

氯化锌溶液浸泡改善微晶玻璃表面化学稳定性

曹生硕^{1,2,3}, 刘 艳^{1,3}, 罗良红^{1,3}, 李 玫¹, 谢耀英¹, 张 驰¹, 黄雪梅^{1,3}(1. 成都光明光电股份有限公司, 成都 610100; 2. 武汉理工大学先进玻璃材料全国重点实验室, 武汉 430070;
3. 特种光学玻璃材料技术创新中心, 成都 610100)

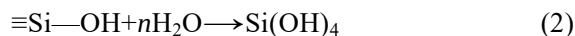
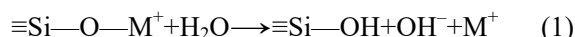
摘 要: 针对化学强化后的微晶玻璃表面化学稳定性欠佳的问题, 探究了氯化锌溶液浸泡处理对其表面化学稳定性的影响。通过扫描电子显微镜与能谱仪, 分析了浸泡前后样品中钠、钾元素的分布状态; 运用原子力显微镜, 表征了不同条件下浸泡处理对样品表面状况的影响。通过高温高湿箱内的玻璃风化加速实验观察样品发霉情况, 并据此评估了各种条件下浸泡对微晶玻璃表面化学稳定性的改善效果, 并分析了其机理。结果表明: 氯化锌溶液浸泡能够有效降低表面碱金属含量, 并抑制内部碱金属离子外迁, 显著提升微晶玻璃表面化学稳定性。同时, 样品通过浸泡还可有效地提高强化后微晶玻璃的抗冲击性能, 尤其是 98℃下, 在 0.05 mol/L 的氯化锌溶液中浸泡 3.5 h 后, 其最大冲击高度平均值约为 1600 mm (钢球质量为 132 g), 为未作处理样品的 1.5 倍。

关键词: 表面化学稳定性; 化学强化; 氯化锌; 微晶玻璃; 抗冲击性能
中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2799-09
网络出版时间: 2025-07-02

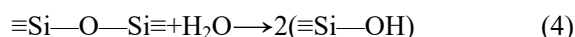


玻璃的表面化学稳定性是玻璃质量评价的一项重要指标, 它是指玻璃在储存、运输、加工以及使用等环节抵抗各种介质侵蚀的能力。若玻璃的表面化学稳定性较差, 将严重限制玻璃的加工生产以及使用范围和使用期限^[1-2]。例如, 在抛光加工后会出现腐蚀的彩色条纹和彩色斑点, 在温湿度较大的环境和地区, 玻璃表面将出现白色斑点或大片的雾状物等发霉的现象。因此, 提升玻璃表面化学稳定性是备受玻璃生产企业以及应用终端关注且亟需解决的问题。

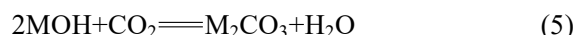
为解决玻璃表面水腐蚀问题, 需从其侵蚀机理入手, 探寻合理有效的防护措施。水对玻璃的侵蚀主要经由浸出与腐蚀两个阶段。在浸出阶段, 玻璃中的网络修饰体(如 Na⁺、K⁺等)与水中的 H₃O⁺、H⁺ 等攻击介质发生离子交换[见式(1)], 此过程致使玻璃表面的碱金属离子减少, 而硅氧网络结构基本保持完整^[3-4]。同时, 离子交换反应使玻璃表面的化学环境呈碱性, 继而引发第二阶段的腐蚀反应[见式(2)与式(3)], 使硅氧网络结构受到破坏^[1]。



这两个阶段相互关联, 共同影响玻璃的表面化学稳定性。但总的反应速率主要取决于式(1)离子交换的反应速率。另一方面, H₂O 也会对玻璃的硅氧网络结构起到破坏作用[式(4)]^[3]。



而在水汽中, 玻璃的腐蚀机理与在水中又有所不同, 一方面水汽会在玻璃表面形成较小的水滴而黏附在上面, 离子交换释放出来的 OH⁻ 不会像在水中一样被稀释, 而是不断累积从而致使 pH 值不断上升, 加快玻璃腐蚀。另一方面, 空气中的 CO₂ 也会溶入水中, 与碱金属氢氧化物反应形成碱金属的碳酸盐, 有研究表明, M₂CO₃ 与 MOH 形成的混合碱比同一浓度单一碱对玻璃的腐蚀要严重得多^[5]。此外, 式(5)的反应也进一步促进了式(1)的进行。



式(5)中 M 为碱金属, M⁺ 为碱金属离子。

收稿日期: 2025-04-15。 修订日期: 2025-05-14。

第一作者: 曹生硕(1987—), 男, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2025-04-15. Revised date: 2025-05-14.

First author: CAO Shengshuo (1987—), male, Master, Senior Engineer.

E-mail: caoshengshuo@126.com

综上所述,玻璃表面的水侵蚀机理就是玻璃表面的碱金属离子与介质中的某些阳离子进行交换进而引发的一系列化学反应。所以,若要提高玻璃的表面化学稳定性,最重要的就是减少玻璃表面的碱金属离子的存在。可通过 2 种途径解决:一是改变玻璃组分,减少碱金属的含量^[6],但是,成分的改变会对玻璃的其他性能以及生产工艺产生较大的影响。二是对玻璃表面进行处理来提高玻璃的表面化学稳定性,这种方法无需改变玻璃整体组分,对熔炼和成型工艺无影响。

通过离子交换处理玻璃表面以提高玻璃的表面化学稳定性的方法在近几十年来一直是国内外学者所研究的对象。Matusita 等 20 世纪 70 年代利用 NaCl-ZnCl_2 混合熔盐和 $33\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃进行离子交换,使玻璃的化学稳定性得到明显提升^[7]。20 世纪 90 年代,侯瑞祥也提出了利用离子交换的方式改变玻璃表面的化学组成来提高玻璃的化学稳定性的方案,即利用半径较大金属离子交换出半径较小的碱金属或碱土金属离子,在提高玻璃表面强度的同时,抑制玻璃因接触水而发生的水解反应^[1]。张希艳等以 ZF6 玻璃为实验对象,研究了各种碱金属离子的盐溶液对重火石玻璃表面化学稳定性的影响,实验表明碱土金属离子除 Be^{2+} 、 Ra^{2+} 外,都可通过离子交换的方式对 ZF6 玻璃表面化学稳定性起到改善的作用,尤其是 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子更为显著^[8]。2006 年,王海风等研究了利用 SnCl_2 、 ZnCl_2 盐溶液对 KNO_3 强化后的钠钙玻璃进行表面处理后,其化学稳定性的变化。结果表明 SnCl_2 、 ZnCl_2 盐溶液对钢化玻璃进行适当的后,处理后,玻璃的耐水性与耐碱性均有明显提高^[9]。尤磊磊则通过用不同 pH 值下的不同浓度 ZnCl_2 溶液来处理 4 mm 厚的浮法玻璃样品,然后放置于高温高湿箱内观察样品的发霉情况,探究出 pH 值为 3, ZnCl_2 盐溶液的浓度为 0.025 mol/L 时,防霉效果最好^[10]。

