第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210159

摩擦诱导次表面损伤对硼硅酸盐玻璃化学腐蚀的影响

顾凤麟，乔 乾，余家欣，何洪途

(西南科技大学，制造过程实验技术教育部重点实验室，四川 绵阳 621010)

摘 要：利用光学显微镜、摩擦磨损试验机和光学轮廓仪，研究了摩擦引起的硼硅酸盐玻璃次表面损伤对玻璃腐蚀行为的影响规律。结果表明：玻璃的腐蚀行为取决于次表面损伤的类型。当摩擦诱导产生玻璃次表面致密化时，玻璃磨痕处因腐蚀导致的体积增量比非损伤区的大，但其经$(0.9\times T_g)$ K 退火后其磨痕体积增量几乎为零。当摩擦诱导产生玻璃次表面裂纹时，腐蚀诱导的玻璃磨痕体积增量较大，并且经$(0.9\times T_g)$ K 退火处理后其腐蚀诱导的磨痕体积增量仍然存在，但经更高温度和时长的退火可消除其腐蚀导致的磨痕体积增量。

关键词：玻璃；次表面损伤；摩擦；磨损；裂纹；致密化；腐蚀
中图分类号：TH117.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2797–12
网络出版时间：2021–11–02



Effect of Friction-Induced Subsurface Damage on Chemical Dissolution of Borosilicate Glass

GU Fenglin, *QIAO Qian*, *YU Jiaxin*, *HE Hongtu*
(Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Effect of friction-induced surface damage on the dissolution behavior of borosilicate glass was investigated by optical microscopy, reciprocating ball-on-flat tribometry, and optical profilometry. The results show that the corrosion behaviors of borosilicate glass are sensitive to the type of friction-induced subsurface damage. An enhanced dissolution rate at the wear track appears when forming the subsurface densification of glass and disappears as thermally annealing the wear track at $(0.9\times T_g)$ K for 2 h. In contrast, an enhanced dissolution volume at the wear track still occurs when forming the subsurface cracking of glass under given tribological conditions and does not disappear after thermally annealing the wear track at $(0.9\times T_g)$ K for 2 h, but disappears only when thermally annealing at a higher temperature for a longer duration.

Keywords: glass; subsurface damage; friction; wear; cracking; densification; dissolution

玻璃基于其优异的光学、机械和化学耐用性，已被广泛应用于交通和能源等领域[1–3]。然而，在其制造和服役过程中，不可避免的存在与外界异物的物理接触，造成压痕、划痕和磨损等表面和次表面损伤[4]，从而降低其光学性能和机械强度[5–6]。因此，研究玻璃在不同条件下表面和次表面损伤行为与规律，能加深对玻璃表界面损伤的科学认识，对于玻璃表面加工、服役和防护等过程也具有重要的指导意义。

目前国内外学者针对玻璃表面和次表面的材料损伤和破坏研究主要是通过压痕实验[7]和切向剪切(磨损)实验[8–10]。随着 Berkovich 探针在单次压痕和划痕实验中施加载荷的增加，钠钙硅玻璃和石英玻璃将会经历弹性变形、塑性变形、微裂纹和碎裂

收稿日期：2021–03–15。　修订日期：2021–03–30。
基金项目：国家自然科学基金(51605401)资助；四川省教育厅资助科研项目(17ZA0408)资助；西南科技大学研究生创新基金(20ycx0064)资助。
第一作者：顾凤麟(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：何洪途(1988—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2021–03–15.　**Revised date:** 2021–03–30.
First author: Gu Fenglin(1996–), male, Master candidate.
E-mail: gfl0457@163.com
Correspondent author: HE Hongtu (1988–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: hehongtu@swust.edu.cn

的损伤过程[11–13]。此外，玻璃的表面材料去除和次表面损伤会受到接触应力、对摩副特性、滑动速率及其所处环境的影响[14–19]。He 等[14]发现钠钙硅玻璃的磨痕体积量随着环境湿度的增加而逐渐减小，进一步研究表明该磨损特性与玻璃表面可析出性 Na^+和玻璃表面吸附水膜的化学特性密切相关[1–2,4,18]。又如，硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃在干燥环境下的磨痕都表现出明显的 Hertz 裂纹，但在水下磨损后，2 种玻璃在给定的载荷条件下均未出现明显的裂纹，分析表明，摩擦界面的水膜引起的低剪切应力会削弱次表面裂纹的产生[15,20]。由于在纯水环境中水分对 P—O—P 网络水解作用的增强，纯水环境中磷酸盐玻璃的磨痕体积量高于在干燥空气中。然而，硼硅酸盐玻璃在纯水环境下的磨痕体积量要远低于在干燥空气中，主要归因于硼硅酸盐玻璃优异的化学耐久性和水分子的润滑作用[20]。

在玻璃的摩擦磨损过程中，除了摩擦引起玻璃次表面的裂纹以外，也会出现摩擦引起玻璃次表面的致密化现象。Shen 等[21]借助原子力显微镜(AFM)和金刚石尖端在玻璃(包括熔融石英、硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃)上进行摩擦实验后发现，玻璃表面出现了明显的材料去除，但在 $(0.9\times T_g)$ K 温度(其中，T_g 为玻璃化转变温度)退火 2 h 后，玻璃表面的部分划痕形貌出现了明显的恢复，表明摩擦会诱导玻璃次表面致密化。Moayedi 等[22]利用 Berkovich 探针对玻璃进行单次摩擦实验时发现，熔融石英、硼硅酸盐玻璃和钠钙玻璃均表现出明显致密化和剪切流动，且材料经退火后的体积恢复比(致密化)与其在压痕条件下的情况非常接近。戴子华等[23]发现根据施加的外部载荷和环境的不同，即使玻璃在磨损过程中发生材料去除，仍然会发生玻璃的次表面致密化和裂纹。

当玻璃次表面出现损伤后，损伤区域的化学结构和残余应力也会发生变化，导致其损伤区域表现出与未损伤区域不同的化学耐久性。如与未损伤区域相比，石英玻璃和钠钙玻璃的 Vickers 压痕区域在 pH=13 的 NaOH 溶液中表现出更快的腐蚀速率，主要是由于 Vickers 压痕实验会引起玻璃次表面产生致密化层，而致密化层的 Si—O—Si 网络结构会更容易被碱性溶液腐蚀[24]。当钠钙玻璃在乙醇蒸气中用 Pyrex 玻璃球进行摩擦实验时，由于酒精蒸汽的气相润滑的作用，钠钙玻璃表面没有可见的材料去除(磨损)痕迹，但是经水热处理(150 ℃保温 24 h)后，由于接触区的玻璃网络结构会更易与水分子发生水解反应[25]，导致玻璃摩擦接触区域出现了约 5 nm 深度的磨痕，由此可见，由于界面的摩擦磨损作用，玻璃次表面区域的残余应力和相关的化学结构变化会导致其在化学反应性环境中会表现出不同的反应速率。但是，在玻璃的摩擦磨损过程中，根据载荷和环境的不同，玻璃会出现不同程度和类型的次表面损伤，具体包括摩擦产生的玻璃次表面致密化层和裂纹等现象，然而，目前对于摩擦诱导硼硅酸盐玻璃产生的不同次表面损伤类型对其化学腐蚀的影响仍鲜有报道。

借助摩擦磨损试验机，采用不锈钢球作为对磨副，首先研究硼硅酸盐玻璃在不同条件下的磨损行为及其次表面损伤类型，然后研究不同次表面损伤类型对其在碱性环境下腐蚀行为的影响。通过对比不同条件下硼硅酸盐玻璃的特征二维磨损轮廓线、磨损体积以及磨损区域次表面损伤变化，并且对比退火前后硼硅酸盐玻璃损伤区域在碱性溶液中腐蚀行为的变化规律，揭示摩擦诱导次表面损伤类型对硼硅酸盐玻璃化学腐蚀行为的影响机理。

