

玻璃离子交换的研究进展

王衍行, 李现梓, 杨鹏慧, 韩 韬, 何 坤, 祖成奎

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

摘 要: 玻璃离子交换方法被广泛应用于信息显示、航空航天、高铁和光通信等新兴领域, 其研究方兴未艾。玻璃离子交换研究主要集中在: 探究玻璃离子交换机理, 发现新型离子交换对, 为实现玻璃更高力学和光学性能提供理论支撑; 优化离子交换工艺参数和利用辅助电场等现代手段, 实现离子交换自主可控, 提高玻璃离子交换速率; 针对离子交换玻璃的不同应用场景, 提出了不同的性能评测指标, 增强玻璃的性能指标主要是表面压应力和应力层深度, 而波导玻璃的性能指标主要是折射率梯度。基于以上 3 个方面综述了玻璃离子交换的国内外研究进展。

关键词: 玻璃; 离子交换; 表面压应力; 应力层深度; 波导

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2257-13

网络出版时间: 2022-07-01



Research Progress on Glass Ion-exchanged Technology

WANG Yanhang, LI Xianzi, YANG Penghui, HAN Tao, HE Kun, ZU Chengkui

(Building Material Industrial Key Laboratory for Special Glass Preparation and Processing, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Glass ion exchange method is still widely used in emerging fields such as information display, aerospace, high-speed railway and optical communication, and its corresponding research is in the ascendant. Previous research work on the ion exchange mainly focuses on the mechanism of glass ion exchange to find new ion exchange pairs, which provides a theoretical support to realize higher mechanical and optical properties of glass, the optimization of ion exchange process parameters and the use of modern means such as auxiliary electric field to realize independent control of ion exchange and improve ion exchange rate. Different performance evaluation indexes are proposed for different application scenarios of ion exchange. The performance indexes of ion exchange reinforced glass mainly include surface compressive stress and layer of depth, while the performance index of waveguide glass is mainly refractive index gradient. This review summarized recent research progress on glass ion exchange based on the aspects above.

Keywords: glass; ion-exchange; surface compressive stress; layer of depth; waveguide

离子交换一般是指玻璃中的碱金属离子与熔盐中的金属离子发生扩散交换而产生的离子迁移行为, 通过改变玻璃表面组成实现力学和光学功能提升。目前, 常用的离子交换是熔盐中金属离子半径大于玻璃中碱金属离子半径, 交换后熔盐中大半径离子“塞进”玻璃表面原来小半径离子的位置。利用离子交换主要赋予玻璃 2 种功能: 一是玻璃表面密度增加, 产生压应力, 从而提高玻璃强度, 这种方法又称为化学钢化。离子交换主要适用于大尺寸、异型、薄(厚度 ≤ 3 mm)玻璃制品增强, 如建筑玻璃、

信息显示玻璃、航空透明件玻璃、汽车玻璃和家居玻璃制品等^[1-3]; 二是玻璃表面折射率增大, 形成平面光波导, 并以此为基材制备波导功分器、波导放大器^[4-5]。与其它光波导材料相比, 玻璃基光波导具有与光纤兼容、传输损耗低、成本低等优点, 已成为光通信、光传感等领域进行光信号处理的优选方案之一^[6-7]。

在前期研究基础上, 综述了目前报道的玻璃离子交换机理及其影响因素, 为新型离子交换玻璃的设计开发提供理论指导。

收稿日期: 2022-03-17。 修订日期: 2022-03-23。

基金项目: 中国建材联合会“揭榜挂帅”项目(2021JBGS06-19)。

第一作者: 王衍行(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-17. Revised date: 2022-03-23.

First author: WANG Yanhang (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: drwangyh@126.com

1 玻璃离子交换的机理

1.1 玻璃离子交换的热力学

对于二元扩散系统，玻璃离子交换过程可表示为：



式中： A^+ 为玻璃中参与交换的碱金属离子； B^+ 为熔盐中参与交换的金属离子； G^- 为玻璃中阴离子基团； S^- 为熔盐中阴离子基团。

通常用交换平衡常数 K 表征玻璃离子交换的热力学特征。 K 值越大，表明玻璃的离子交换反应程度越大，交换效率越高^[8]。

$$K = \frac{E_{\text{BG}} \cdot E_{\text{AS}}}{E_{\text{AG}} \cdot E_{\text{BS}}} = \frac{N_{\text{BG}} \cdot N_{\text{AS}}}{N_{\text{AG}} \cdot N_{\text{BS}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{BG}} \cdot \gamma_{\text{AS}}}{\gamma_{\text{AG}} \cdot \gamma_{\text{BS}}} = K' \cdot \frac{\gamma_{\text{BG}} \cdot \gamma_{\text{AS}}}{\gamma_{\text{AG}} \cdot \gamma_{\text{BS}}} = K'' \cdot \frac{\gamma_{\text{BG}}}{\gamma_{\text{AG}}} \quad (2)$$

式中： E 为激活能； N 为摩尔分数； K' 和 K'' 为特异性系数； γ 为激活能系数。

玻璃离子交换动力学是由互扩散系数 D_{AB} 决定

的。 D_{AB} 越大，说明离子交换速率越大，所需交换时间越短^[9]。

$$D_{\text{AB}} = \frac{D_{\text{A}} \cdot D_{\text{B}}}{D_{\text{A}} \cdot N_{\text{AG}} + D_{\text{B}} \cdot N_{\text{BG}}} \cdot n \quad (3)$$

式中： D_{AB} 为互扩散系数； D_{A} 和 D_{B} 为自扩散系数； n 为热力学因子。

已报道的离子交换对主要有 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+ - \text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 等，其中 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换等温线存在反常现象，未表现出典型的“S 型”^[10–11]。这是由于交换后 Na^+ 将占据原来 Li^+ 位置，使得大半径的 Na^+ 与相邻离子的相对亲和力降低，导致玻璃表面 Na^+ 最高交换率低于 90%^[11]。表 1 为列举了多对离子交换情况，可以看出 $\text{Ag}^+ - \text{Li}^+$ 交换效率比 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换效率高 1 个数量级，而且交换温度低 100 °C； $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ 交换效率与 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换效率相近； $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换效率是目前实用的离子交换对中最低，这由于 Li^+ 极化率高，自扩散系数较低^[8]；玻璃的离子交换效率远高于相关微晶玻璃的离子交换效率。

表 1 不同玻璃的离子交换常数^[11]

Table 1 Ion exchange constants of different glasses^[11]

Exchange pair	Mole fraction $x/\%$	Temperature/°C	K	n
$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	11.4 Li_2O –16.5 Al_2O_3 –71.5 SiO_2	400	0.28	1.9
$\text{Ag}^+ - \text{Li}^+$	11.4 Li_2O –16.5 Al_2O_3 –71.5 SiO_2	300	3.17	2.2
$\text{K}^+ - \text{Na}^+$	16.3 Na_2O –13.2 Al_2O_3 –3.81 TiO_2 –71.5 SiO_2	500	0.94	1.2
$\text{K}^+ - \text{Na}^+$	Code 7740	465	1.2	
$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	5.86 Li_2O –11.5 Al_2O_3 –3.78 TiO_2 –4.09 MgO –74.7 SiO_2	400	0.27	3.2
$\text{Na}^+ - \text{Li}^+$	5.86 Li_2O –11.5 Al_2O_3 –3.78 TiO_2 –4.09 MgO –74.7 SiO_2 (cryst)	400	2×10^{-2} or 2×10^{-6}	0.6 or 4.0
$\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$	11.4 Na_2O –5.82 Al_2O_3 –18.7 B_2O_3 –64.1 SiO_2	300	1.4	1.4

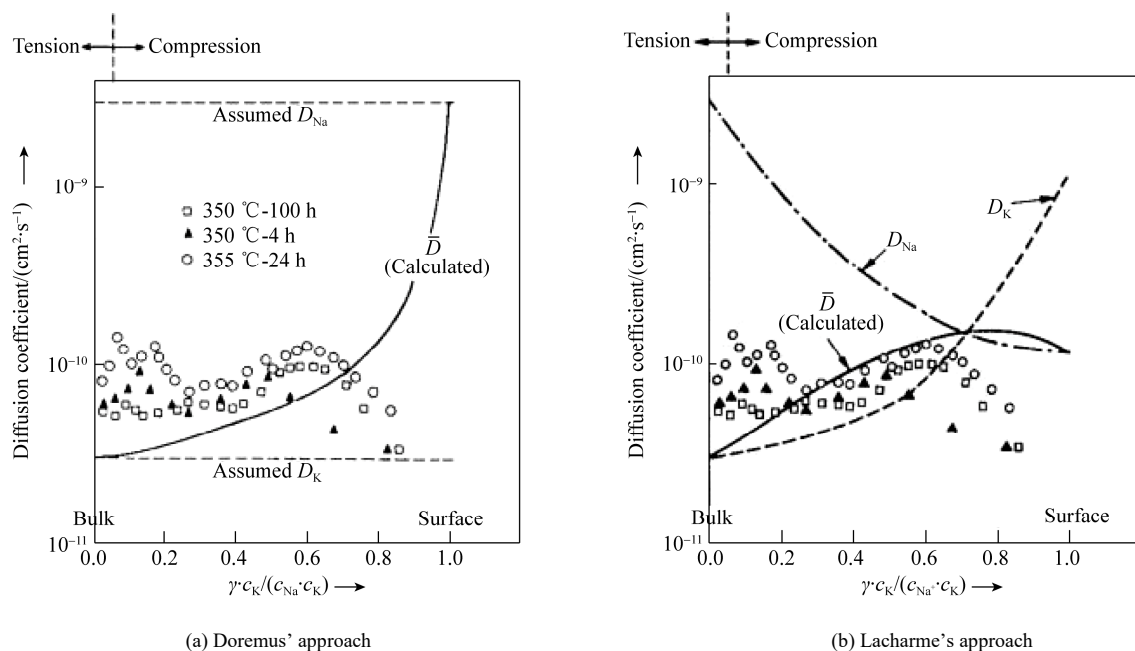
在玻璃离子交换动力学中，离子半径决定了离子交换速率，玻璃中碱金属离子易于与熔盐中半径相近或差别较小的离子发生交换^[12–13]。Wakabayashi 等^[14]发现，500 °C 时玻璃中 Na^+ 易与熔盐中 Na^+ 发生离子交换，是与 K^+ 发生交换概率的 20 倍以上；玻璃中 K^+ 易与与熔盐中 K^+ 发生离子交换，约是与 Na^+ 发生交换概率的 3 倍；对于 Na^+ 熔盐和 K^+ 熔盐，玻璃中 Cs^+ 更倾向与熔盐中 K^+ 发生离子交换，约是与

