Na^+ 浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃性能的影响

田昊东,徐 驰,吴志远,周绍骏,祖成奎
(中国建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100024)

摘要:熔盐中少量的 Na^+ 并不会对玻璃的离子交换效果产生明显影响,但当熔盐中 Na^+ 浓度不断增大时,化学增强钠铝硅酸盐玻璃的性能开始受到影响。本文采用一步法离子交换工艺研究了熔盐中 Na^+ 浓度对不同厚度化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面压应力、应力层深度和弯曲强度等性能的影响。研究表明:熔盐中 Na^+ 浓度不断增大时,化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力、弯曲强度下降;弯曲强度下降最多可达 175 MPa,此时玻璃的表面压应力下降了 57.4 MPa;熔盐中 Na^+ 浓度变化未对化学增强钠铝硅酸盐玻璃的应力层深度和可见光透过率产生明显影响。

关键词:钠铝硅酸盐玻璃; Na^+ 浓度; 离子交换; 弯曲强度; 离子互扩散系数; 半无限扩散模型
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3945-07

Effect of Na^+ Concentration on Properties of Chemical Strengthened Sodium Aluminosilicate Glass

TIAN Haodong, XU Chi, WU Zhiyuan, ZHOU Shaojun, ZU Chengkui
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Marginal Na^+ concentration in molten salt has not significant effects on ion-exchange process of glass. However, when the Na^+ concentration in the molten salt continues to increase, the performance of chemical strengthened sodium aluminosilicate glass begins to be affected. To overcome this issue, one-step ion-exchange process was developed to reaserch chemical strengthened sodium aluminosilicate glass with different thickness. Effect of Na^+ concentration in molten salt on surface compressive stress, depth of layer and bending strength of chemical strengthened sodium aluminosilicate glass were investigated. The results demonstrate that the surface compressive stress and bending strength of chemical strengthened sodium aluminosilicate glass decrease when the Na^+ concentration in molten salt increases. The bending strength decreases by up to 175 MPa, while the surface compressive stress decreases by 57.4 MPa. The change of Na^+ concentration in molten salt has not obviously effects on the depth of layer and visible light transmittance of chemical strengthened sodium aluminosilicate glass.

Key words: sodium aluminosilicate glass; Na^+ concentration; ion-exchange; bending strength; interdiffusion coefficient of ion; semi-infinite diffusion model

0 引 言

化学强化技术,又被称为离子交换技术或化学增强技术,因可在玻璃表面引入压应力增强玻璃的机械强度而得到广泛使用[1-3]。化学强化一般可分为高温型化学强化(强化温度高于玻璃化转变温度 T_g)及低温型化学强化(强化温度低于玻璃化转变温度 T_g)[4]。高温型化学强化主要通过在玻璃表面析出具有较低热膨胀系数的微晶,从而在玻璃表面形成一定深度的压应力层,但强化后的玻璃容易产生变形,工艺难控制,很难大规模生产[5]。低温型化学强化则主要通过玻璃表面小半径的碱金属离子与熔盐中大半径的碱金属离子进行交换形成压应力层[6]。低温型化学强化玻璃不易产生变形,离子交换工艺参数易于控制,因此,玻璃的

收稿日期:2022-10-09;**修订日期**:2022-10-29
基金项目:中国建材集团攻关专项资助(2021HX1112)
作者简介:田昊东(1997—),男,硕士研究生。主要从事玻璃化学强化技术的研究。E-mail:Ttianhd@163.com
通信作者:徐 驰,教授级高级工程师。E-mail:xuchi@cbma.com.cn