近年来,微晶玻璃凭借其优异的机械性能,又兼顾较好的光学性能和稳定的化学性能,迅速成为新一代玻璃盖板的优选材料。尽管微晶玻璃相较于其母体玻璃在弹性模量和断裂韧性方面具有显著提升,但其固有的脆性特质致使材料在裂纹扩展过程中易于发生灾难性断裂行为^[11]。在此背景下,离子交换技术作为一种针对铝硅酸盐玻璃体系的强化手段,凭借其诱导玻璃表面形成压应力层的机制,在显著增强材料力学性能(涵盖硬度与抗弯强度)的同

时,能够较好地保持玻璃基体的光学透明性^[12]。该表面改性技术不仅在工艺成本上具备可控性,而且实现了材料强度与透光性的协同优化,为开发高性能透明防护材料提供了重要技术路径。在此过程中,玻璃表面大量钠、钾离子的引入,虽然使玻璃力学性能有很大提高,但玻璃表面的化学稳定性就会受到较大影响^[13]。胡伟等通过“凯丽法”即第一次离子交换—高温下离子迁移—第二次离子交换的方法,有效地提高了玻璃的机械性能和化学稳定性,而文中的化学稳定性主要是耐氢氧化钠、盐酸以及氢氟酸腐蚀的能力,对于耐水侵蚀能力并未提及^[14]。Gösterişlioğlu 等的研究表明,化学强化后的钠钙玻璃由于玻璃表面钾离子的增多,比未强化的样品在风化试验中更容易被腐蚀^[15]。Reiß 等的研究表明,化学强化玻璃通过 K^+ 置换 Na^+ 缩小玻璃网络间隙,显著抑制水分纵向渗透并提升深层抗风化能力,但表面横向腐蚀不均匀性加剧^[16]。因此,如何提升化学强化后微晶玻璃的表面化学稳定性,已成为企业亟待解决的重要研究课题。

基于此,本工作聚焦于锂铝硅(LAS)微晶玻璃,系统研究不同浓度 ZnCl_2 溶液浸泡对其表面化学稳定性、表面状况及抗冲击性能的影响,深入剖析其作用机制,旨在探寻有效的工艺方法以实现显著的性能提升。

1 实验

1.1 制备

样品为一款 LAS 微晶玻璃,成分(质量分数)为:69.43% SiO_2 , 5.62% Al_2O_3 , 12.13% Li_2O , 6.21% ZrO_2 , 5.27% P_2O_5 , 1.34% Na_2O 。其主晶相为透锂长石($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, ICDD-PDF 35-0463)和二硅酸锂($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ICDD-PDF 40-0376),如图 1 所示。样品经切割、研磨、抛光等工序加工成 147 mm×72 mm×0.6 mm 的玻璃试样备用。离子交换熔盐选用 99.9% KNO_3 (四川农科化工有限公司)、99.9% NaNO_3 (四川晶源兴业化工产品有限公司),后处理用盐采用优级纯 98% ZnCl_2 (福晨(天津)化学试剂有限公司)以及蒸馏水。

1.2 方法

1) 将制备好的玻璃试样超声波清洗,烘干后在 440 °C 的 NaNO_3 熔盐中处理 4 h,然后冷却清洗,烘干后在 410 °C 的 KNO_3 熔盐中处理 0.5 h。清洗过后获得化学强化微晶玻璃样品。

2) 分别用蒸馏水和不同浓度的 ZnCl_2 溶液处理

强化后的微晶玻璃样品(处理条件见表 1), 然后用超声清洗表面并烘干。将未浸泡样品(0#)和浸泡处理的样品放入温度 85 °C、相对湿度 85%的环境试验箱中进行风化加速试验, 分别在实验前及试验 1、4、6 d 后观察样品, 并拍照记录表面状况。

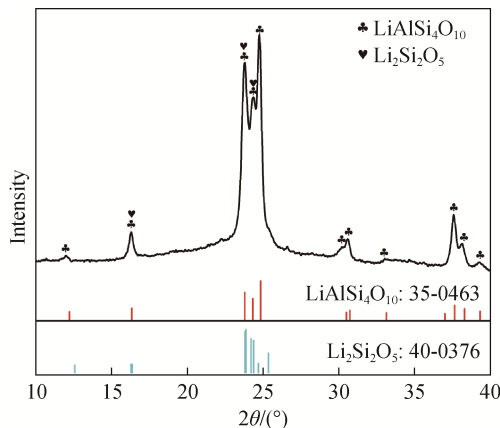


图 1 LAS 微晶玻璃 X 射线衍射(XRD)谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of LAS glass-ceramics

表 1 浸泡处理的实验条件

Table 1 Experimental conditions of immersion treatment

Sample No.	Temperature/°C	Duration/h	Solution concentration/(mol·L ⁻¹)
0#	98	3.5	
1#	98	3.5	Distilled water
2#	98	3.5	0.05 (ZnCl ₂ solution)
3#	98	3.5	0.10 (ZnCl ₂ solution)
4#	98	3.5	0.20 (ZnCl ₂ solution)

3) 采用 Hitachi SU3500 型扫描电子显微镜和 Oxford 20 型能谱仪对样品进行表面和断面 Na、K 离子分布状况以及双 85 试验后表面侵蚀斑进行

表 2 距样品表面不同距离处的 Na₂O、K₂O 浓度

Table 2 Concentrations of Na₂O and K₂O at different distance from the surface to the interior of each sample w/%

Distance from surface/μm	Sample 0#		Sample 1#		Sample 2#		Sample 3#		Sample 4#	
	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
0	4.24±0.01	2.27±0.02	4.27±0.02	1.62±0.02	4.56±0.05	1.17±0.04	4.62±0.01	1.20±0.02	4.72±0.04	1.17±0.03
1	5.85±0.13	1.68±0.01	6.93±0.02	1.22±0.05	5.72±0.02	1.17±0.02	6.28±0.06	1.17±0.05	5.80±0.05	0.68±0.01
3	6.54±0.08	0.74±0.01	8.14±0.07	0.4±0.03	6.33±0.11	0.34±0.01	5.93±0.05	0.32±0.03	5.73±0.03	0.24±0.02
5	6.04±0.05	0.27±0.02	7.90±0.09	0.13±0.01	6.11±0.05	0.13±0.01	5.70±0.05	0.07±0.03	5.66±0.03	0.03±0.01
10	6.21±0.06	0	7.10±0.08	0	5.88±0.09	0	6.17±0.07	0	5.57±0.10	0
15	6.25±0.08	0	6.86±0.02	0	6.16±0.12	0	6.27±0.04	0	5.36±0.05	0

w is mass fraction.