Na^+ 发生交换概率的 10 倍，见表 2。钠钙硅玻璃在 374 °C 的 AgNO_3 熔盐中进行离子交换时， Na^+ 自扩散系数是 Ag^+ 自扩散系数的 12 倍^[15]。Varshneya^[16] 采用 Doremus 和 Lacharme 两种方法计算并测试了 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃在纯 KNO_3 熔盐中 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 互扩散系数，如图 1 所示，认为 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换反应符合 Fickian 扩散定律，扩散系数实测值与 Lacharme 方法计算值相吻合。

表 2 玻璃转变温度与 500 °C 时碱金属离子的自扩散系数^[14]

Table 2 Transformation temperatures and self-diffusion coefficients of alkali ions at 500 °C^[14]

Sample	Transformation temperature $T_g/^\circ\text{C}$	Self-diffusion coefficient/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
		D_{Na}	D_{K}	D_{Cs}
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$	470	2.78×10^{-8}	1.18×10^{-9}	2.02×10^{-13}
$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$	495	1.01×10^{-9}	3.1×10^{-9}	5.34×10^{-11}
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$	571	5.22×10^{-11}	3.68×10^{-10}	3.13×10^{-10}
0.5 Na_2O ·0.5 K_2O ·6 SiO_2	467	4.40×10^{-9}	2.3×10^{-9}	6.29×10^{-12}
0.5 K_2O ·0.5 Cs_2O ·6 SiO_2	500	2.72×10^{-10}	8.05×10^{-10}	1.72×10^{-10}
0.5 Cs_2O ·0.5 Na_2O ·6 SiO_2	485	2.49×10^{-10}	1.13×10^{-10}	4.77×10^{-12}
1/3 Na_2O ·1/3 K_2O ·1/3 Cs_2O ·6 SiO_2	472	6.35×10^{-10}	3.79×10^{-10}	2.67×10^{-11}

图 1 采用不同方法计算的互扩散系数与实测值对比^[16]Fig. 1 Variation of measured interdiffusion coefficient with local composition and comparison^[16]

1.2 玻璃离子交换增强机理

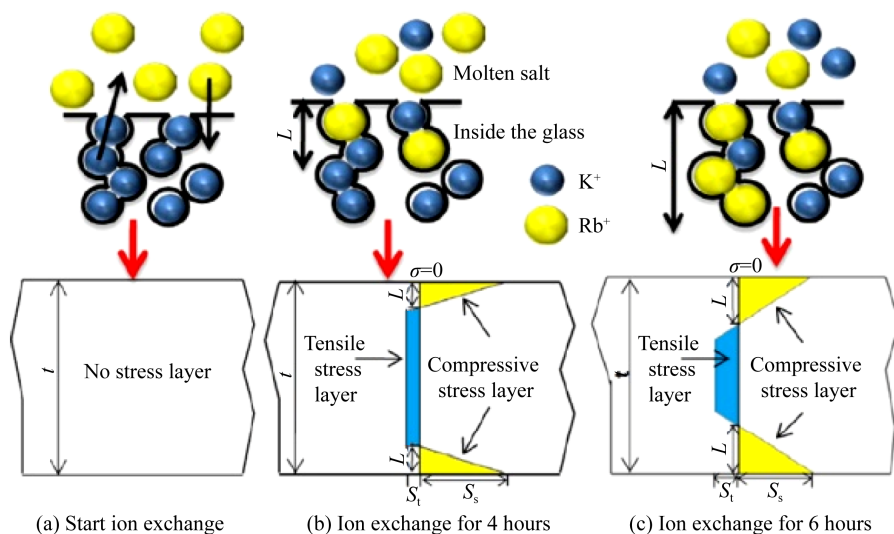
离子交换后, 玻璃表面将形成压应力层, 同时玻璃内部形成张应力层, 这两种应力之间的关系可表征为:

$$S_c = \frac{t - 2L}{L} S_t \quad (4)$$

式中: S_c 为表面压应力; S_t 为内部张应力; t 为玻璃厚度; L 为交换层厚度。

交换层厚度决定了玻璃内部应力分布, 而交换

层厚度又与离子交换温度和时间密切相关。在相同的交换时间内, 高温可为离子交换提供更多能量, 促进离子扩散; 然而较高的温度将导致应力弛豫, 同时引起熔盐挥发以及加剧对玻璃侵蚀, 从而降低玻璃力学性能, 如图 2 所示^[2, 17-18]。随着离子交换进行, 交换层厚度不断增大, 将导致表面压应力和内部张应力同时增大。在交换初期阶段, 玻璃抗弯强度随着交换时间延长而增大, 这是由于表面压应力的增大高于内部张应力的增大; 然而随着

图 2 RbNO_3 熔盐中玻璃离子交换的增强机理^[17]Fig. 2 Strengthening mechanism by ion exchange in RbNO_3 salt^[17]

离子交换继续, 内部张应力逐步占据主导地位, 较大的内部张应力将抵消部分表面压应力, 降低玻璃抗弯强度。

近年来, 报道了利用分子动力学仿真研究玻璃离子交换过程, 认为玻璃结构网络膨胀系数和弹性模量是决定离子交换增强玻璃压应力状态的关键参数, 如图 3 和图 4 所示^[19]。可以看出, K^+ 交换 Na^+ 后, 玻璃弹性模量增大, 但结构弛豫后, 弹性模量降低; 原始玻璃和离子交换玻璃的摩尔体积随 K_2O 含量线性增大, 玻璃结构网络膨胀系数可由式(5)获得。

$$B = \frac{1}{3} \frac{\partial \ln V}{\partial C} \quad (5)$$

式中: B 为玻璃结构网络膨胀系数; V 为摩尔体积; C 为玻璃中碱金属离子浓度。

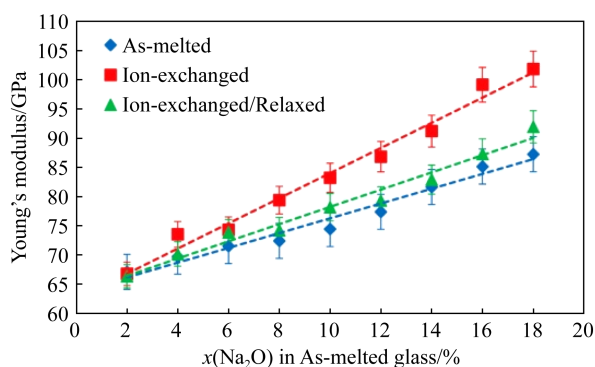


图 3 $xNa_2O \cdot (20-x)K_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 60SiO_2$ 在不同条件下的弹性模量^[19]

Fig. 3 Young's moduli for $xNa_2O \cdot (20-x)K_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 60SiO_2$ glasses at different conditions^[19]

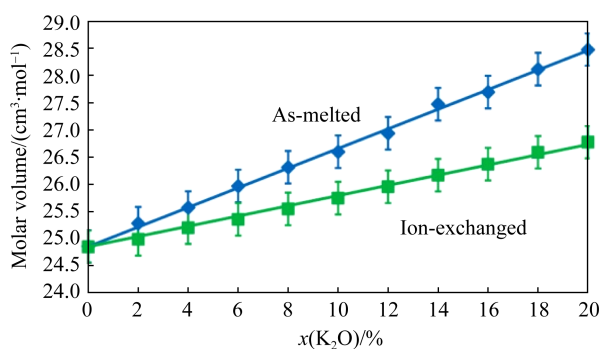


图 4 原片玻璃和离子交换增强玻璃摩尔体积与 K_2O 含量关系曲线^[19]

Fig. 4 Molar volume as a function of K_2O concentration in as-melted and ion-exchanged glasses^[19]

利用离子交换方法可以实现玻璃增强, 离子交换对对增强效果具有重要影响。Aaldenberg 等^[20]研究了 Na^+-Li^+ 交换和 K^+-Li^+ 交换对 $10Li_2O-15Al_2O_3-$