化学强化一般采用低温型离子交换的方法。

与传统的钠钙硅酸盐玻璃相比,钠铝硅酸盐玻璃具有更优异的离子交换能力,这与其成分和微观结构有密切关系。钠铝硅酸盐玻璃中 Al_2O_3 的摩尔分数一般大于16%,内部存在大量[AlO_4]四面体与[SiO_4]四面体,二者共同构成了玻璃的骨架,[AlO_4]的体积(41 cm^3/mol)大于[SiO_4]的体积(27.24 cm^3/mol),且网络空隙率比[SiO_4]大,有利于化学强化过程中玻璃表面与熔盐中碱金属离子之间的交换[7-8]。化学增强后的钠铝硅酸盐玻璃具有较高的表面压应力和较深的应力层,机械强度高,韧性和耐划伤性能好,在高端手机盖板、高铁汽车及航空航天等领域有着广泛应用[9]。目前,对钠铝硅酸盐玻璃的化学强化工艺已有诸多研究,离子交换温度、离子交换时间、熔盐组成以及 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等碱土金属离子对化学增强玻璃性能影响的研究已取得一定成果[10-11]。

在实际生产中,考虑到生产的经济效益,化学强化熔盐往往会经过多次离子交换过程,玻璃中的 Na^+ 不断交换至熔盐中。熔盐中少量的 Na^+ 并不会对玻璃的离子交换效果产生明显影响,但随着离子交换次数的增多,熔盐中 Na^+ 浓度不断增大,化学增强玻璃的力学性能开始下降。当熔盐中 Na^+ 含量达到某一浓度后,化学增强后的玻璃便无法满足实际生产要求(一般将该 Na^+ 浓度下的熔盐称为失效熔盐)[12]。实际生产中已经关注到了 Na^+ 浓度过高会降低化学强化效果的问题。刘沈龙[13]研究了 Na^+ 浓度对化学强化钠钙硅酸盐玻璃性能的影响,发现熔盐中 Na^+ 浓度增大时,钠钙硅酸盐玻璃的表面压应力显著降低,而应力层深度变化不明显。代干等[14]研究了熔盐成分对高铝玻璃化学强化性能的影响,但并未明确提出熔盐中 Na^+ 浓度对高铝玻璃化学强化性能的影响。江启洪[15]研究了 Na^+ 浓度对超薄高铝盖板玻璃化学强化性能的影响,但 Na^+ 浓度区间选取较为随机,没有得出较为可靠的结论。目前,Na^+ 浓度对化学增强玻璃性能影响规律的研究较少,无法为实际生产提供足够的数据支撑。因此,研究 Na^+ 浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃性能的影响具有一定的实际生产意义。

在实际生产中,3 mm 和 5 mm 钠铝硅酸盐玻璃是车、船及航空领域最常使用的典型厚度的钠铝硅酸盐玻璃。不同厚度的钠铝硅酸盐玻璃通常会采用不同的离子交换工艺以达到最优离子交换效果,考虑到不同厚度钠铝硅酸盐玻璃离子交换工艺存在较大不同,Na^+ 浓度对不同厚度化学强化玻璃性能的影响可能也会存在不同。基于此,本文以 3 mm、5 mm 厚度钠铝硅酸盐玻璃作为研究对象,采用一步法化学强化工艺,通过在纯 KNO_3 熔盐中掺入 $NaNO_3$ 的形式改变离子交换熔盐中的 Na^+ 浓度,研究了 Na^+ 浓度对钠铝硅酸盐玻璃表面应力、应力层深度、弯曲强度等性能的影响。

1 实 验

1.1 样品制备

试验用 3 mm、5 mm 厚度玻璃原片为国产钠铝硅酸盐玻璃,玻璃中各组成的摩尔分数为 61%(SiO_2)、20%(Al_2O_3)、14.5%(Na_2O)、4.5%(其他)。首先将钠铝硅酸盐玻璃原片切割成 102 mm×102 mm×3 mm 及 102 mm×102 mm×5 mm 规格样品原片,然后对玻璃边缘进行研磨,制成 100 mm×100 mm×3 mm 及 100 mm×100 mm×5 mm 规格样品,最后用清水轻轻清洗样品,注意避免玻璃表面出现任何损伤。采用 KNO_3 熔盐对试验样品进行化学强化,KNO_3 熔盐中的 Na^+ 以 $NaNO_3$ 形式掺入,每千克 KNO_3 熔盐中掺入的 $NaNO_3$ 含量依次为 1.48 g/kg(400 ppm,1 ppm = 1×10^{-6})、2.96 g/kg(800 ppm)、4.43 g/kg(1 200 ppm)、5.91 g/kg(1 600 ppm)、7.39 g/kg(2 000 ppm)、7.48 g/kg(2 400 ppm)。