1 实验

1.1 样品制备

采用经抛光后的硼硅酸盐玻璃(BK7 光学玻璃，合肥科晶材料技术有限公司)和钠钙硅浮法玻璃(AGC 株式会社(旭硝子)，东京，日本)作为基底。由于浮法制造的玻璃具有空气面和锡面，为了避免锡元素对实验结果的影响，只采用钠钙硅浮法玻璃的空气面。硼硅酸盐玻璃(BK7)的化学组成为 SiO_2 69.13%(质量分数)、B_2O_3 10.75%、BaO 3.07%、Na_2O 10.4%、K_2O 6.29%和 As_2O_5 0.36%；而钠钙硅玻璃的化学组成为 SiO_2 72%(质量分数)、Na_2O 13%、CaO 10%和 MgO 3%。BK7 玻璃和钠钙硅玻璃的玻璃转化温度分别为 570 ℃和 565 ℃。对摩副为直径 4 mm 的 316 不锈钢球(Sharp 不锈钢球，浙江，中国)。在进行摩擦学实验之前，先用乙醇和去离子水清洗玻璃基底和钢球表面，然后用干燥氮气吹干。使用环境可控的摩擦磨损实验机(MFT-3000, Rtec, San Jose, CA)，分别在潮湿空气(相对湿度=40%)和纯水中进行硼硅酸盐玻璃基底的摩擦和磨损实验，其中纯水由去离子纯水机(DBW-SYS,

CA)制备。摩擦磨损实验的滑动速率为 4 mm/s，磨损长度为 5 mm，磨损时间为 3 min。载荷分别为 1、2 N 和 3 N。所有的磨损实验均在室温(20±2) ℃完成。为确保实验结果准确可信，每个参数下的实验均独立重复至少 5 次。

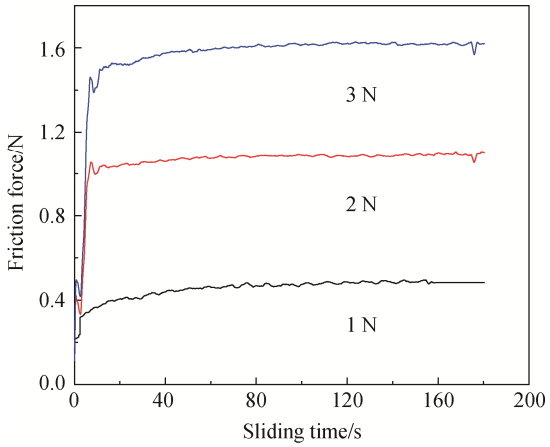
1.2　样品表征

磨损实验后，首先使用白光扫描轮廓仪(MFT-3000, Rtec, San Jose, CA)和光学显微镜(BX51-P, Olympus, Japan)分析硼硅酸盐玻璃的磨痕表面和次表面损伤。然后，将玻璃样品置于管式炉(TF1200-60-HV-T7，MICRO-X，CA)中在 60 min 内将温度加热到 508 ℃((0.9×T_g) K)，保温 120 min。然后在 60 min 内将温度降至 400 ℃，最后在 300 min 内将温度冷却至室温(20±2 ℃)。在(0.9×T_g) K 温度退火 2 h 后，使用白光扫描轮廓仪扫描退火后的玻璃磨痕(退火磨痕)形貌，并与未经退火的原始磨痕(原始磨痕)进行比较。此外，在室温将划痕样品和退火后的样品分别放入装有 50 mL 0.1 mol/L NaOH (pH=13)溶液的 Teflon 容器中进行化学腐蚀处理。腐蚀时间分别为 10 min、30 min、1 h、2 h 和 3 h。通过定期取出样品，然后用去离子水冲洗，并用干燥氮气吹干，最后用白光扫描轮廓仪进行磨痕的轮廓分析。

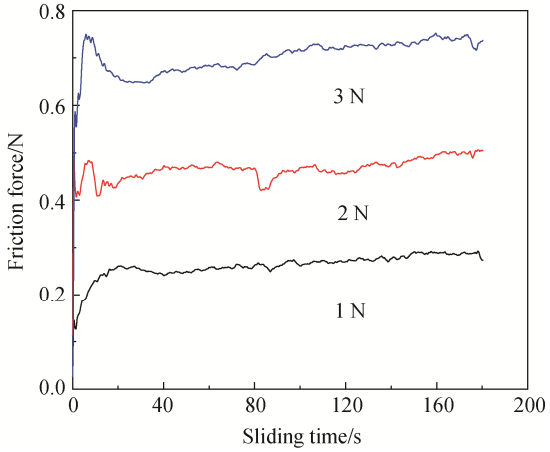
2　结果与讨论

2.1　硼硅酸盐玻璃在不同环境中的摩擦和磨损行为

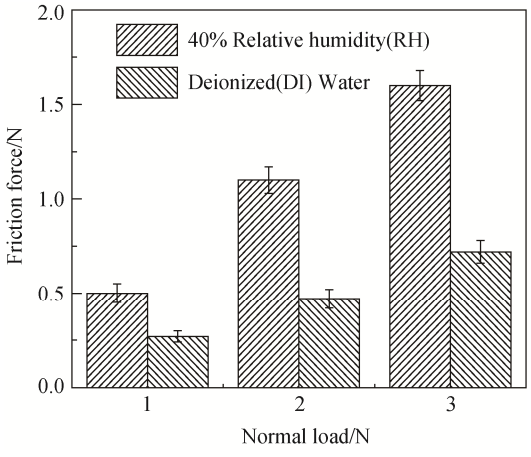
图 1a 和图 1b 比较了硼硅酸盐玻璃在潮湿空气(相对湿度=40%)和纯水中的摩擦力随滑动时间的变化。由图 1a 和图 1b 可以看出，当载荷为 1 N 时，摩擦力最初为 0.2 N，然后在 10 s 内急剧增加到约 0.5 N，说明硼硅酸盐玻璃在潮湿空气中呈现出短暂的磨合过程[14–15]。当施加的载荷增



(a) Stable friction force in humid air



(b) Stable friction force in water



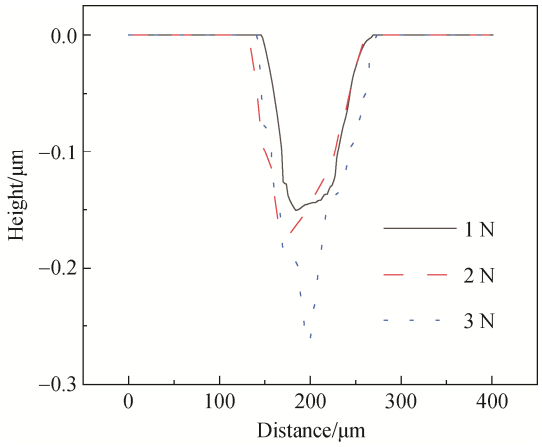
(c) Stable friction force

图 1　在潮湿空气和纯水中摩擦力与滑动时间的关系及在不同条件下玻璃界面处的稳定摩擦力

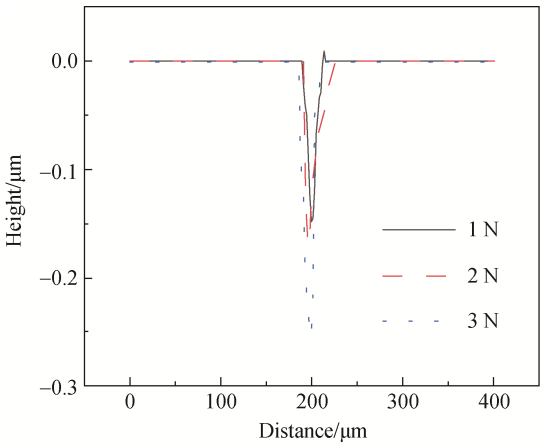
Fig. 1　Friction forces as a function of sliding time in humid air and in water under various load and stable friction force at glass interface under various conditions

加到 2 N 和 3 N 时，稳态下的摩擦力分别增加至约 1.1 N 和约 1.6 N。与潮湿条件相比，在纯水中的摩擦力更低，并且有更长的磨合过程(约 30 s)，同时，随着载荷从 1 N 增加到 3 N，对应的摩擦力从约 0.27 N 增加到约 0.72 N (图 1b)。图 1c 为 2 种环境条件下摩擦力随载荷的变化。玻璃在纯水中的摩擦力比在潮湿空气中低 46%~55%，表明在给定的实验条件下，水分充当了硼硅酸盐玻璃界面的润滑剂[15]。

