 $Ca_3(PO_4)_2$ 晶体，且异相粒子与基质相之间折射率差值较大，釉面白度显著提高。

参考文献:

[1] 王芬, 罗宏杰, 李强, 等. 分相呈色陶瓷釉的特性及呈色机理[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 181–186.
WANG Fen, LUO Hongjie, LI Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(2): 181–186.

[2] 刘韩, 杨瑞强, 包启富, 等. B_2O_3 对中低温硅硼系分相乳浊釉性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(2): 424–429.
LIU Han, YANG Ruiqiang, BAO Qifu, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2018, 47(2): 424–429.

[3] 杨瑞强, 周健儿, 刘韩, 等. SiO_2 对 K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 分相乳浊釉性能及结构的影响[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(8): 39–45.
YANG Ruiqiang, ZHOU Jian'er, LIU Han, et al. Chin Ceram (in Chinese), 2018, 54(8): 39–45.

[4] 刘韩, 周健儿, 包启富, 等. TiO_2 对$(K,Na)_2O$-CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 系分相乳浊釉性能及结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1287–1296.
LIU Han, ZHOU Jian'er, BAO Qifu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 424–429.

[5] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 53–85.

[6] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008: 184–191.

[7] 张伟. 磷酸盐封接玻璃的制备与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
ZHANG Wei. Preparation and properties of phosphate sealing glasses (in Chinese, dissertation). Jinan: University of Jinan, 2016.

[8] 范玉容, 郑家范, 游恩溥. 骨灰乳浊白釉的组成范围、乳浊机理及影响因素[J]. 硅酸盐学报, 1989, 2: 118–124.
FAN Yurong, ZHENG Jiafan, YOU Enpu. J Chin Ceram Soc, 1989, 2: 118–124.

[9] 江伟辉, 廖奇丽. R_2O–RO–B_2O_3–SiO_2–Al_2O_3–P_2O_5–CaF_2 系分相–析晶乳浊釉的形成机理[J]. 硅酸盐学报, 2006, 11: 1356–1361.
JIANG Weihui, LIAO Qili. J Chin Ceram Soc, 2006, 11: 1356–1361.

[10] 滕元成. 磷乳浊釉乳浊机理的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 1: 4–5, 15.
TENG Yuancheng. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2002, 1: 4–5, 15.

[11] 许靖琨, 宁伟, 汪庆卫, 等. P_2O_5 对仿瓷乳白硼硅酸盐玻璃乳浊性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(1): 45–49.
XU Jingkun, NING Wei, WANG Qingwei, et al. Chin Ceram (in Chinese), 2013, 49(1): 45–49.

[12] LIU S, YANG R, WANG Y. Effects of the substitution of P_2O_5 with B_2O_3 on the structure, iron valence, thermal and crystallization behavior of lithium-iron-phosphate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 453: 158–163.

[13] EDIZ E. The crystallization kinetics of the CaO-SiO_2-P_2O_5-MgO-Al_2O_3 base glass system[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 387: 101–106.

[14] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. 陶瓷导论(第 2 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 80–120.

[15] DING J, CHEN Y, CHEN W. Effect of P_2O_5 addition on the structural and spectroscopic properties of sodium aluminosilicate glass[J]. Chin Opt Lett, 2012, 071602: 1–4.

[16] 李红生, 杨伟超, 张明熹, 等. 玻璃结构的研究方法[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(3): 1–5.
LI Hongsheng, YANG Weichao, ZHANG Mingxi, et al. Chin Ceram (in Chinese), 2012, 48(3): 1–5.

[17] 李胜春. ZnO-B_2O_3-P_2O_5 低熔封接玻璃结构与性能的表征[D]. 上海: 东华大学, 2008.
LI Shengchun. Structure and properties of ZnO-B_2O_3-P_2O_5 system low melting sealing glass (in Chinese, dissertation). Shanghai: Donghua University, 2008.

[18] ENCARNA B, ARNALDO M, AGUSTIN E, et al. Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-(P_2O_5)-CaO-K_2O-TiO_2[J]. J Eur Ceram Soc,

27(2007): 1791–1796.

[19] BINGHAM P A. The effects of 1wt% P_2O_5 addition on the properties of container glass[J]. Glass Technol, 2004, 45(6): 255–258.

[20] ZHU C, AHMED I, PARSONS A, et al. Structural thermal in vitro degradation and cytocompatibility properties of P_2O_5-B_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-Fe_2O_3 glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 457: 77–85.

[21] 廖维炜. 无氟乳浊玻璃组成与分相、析晶及粘度关系的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
LIAO Weiwei. Research on the relationship between phase-separated, crystallization, viscosity and composition of fluoride-free opal glass (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.

[22] 庄宝彬. 磷酸盐乳白玻璃的制备与研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
ZHUANG Baobin. Preparation and study on phosphate opaque glass (in Chinese, dissertation). Zhenjiang: Jiangsu University, 2010.

[23] 肖汉宁, 马薇薇, 陶猛. P_2O_5 含量对 Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-系统玻璃结构和析晶性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2007, 28(4): 246–249.
XIAO Hanning, MA Weiwei, TAO Meng. J Ceram (in Chinese), 2007, 28(4): 246–249.

[24] 卢安贤, 黄继武, 卢仁伟. P_2O_5-PbO-Bi_2O_3 系统玻璃和微晶玻璃的结构[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 88–92.
LU Anxian, HUANG Jiwu, LU Renwei. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 1997, 7(1): 88–92.