1.2 试验步骤

首先用无水乙醇对试验样品进行清洗,清洗后用干纱布擦去试验样品表面残余乙醇。然后将试验样品放置于自制小铁架上,一起放入马弗炉进行预热处理,为防止玻璃突然浸入高温熔盐炸裂,预热温度设定为 420 ℃,升温速率设定为10 ℃/min。试验样品经过 1 h 预热后放入配制好的熔盐中进行离子交换,完成后放入 420 ℃的保温炉中自然冷却,经 3.5 h 自然冷却后用去离子水洗去样品表面附着的熔盐,后用烘干箱进行烘干。

1.3 分析和测试

采用全自动表面应力仪(FSM-6000LE,日本折原株式会社)测试化学强化后玻璃的表面压应力

(compressive stress, CS)及应力层深度(depth of layer, DOL)。采用电子探针能谱仪(EX250,日本 HORIBA)分析测试样品表面 K^+浓度随深度的变化,测试离子交换样品中 K 与 Na 等元素的分布。采用紫外可见分光光度计(Lambda 750s,美国 PerkinElmer)测试化学增强钠铝硅酸盐玻璃的透过率。采用万能试验仪(AG-10KA,日本 SANA)测试玻璃的同轴双环弯曲强度(σ),位移速度为 5 mm/min。当样品厚度为 3 mm 和 5 mm 时,加载环的半径 r_1 为 9 mm,支撑环的半径 r_2 为 45 mm,加载环及支撑环的承载面的曲率半径为 2.5 mm。弯曲强度的计算公式如式(1)所示。

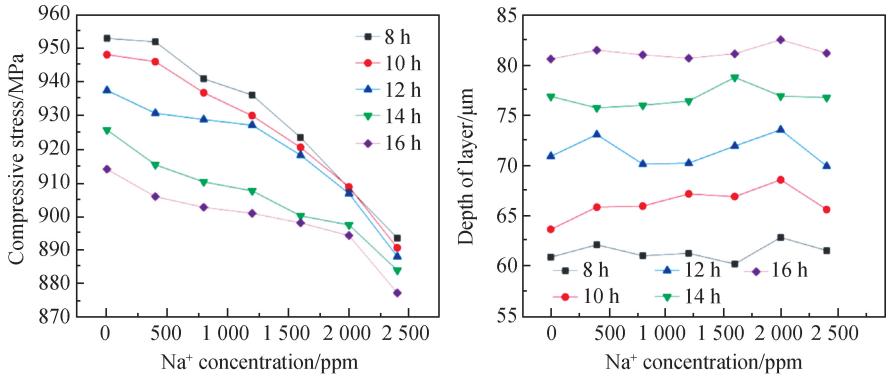
$$\sigma_{bB} = K_2 \frac{F_{max}}{h^2} \tag{1}$$

式中:σ_{bB}为弯曲强度,MPa;K_2 为弯曲应力计算常数(钠铝硅酸盐玻璃的弯曲应力计算常数取自标准 EN 1288-1:2000);F_{max}为玻璃破碎时的最大荷载,N;h 为方形样品的厚度,mm。