$70SiO_2-(2-3)TiO_2/ZrO_2-(2-3)R_2O/MO$ (摩尔分数, %) 玻璃强度和动态断裂的影响。在 $520^\circ C$ 时, Na^+-Li^+ 交换和 K^+-Li^+ 交换的互扩散系数分别为 $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-8} cm^2/s$ 和 $(6.0 \pm 1.4) \times 10^{-11} cm^2/s$, 这说明 Na^+ 与 Li^+ 交换反应速率较快, 可短时间实现离子交换增强。表 3 为离子交换对锂铝硅玻璃强度的影响。在交换时间相同情况下, Na^+-Li^+ 交换和 K^+-Li^+ 交换锂铝硅玻璃四点弯曲强度差别不大; 但长时间进行离子交换时, K^+-Li^+ 交换锂铝硅玻璃则具有更高的弯曲强度。同时发现, 2 种交换方式均有利于抑制动态断裂, 这是由于离子交换形成的表面压应力层减缓了微裂纹拓展。

表 3 $NaNO_3$ 和 KNO_3 熔盐中交换时间对强度和特征扩散深度的影响^[20]

Table 3 Strengthening as a function of ion-exchange time and depth of layer in $NaNO_3$ and KNO_3 salt baths^[20]

Salt	Time/min	Strength/MPa	Characteristic diffusion depth, $\sqrt{D_{eff}t}$ / μm
$NaNO_3$	5	344 ± 76	46 ± 2
	15	397 ± 74	80 ± 4
	30	361 ± 49	110 ± 10
	60	357 ± 43	160 ± 10
KNO_3	30	282 ± 84	6.6 ± 0.7
	60	360 ± 100	9.3 ± 1.1
	240	437 ± 140	19 ± 2
	960	587 ± 100	37 ± 4

1.3 玻璃离子交换波导形成机理

通过离子交换, 在玻璃表面形成折射率梯度层, 折射率由表及里逐渐减小, 形成波导^[21-22]。离子交换玻璃波导具有二维结构, 易与非线性聚合物等其他材料集成高性能光学芯片。玻璃离子交换后折射率变化 Δn 可表示为^[7, 23]:

$$\Delta n \approx \frac{X}{V_0} \left(\Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right) \quad (6)$$

$$\Delta V = \frac{a_B - a_A}{N_A} \quad (7)$$

$$\Delta R = \frac{n_d - 1}{V_0} \quad (8)$$

式中: X 为交换后进入玻璃的阳离子比例; V_0 为每克氧原子基础玻璃的体积; R_0 为每克氧原子基础玻璃的折射率; a_A 为玻璃中参与交换离子的折射率; a_B 为熔盐中参与交换离子的折射率; N_A 为玻璃中参与交换离子的摩尔分数。

从式(6)可以看出, 折射率变化与交换后进入玻璃的阳离子比例呈线性关系。到目前, 报道的

离子交换制备玻璃波导的金属阳离子主要有 Ag^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Cu^+ 等。表 4 以含 Na^+ 玻璃为例, 总结了不同熔盐离子交换对玻璃折射率的影响^[6, 24]。

目前, 常采用 Ag^+-Na^+ 离子交换方法制备光波导。Kufner 等^[25]采用 Ag^+-Na^+ 离子交换方法制备出直径 200 μm , 最大折射率偏差 0.08 的波导, 如图 5 所示, 并分析了电场辅助对波导形成机理的影响。

高艳君等^[26]也采用 Ag^+-Na^+ 离子交换制备了玻璃平面波导, 研究了玻璃波导的折射率分布情况, 通过计算拟合得到了 Ag^+ 扩散系数随浓度变化的关系式: $D_{\text{Ag}}=0.017\ 158\times\exp[290\times(c_x-c_0)]$, 其中: c_x 为深度 x 处的 Ag 离子浓度; c_0 为玻璃表面的 Ag 离子浓度。Zou 等^[27]采用 K^+-Na^+ 和 Ag^+-Na^+ 两步法离子交换方法在 BK7 玻璃表面制备出传输损耗 0.25~0.35 dB/cm 的波导, 展现出良好的应用前景。

表 4 熔盐种类对离子交换玻璃折射率的影响^[6, 24]
Table 4 Effect of salt type on ion exchanged glass index^[6, 24]

Ions	Radius/nm	Polarisability/ $(\times 10^{-24}\text{ cm}^3)$	Glass	Melt	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Δn
Ti^+	0.149	5.20	Boro-silicate	$\text{TiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$	530	0.001~0.100
K^+	0.133	1.33	Soda-lime	KNO_3	365	0.008
Ag^+	0.126	2.40	Alumino-silicate	AgNO_3	225~270	0.130
Rb^+	0.149	1.98	Soda-lime	RbNO_3	520	0.015
Cs^+	0.165	3.34	Soda-lime	CsNO_3	520	0.030
Cu^+	0.096	1.73	Soda-lime or BK7	$\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$	580	0.010
Na^+	0.095	0.43				

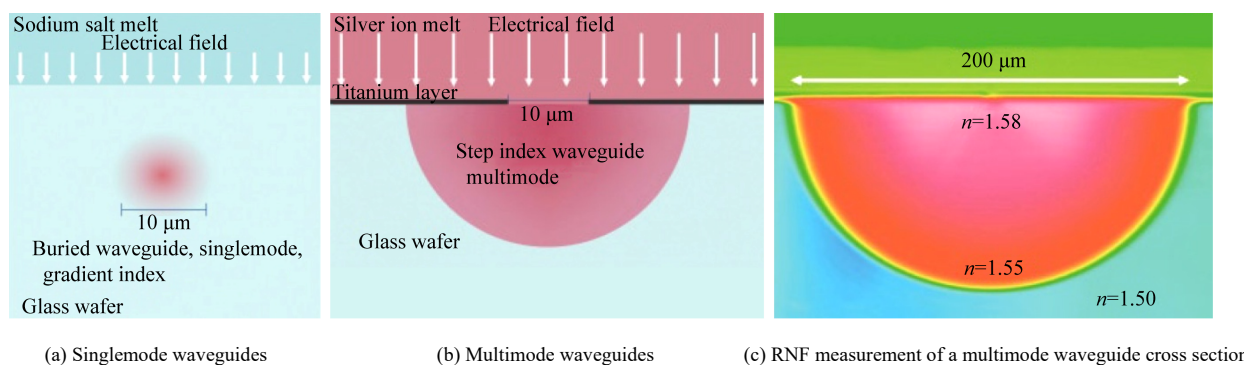


图 5 利用电场辅助离子交换波导的形成示意图^[25]

Fig. 5 Sketch map of waveguide shaped with the help of an electrical field^[25]

2 离子交换的影响因素

2.1 玻璃组成对离子交换的影响

玻璃组成是决定玻璃是否可以离子交换以及交换效果的核心因素。玻璃要适合进行离子交换, 需满足以下 3 个必要条件: 1) 玻璃具有较为致密的结构, 确保玻璃拥有良好的化学稳定性, 目前常见的适合离子交换的玻璃体系有 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 等, 若化学稳定性差, 玻璃在离子交换过程中, 表面极易被熔盐腐蚀, 如 $\text{R}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 玻璃; 2) 玻璃具有较高含量的、可被交换的碱金属离子, 如 Li^+ 、 Na^+ 等, 碱金属氧化物含量一般 $\geq 13\%$ (质量分数); 3) 玻璃的膨胀系数应 $\geq 6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 否则难以在玻璃表面形成

较大压应力层。

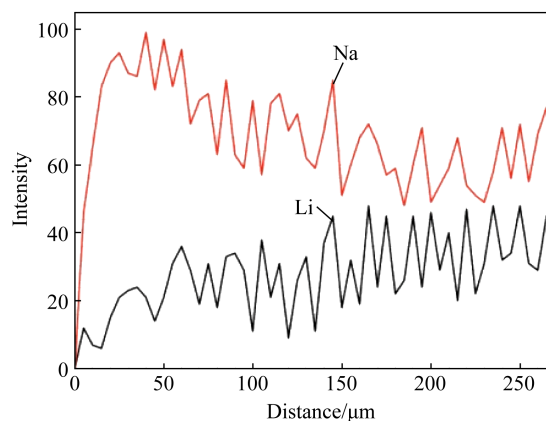
在硅酸盐玻璃中, $[\text{AlO}_4]$ 的体积为 $41\text{ cm}^3/\text{mol}$, $[\text{SiO}_4]$ 的体积为 $27.24\text{ cm}^3/\text{mol}$, Al_2O_3 取代 SiO_2 后, 体积增大, 有利于碱金属离子的扩散^[28-29]。 P_2O_5 取代 SiO_2 时, 由于 $[\text{PO}_4]$ 体积大于 $[\text{SiO}_4]$ 体积, 降低玻璃的原子堆积因子, 导致网络空隙变大, 有利于碱金属离子扩散, 进而促进离子交换; B_2O_3 取代 SiO_2 后, 应力层深度(DOL)明显降低, 而表面压应力(CS)基本没变化, 这是由于小体积 $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 的存在减弱了碱金属离子扩散^[30-31]。 RO 取代 SiO_2 时, $\text{R}^{2+}-\text{O}$ 结合力强于 R^+-O , 导致离子扩散速度降低; 同时还将堵塞碱金属离子扩散通道。相对于 CaO 、 SrO 和 BaO , 引入适量的 ZnO 、 MgO , 可调整玻璃网络结构和作业性能, 有利于实现玻璃高温均匀熔制和大尺