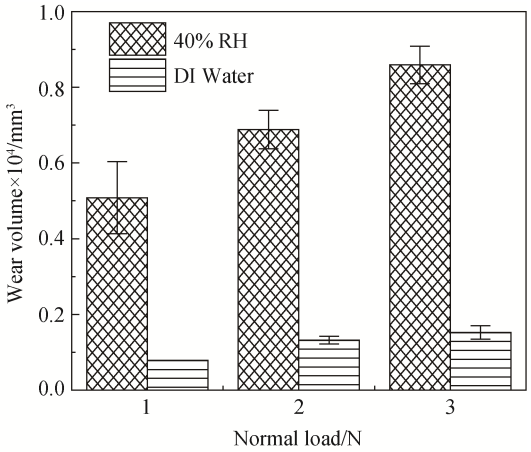
图 2a 和图 2b 分别为硼硅酸盐玻璃在潮湿空气和纯水中的磨痕横截面轮廓线。由图 2a 和图 2b 可以看出，硼硅酸盐玻璃的磨损深度随施加载荷的增加而增加，而去离子水中的磨损深度低于潮湿空气中的磨损深度。图 2c 比较了硼硅酸盐玻璃在不同载荷下的磨痕体积。在潮湿空气中，当载荷从 1 N 增加到 3 N 时，硼硅酸盐玻璃的材料去除(磨损)量从(~0.5×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.86×10^{-4}) mm^3。相比之下，在纯水中进行摩擦实验时，当载荷从 1 N 增加到 3 N，对应的材料去除(磨损)量从(~0.08×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.15×10^{-4}) mm^3。与在潮湿空气下相比，硼硅酸盐玻璃在纯水下的表面材料去除率明显较低，该差异在较高的载荷条件下变得更加明显。



(a) Cross-section of line profile, in humid air



(b) Cross-section of line profile, in water

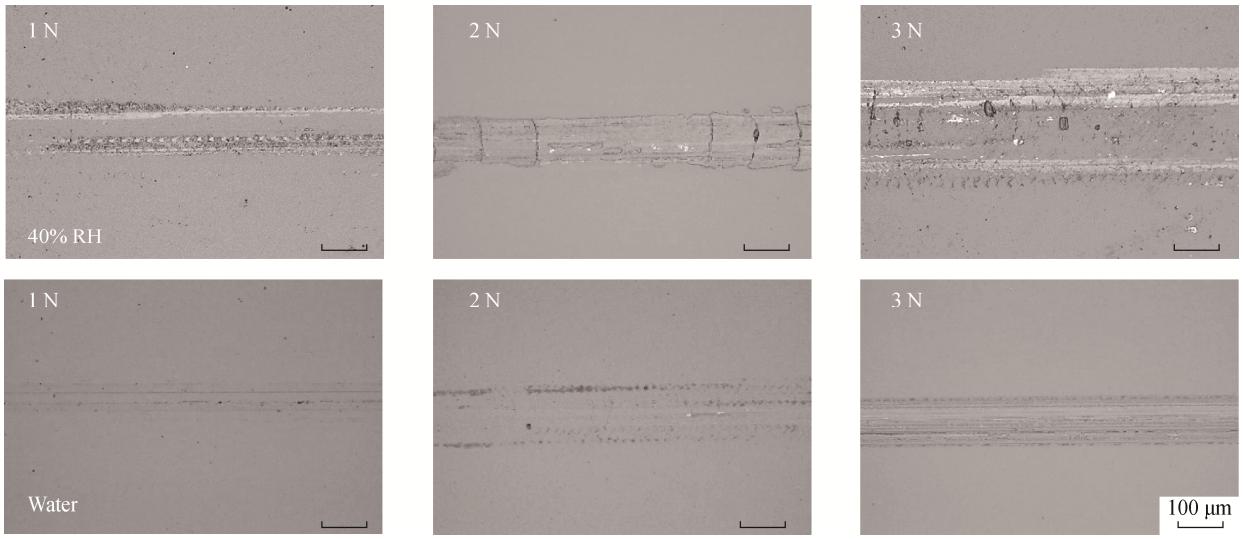


(c) Wear volume

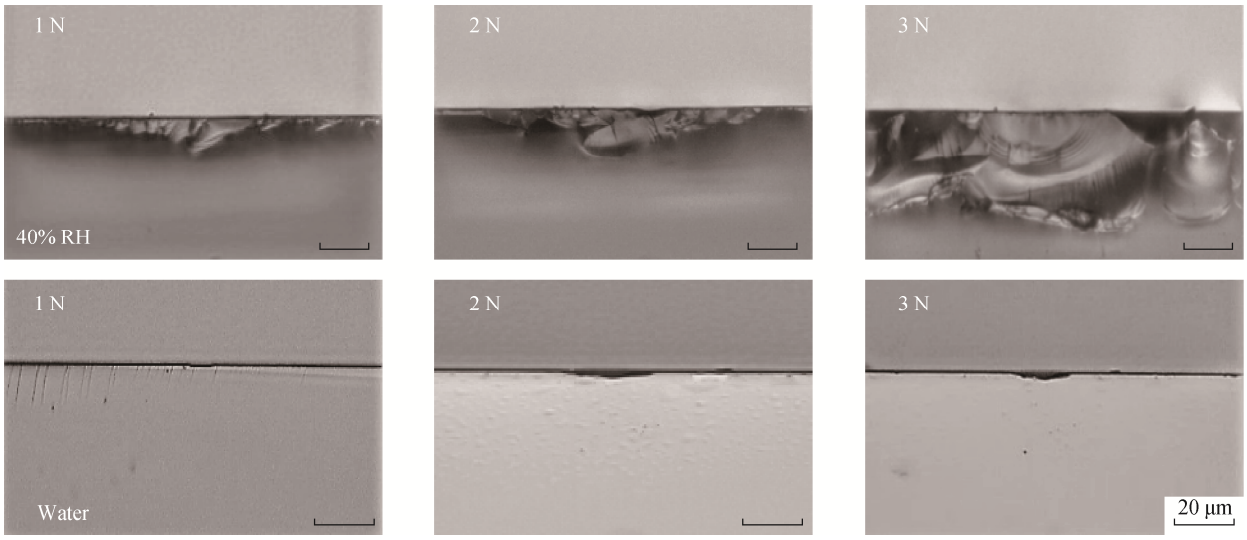
图 2 硼硅酸盐玻璃表面的磨损典型横截面轮廓线及磨损体积量

Fig. 2 Typical cross-section of line profile and wear volume of borosilicate glass surface

除材料去除外，硼硅酸盐玻璃在 2 种环境下的表面和次表面损伤也不同，如图 3a 和 3b 所示。在潮湿空气中进行实验时，无论载荷大小，在磨痕内部都能发现大量的赫兹裂纹，并伴随产生了磨痕下方的大量剪切区域和次表面裂纹(图 3b)。然而，当在纯水中进行实验时，在磨痕表面只发现了轻微的划痕，并且看不到明显的次表面损伤(图 3b)。因为在纯水环境中，玻璃界面较低的摩擦力(图 1)会削弱在磨损过程中进入玻璃次表面的剪切应力，与 He 等[15]和文献[22]发现玻璃在液态水下的次表面损伤较低的结果一致。



(a) Surface of the wear track



(b) Cross-section subsurface of the wear track

图 3　各种条件下制备的硼硅酸盐玻璃表面和横截面次表面的光学显微镜照片

Fig. 3　Optical microscopy images of surface and cross-section subsurface of the wear track on borosilicate glass made under various conditions