2　结果与讨论

2.1　Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃 CS 及 DOL 的影响

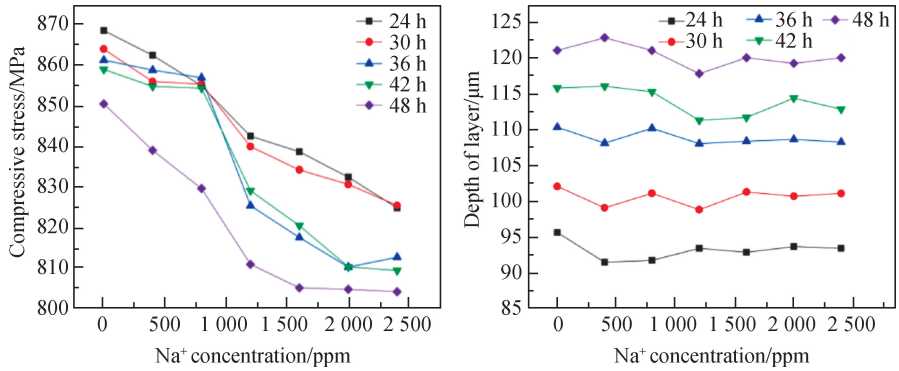
图 1 为 Na^+浓度对 3 mm 钠铝硅酸盐玻璃 CS 及 DOL 的影响,图 2 为 Na^+浓度对 5 mm 钠铝硅酸盐玻璃 CS 及 DOL 的影响。由图 1、图 2 可知,当离子交换温度为 430 ℃时,Na^+浓度的变化不会对钠铝硅酸盐玻璃的 DOL 值产生明显影响。相同离子交换时间下 DOL 值比较稳定,与在未添加 Na^+的 KNO_3 熔盐中进行化学增强的钠铝硅酸盐玻璃的 DOL 值持平。离子交换温度不变时,在不同 Na^+浓度的熔盐中进行离子交换的钠铝硅酸盐玻璃 DOL 值均随着离子交换时间的延长而增大。其中:当离子交换时间由 8 h 延长至 16 h 时,3 mm 钠铝硅酸盐玻璃的 DOL 值由(61.5 ±2) μm 增加至(81 ±2) μm;当离子交换时间由 24 h 延长至 48 h 时,



(a) Effect of Na^+ concentration on CS　　(b) Effect of Na^+ concentration on DOL

图 1　Na^+浓度对 3 mm 钠铝硅酸盐玻璃 CS 及 DOL 的影响(离子交换温度:430 ℃)

Fig. 1　Effect of Na^+ concentration on CS and DOL of 3 mm sodium aluminosilicate glass (ion-exchange temperature: 430 ℃)



(a) Effect of Na^+ concentration on CS　　(b) Effect of Na^+ concentration on DOL

图 2　Na^+浓度对 5 mm 钠铝硅酸盐玻璃 CS 及 DOL 的影响(离子交换温度:430 ℃)

Fig. 2　Effect of Na^+ concentration on CS and DOL of 5 mm sodium aluminosilicate glass (ion-exchange temperature: 430 ℃)

5 mm 钠铝硅酸盐玻璃的 DOL 值由(61 ±2) μm 增加至(120 ±3) μm。Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃的 CS 值具有较大影响。3 mm 和 5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃的 CS 值均随着 Na^+浓度的增大而降低。随着 Na^+浓度由 0 ppm 增大至 2 400 ppm,3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力值从(953 ±2) MPa 逐渐降低到(894 ±2) MPa(离子交换时间为 8 h),5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力值从(859 ±2) MPa 逐渐降低至(809 ±2) MPa(离子交换时间为 42 h)。

Na^+浓度为 2 400 ppm 时 3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃表层 Na^+与 K^+沿玻璃深度的分布如图 3 所示。由图 3 可知,能谱仪测试的 K^+扩散深度与全自动表面应力仪测试所得的应力层深度相符,说明该表面应力仪测试所得的应力层深度可靠。离子交换温度为 430 ℃,交换时间为 16 h 时,Na^+浓度对 3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面 K^+含量的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着 Na^+浓度的增加,玻璃表面 K^+的质量分数由 18.34% (0 ppm)降低至 14.77% (2 400 ppm),化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面的 K^+含量降低了 3.57 个百分点,即在相同的离子交换温度及离子交换时间下,熔盐中 Na^+浓度的增大会降低熔盐中 K^+与玻璃表面 Na^+的交换速率。