寸成型。 ZrO_2 与 Al_2O_3 并用,离子交换效果比较好^[32]。

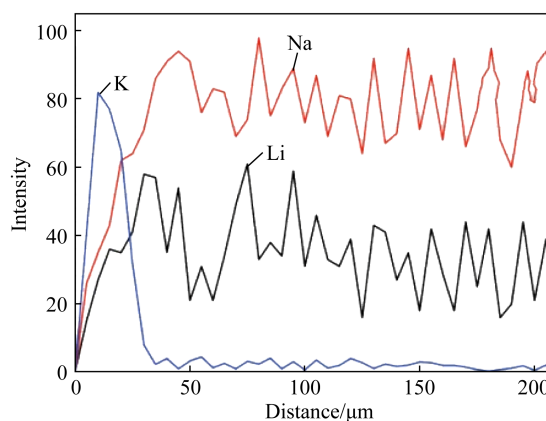
2.2 工艺参数对离子交换的影响

影响玻璃离子交换的主要因素是碱金属离子的自扩散和互扩散系数^[33–34]。扩散系数主要取决于离子交换温度和活化能。高温比低温提供交换的活化能多,促进离子扩散。为制备一定厚度的离子交换层,温度越高所需时间则越短。但温度过高,将导致应力松弛,且熔盐易于挥发和分解。玻璃离子交换强度与时间不是正比关系。交换初期,强度随时间的延长而增加;随着交换进行,交换产生的应力增加与应力松弛造成应力降低实现平衡,强度达到极值且趋于稳定;最后,应力松弛占据主导作用,强度随交换时间延长而降低。为此,影响离子交换的工艺参数主要有熔盐组成、交换温度和交换时间等^[16]。适当地提高交换温度,缩短交换时间,可促进离子交换。

通常情况下,玻璃离子交换采用高纯度的单组分熔盐,如 NaNO_3 、 KNO_3 和 AgNO_3 等。需要指出的是,对于锂铝硅玻璃而言,可以通过 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换或 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换实现增强, $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换效果优于 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换^[35]。为了同时获得较大表面压应力 σ_s 和 L ,可以采用 NaNO_3 和 KNO_3 混合熔盐进行一步离子交换,同时实现 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 和 $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ 同步交换;目前普遍采用两步法离子交换,如先采用纯 NaNO_3 熔盐与玻璃中 Li^+ 进行交换,获得较大 L ,再在纯 KNO_3 熔盐与玻璃中 Na^+ 进行交换,获得较大 σ_s 。Jiang^[36]等研究了 $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔分数)玻璃的两步法离子交换增强工艺,认为一步法离子交换和两步法中的第一步离子交换是发生 $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ 交换,而两步法中的第二步离子交换是 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换和 $\text{K}^+ - \text{Li}^+$ 交换同时进行,如图 6 所示。图 7 为两步法强化掺 Li_2O 磷酸盐玻璃的表面压应力情况,当 Li_2O 含量为 5% 时,表面压应力达到极值,为 $(1\ 150 \pm 20)$ MPa。表 5 为 2 种离子交换玻璃中 Na^+ 和 K^+ 交换层深度情况,可以看出随着 Li_2O 含量增加,一步法离子交换玻璃中 L (Na^+) 从 235 μm 降低到 183 μm ;对于同一组分玻璃,采用两步法交换玻璃具有较大的 L (Na^+);碱金属离子尤其是 K^+ 的浅扩散对提高玻璃强度和硬度至关重要; Li_2O 含量比较高的玻璃更倾向于阻止 K^+ 向玻璃内部扩散,导致玻璃压应力降低。同时,作者比较 2 种离子交换方式对玻璃硬度的影响,发现随着 Li_2O 含量从 0 增大到 20%,原片玻璃的 Vickers 硬度



(a) One-step



(b) Two-step

图 6 $18.75\text{Na}_2\text{O}-5\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ 离子交换玻璃 EDS 线扫描^[36]

Fig. 6 EDS for $18.75\text{Na}_2\text{O}-5\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ ion exchanged glasses^[36]

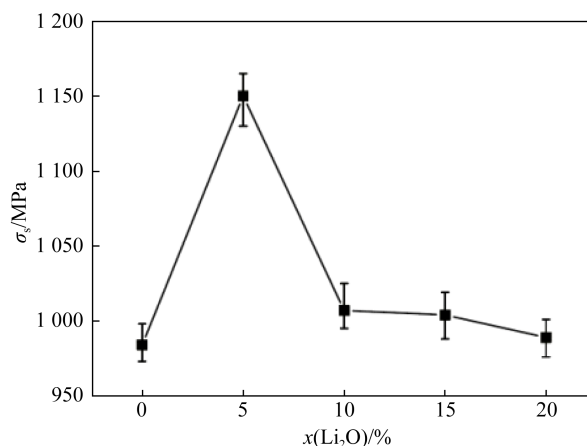


图 7 $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃两步法强化后的表面压应力 σ_s 情况^[36]

Fig. 7 Surface compressive stress σ_s of $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ glasses treated by the two-step ion-exchange^[36]

从 5.0 GPa 提高到 5.7 GPa;经“纯 NaNO_3 熔盐/400 $^\circ\text{C}/4\text{ h}$ ”一步法离子交换后,Vickers 硬度从 5.3 GPa

提高到 6.5 GPa; 经“纯 NaNO_3 熔盐/400 °C/4 h+纯 KNO_3 熔盐/400 °C/6 h”两步法离子交换后, Vickers 硬度从 6.3 GPa 提高到 7.7 GPa, 这说明两步法离子交换工艺可显著提高掺 Li_2O 磷硅酸盐玻璃的 Vickers 硬度, 如图 8 所示。

表 5 $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃经一步法和两步法离子交换后交换层厚度 L 对比^[36]

Table 5 Layer thickness L of $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ glasses treated by the one-step and the two-step ion-exchange^[36]

$x(\text{Li}_2\text{O})/\%$	One-step method:	Two-step method:	
	$\text{NaNO}_3/4\text{ h}$	$\text{NaNO}_3/4\text{ h}$ and $\text{KNO}_3/6\text{ h}$	
	$L(\text{Na}^+)/\mu\text{m}$	$L(\text{Na}^+)/\mu\text{m}$	$L(\text{K}^+)/\mu\text{m}$
0			65
5	235		29
10	147		21
15	197	557	11
20	183	476	10

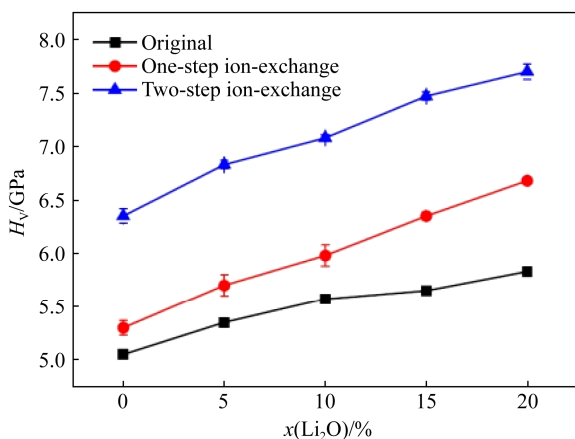


图 8 $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃及其一步法强化玻璃和两步法强化玻璃的 Vickers 硬度^[36]

Fig. 8 Vickers hardness of $(23.75-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-16\text{Al}_2\text{O}_3-55.25\text{SiO}_2-5\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, and glasses treated by the one-step and the two-step ion-exchange^[36]

Erdem^[37]等研究了离子交换工艺参数对钠钙硅玻璃(25 mm×25 mm×1 mm)力学性能的影响, 发现玻璃显微硬度提高 8%~17%, 而且随着交换温度升高和时间延长, 显微硬度先增大后降低, 425 °C/8 h 时显微硬度达到最大值, 如图 9 所示。当交换时间恒定时, 玻璃四点弯曲强度随着交换温度升高而降低; 在 425 °C 进行交换时, 玻璃抗弯强度随着交换时间延长而提高, 16 h 达到最高值, 如图 10 所示。图 11 为 425 °C 不同交换时间玻璃表面 K^+ 浓度分布的 EDS 线扫描图谱, 可以看出, 若交换 1 h 和 4 h 时, K^+ 浓度沿表面深度快速降低, 同时随着交换时间延长, K^+ 浓度增大。