由图 2 和表 2 可以看出, 与未浸泡微晶玻璃相比, 样品表面的 K 元素含量随 ZnCl₂ 盐溶液的加入而减少, 相对应的 Na 元素含量增加。浸泡处理不仅使强化玻璃表面的 Na、K 含量发生了变化, 而且还在近表面范围内引起了 K⁺从玻璃内部向外部的

形貌及元素分布状态表征; 采用 Park NX10 原子力显微镜对样品表面进行表面粗糙度的表征, 以研究各条件下浸泡对样品表面状况的影响, 扫描范围为 30 μm×30 μm, 仪器 Z 轴噪声水平为 0.02 nm。

4)为验证浸泡处理对样品力学性能的影响, 利用落球试验机对 0#、1#、2#、3#、4#五组样品进行落球冲击试验, 每组样品 10 片, 钢球质量为 132 g, 设备可设置最高起落高度为 1700 mm。

2 结果与讨论

2.1 浸泡样品表面及内部 K、Na 元素含量的变化

为研究各浸泡条件对样品内部 Na、K 元素分布的影响, 利用 SEM-EDS 对各样品的断面进行了线扫描分析。分别从距表面 0、1、3、5、10、15 μm 处的断面上进行点扫描分析,具体结果见图 2、图 3 及表 2。

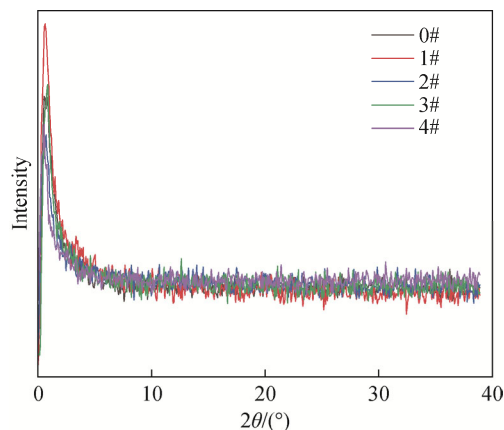


图 2 不同条件下处理后的样品截面上 K⁺浓度分布图

Fig. 2 Distribution of K⁺ concentration in the cross-section of samples after treatment under different conditions

迁移, 特别是在 ZnCl₂ 溶液中有所加剧。这可能是由于 ZnCl₂ 盐溶液呈一定的弱酸性, 其溶液中的 H⁺ 与式(1)中 OH⁻发生中和反应^[1], 促进反应式(1)向右进行, 从而有更多的 K⁺被交换出来。图 3 表明, 在浸泡的过程中 Na⁺也产生了从内部到表面的迁移,

尤其是经蒸馏水浸泡的样品,可发现在距表面 2.5~10 μm 处,Na 含量明显高于其他位置处。这是由于表面的 K^+ 被置换出去后所形成的 $\text{Si}-\text{OH}$ 以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的断裂降低了交联密度,从而引发表层网络结构松弛,形成扩散通道,而结合较弱的 Na^+ 在浓度梯度与结构缺陷协同作用下向外迁移^[17]。但是,在 ZnCl_2 盐溶液中浸泡的样品此现象较弱,这是由于 Zn^{2+} 的离子半径 $r(0.074 \text{ nm})$ 比 Na^+ 半径 $r(0.102 \text{ nm})$ 小,因此 Zn^{2+} 的离子势 $Z/r(Z$ 为离子所带电荷, r 为离子半径)比 Na^+ 大。所以,表面的空隙被价电更高、离子半径更小的 Zn^{2+} 填充,在一定程度上阻碍了 Na^+ 向表面的扩散^[18]。

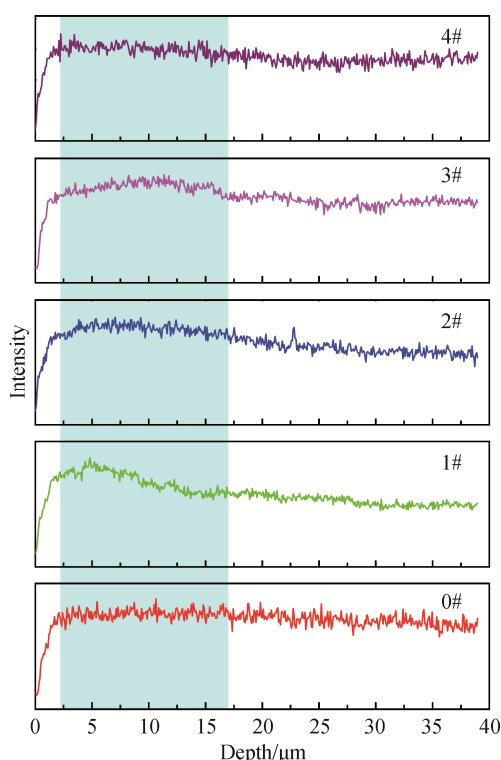


图 3 不同条件下处理样品从表面到内部约 40 μm 距离内 Na^+ 浓度分布

Fig. 3 Distribution diagram of the concentration of Na^+ in depth of approximately 40 μm from the surface to the interior of each sample

2.2 浸泡对样品表面状况的影响

未处理样品(0#)的表面粗糙度最低,仅为 1.1 nm。经蒸馏水处理的样品(1#)表面粗糙度最高,达到 3.2 nm。经 ZnCl_2 溶液处理的样品(2#、3#、4#)的表面粗糙度介于两者之间,并随 ZnCl_2 溶液浓度的增加而逐渐升高,具体值分别为 1.5、1.7 nm 和 2.2 nm。这表明水对样品表面的破坏要强于具有弱酸性的 ZnCl_2 盐溶液,认为主要原因是其 ZnCl_2 盐溶液中的 H^+ 与反应式(1)中 OH^- 发生中和反应减少硅酸盐再