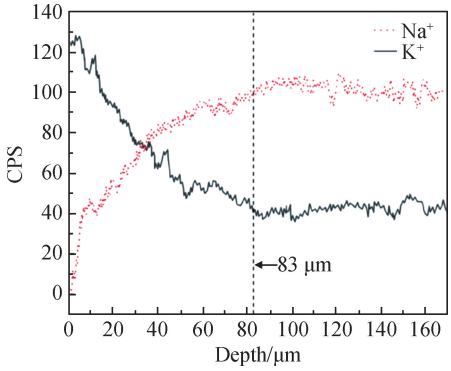


图 3　3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃表层 Na^+与 K^+分布(离子交换温度为 430 ℃,交换时间为 16 h,Na^+浓度为 2 400 ppm,图中虚线代表 Na^+与 K^+的扩散深度)

Fig. 3　Distribution of Na^+ and K^+ on 3 mm chemical strengthened sodium aluminosilicate glass surface (ion-exchange at 430 ℃ for 16 h, Na^+ concentration is 2 400 ppm, and dashed line represents diffusion depth of Na^+ and K^+)

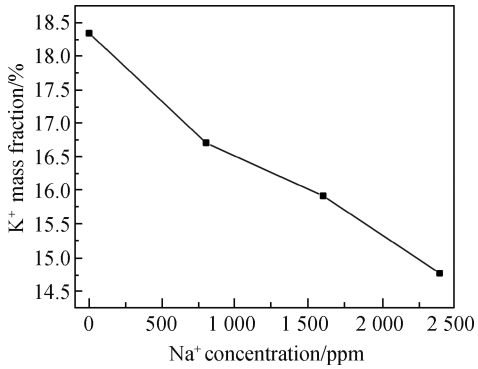
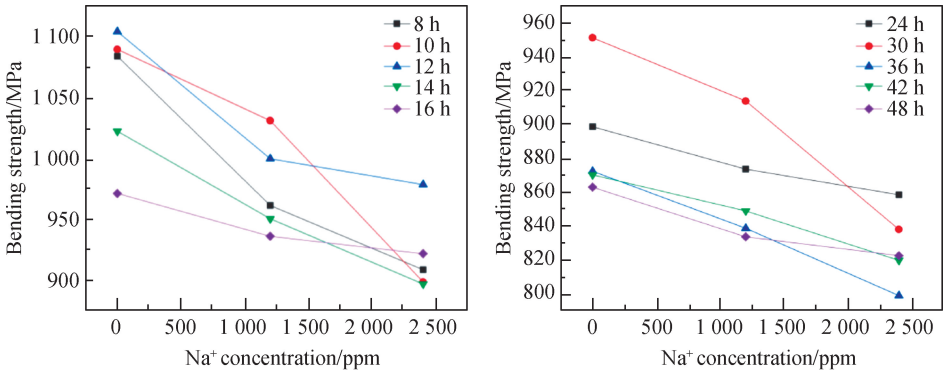


图 4　Na^+浓度对 3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面 K^+含量的影响(离子交换温度为 430 ℃,交换时间为 16 h)

Fig. 4　Effect of Na^+ concentration on K^+ content on 3 mm chemical strengthened sodium aluminosilicate glass surface (ion-exchange at 430 ℃ for 16 h)

2.2　Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃双环弯曲强度的影响

化学增强钠铝硅酸盐玻璃的弯曲强度随 Na^+浓度的变化而变化。图 5 为 Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃双环弯曲强度的影响。由图 5 可知,随着 Na^+浓度的增大,3 mm 和 5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃的弯曲强度均不断下降。离子交换时间为 10 h 时,3 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃双环弯曲强度下降幅度最大,由1 084 MPa(0 ppm)下降到 909 MPa(2 400 ppm),下降了 16.1%,此时 CS 下降了 57.4 MPa。离子交换时间为 36 h 时,5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃双环弯曲强度下降幅度最大,由 951 MPa(0 ppm)下降到 838 MPa(2 400 ppm),下降了 11.9%,此时 CS 下降了 48.4 MPa。