2.2　纯水条件下硼硅酸盐玻璃表面磨痕的腐蚀行为

图 4 定量比较了硼硅酸盐玻璃在纯水条件下磨痕的体积量随腐蚀时间的变化。从图 4 可以看出，当载荷为 1 N 时，在碱性溶液中腐蚀 30 min 后，因化学腐蚀导致的玻璃磨痕体积量从(~0.08×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.11×10^{-4}) mm^3，然后，随着腐蚀时间增加到 3 h，磨痕体积量没有出现明显变化。当载荷为 2 N 和 3 N 时，在碱性溶液中腐蚀 2 h 后，由于腐蚀导致的磨痕体积量从(~0.13×10^{-4}/~0.15×10^{-4})分别增加到(~0.28×10^{-4} /~0.36×10^{-4}) mm^3，然后保持不变。结果表明：当玻璃表面在纯水中摩擦时，损伤区域和未损伤区域表现出不同的化学腐蚀速率，损伤区域的腐蚀速率比未损伤区域高，导致经腐蚀后玻璃的磨痕体积量增加，时间延长后保持不变。

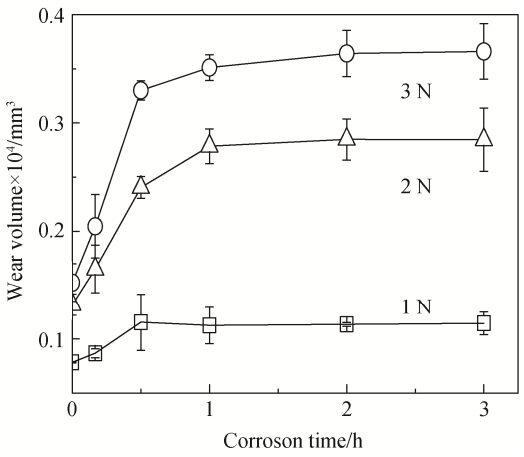


图 4　硼硅酸盐玻璃磨痕随腐蚀时间的变化曲线

Fig. 4　Evolution of the wear volume of the wear track at borosilicate glass as a function of time

图 5 比较了在不同载荷下由于化学腐蚀导致硼硅酸盐玻璃表面增加的磨痕体积量。随着载荷从 1 N 增加到 3 N，由于腐蚀导致的玻璃磨痕体积增量从 $(\sim 0.036\times10^{-4})\ mm^3$ 增加到 $(\sim 0.210\times10^{-4})\ mm^3$。

图 6 比较了硼硅酸盐玻璃在 $(0.9\times T_g)$ K 退火 2 h 后形成的退火磨痕的线轮廓。可以看出，经退火后玻璃表面仍然没有明显的损伤，但退火以后玻璃磨痕的线轮廓变得更浅。

图 7 比较了在碱性溶液中由于腐蚀而导致的退火后磨痕的变化规律。结果表明，经过退火处理后，

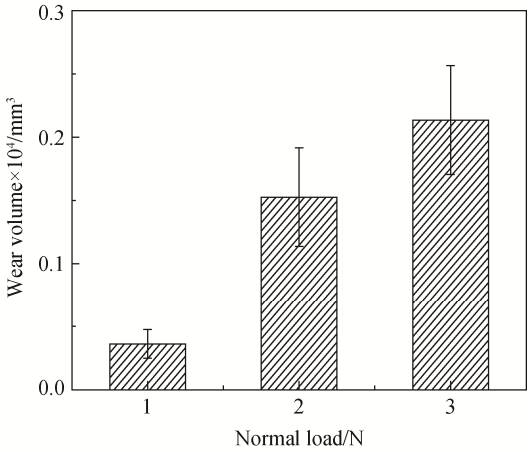


图 5 硼硅酸盐玻璃在 NaOH 溶液中腐蚀 3 h 后总磨痕体积量的变化

Fig. 5 Total change of wear volume of borosilicate glass when corroded in NaOH solution for 3 h

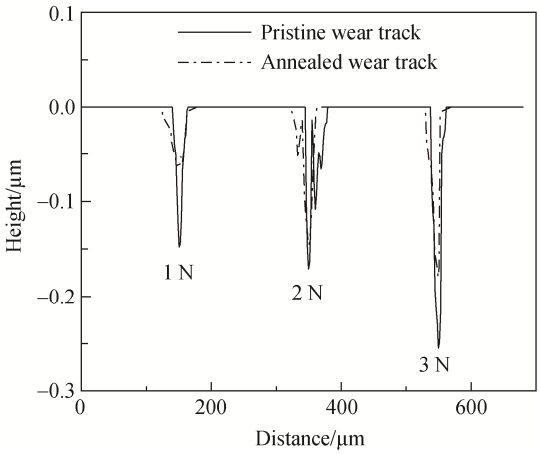
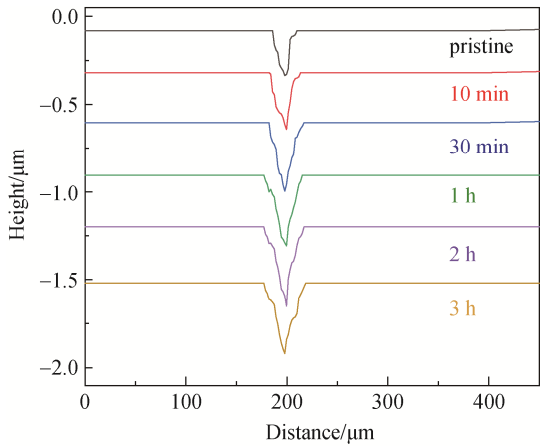
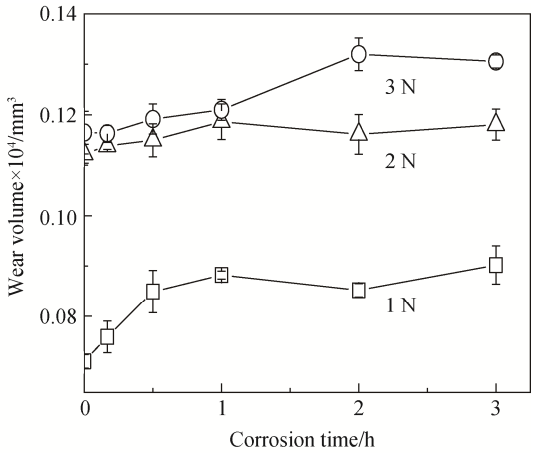


图 6 硼硅酸盐玻璃退火磨痕线轮廓

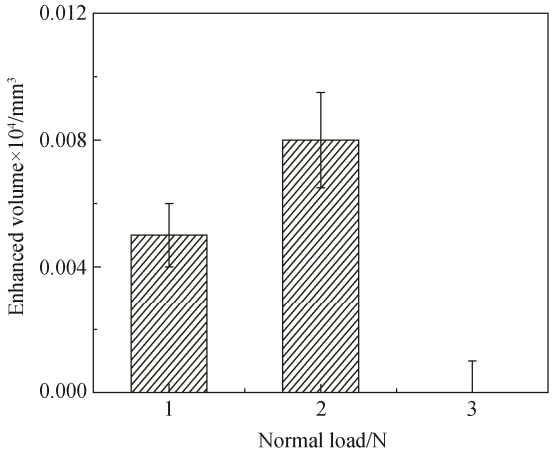
Fig. 6 Line profiles after annealed of borosilicate glass