生所需的碱性介质,导致反应式(3)动力学速率显著降低,而式(3)反应的终止将使反应式(2)因 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的不断积累而受阻,抑制硅酸的继续形成。因此,玻璃表面网络结构没有进一步被破坏,这在以往的研究中也被证实^[1]。同时, ZnCl_2 盐溶液对玻璃具有一定的腐蚀作用^[19],随着其浓度的增加,样品粗糙度也会相应的增大。

2.3 高温高湿环境试验验证及侵蚀机理分析

以上分析结果表明,经过浸泡之后的样品表面的 K^+ 浓度明显减少。为验证其对样品表面化学稳定性的影响,把未经后处理和浸泡处理过的样品放入温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 85% 的高温高湿环境试验箱中进行试验,分别在试验实验前(D0)、1 d (D1)、4 d (D4)、6 d (D6) 后观察样品,并拍照记录表面状况,结果如图 4 所示。

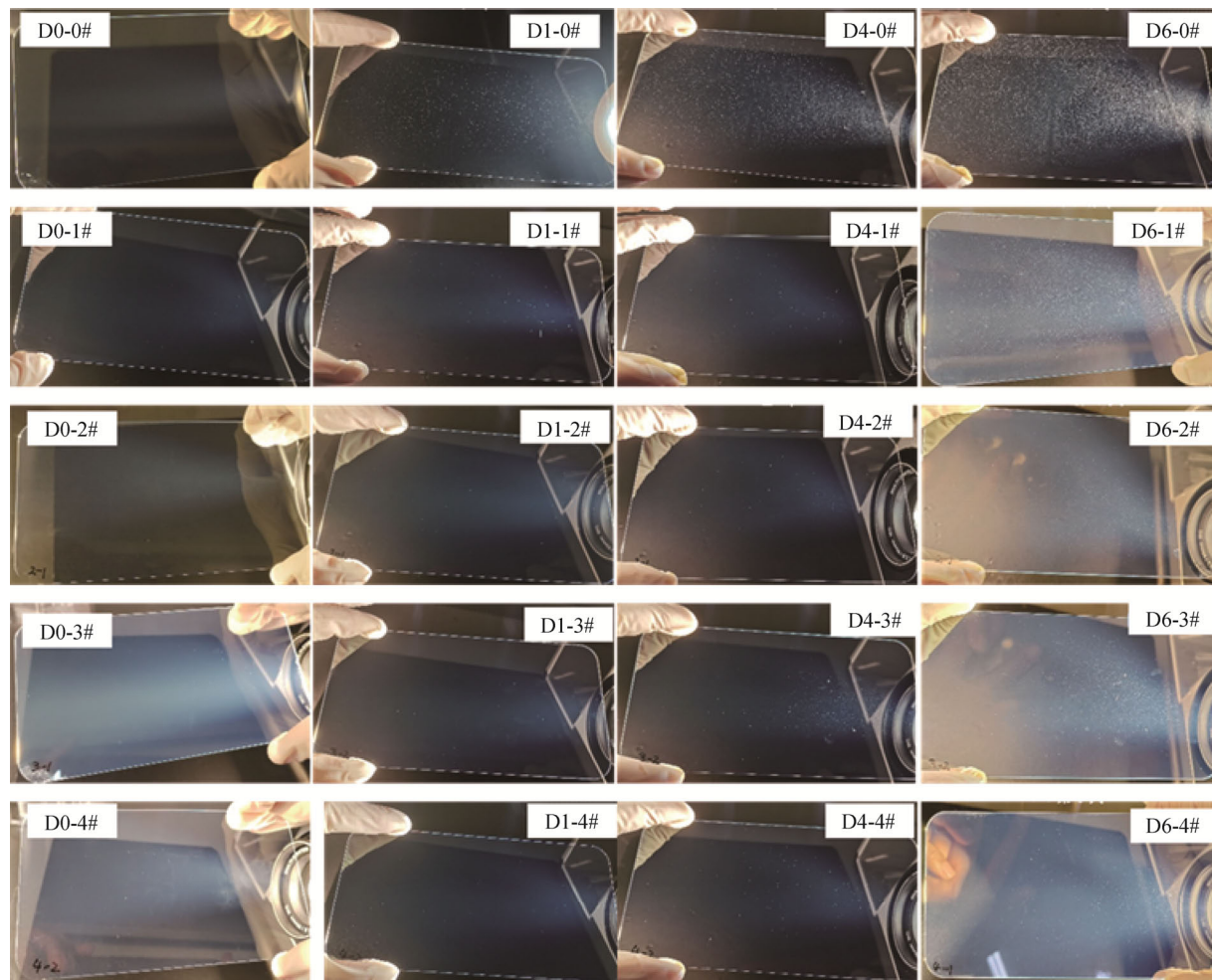
未浸泡样品在双 85 试验后第 1 天,表面便出现密集的白色斑点,用蒸馏水浸泡的样品也出现了极少数的白色斑点,经 ZnCl_2 溶液浸泡后的样品基本未出现可见不良。但随着时间的增加,所有样品的表面状况开始恶化,6d 后的未浸泡样品表面已形成大片的雾状层,水浸泡后样品表面的个别部位出现了物质沉积现象。虽经 ZnCl_2 溶液浸泡后的样品表面出现了密集的白色斑点,但总体情况要优于上述两组样品。说明 ZnCl_2 溶液浸泡处理显著提升了玻璃表面的化学稳定性,其核心机制在于双重作用:一方面,通过浸泡有效降低了样品表面的 K^+ 浓度,进而在后续的双 85 测试中大幅减缓了浸出阶段的离子交换反应,进而减轻了水对玻璃表面的腐蚀;另一方面, ZnCl_2 溶液中的 Zn^{2+} 扩散至样品表面,在一定程度上阻止了玻璃内部碱金属离子的进一步析出及对 H^+ 的吸附^[20]。

通过 SEM 和 EDS 对双 85 试验 6 d 后的样品表面微观形貌和沉积物或斑点组分进行分析以探究侵蚀机制。

从图 5 可知,在高温高湿($T=85^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=85\%$)的环境中,水汽对未浸泡样品的腐蚀主要表现为两种情形:一种以有树枝状晶体的圆形聚集(约 30 μm)为主要代表形式。这类聚集体的主要成分为 K_2CO_3 (图 5b),但并没有对周围的玻璃结构形成进一步的腐蚀;一种是以碱金属析出物为中心向外扩散的针状物质析出区(图 5c),腐蚀较为严重。该区域主要以 K_2CO_3 及其他碳酸盐为主。在初始阶段,主要发生的是 K^+ 的浸出。随后,生成的 KOH 与大气中的 CO_2 发生反应,形成了富含 OH^- 和 CO_3^{2-} 的碱性环

境。在这一早期阶段, 该碱性环境尚未对玻璃的网络骨架造成进一步的侵蚀, 主要表现为第一种情形。然而, 随着时间的推移, 逐渐演变为第二种情形,

此时玻璃表面的网络结构遭到破坏, 出现了大面积的腐蚀以及物质的沉积。这一现象与 Falcone 等先前的报道^[21]相一致。



D0, D1, D4, and D6 represent the states before the test, 1 day after the test, 4 days after the test, and 6 days after the test respectively.