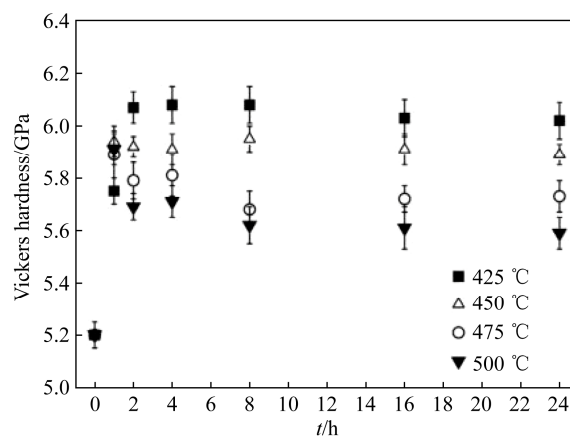
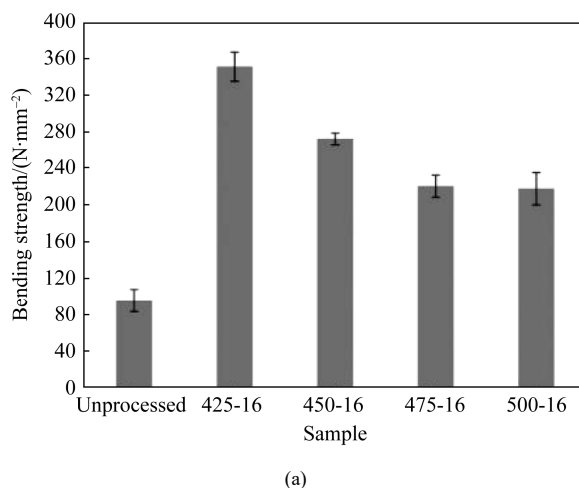
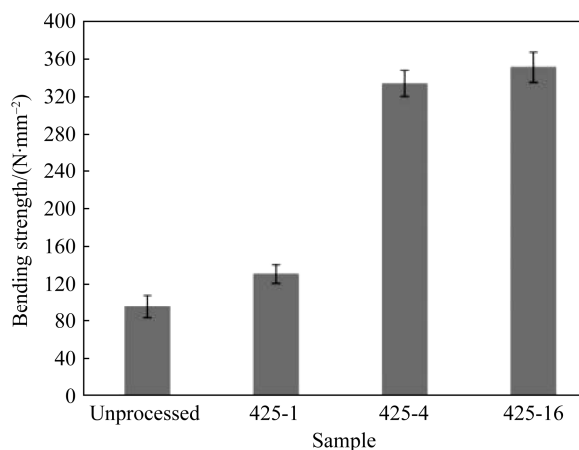


图 9 Vickers 硬度与离子交换工艺参数关系的关系^[37]

Fig. 9 Vickers hardness alterations after the ion exchange process^[37]



(a)

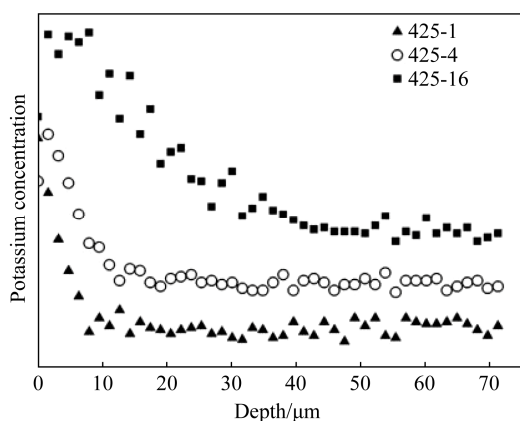
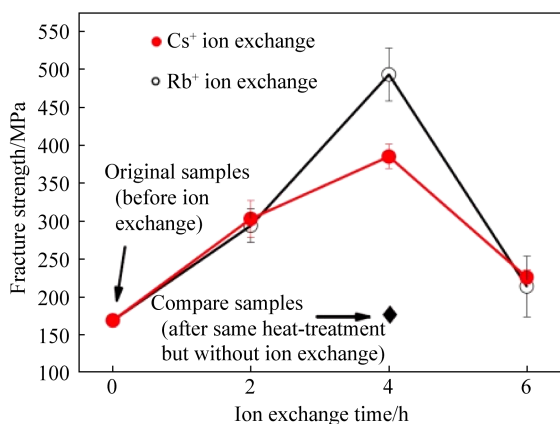


(b)

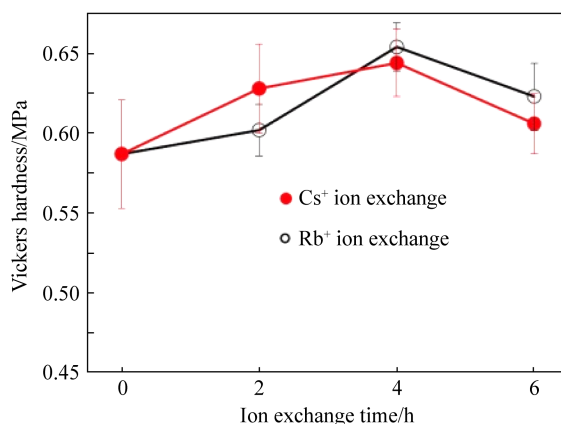
图 10 抗弯强度与离子交换工艺参数关系图^[37]

Fig. 10 Bending strength alterations after the ion exchange process^[37]

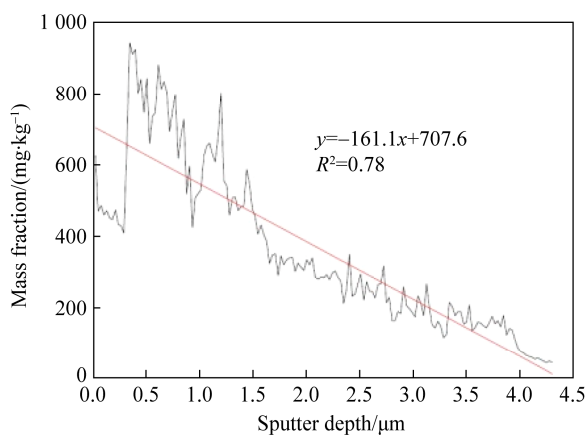
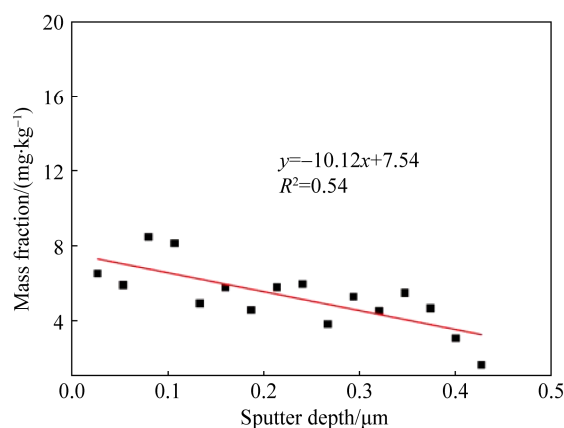
Shan 等^[17]研究了锂硅系统微晶玻璃经 RbNO_3 和 CsNO_3 离子交换增强的情况, 从图 12a 可以看出, 470 °C 交换前期, 玻璃抗弯强度随交换时间延长而升

图 11 离子交换样品表面 K^+ 浓度的 EDS 线扫描^[37]Fig. 11 EDS of ion-exchanged samples showing K^+ concentration variance with depth^[37]

(a)



(b)

图 12 微晶玻璃抗弯强度和显微硬度与离子交换时间的关系^[17]Fig. 12 Flexural strength (a) and microhardness (b) of the glass ceramics vs. ion exchange time^[17](a) $RbNO_3$ (b) $CsNO_3$ 图 13 LD 微晶玻璃离子交换后表面 Rb^+ 和 Cs^+ 浓度分布^[17]Fig. 13 Rb^+ and Cs^+ content distribution with the depth of the ion exchange layer for the LD glass-ceramics^[17]

Ag^+ 、 Cu^+ 等离子交换后进入玻璃体中将在近紫外产生光学吸收,引起着色,故着色离子不能用于玻璃离子交换增强,而常用于玻璃基波导的离子交

换中。 Tb^{3+} 掺杂钠铝硅玻璃经熔盐配比 $AgNO_3$: $NaNO_3$ =(3~5):(97~95)、360 °C/2 h 交换后,玻璃在近紫外产生强烈的光学吸收^[38]。钠钙硅玻璃经熔盐

配比 $\text{AgNO}_3:\text{NaNO}_3=5:95$, 600 K/(10~20 min), 交换后玻璃基本呈无色, 经 773、823、873 K 和 923 K 热处理 10 min 后, 在玻璃表面析出纳米 Ag 颗粒, 导致玻璃发黄^[39]。

2.3 玻璃表面状态对离子交换的影响

玻璃表面状态将影响离子交换速率, 进而影响 σ_s 和 L 。影响玻璃表面状态的主要因素包括浮法成型过程中产生的锡面、酸碱腐蚀面以及一步离子交换面等。一般情况下, 玻璃结构疏松表面会促进离子交换; 反之亦然。

浮法成型总会造成玻璃底面与 Sn 液接触, 称为锡面, 而另一玻璃面称为空气面。Li 等^[40-41]发现玻璃锡面的压应力略高于空气面 σ_s , 而锡面 L 略低于空气面 L ; 离子交换玻璃的 σ_s 明显高于“物理钢化+离子交换”玻璃的 σ_s ; 而离子交换玻璃的 L 略低于“物理钢化+离子交换”玻璃的 DOL, 如图 14 所示。物理钢化后, 玻璃的假想温度升高, 表面密度降低^[42]。这将导致物理钢化玻璃表面的碱金属离子更易迁移到玻璃内部基体中, 为此, 使得复合强化