(a) Typical evolution of the line profile



(b) Evolution of the wear volume



(c) Total change of wear volume

图 7 硼硅酸盐玻璃表面磨痕线轮廓和磨损体积量的变化

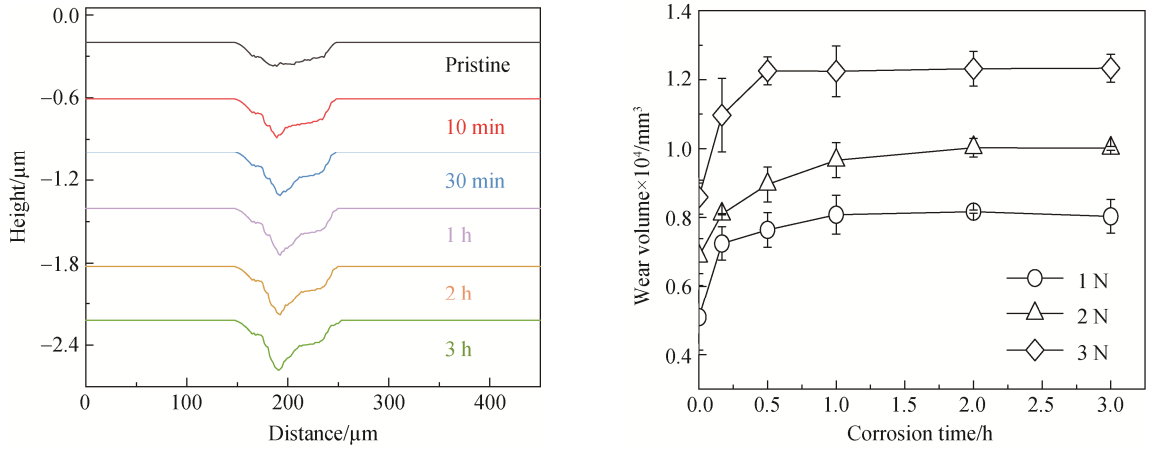
Fig. 7 Typical evolution of the line profile of the wear track and the change of wear volume of borosilicate glass

硼硅酸盐玻璃由于在碱性溶液中腐蚀而增加的磨痕体积增量仅为约(5×10^{-7}~8×10^{-7}) mm^3(图 7d)，由此推断，无论在何种载荷条件下，由于化学腐蚀而增加的磨痕体积量都很小。

2.3　潮湿空气中硼硅酸盐玻璃表面磨痕的腐蚀行为

由于硼硅酸盐玻璃在水下磨损时没有出现次表面裂纹，但在潮湿空气中磨损出现了明显的次表面裂纹。为了进一步掌握次表面裂纹对玻璃表面磨损的腐蚀行为的影响规律，

图 8a 为潮湿空气中硼硅酸盐玻璃在碱性溶液中表面磨痕的线轮廓随腐蚀时间的变化规律。为了定量的对比硼硅酸盐玻璃磨痕的变化，图 8b 比较了对应的玻璃磨痕体积量随腐蚀时间的变化情况。当载荷为 1 N 时，在碱性溶液中腐蚀 1 h 后，因腐蚀导致玻璃的磨痕体积量从(~0.51×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.80×10^{-4}) mm^3，随后，即使在腐蚀时间增加



(a) Typical evolution of the wear track, in humid air　　(b) Evolution of the wear volume

图 8　硼硅酸盐玻璃表面典型磨痕线轮廓和磨痕体积量随腐蚀时间变化曲线

Fig. 8　Typical evolution of the line profile and the wear volume of the wear track at borosilicate glass surface as a function of corrosion time

到 3 h 磨痕体积量也几乎保持不变。对于在 2 N 和 3 N 的载荷下的磨痕，因化学腐蚀导致玻璃的磨痕体积量分别从(~0.68×10^{-4} /~0.86×10^{-4}) mm^3 增加到(~1.00×10^{-4}/~1.23×10^{-4}) mm^3，在碱性溶液中腐蚀 2 h 后几乎保持不变。结果表明：当玻璃磨痕次表面存在裂纹时，磨痕损伤区域和未损伤区域表现出不同的腐蚀速率，从而导致了硼硅酸盐玻璃磨痕体积量随着腐蚀时间的增加而增大。

图 9 比较了硼硅酸盐玻璃在 NaOH 溶液中腐蚀 3 h 后总磨痕体积量的变化。随着载荷从 1 N 增加到 3 N，化学腐蚀诱导增加的磨痕体积量从(~0.3×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.4×10^{-4}) mm^3。

图 10a 和图 10b 比较了在碱性溶液中由于腐蚀引起的退火磨痕的体积量的变化规律。随着载荷从 1 N 增加到 3 N，化学腐蚀诱导增加的磨痕体积量从(0.05×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.16×10^{-4}) mm^3，与原始磨痕相比，因腐蚀增加的玻璃磨痕体积量减少了 60%~83%。结果表明：在($0.9\times T_g$) K 温度退火 2 h 处理之后，在一定程度上修复了硼硅酸盐玻璃的次表面裂纹。

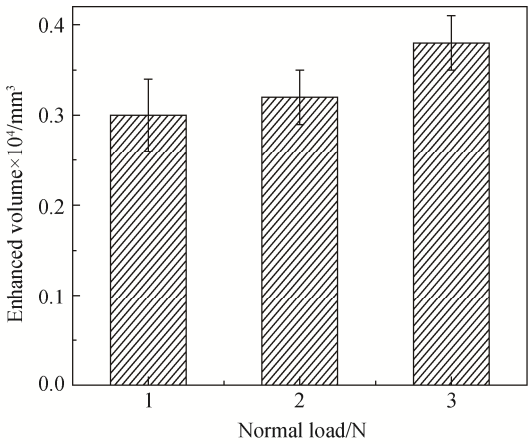
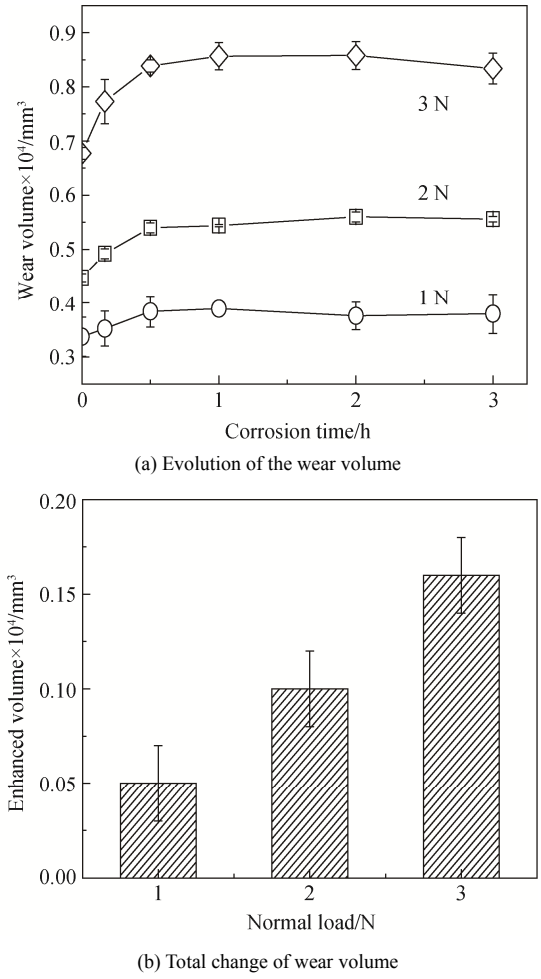


图 9　硼硅酸盐玻璃在 NaOH 溶液中腐蚀 3 h 后总磨痕体积量的变化

Fig. 9　Total change of wear volume of borosilicate glass when corroded in NaOH solution for 3 h



(a) Evolution of the wear volume

(b) Total change of wear volume

图 10 硼硅酸盐玻璃磨痕体积量以及硼硅酸盐玻璃在 NaOH 溶液中腐蚀 3 h 以后总磨痕体积量的变化

Fig. 10 Evolution of the wear volume of the wear track and the total change of wear volume of borosilicate glass when corroded in NaOH solution for 3

2.4 摩擦诱导的次表面致密化促进玻璃局部腐蚀机理

通常情况下，硅酸盐玻璃会在碱性溶液中发生化学腐蚀反应，其反应方程式可以表示为[26]：

$$\mathrm{Si—O—Si + OH^- \rightarrow SiO^- + SiOH} \quad (1)$$

玻璃的腐蚀速率取决于 pH 值，在高 pH 值(>9)下，玻璃的腐蚀速率会显著提高。此外，玻璃的腐蚀速率也能受到应力引起的局部结构变形的影响，其中 Si—O—Si 键角占主导作用[27]，因为 Si—O—Si 键角的变形可以增强 Si—O 键的化学反应活性[28]。