图 4 样品在双 85 试验前及浸泡不同时间后的表面状况

Fig. 4 Surface morphology of each sample before and after immersed for different times

从图 6 可以看出, 使用蒸馏水浸泡过的样品在双 85 试验结束后, 表面主要为密集的小斑点(图 6a), 对表面斑点放大进行面扫描后并未发现如 0#样品一样的元素异常分布情况(图 6b 和图 6d)。但通过点扫描的结果(图 6c)可发现, 位于斑点中央的沉积物中 Na 元素含量明显高于其他位置。这可能是由 Na^+ 的析出导致的, 钠的金属活性低于钾, 因此其在玻璃中的析出量相对较少。此外, 钠的碱和盐的腐蚀性也弱于钾的碱和盐。因此, 与 0#样品相比, 未观察到类似的腐蚀状况。

图 7 展示, 经 0.05 mol/L ZnCl_2 溶液浸泡处理的样品, 在完成双 85 试验后, 其表面主要呈现稀疏的白色圆形斑点。经 EDS 面扫描及点扫描分析, 发现沉积物附着区域与样品表面其他区域在成分上并无显著差异(见图 7c 和图 7d)。这可能主要是

由于水滴在玻璃表面凝结时, 引发玻璃水化反应[见式(4)], 导致玻璃网络结构解聚, 进而促使玻璃成分在玻璃表面与水滴接触面处析出。2#样品并未出现如 0#和 1#样品中 K、Na 析出的现象。这一现象进一步印证了之前的推断: 样品表面可能附着有 Zn^{2+} , 且其可在一定程度上对碱离子的迁移产生“抑制效应”。

2.4 浸泡处理对样品力学性能的影响

从图 8 可以看出, 浸泡后样品抗冲击性能也有大幅度的提升。其中当 ZnCl_2 浓度为 0.05 mol/L 时, 最大冲击高度平均值约为 1600 mm (钢球质量为 132 g), 为未作处理样品的 1.5 倍左右, 且明显高于其他条件下处理的样品。这主要是因为浸泡过程中溶液对样品表面的轻微腐蚀对微裂纹起到了钝化作用, 从而使样品强度增加^[22]。

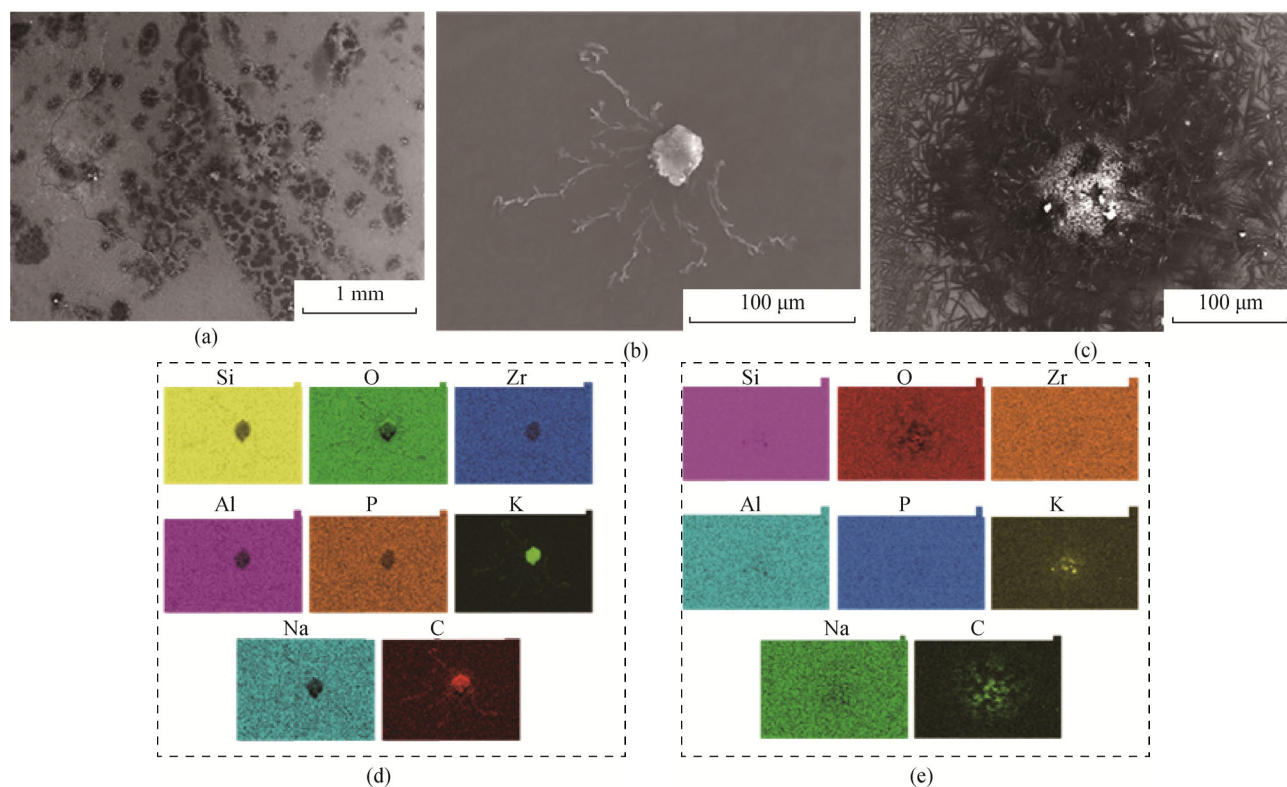


图 5 0#样品双 85 试验后表面形貌 SEM 照片(a)、局部放大图(b 和 c)以及对应的 EDS 面扫描结果图(d 和 e)

Fig. 5 SEM images (a) of the surface morphology of sample 0# after the completion of the double 85 test, local enlarged images (b and c), and the corresponding EDS surface scanning result images (d and e)