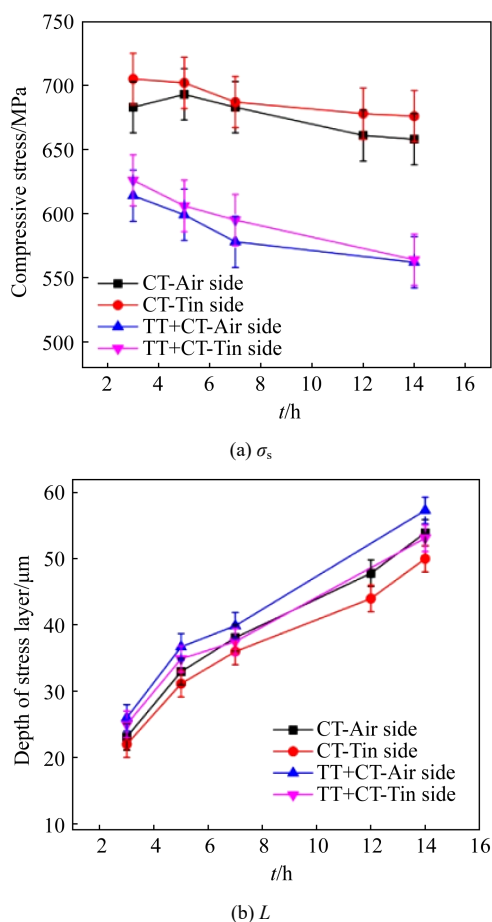


图 14 抗压应力和应力层深度与离子交换时间关系曲线^[40]
Fig. 14 Compressive stress and depth of stress layer as a function of exchange time^[40]

玻璃具有较高的 L ^[43]。同时, 假想温度升高更易于导致玻璃产生应力松弛, 使得复合强化玻璃具有较低的 σ_s 。

OH^- 引入将破坏了锂铝硅玻璃中 Q^3 结构单元的 Si-O 和 R-O 键, 削弱了玻璃网络紧密度, 进而使得离子交换扩散活化能降低, 碱金属离子扩散系数增大, 加速了离子交换过程^[33]。锂铝硅玻璃可通过 K^+-Na^+ 交换或 Na^+-Li^+ 交换实现增强, K^+-Na^+ 交换效果优于 Na^+-Li^+ 交换。随着熔盐中 OH^- 浓度增大, 交换层深度、交换速率和抗弯强度先增大后降低, K^+-Na^+ 交换时最优的 OH^- 浓度为 1%, 而 Na^+-Li^+ 交换时最优的 OH^- 浓度为 5%。对于采用 1% KOH 的 K^+-Na^+ 交换条件下, 达到最佳的 520 MPa 抗弯强度、22 μm 厚度交换层时, 交换时间可由原来的 24 h 减少到 2 h, 如图 15 所示。

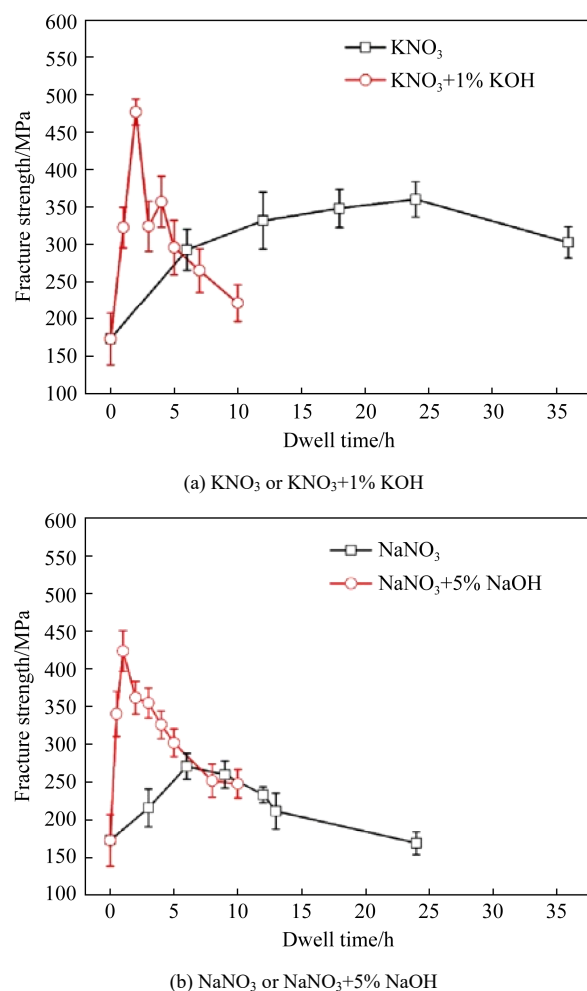


图 15 锂铝硅玻璃抗弯强度与交换时间关系曲线^[33]
Fig. 15 Relationship between flexural strength and ion-exchange time for LAS glass^[33]

2.4 熔盐杂质对离子交换的影响

一般情况下, 离子交换所用熔盐纯度越高, 交

换速率越快, 玻璃离子交换效果越好。但高纯度熔盐(如分析级)的价格比较昂贵, 不利于离子交换方法批量应用。工业级熔盐相对便宜, 但其杂质离子也多, 杂质存在将对离子交换产生负面影响^[44–45]。

目前, 影响 KNO_3 熔盐离子交换增强效果的杂质离子主要有 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Na^+ 等, 影响程度从高到低依次为 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ; 而且随着杂质离子浓度增大, 抑制增强效果明显^[46]。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等碱土金属离子半径与 K^+ 半径接近, 易于与 K^+ 发生交换, 将抑制 K^+ – Na^+ 交换概率, 从而降低离子交换效果。 Na^+ 在 KNO_3 熔盐中浓度过高, 将会降低 K^+ – Na^+ 交换速率, 产生离子交换熔盐“中毒”现象; 同时导致玻璃表面混浊, 降低光学性能。一般情况下, 熔盐中 Na^+ 含量应控制在 0.5% 以下。Talimian 等^[47]也研究了熔盐纯度对 75.5SiO_2 – $10.5\text{B}_2\text{O}_3$ – $5.2\text{Al}_2\text{O}_3$ – $7.0\text{Na}_2\text{O}$ – 1.5CaO (%) 玻璃离子交换增强的影响。表 6 为 4 种 KNO_3 熔盐纯度情况, 图 16 为经不同 KNO_3 熔盐在 $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 、 $465\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 离子交换后玻璃抗弯强度情况。可以看出, 掺杂 Na^+ (约 2×10^{-3}) 的 KNO_3 熔盐对玻璃离子交换增强效果影响不大, 抗弯强度比较高; 掺杂微量 Ca^{2+} 即可降低离子交换效果, 原因在于玻璃中 Na^+ 优先与熔盐中 Ca^{2+} 发生交换, 从而降低

了 Na^+ 与 K^+ 交换概率。同时, Ca^{2+} 极易吸附在玻璃表面形成硅酸钙化合物, 阻碍玻璃表面与外界进一步反应^[48–49]。

在工业级纯 KNO_3 中分别添加 0.5% KOH 、2% K_3PO_4 、2% K_2CO_3 、2% K_2SiO_3 与 0.5% Al_2O_3 等辅助原料, 可以加速离子交换, 增大交换层深度, 提高玻璃的力学性能, 其增强效果与分析纯 KNO_3 的增强效果相当。 KOH 在 KNO_3 熔盐中电离, 使其呈碱性, 玻璃表面被侵蚀, 进而导致 K^+ 直接与玻璃表面硅氧结合, 促进 K^+ 与 Na^+ 交换^[50]; K_3PO_4 、 K_2CO_3 、 K_2SiO_3 等原料具有净化熔盐作用, 它们可与熔盐中 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等杂质离子反应生成高熔点或者低溶解度化合物; Al_2O_3 具有很好的吸附作用, 将不溶物沉淀于熔盐底部, 消除杂质对离子交换的阻碍作用。

2.5 辅助电场对离子交换的影响

在离子交换中增加辅助电场, 可以加速离子迁移, 提高交换效率^[51]。Talimiana 等^[52]研究了钠钙硅玻璃在电场辅助(EF)下 Na^+ – Cs^+ 与 Na^+ – K^+ 离子交换现象, 采用 Ti 棒作为电极, 电场强度 $500\sim 2\,000\text{ V/cm}$, 将 1 mm 厚度的 Schott AG 玻璃分别置于 CsNO_3 和 KNO_3 熔盐中进行增强处理。从图 17 可知, 在相同离子交换温度下, Na^+ – Cs^+ 交换电阻大于 Na^+ – K^+ 交换电阻, 因此, 为获得较高的增强效果, Na^+ – Cs^+ 交换温度相对较高。表 7 是 AG 原始玻璃、 Na^+ – K^+ 交换玻璃、 Na^+ – Cs^+ 交换玻璃力学性能对比, 发现电场辅助 Na^+ / K^+ 交换玻璃压痕模量与原始玻璃相当, 而电场辅助 Na^+ – Cs^+ 交换玻璃压痕模量偏低, 这是由于电场辅助改变了离子交换层的 Poisson 比; 同样地, 电场辅助 Na^+ – K^+ 交换玻璃硬度略高于原始玻璃硬