通常情况下，玻璃在压痕实验中会发生压痕次表面的致密化，并且致密化区域的 Si—O—Si 键角减小，同时其 Si—O 键长增加[7]。因此，在没有产生径向裂纹的情况下，由于致密化引起的玻璃局部化学结构变化，包括 Si—O—Si 键角的减小或化学键的断裂[24]，从而导致石英玻璃和钠钙硅玻璃的压痕区域在碱性溶液中比未损伤区域的化学腐蚀速率明显提高。由图 4 和图 6 可以看出，硼硅酸盐玻璃在纯水下的磨痕没有明显的裂纹，并且其磨损体积经退火后出现了明显的体积恢复，表明硼硅酸盐玻璃在给定的摩擦磨损条件下，也出现了次表面致密化的现象，且其致密化体积可经退火处理恢复。He 等[29]通过分子动力学(MD)模拟发现，钠硅玻璃在摩擦实验后，磨痕次表面的 Si—O—Si 键角减小，而表面区域的平均 Si—O 键长度增加。在玻璃摩擦损伤区域中，减小的 Si—O—Si 键角和增加的 Si—O 键长使其更易被碱性溶液腐蚀[式(1)]。因此，与未损伤区域(图 4)相比，摩擦诱导的玻璃次表面致密化会导致玻璃表面的磨痕在碱性溶液中的腐蚀速率提高(图 4)，而在经$(0.9\times T_g)$ K 温度退火后，可以恢复摩擦引起的玻璃次表面致密化，玻璃局部的化学结构变化已基本恢复，从而导致退火后玻璃磨痕在碱性溶液中的玻璃磨痕体积量几乎不变(图 7)。

硼硅酸盐玻璃在碱性溶液中因次表面损伤而增加的腐蚀量随载荷的增加而增加(图 5)，主要是由于摩擦引起的次表面致密化体积随载荷的增加而增加。在较高的载荷条件下，经$(0.9\times T_g)$ K 温度下退火处理后磨损的体积回复更多(图 7)，表明硼硅酸盐玻璃次表面致密化的体积随载荷的增加而增大。此外，与较低的载荷条件相比，达到玻璃磨痕体积量不变(或完全腐蚀致密化区域)的时间更长(图 7)。因此，由于化学腐蚀导致的硼硅酸盐玻璃磨痕体积增加量与玻璃结构的变形或致密化的体积密切相关，与 Niu 等[24]发现石英玻璃和钠钙硅玻璃由于压痕诱导次表面致密化体积的增加而导致压痕整体腐蚀深度增加的现象一致。

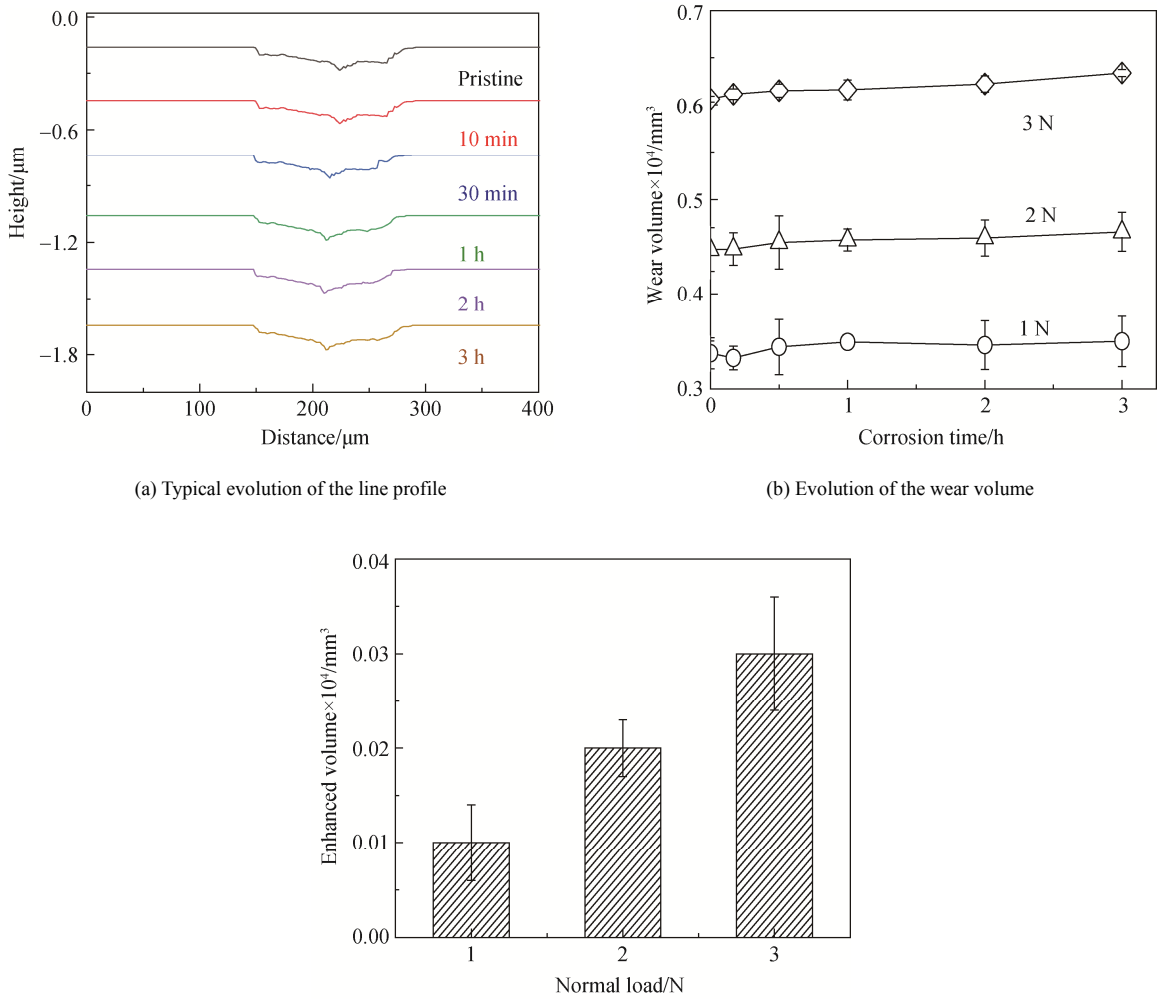
2.5 摩擦诱导次表面裂纹促进玻璃的腐蚀机理

由于玻璃的断裂和致密化都是能量耗散的过程[30]，因此断裂过程可能会影响同等应力条件下的致密化水平，导致很难精确量化由摩擦引起玻璃次表面的致密化程度。当玻璃的裂纹在强碱性溶液中腐蚀时，与未损伤区域相比，次表面裂纹区域由于 Si—O—Si 键角的变形使其更易于在碱性溶液中腐蚀。溶液中的 OH^-基团也会在一定程度上渗入次表面裂纹，导致玻璃与碱性溶液的接触面积增加。在摩擦磨损实验后，玻璃次表面裂

纹的深度比材料去除的深度高(图 3 和图 10)，但是在给定的腐蚀时间内，磨痕深度(或磨痕体积量)没有明显增加(图 10)，表明化学腐蚀溶液没有完全接近次表面裂纹的底部。因为在往复磨损条件下形成的玻璃表面裂纹与单次磨损条件下的表面裂纹不同[15]，当磨痕在碱性溶液中腐蚀时，磨痕次表面被腐蚀的材料非常有限，接近次表面裂纹底部的区域不能完全被腐蚀。

在(0.9×T_g) K 退火 2 h 后，硼硅酸盐玻璃的退火磨痕的体积量仍然随着腐蚀时间的增加而发生变化(图 10)，与在纯水中的情况有很大差异(图 7)。结果表明，在(0.9×T_g) K 退火 2 h 的条件下无法完全恢复硼硅酸盐玻璃次表面的结构变形，并且残余的次表面变形或残余应力仍使其更易于在碱性溶液中腐蚀。

当硼硅酸盐玻璃的原始磨痕在较高的温度下长时间[(0.9×T_g) K 退火 4 h]退火时，无论在何种载荷条件下，都可以观察到次表面裂纹的损伤范围减小。同时，在高温条件下进行退火处理后，随着载荷从 1 N 增加到 3 N，因化学腐蚀而导致的磨痕体积增量从(~0.01×10^{-4}) mm^3 增加到(~0.03×10^{-4}) mm^3，因此，次表面裂纹在高温下经过足够长的时间退火后进一步得到修复，并且 NaOH 溶液无法轻易渗入次表面，导致此时玻璃因化学腐蚀而导致的磨痕体积增量变得很少。