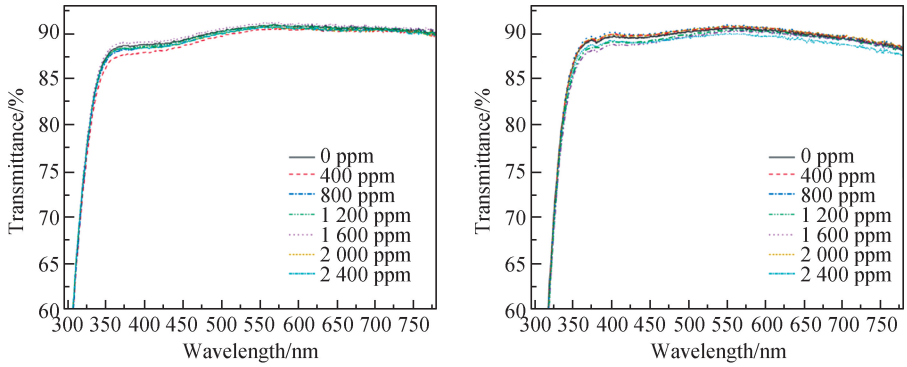
(a) Bending strength of 3 mm glass　　(b) Bending strength of 5 mm glass

图 5　Na^+浓度对 3 mm 和 5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃弯曲强度的影响(离子交换温度:430 ℃)

Fig. 5　Effect of Na^+ concentration on bending strength of 3 mm and 5 mm sodium aluminosilicate glass (ion-exchange temperature: 430 ℃)

2.3　Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃透光率的影响

相关研究[16]表明,随着熔盐中 Na^+浓度的增大,Na^+-K^+的离子交换速率下降,导致玻璃表面浑浊,进而影响玻璃的光学性能。Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃透光率的影响如图 6 所示,无论玻璃厚度是 3 mm 还是 5 mm 时,Na^+浓度的变化均未对化学增强钠铝硅酸盐玻璃的透过率产生明显影响。不同 Na^+浓度熔盐中进行离子交换后,3 mm 及 5 mm 化学增强钠铝硅酸盐玻璃的透过率基本一致,在可见光波段均具有较高的透过率。



(a) Transmittance of 3 mm glass　　(b) Transmittance of 5 mm glass

图 6　Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃透过率的影响

Fig. 6　Effect of Na^+ concentration on transmittance of chemical strengthened sodium aluminosilicate glass

2.4　Na^+浓度影响化学增强钠铝硅酸盐玻璃性能的机理

研究[16-17]表明,玻璃的离子交换过程首先是玻璃最表面的碱金属离子与熔盐中的碱金属离子进行交换,然后在互扩散的作用下,从熔盐交换到玻璃表面的碱金属离子继续向玻璃的内部扩散,即交换到玻璃表面的熔盐碱金属离子与玻璃内部的碱金属离子通过相互扩散作用发生交换,使得熔盐碱金属离子向玻璃内部迁移,玻璃中的碱金属离子迁移到玻璃表面继续与熔盐中的碱金属离子进行离子交换。

玻璃表面的碱金属离子与熔盐中碱金属离子的扩散过程是一个与互扩散系数有关的自由扩散过程。而化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力主要由“挤塞”效应产生,离子交换后玻璃表面的 K^+浓度是影响玻璃表面压应力大小的重要因素。与 Ca^{2+}不同,Na^+浓度不断增加时不会富集在玻璃表面阻碍 K^+扩散,而是影响 K^+的扩散系数进而影响玻璃的离子交换过程[13,18],即当离子交换温度和离子交换时间均相同时,离子交换后玻璃表面的 K^+浓度主要与互扩散系数有关,而离子互扩散系数与 Na^+、K^+的自扩散系数及离子数有关[19],满足式(2)。