表 6 不同杂质含量的 KNO_3 及其熔点^[47]

Table 6 Fundamental impurities and melting temperature (T_m) of KNO_3 salts^[47]

Sample No.	Mass fraction $\times 10^6/\%$			Other elements	$T_m/^\circ\text{C}$
	Sodium	Calcium	Magnesium		
N10	1 039		5		330
N16	1 654		5		324
N25	2 431		5	Li	322
C60	769	68	5	S, Se	327

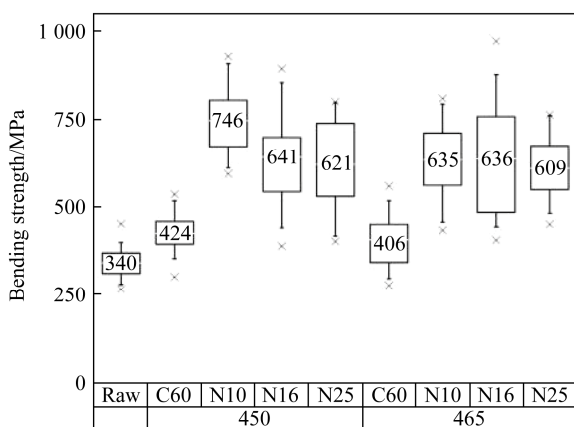


图 16 经不同杂质熔盐离子交换后玻璃的抗弯强度^[47]

Fig. 16 Bending strength of ion exchanged glass in different salts^[47]

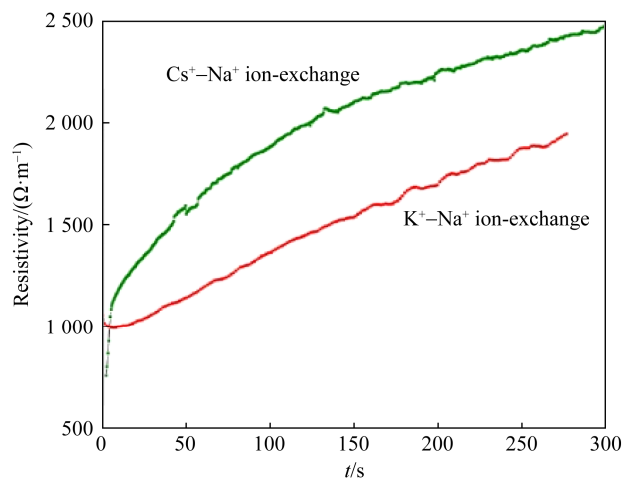


图 17 辅助电场作用下玻璃电阻与交换时间关系曲线^[52]

Fig. 17 Resistivity of glass vs time for samples subjected to EF-IE^[52]

表 7 辅助电场作用下 Na^+/K^+ 和 Cs^+/Na^+ 交换玻璃的硬度和压痕模量^[52]Table 7 Hardness (H) and indentation modulus (M) for raw glass subjected to Na^+/K^+ and Cs^+/Na^+ EF-IE^[52]

Glass	Nanoindentation		Micro indentation	
	H/GPa	M/GPa	H/GPa	M/GPa
Raw glass	5.2±0.2	58.0±5.3	5.8±0.2	61.9±4.2
Na^+/K^+ ion-exchanged	5.1±0.5	57.1±4.7	6.0±0.1	62.1±4.6
Na^+/Cs^+ ion-exchanged	4.0±0.3	43.1±3.6	5.3±0.5	58.6±1.7

度, 而电场辅助 Na^+/Cs^+ 交换玻璃硬度显著低于原始玻璃硬度。相对于电场辅助 Na^+/K^+ 交换玻璃, 电场辅助 Na^+/Cs^+ 交换玻璃由于结构变化形成了致密的表面层和较小的压应力。因此, Na^+/Cs^+ 取代 Na^+/K^+ 离子交换增强玻璃是不可取的。

3 玻璃离子交换的发展趋势

随着信息电子、航空航天、光通讯和激光等新兴领域的快速发展, 对离子交换玻璃提出了高强度、高折射率梯度和可控组装等更高性能要求。针对未来应用需求, 玻璃离子交换的发展趋势主要表现为 3 个方面:

1) 设计开发两步法或多步法离子交换技术。针对传统一步法离子交换对玻璃表面压应力 σ_s 和交换层厚度 L 的局限性, 发展“微晶化+离子交换”、“离子交换+热处理”以及多步法离子交换等复合技术, 提升玻璃的抗跌落和折射率梯度等性能^[53-54]。美国 Corning 公司采用两步法离子交换对第 6 代大猩猩玻璃(锂铝硅体系)进行化学增强: 第一步在 60% KNO_3 和 40% NaNO_3 的混合熔盐中 390 °C/2 h 强化; 第二步放入 KNO_3 纯盐中 420 °C/1 h 强化, 离子交换后玻璃性能达到 $C_s \geq 900 \text{ MPa}$, $L \geq 150 \mu\text{m}$, 比第 4 代高铝玻璃产品的交换层厚度 L (75 μm) 明显改善, 抗跌落性能由高铝玻璃的 0.8 m 提高到 1.6 m^[55]。近期 Corning 公司又推出了 Victus 玻璃, 是在透明锂铝硅微晶玻璃的基础上, 再进行离子交换增强, 玻璃力学性能再次提升, 抗跌落性能可高达 2 m, 为目前报道的最高值, 而且抗划伤性能提高 2 倍以上^[56]。

2) 实现玻璃离子交换可控组装。利用分子动力学等方法模拟仿真离子交换动态过程, 以减少繁琐的实验过程, 如利用原子模拟仿真研究交换的碱金属离子浓度与玻璃线膨胀系数的关系; 计算离子交换过程中玻璃弹性模量的变化规律; 根据碱金属离子周围的局部原子数密度评测离子交换过程中玻璃结构演变特征; 模拟仿真工艺参数与离子交换特征

性能间的响应关系等^[19, 57-59]。通过模拟仿真, 并结合实验验证, 建立“离子交换对—工艺参数—性能”关系数据库和评测软件, 为玻璃不同区域的特定性能设计要求快速提供相应的离子交换工艺参数, 实现玻璃局部区域离子交换自主可控^[60]。

3) 利用辅助电场、磁场等现代技术手段调控离子交换速率。为提高离子交换效果, 缩短交换时间, 可对熔盐施加外部电场、磁场、超声振动等辅助方法, 实现碱金属离子的定向迁移, 加速离子交换速率^[51, 61]。

4 结语与展望

玻璃离子交换是一个古老而又充满现代气息的研究方向。时至今日, 离子交换玻璃制品仍在广泛应用并在不断地推陈出新, 如电子信息产品盖板、触摸屏、航空透明件、光波导功分器和波导放大器等, 成为民用和国防领域重要的透明功能材料, 使其研究方兴未艾。目前, 玻璃离子交换研究主要集中在:

1) 借助于模拟仿真等方法, 进一步探究玻璃离子交换机理, 设计开发新型离子交换对, 不断提高玻璃的表面压应力 σ_s 和交换层厚度 L 以及折射率梯度等性能;

2) 辅助于电场、磁场等手段, 优化离子交换工艺参数, 提高离子交换速率, 同时提升离子交换装置的智能化, 实现在线连续离子交换;

3) 制订相关标准规范, 为离子交换性能评测提供判据。随着玻璃制品向柔性化、高强度、高折射率梯度和可控组装等方向发展, 建议今后利用分子动力学等方法模拟仿真离子交换机理和动态过程, 借助大数据分析构建“离子交换对—工艺参数—性能”关系数据库, 为新型玻璃离子交换设计提供参数指导; 同时为传统玻璃性能提升提供新的离子交换方法。

参考文献:

- [1] GUO Y L, LIU C, WANG J, et al. Effects of alkali oxides and ion-exchange on the structure of zinc-alumino-silicate glasses and glass-ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(2): 576-588.
- [2] JIANG Q, YAN J T, WANG L, et al. Chemical strengthening of Li^+ -containing phosphosilicate glass via a two-step ion-exchange process[J]. J Aust Ceram Soc, 2021, 57: 1285-1290.
- [3] LIU C X, REN Q, HUANG Q X, et al. Study of high-alumina-silicon glass structure and performance modified by Li_2O replacing Na_2O [J]. J Non-Cryst Solids, 2021, 572: 121115.
- [4] ZOU J, ZHAO F, CHEN R T. Two-step K^+/Na^+ and Ag^+/Na^+