(a) Typical evolution of the line profile

(b) Evolution of the wear volume

(c) Total change of wear volume

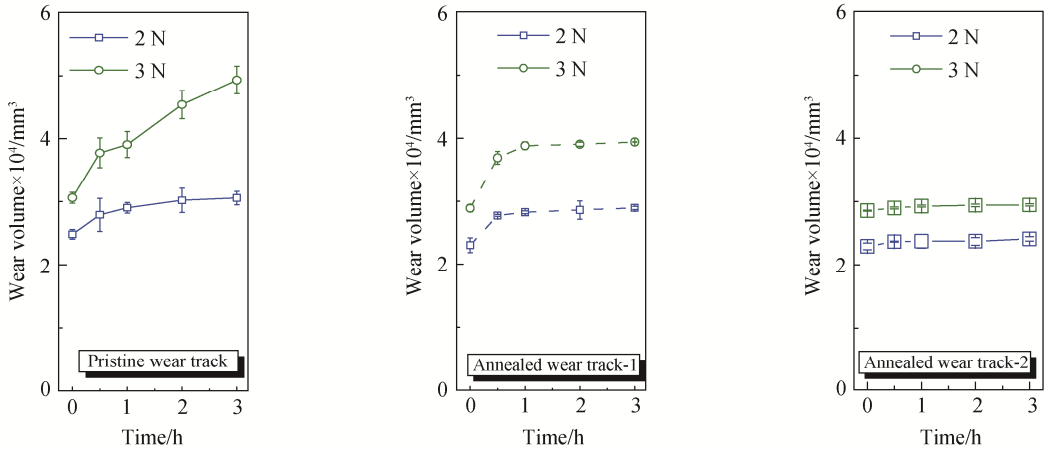
图 11　硼硅酸盐玻璃表面磨痕线轮廓以及表面磨痕体积量的变化

Fig. 11　Typical evolution of the line profile of the wear track and the evolution of the wear volume of the wear track at borosilicate glass

为了进一步验证退火对玻璃次表面结构损伤及其腐蚀行为的影响，图 12 比较了由于化学腐蚀而导致的钠钙硅玻璃表面磨痕体积的变化。当载荷为 2 N 时，在碱性溶液中腐蚀 2 h 后，磨痕体积从(2.5×10^{-4}) mm^3 增加到(3.0×10^{-4}) mm^3，随着腐蚀时间延长到 3 h，磨痕体积几乎不变。当载荷为 3 N 时，

随着腐蚀时间延长到 3 h，磨痕体积量从(3.0×10^{-4}) mm^{3}增加到(4.9×10^{-4}) mm^3。结果表明：在 2 N 和 3 N 的载荷下，由于化学腐蚀而导致钠钙玻璃的磨痕体积增量分别为$(\sim0.5\times10^{-4})$和(1.9×10^{-4}) mm^3(图 13)。图 13 比较了原始磨痕和退火磨痕因化学腐蚀导致的磨痕体积增量，在 2 N 和 3 N 的载荷下，经$(0.9\times T_g)$ K 退火 2 h 后，与原始磨痕相比，退火磨痕的磨痕体积增量分别降低了(0.3×10^{-4}) mm^3 和(1.0×10^{-4}) mm^3。同时，经过$(0.95\times T_g)$ K 退火 4 h 后，由于化学腐蚀而导致钠钙硅玻璃的磨痕体积增量进一步降低至(0.05×10^{-4}) mm^3 和(0.06×10^{-4}) mm^3。

尽管硼硅酸盐玻璃和钠钙硅玻璃的化学结构和腐蚀特性可能有所不同，但摩擦诱导的次表面裂纹对硼硅酸盐玻璃和钠钙硅玻璃的化学腐蚀行为的影响相似，表明在碱性溶液中因化学腐蚀而导致玻璃的磨痕体积增量与玻璃次表面的结构变形密切相关。在潮湿空气条件下，玻璃次表面有明显的裂纹时，由于在碱性溶液中的腐蚀，可以观察到磨痕体积显著增加(图 10 和图 12)。当在较高的退火温度下退火足够长的时间[$(0.95\times T_g)$ K 和 4 h]而充分修复近表面处的裂纹时，由于腐蚀而增加的玻璃磨痕体积量很小(图 10 和图 12)。



(a) Annealed wear track-1 (b) Annealed wear track-2 were annealed at $(0.9\times T_g)$ K for 2 h (c) $(0.95\times T_g)$ K for 4 h

图 12 钠钙硅玻璃的磨痕体积量随腐蚀时间的变化

Fig. 12 Evolution of the wear volume of soda lime silica glass as a function of corrosion time

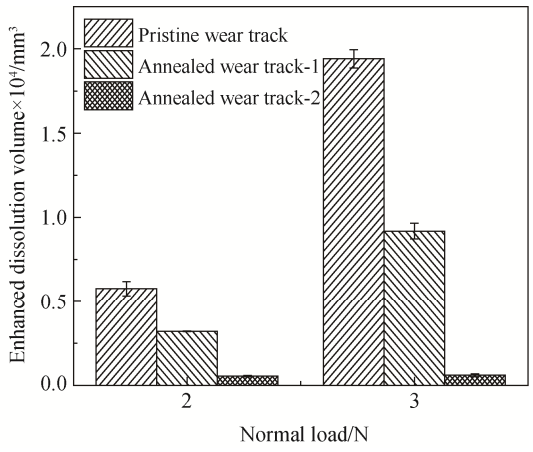


图 13 钠钙硅玻璃在 NaOH 溶液中腐蚀 3 h 后总磨痕体积量的变化

Fig. 13 Total change of wear volume of soda lime silica glass when corroded in NaOH solution for 3 h

玻璃的腐蚀行为对摩擦引起的次表面损伤类型非常敏感。只要摩擦引起的玻璃次表面损伤(致密化和裂纹)在碱性溶液中腐蚀时，硼硅酸盐玻璃磨痕内部的腐蚀速率要高于磨痕外部(非摩擦区域)，导致在碱性溶液中由于腐蚀而增加的磨痕体积量随腐蚀时间的延长而增加。在保持一定的腐蚀时间之后，由于腐蚀接近磨痕次表面变形区底部，玻璃的磨痕体积量几乎保持不变，并且磨痕的内部和外部之间的腐蚀速率的差异变得非常小。在相同的载荷条件下，纯水中形成的硼硅酸盐玻璃原始磨痕因化学腐蚀导致的磨痕体积增量比在潮湿空气中更低(图 5 和 9)。当通过退火处理部分或完全恢复了玻璃的次表面损伤(致密化或裂纹)后，因化学腐蚀导致玻璃的磨痕体积增量可以部分或全部消失。

根据玻璃不同次表面损伤在碱性溶液中的不同腐蚀行为，可以发现玻璃在碱性溶液中的腐蚀可当作探测摩擦引起的玻璃次表面损伤的一种潜在方法。当玻璃没有摩擦引起的次表面损伤时，在 NaOH 溶液中因化学腐蚀而导致的磨痕体积将不会改变。如果致密化是唯一的摩擦引起玻璃的次表面损伤，

则其磨痕体积会随着腐蚀时间的增加而增加，而当磨痕在$(0.9\times T_g)$ K 温度退火 2 h 后，磨痕体积增量会消失。如果存在摩擦诱导的玻璃次表面裂纹，则其磨痕体积会随着腐蚀时间的增加而显著增加，并且其因化学腐蚀导致的磨痕体积增量在$(0.9\times T_g)$ K 温度退火 2 h 后不会消失，但是当其处于较高的退火温度下退火足够长的时间后会消失。与其他方法相比，该化学蚀刻方法更加简单易行，同时对纳米级和微米级的摩擦引起的次表面损伤更加敏感，并且不依赖于非常昂贵的仪器，例如激光散射[31]、共聚焦显微镜[32]、键界面技术[33]、锥形抛光[34]和聚焦离子铣削[35]等。因此，该方法对于较薄的玻璃样品损伤探测更加直观方便。