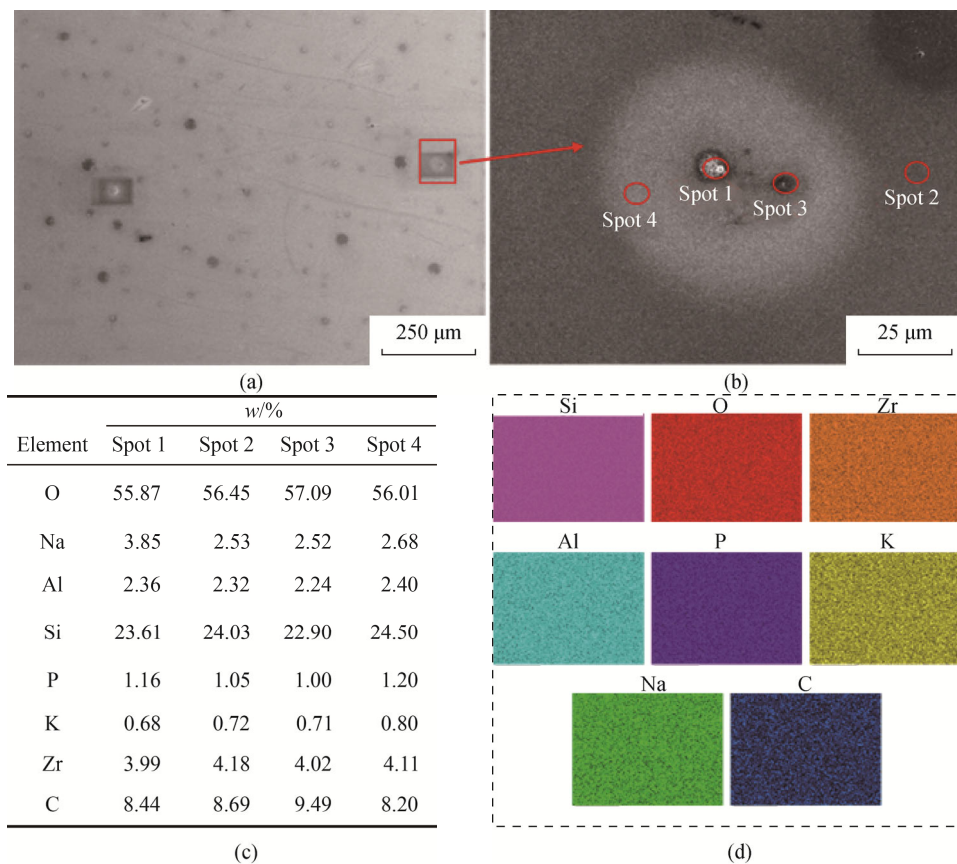


图 6 1#样品双 85 试验后表面形貌 SEM 照片(a)、局部放大图(b)及其对应的 EDS 点扫描(c)和面扫描结果(d)

Fig. 6 SEM images (a) of the surface morphology of sample 1# after the completion of the double 85 test, local enlarged image (b), and the corresponding EDS point scanning result (c) and surface scanning result (d)

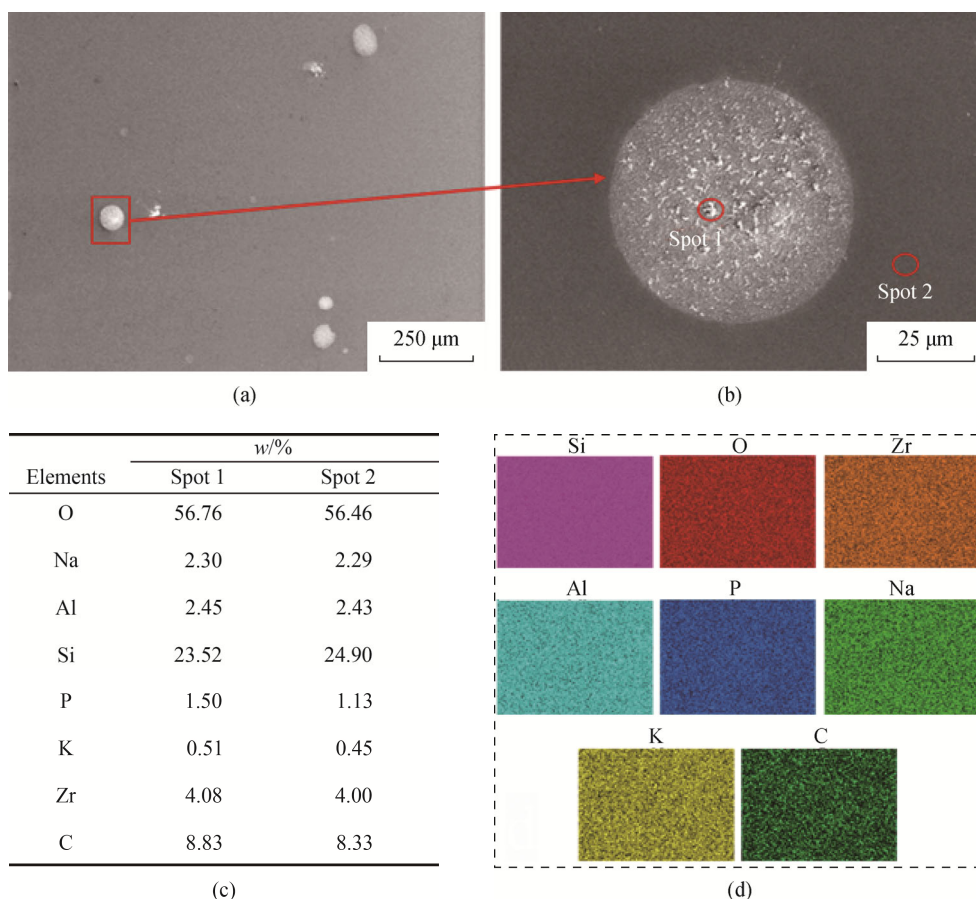


图 7 2#样品双 85 试验结束后表面形貌 SEM 照片(a)、局部放大图(b)及其对应的 EDS 点扫描 (c)和面扫描结果(d)
Fig. 7 SEM images (a) of the surface morphology of sample 2# after the completion of the double 85 test, local enlarged image (b), and the corresponding EDS point scanning result (c) and surface scanning result (d)

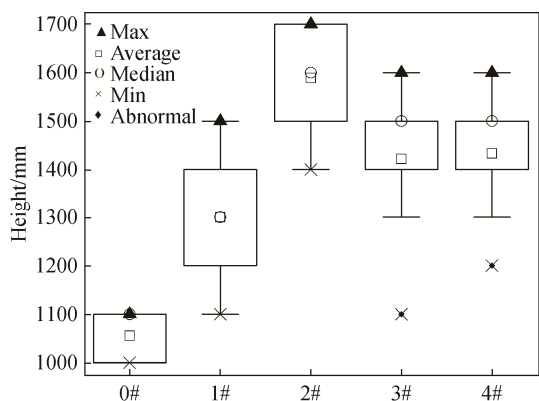


图 8 不同条件下处理的样品落球冲击测试结果对比
Fig. 8 Comparison of drop-ball impact test results for samples treated under different conditions