- ion-exchanged glass waveguide for C-band applications[J]. *Appl Opt*, 2002, 41(36): 7620–7626.
- [5] LI L J, YANG Y, ZHOU D C, et al. Investigation of the interaction between different types of Ag species and europium ions in $\text{Ag}^+ \text{-Na}^+$ ion-exchange glass[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(6): 806–812.
 - [6] BIESUZ M, BORTOLOTTI M, TESSAROLO F, et al. Solid-state field-assisted ion exchange of Ag in lithium aluminum silicate glass-ceramics: A superfast processing route toward stronger materials with antimicrobial properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(4): 1750–1761.
 - [7] REHOUMA F, BENTOUILA O. Special glass for silver-sodium ion exchanged waveguides[J]. *J King Saud Univ Sci*, 2020, 32(1): 433–435.
 - [8] MOISEEV V V. Ion exchange and constitution of glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 42: 589–600.
 - [9] FINDAKLY T. Glass waveguides by ion exchange: a review[J]. *Opt Eng*, 1985, 24(2): 244–250.
 - [10] BARRER R M, FALCONER J D. Ion exchange in feldspaths as a solid-state reaction[J]. *Proc Roy Soc*, 1956, A236: 227.
 - [11] GARFRINKEL H M. Ion-exchange equilibria between glass and molten salts[J]. *J Phys Chem*, 1968, 72(12): 4175–4181.
 - [12] INGRAM M D, DAVIDSON J E, COATS A M, et al. Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses[J]. *Glass Sci Technol*, 2000, 73(4): 89–109.
 - [13] SUN H, DUGNANI R. Precise residual stress profile in ion-exchanged silicate glass by modified contour method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(7): 4355–4368.
 - [14] WAKABAYASHI H, YAMANAKA H, IWASA M, et al. Ion-exchange kinetics among three kinds of alkali in glasses[J]. *DDF*, 1993, 95–98: 1193.
 - [15] DOREMUS R H. Exchange and diffusion of ions in glass[J]. *J Phys Chem*, 1964, 68(6): 2212–2218.
 - [16] VARSHNEYA A K. Kinetics of ion exchange in glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1975, 19: 355–365.
 - [17] SHAN Z J, LIU J X, LIU M. Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12466–12471.
 - [18] LI X C, MENG M, LI D et al. Strong time-dependence for strengthening a lithium disilicate parent glass and the corresponding glass-ceramic by Li^+/Na^+ exchange[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2019, 100: 103394.
 - [19] VARGHEESE K D, TANDIA A, MAURO J C. Molecular dynamics simulations of ion-exchanged glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 403: 107–112.
 - [20] ALDENBERG E M, LEZZI P J, SEAMAN J H, et al. Ion-exchanged lithium aluminosilicate glass: strength and dynamic fatigue[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(8): 2645–2654.
 - [21] SHARMA S A. Argon beam prompted alterations in morphological, structural, optical and electrical properties of $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ ion-exchanged glass[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 257: 123795.
 - [22] RAHMAN A, MARIOTTO G, CATTARUZZ E, et al. Thermal annealing and laser induced structural rearrangement and silver state modification in $\text{Ag}^+ \text{-Na}^+$ ion-exchanged silicate glasses studied by Raman spectroscopy[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 552: 120455.
 - [23] RANASWAMY R V, SRIVASTAVA R. Ion-exchange glass waveguides: A review[J]. *J Lightwave Technol*, 1988, 6(6): 984–1000.
 - [24] REHOUMA F, AIADI K E. Glasses for ion-exchange technology[J]. *Int J Commun*, 2008, 4(1): 148–155.
 - [25] KUFNE M, KUFNER S. Ion exchange technology for optical waveguides[J]. *Opt Photon*, 2011, 4: 32–39.
 - [26] 高艳君, 董毅, 邱枫等. Ag-Na 离子交换玻璃波导的折射率分布研究[J]. *光子学报*, 2008, 37(8): 1507–1510.
GAO Yanjun, DONG Yi, QIU Feng, et al. *Acta Opt Sin*, 2008, 37(8): 1507–1510.
 - [27] ZOU J Z, CHEN R T. Improvement of two-step $\text{K}^+ \text{-Na}^+$ and $\text{Ag}^+ \text{-Na}^+$ ion-exchanged glass waveguides by surface removal[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 081102.
 - [28] MOISEEV V V. Ion exchange and constitution of glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 42(1–3): 589–600.
 - [29] RAGOEN C, SEN S, LAMBRICHT T, et al. Effect of Al_2O_3 content on the mechanical and interdiffusional properties of ion-exchanged Na-aluminosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 458: 129–136.
 - [30] PARK K D, HAN K, CHOI Y G, et al. Chemical strengthening of sodium aluminosilicate glasses containing P_2O_5 and B_2O_3 [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 554: 120600.
 - [31] MOROZUMI H, YOSHIDA S, MATSUOKA J. Effect of B_2O_3 substitution for SiO_2 in alkali aluminoborosilicate glasses on chemical strengthening[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2020, 128(1): 24–31.
 - [32] GUO Y L, LIU C, WANG J, et al. Effect of ZrO_2 crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2179–2184.
 - [33] DU Y J, FRISCHAT G H. Self diffusion and ion exchange in the glass system $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Glastech Berichterh*, 1987, 60: 264.
 - [34] SGLAVO V M, LARENTIS L, GREEN D J. Flaw-insensitive ion-exchanged glass: I, Theoretical aspects[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(8): 1827–1831.
 - [35] LYU X G, HAO H Y, HOU B Q, et al. Effects of OH^- anion additive concentration in nitrate salt baths on chemical strengthening of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) glass[J]. *Ceram Int*, 2020, 46: 1697–1709.
 - [36] JIANG Q, YAN J T, WANG L, et al. Chemical strengthening of Li^+ -containing phosphosilicate glass via a two-step ion-exchange process[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2021, 57: 1285–1290.
 - [37] ERDEM I, GULDIREN D, AYDIN S. Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 473: 170–178.
 - [38] LI L J, YANG Y, ZHOU D C, et al. The influence of Ag species on spectroscopic features of Tb^{3+} -activated sodium-aluminosilicate glasses via $\text{Ag}^+ \text{-Na}^+$ ion exchange[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 385: 95–99.
 - [39] SEERA S M, GADIGE P. Nonisothermal Crystallization-kinetic studies on Ag^+ ion-exchanged silicate glasses: Silver nanocrystals growth-kinetics in glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 544: 120166.
 - [40] LI X Y, JIANG L B, WANG Y, et al. Correlation between $\text{K}^+ \text{-Na}^+$ diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered aluminosilicate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 471: 72–81.
 - [41] LI X, JIANG L, ZHANG X, et al. Influence of residual compressive stress on nanoindentation response of ion-exchanged aluminosilicate float glass on air and tin sides[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 385: 1–8.
 - [42] KOIKE A, AKIBA S, SAKAGAMI T, et al. Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 3438–3444.
 - [43] ITO S, TANIGUCHI T. Effect of cooling rate on structure and

- mechanical behavior of glass by MD simulation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 349: 173–179.
- [44] JIANG Y M, JIANG L G. Effect of additives in the salt bath on glass strengthening[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 80(1–3): 300–306.
- [45] HEY Q, DUVIGNEAUD P H, PLUMAT E. Influence of anion groups on Li^+ for Na^+ exchange in soda-lime glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 127(1): 81–89.
- [46] ZHANG X C, HE O L, XU C Z, et al. The effect of impurity ions in molten salt KNO_3 on ion-exchange and strengthening of glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 80: 313–318.
- [47] TALIMIAN A, SGLAVO V M. Ion-exchange strengthening of borosilicate glass: Influence of salt impurities and treatment temperature[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 456: 12–21.
- [48] OKA Y, TOMOZAWA M. Effect of alkaline-earth ion as an inhibitor to alkaline attack on silica glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 42: 535–543.
- [49] OKA Y, RICKER K S, TOMOZAWA M. Calcium deposition on glass surface as an inhibitor to alkaline attack[J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62: 631.
- [50] 许杰, 张保军, 霍永琛, 等. 熔盐添加剂对玻璃离子交换和增强的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(5): 851–854.
XU Jie, ZHANG Baojun, HUO Yongchen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(5): 851–854.
- [51] ALZAHIRANI A S, PINTORI G, SGLAVO V M. Conventional and electric field-assisted ion exchange on glass-ceramics for dental applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5341–5348.
- [52] TALIMIANA A, SCARDIC P, SGLAVO V M. Sodium-caesium electric field assisted ion exchange in a mixed-alkali (Na, K) lime silicate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 550: 120390.
- [53] MIRHADI B, MEHDIKHANI B. Crystallization behavior and microstructure of $(\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2)\text{-Cr}_2\text{O}_3$ based glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 3711–3716.
- [54] LI X C, MENG M, LI D. Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(13): 4635–4646.
- [55] 王衍行, 李现梓, 韩韬, 等. 锂铝硅玻璃的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(6): 2143.
WANG Yanhang, LI Xianzi, HAN Tao, et al. *B Chin Ceram Soc*, 2022, 41(6): 2143.
- [56] BERNESCHI S, RIGHINI G C, PELLI S. Towards a glass new world: The role of ion-exchange in modern technology[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(10): 4610.
- [57] TANDIA A, VARGHEESE K D, MAURO J C, et al. Atomistic understanding of the network dilation anomaly in ion-exchanged glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(2): 316–320.
- [58] ZHAO Y X, DU J C, QIAO X S, et al. Ionic self-diffusion of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses from molecular dynamics simulations[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 527: 119734.
- [59] LUO J, DENG B H, VARGHEESE K D, et al. Atomic-scale modeling of crack branching in oxide glass[J]. *Acta Mater*, 2021, 216: 117098.
- [60] PRIETO-BLANCO X, MONTERO-ORILLE C. Theoretical modelling of ion exchange processes in glass: advances and challenges[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(11): 115070.
- [61] HYUN J, DOO G, YUK S, et al. Magnetic field-induced through-plane alignment of the proton highway in a proton exchange membrane[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(5): 4619–4628.