3　结论

1) 在纯水条件下，硼硅酸盐玻璃的磨损量随载荷的增大而增加，玻璃磨痕次表面存在致密化层，并且在室温下 pH=13 的 NaOH 溶液中腐蚀后，发现玻璃磨痕的腐蚀速率明显提高。同时，当玻璃磨痕经过在$(0.9\times T_g)$ K 热退火 2 h 后，由于其致密化基本恢复，玻璃磨痕的局部腐蚀增量几乎消失。

2) 当在潮湿空气中进行磨损实验时，在玻璃磨痕次表面会产生大量的表面裂纹，因腐蚀诱导硼硅酸盐玻璃增加的磨痕体积随载荷的增大而增加，并且与非摩擦区域相比，磨痕处的腐蚀速率大幅度提高。当玻璃在$(0.9\times T_g)$ K 进行 2 h 的退火处理后，因腐蚀导致的玻璃磨痕体积增量减小，当玻璃在$(0.95\times T_g)$ K 下进行退火 4 h 后，因腐蚀导致的玻璃磨痕体积增量变得非常小。

3) 基于摩擦引起的次表面损伤导致硼硅酸盐玻璃和钠钙硅玻璃磨痕腐蚀速率增加的现象，提出了一种替代的化学刻蚀方法，可用于探测由摩擦磨损引起的玻璃的次表面损伤。

参考文献:

[1] 肖童金, 何洪途, 余家欣, 等. 潮湿空气下浮法钠钙玻璃的摩擦磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 270–278.
XIAO Tongjin, HE Hongtu, YU Jiaxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 270–278.

[2] 何洪途, 余家欣. 硅酸盐玻璃摩擦学研究进展与展望[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 607–614.
HE Hongtu, YU Jiaxin. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 607–614.

[3] TIEGEL M, HOSSEINABADI R, KUHN S, et al. Vickers hardness and indentation fracture toughness of alumino silicate glasses[J]. Ceram Int, 2015, 41(6): 7267–7275.

[4] LUO J, GRISALES W, RABII M, et al. Differences in surface failure modes of soda lime silica glass under normal indentation versus tangential shear: A comparative study on Na^+/K^+-ion exchange effects[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(4): 1665–1676.

[5] FREIMAN S. The fracture of glass: Past, present, and future[J]. Int J Appl Glass Sci, 2012, 3(2): 89–106.

[6] KURKJIJAN C R, GUPTA P K, BROW R K. The strength of silicate glasses: What do we know, what do we need to know?[J]. Int J Appl Glass Sci, 2010, 1(1): 27–37.

[7] JANUCHTA K, SMEDSKJAER M M. Indentation deformation in oxide glasses: Quantification, structural changes, and relation to cracking[J]. J Non-Cryst Solids X, 2019, 1: 100007.

[8] 何洪途, 余家欣. 钠钙玻璃在不同液体环境中的磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 45–52.
HE Hongtu, YU Jiaxin. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 45–52.

[9] 张文利, 余家欣, 蔡勇, 等. 磷酸盐激光玻璃在干燥和潮湿空气下的磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 1008–1016.
ZHANG Wenli, YU Jiaxin, CAI Yong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 1008–1016.

[10] SURATWALA T, STEELE R, SHEN N, et al. Lateral cracks during sliding indentation on various optical materials[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 1343–1357.

[11] HOUÉROU V L, SANGLEBOEUF J C , DÉRIANO S, et al. Surface damage of soda-lime-silica glasses: Indentation scratch behavior[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 316(1): 54–63.

[12] MOAYEDI E, WONDRACZEK L. Quantitative analysis of scratch-induced microabraon on silica glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 470: 138–144.

[13] 黄利, 张磊, 陈伟, 等. 离子交换对磷酸盐玻璃表面裂纹扩展的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(1): 104–109.
HUANG Li, ZHANG Lei, CHEN Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(1): 104–109.

[14] HE H, QIAN L, PANTANO C G, et al. Effects of humidity and counter-surface on tribochemical wear of soda-lime-silica glass[J]. Wear, 2015, 342–343: 100–106.

[15] HE H, YU J, YE J, et al. On the effect of tribo-corrosion on reciprocating scratch behaviors of phosphate laser glass[J]. Int J Appl Glass Sci, 2018, 9(3): 352–363.

[16] YU J, HE H, JIAN Q, et al. Tribochemical wear of phosphate laser glass against silica ball in water[J]. Tribol Int, 2016, 104: 10–18.

[17] HE H, XIAO T, QIAO Q, et al. Tribochemical wear of silicon nitride against silicate and phosphate glasses[J]. Wear, 2019, 426–427: 1110–1117.

[18] HE H, XIAO T, QIAO Q, et al. Contrasting roles of speed on wear of soda lime silica glass in dry and humid air[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 502: 236–243.

[19] HE H, YANG L, YU J, et al. Velocity-dependent wear behavior of phosphate laser glass[J]. Ceram Int, 2019, 45(16): 19777–19783.

[20] YE J, YU J, HE H, et al. Effect of water on wear of phosphate laser glass and BK7 glass[J]. Wear, 2017, 376-377: 393–402.

[21] SHEN N, SURATWALA T, STEELE W, et al. Nanoscratching of optical glass surfaces near the elastic-plastic load boundary to mimic the mechanics of polishing particles[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(5): 1477–1484.

[22] MOAYEDI E, SAWAMURA S, HENNIG J, et al. Relaxation of scratch-induced surface deformation in silicate glasses: Role of densification and shear flow in lateral indentation experiments[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 500: 382–387.

[23] 戴子华, 朱永伟, 居志兰, 等. 单颗磨粒作用下硼硅酸盐玻璃的亚表面静态裂纹[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(9): 1161–1166.
DAI Zihua, ZHU Yongwei, JU Zhilan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(9): 1161–1166.

[24] NIU Y F, HAN K, GUIN J P. Locally enhanced dissolution rate as a probe for nanocontact-induced densification in oxide glasses[J]. Langmuir, 2012, 28(29): 10733.

[25] LUO J, HUYNH H, PANTANO C G, et al. Hydrothermal reactions of soda lime silica glass-Revealing subsurface damage and alteration of mechanical properties and chemical structure of glass surfaces[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 452: 93–101.

[26] BUNKER B C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1994, 179: 300–308.

[27] MICHALSKE T A, BUNKER B C. Slow fracture model based on strained silicate structures[J]. J Appl Phys, 1984, 56(10): 2686–2693.

[28] BUNKER B C, HAALAND D M, WARD K J, et al. Infrared spectra of edge-shared silicate tetrahedra[J]. Sur Sci, 1989, 210(3): 406–428.

[29] HE H, YU J, HAHN S H, et al. Friction-induced subsurface densification of glass at contact stress far below indentation damage threshold[J]. Acta Mater, 2020, 189: 166–173.

[30] YOSHIDA S. Indentation deformation and cracking in oxide glass-toward understanding of crack nucleation[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 1: 100009.

[31] WU Z L, SHEEHAN L, KOZLOWSKI M R. Laser modulated scattering as a nondestructive evaluation tool for defect inspection in optical materials for high power laser applications[J]. Opt Expr, 1998, 3(10): 376–383.

[32] LU W K, SUN J G, PEI Z J. Subsurface damage measurement in silicon wafers with cross-polarisation confocal microscopy[J]. Int J Nanomanuf, 2006, 1(2): 272–282.

[33] BANDYOPADHYAY P, DEY A, MANDAL A K, et al. New observations on scratch deformations of soda lime silica glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358(16): 1897–1907.

[34] YIN J, BAI Q, ZHANG B. Methods for detection of subsurface damage: a review[J]. Chin J Mech Eng, 2018, 31(1): 41.

[35] LIEW T, WU S W, CHOW S K, et al. Surface and subsurface damages and magnetic recording pattern degradation induced by indentation and scratching[J]. Tribol Int, 2000, 33(9): 611–621.