3 结论

探讨了氯化锌(ZnCl_2)溶液浸泡处理对化学强化微晶玻璃表面化学稳定性的影响。通过一系列实验验证了其在提升玻璃表面化学稳定性方面的显著效果及改善机制。研究结果表明, ZnCl_2 溶液浸泡处理能够有效降低玻璃表面的碱金属离子含量, 并抑制

内部碱金属离子的外迁, 从而显著提升玻璃表面的化学稳定性。特别是在高温高湿环境下, 浸泡处理后的样品表现出更好的耐腐蚀性和表面稳定性。此外, 浸泡处理还显著提高了微晶玻璃的抗冲击性能, 在 $98\text{ }^\circ\text{C}$, 经过 0.05 mol/L ZnCl_2 溶液浸泡 3.5 h 的样品, 其最大冲击高度平均值约为 1600 mm (钢球质量为 132 g), 为未处理样品的 1.5 倍左右。这一结果表明, 浸泡处理不仅改善了玻璃的表面化学稳定性, 还增强了抗冲击性能。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 侯瑞祥. 光学零件在抛光过程中表面稳定性的研究[J]. 光学仪器, 1991, 13(1): 24–30.
HOU Ruixiang. Opt Instrum, 1991, 13(1): 24–30.
- [2] 王承遇, 陶瑛. 硅酸盐玻璃的风化[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1): 78–85.
WANG Chengyu, TAO Ying. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(1): 78–85.
- [3] UDI U J, YUSSOF M M, AYAGI K M, et al. Environmental degradation of structural glass systems: A review of experimental research and main influencing parameters[J]. Ain Shams Eng J, 2023, 14(5): 101970.

- [4] MELCHER M, SCHREINER M. Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(5): 368–379.
- [5] 高名岑. 玻璃风化及其防止法[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1995.
- [6] JUSTINO DE LIMA C, ALDINGER B, DE HAAN P, et al. Effects of composition on the durability and weathering of flat glass[J]. *Glass Struct Eng*, 2022, 7(2): 139–155.
- [7] MATUSITA K, MACKENZIE J D. Improvement of chemical durability of high expansion phosphate glass by ionexchange[J]. *J Mater Sci*, 1979, 14(6): 1508–1509.
- [8] 张希艳, 曹志峰, 赵志强, 等. 离子交换提高重火石玻璃表面化学稳定性的研究[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1998, 21(1): 25–30. ZHANG Xiyang, CAO Zhifeng, ZHAO Zhiqiang, et al. *J Changchun Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 1998, 21(1): 25–30.
- [9] 王海风, 韩文爵, 田海兵, 等. 离子交换增强玻璃表面化学稳定性的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2006, 34(3): 25–29. WANG Haifeng, HAN Wenjue, TIAN Haibing, et al. *Glass Enamel*, 2006, 34(3): 25–29.
- [10] 尤磊磊. 防霉剂 ZnCl_2 盐溶液对浮法玻璃防霉性能的影响[J]. 轻工科技, 2020, 36(3): 34–35. YOU Leilei. *Light Ind Sci Technol*, 2020, 36(3): 34–35.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 欧迎春, 马眷荣, 张保军. 离子交换玻璃表面性质研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(6): 20–23. Ou Yingchun Ma Juanrong Zhao Baojun. *Bull Chin Ceram Soc*, 2004, 23(6): 20–23.
- [14] 胡伟, 王海风, 谈宝权, 等. 强化玻璃离子交换过程中离子迁移现象的研究[C]//2018 年电子玻璃技术论文汇编. 2018: 74–90.
- [15] GÖSTERİŞLİOĞLU Y A, ERSUNDU A E, ÇELIKBILEK ERSUNDU M, et al. Investigation the effect of weathering on chemically strengthened flat glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 544: 120192.
- [16] REIB S, KRISCHOK S, RÄDLEIN E, et al. Comparative study of weather induced corrosion mechanisms of toughened and normal float glasses[J]. *Glass Tech: Eur J Glass Sci Technol A*, 2019, 60(2): 33–44.
- [17] BUNKER B C, ARNOLD G W, BEAUCHAMP E K, et al. Mechanisms for alkali leaching in mized-Na-K silicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1983, 58(2–3): 295–322.
- [18] 黄明. 防止浮法玻璃发霉的方法[J]. 玻璃, 1985, 12(6): 23–28. HUANG Ming. *Glass*, 1985, 12(6): 23–28.
- [19] 蒋荃, 刘元新, 马振珠, 等. BMA—IL 型平板玻璃防霉液的研制[J]. 中国建材科技, 1994, 3(3): 21–24. JIANG Quan, LIU Yuanxin, MA Zhenzhu, et al. *China Build Mater Sci Technol*, 1994, 3(3): 21–24.
- [20] 胡沛然, 韩文爵, 王海风, 等. Na_2SiF_6 和 ZnCl_2 对玻璃防眩光效果的影响研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(11): 84–86. HU Peiran, HAN Wenjue, WANG Haifeng, et al. *New Chem Mater*, 2009, 37(11): 84–86.
- [21] FALCONE R, NARDONE M, SODO A, et al. SEM-EDS, EPMA and MRS analysis of neo-crystallisations on weathered glasses[J]. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 2010, 7: 012009.
- [22] 刁云超, 王世凯, 王树国, 等. 超声酸处理对薄玻璃表面状态及强度的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 163–167. DIAO Yunchao, WANG Shikai, WANG Shuguo, et al. *J Wuhan Univ Technol*, 2010, 32(22): 163–167.

Improvement of Surface Chemical Stability of Glass-Ceramics by Zinc Chloride Solution Immersion

CAO Shengshuo^{1,2,3}, LIU Yan^{1,3}, LUO Lianghong^{1,3}, LI Mei¹, XIE Yaoying¹, ZHANG Chi¹, HUANG Xuemei^{1,3}

(1. CDGM Glass Co., Ltd., Chengdu 610100, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Glass Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Innovation Center for Special Optical Glass Materials Technology, Chengdu 610100, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, glass-ceramics have become a preferred material for new-generation glass covers due to their superior mechanical properties, excellent optical characteristics, and stable chemical performance. However, their inherent brittleness makes them prone to catastrophic fracture during crack propagation. To solve this problem, ion exchange technology as a strengthening method designed for aluminosilicate glass systems is widely adopted. This process significantly enhances mechanical properties such as hardness and flexural strength, while maintaining the substrate optical transparency. However, this process introduces a large amount of sodium and potassium ions onto the glass surface, which simultaneously instigates the degradation of chemical stability. This degradation primarily arises from water-induced corrosion, which occurs due to two sequential stages, *i.e.*, leaching, where alkali metal ions (*e.g.*, K^+ , Na^+) undergo ion exchange with $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$ in aqueous environments, generating an alkaline surface; and network dissolution, where hydroxyl ions attack and depolymerize the silicate network. Crucially, condensation droplets concentrate OH^- ions while atmospheric CO_2 forms highly corrosive mixed alkali carbonates under humid conditions, dramatically accelerating degradation. This fundamentally restricts the applicability of ion-exchanged glass-ceramics as an advanced display material, which a sustained surface integrity under environmental exposure is essential. It is thus necessary to improve the surface chemical stability of chemically strengthened microcrystalline glass in industry. To address this critical industrial challenge, this study was to introduce an immersion treatment using zinc chloride (ZnCl_2) solution designed to enhance chemical stability and impact resistance in lithium

aluminosilicate (LAS) glass-ceramics simultaneously.

Methods LAS glass-ceramic specimens (composition: 69.43% SiO₂, 5.62% Al₂O₃, 12.13% Li₂O, 6.21% ZrO₂, 5.27% P₂O₅, 1.34% Na₂O; primary crystalline phases: lithium disilicate and β -spodumene) were processed through sequential cutting, grinding, and polishing procedures to obtain glass samples with the sizes of 147.0 mm×72.0 mm×0.6 mm. The specimens underwent sequential chemical strengthening, *i.e.*, immersion in molten NaNO₃ at 440 °C for 4 h, followed by molten KNO₃ at 410 °C for 0.5 h. Afterwards, an immersion treatment was performed in both distilled water and ZnCl₂ solutions at different contents (*i.e.*, 0.05, 0.10, 0.20 mol/L) at 98 °C for 3.5 h, respectively. The treated and untreated specimens underwent accelerated weathering at 85 °C/85% RH for 1, 4, and 6 d. The tests evaluated post-treatment efficacy for enhancing surface chemical stability and analyzed the underlying mechanisms. The elemental distributions (*i.e.*, Na, K) on the surfaces and cross-sections of samples before and after treatment under different conditions were characterized by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The surface roughness of samples was characterized by atomic force microscopy (AFM) across 30 μ m×30 μ m scan areas. The impact resistance of samples before and after treatment under different conditions was evaluated by drop-ball testing (132 g steel ball, maximum drop height of 1700 mm), and the results represented the average values from 10 samples per group.

Results and Discussion Immersion in ZnCl₂ solutions significantly modifies the surface composition and properties of the chemically strengthened glass-ceramic samples. The SEM-EDS analyses indicates that this immersion process reduces the concentration of K⁺ on the surface, while leading to an increase in Na⁺ content. Particularly, ZnCl₂ solutions with higher concentrations enhance the outward migration of K⁺ from the subsurface region. The reason is since a weak acidity of ZnCl₂ solution promotes H⁺/OH⁻ neutralization, thereby enhancing the ion exchange process. In parallel, Na⁺ migration appears in the samples during immersed progress, particularly in distilled water. This is due to the reduced cross-linking density is caused by the formation of Si-OH and the fracture of Si-O-Si bonds after K⁺ ions on the surface are displaced. This induces a relaxation in the surface network structure, forming diffusion channels. Consequently, the weakly bound Na⁺ migrates outward under the synergistic effects of concentration gradients and structural defects. However, Na⁺ migrates in the samples treated with ZnCl₂ solutions, as the smaller, higher-charge Zn²⁺ ions fill in the surface pores.

For immersion, the surface roughness of the samples increases. The most severe damage, measured at 3.2 nm occurs in samples treated with distilled water due to the sustained corrosion of the glass network. In contrast, ZnCl₂ solutions cause less severe, and concentration-dependence increases in the roughness (*i.e.*, 1.5–2.2 nm). This is because H⁺ neutralization reduces the availability of alkaline media, thereby inhibiting silicate regeneration and limiting network degradation.

The results of accelerated weathering tests conducted at 85 °C and 85% relative humidity (RH) for 1, 4, and 6 d demonstrate an enhancement in the chemical stability of samples treated with ZnCl₂. The untreated samples exhibit dense white spots after just 1 d and develop severe haze at 6 d. The samples immersed in distilled water show minor spots rich in Na⁺, while those treated with ZnCl₂ exhibit a minimal visible degradation. This improvement is attributed to two mechanisms, *i.e.*, 1) a reduction in surface K⁺ concentration, which suppresses ion exchange driven by leaching, and 2) the diffusion of Zn²⁺, which blocks further alkali ion leaching and H⁺ adsorption.

The SEM-EDS analysis shows some distinct corrosion patterns. The untreated samples display severe dendritic K₂CO₃ aggregates and needle-like corrosion zones. The samples treated with distilled water show fine Na⁺-rich surface spots with limited corrosion. The samples treated with 0.05 mol/L ZnCl₂ have sparse deposits without significant elemental anomalies, indicating the blocking effect of Zn²⁺ against alkali migration.

The samples treated with 0.05 mol/L ZnCl₂ exhibit a maximum average impact height of approximately 1600 mm, which is 1.5 times greater than that of the untreated samples. This impact resistance improvement is attributed to the blunting of microcracks on the glass surface during mild corrosion.

Conclusions This study investigated the effect of ZnCl₂ immersion on the surface chemical stability of chemically strengthened glass-ceramics. The results revealed that ZnCl₂ immersion significantly reduced surface alkali metal ion concentrations and suppressed their outward diffusion, substantially improving the chemical stability. The treated specimens exhibited superior corrosion resistance and surface integrity under accelerated aging (*i.e.*, 85 °C/85% RH). Also, ZnCl₂ treatment simultaneously enhanced the impact resistance. The samples immersed in 0.05 mol/L ZnCl₂ at 98 °C for 3.5 h achieved a maximum average impact height of 1600 mm (*i.e.*, 132 g steel ball), which was 1.5 times greater than that of the untreated samples. These results indicated that ZnCl₂ immersion treatment could improve surface chemical stability and mechanical durability, having an effective surface-modification technology for glass-ceramics.

Keywords surface chemical stability; chemically strengthened; zinc chloride; glass-ceramics; impact resistance