$$D_{Na^+-K^+}=\frac{D_{Na^+}D_{K^+}}{N_{Na^+}D_{Na^+}+N_{K^+}D_{K^+}} \tag{2}$$

式中：$D_{Na^+-K^+}$为互扩散系数；D_{Na^+}为Na^+的自扩散系数；D_{K^+}为K^+的自扩散系数；N_{Na^+}为Na^+的浓度；N_{K^+}为K^+的浓度。当离子交换工艺相同时，离子互扩散系数主要与Na^+、K^+的自扩散系数和离子浓度有关。研究[20-21]表明，在离子交换过程中，玻璃表面富集Na^+和K^+两种碱金属离子时会产生混合碱效应，导致互扩散系数明显降低。因此，随着熔盐中Na^+浓度的增大，交换至玻璃表面的K^+含量不断降低，化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力不断降低。

交换到玻璃表面的熔盐碱金属离子向玻璃内部扩散的过程满足“半无限扩散模型”[22-23]，距玻璃表面x处的熔盐碱金属离子的浓度满足式(3)。

$$\frac{C(x,t)-C_i}{C_s-C_i}=\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{3}$$

式中：x为距玻璃表面的距离；t为离子交换时间；$C(x,t)$为离子交换时间t后距玻璃表面x处的碱金属离子浓度；C_s为玻璃本身含有的K^+浓度；C_i为离子交换后玻璃表面的碱金属离子浓度；D为离子有效互扩散系数，仅与激活能及温度有关[24]。从式(3)可以看出离子交换时间t后距玻璃表面x处的碱金属离子浓度$C(x,t)$由离子交换后玻璃表面的K^+浓度(C_i)、玻璃本身含有的K^+浓度(C_s)、离子有效互扩散系数(D)、距玻璃表面的距离(x)及离子交换时间(t)共同决定。

在实际的离子交换过程中，可以假定当K^+浓度为玻璃本身含有的K^+浓度时的x值为离子交换深度。即可得到式(4)。

$$\lim_{C(x,t)\to C_s}\frac{C(x,t)-C_i}{C_s-C_i}=1=\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{4}$$

此时，离子交换的深度(x)只与离子交换时间(t)和离子有效互扩散系数(D)有关。离子有效互扩散系数(D)只与激活能和温度有关，本文中将离子交换温度固定为430 ℃，样品均来自同一玻璃原片。因此，离子交换深度(x)即DOL值只与离子交换时间(t)有关，Na^+浓度的变化不会对钠铝硅酸盐玻璃的DOL值产生明显影响，相同离子交换时间下DOL值比较稳定，与在未添加Na^+的KNO_3熔盐中进行化学增强的钠铝硅酸盐玻璃的DOL值持平。

因此，随着Na^+浓度的增大，化学增强钠铝硅酸盐玻璃的CS不断降低，而DOL值基本稳定，仅与离子交换时间有关。Na^+浓度对不同厚度钠铝硅酸盐玻璃离子交换效果的影响规律基本一致。

3 结 论

(1)化学增强钠铝硅酸盐玻璃的表面压应力随着Na^+浓度的增大而不断降低，Na^+浓度增大至2 400 ppm时，3 mm化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面压应力值最多可降低59 MPa(离子交换时间为8 h)，5 mm化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面压应力值最多可降低50 MPa(离子交换时间为42 h)。Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃的应力层深度影响较小，当离子交换温度固定时，其应力层深度主要受到离子交换时间的影响。

(2)Na^+浓度不断增大时，化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面的K^+含量不断降低，离子交换速率下降。Na^+浓度由0 ppm增大至2 400 ppm时，化学增强钠铝硅酸盐玻璃表面的K^+含量降低了3.57个百分点(离子交换温度为430 ℃，交换时间为16 h)。

(3)Na^+浓度对化学增强钠铝硅酸盐玻璃的透过率影响较小，Na^+浓度由0 ppm增大至2 400 ppm时，透过率基本保持一致，在可见光波段均保持较高的透过率。

(4)化学增强钠铝硅酸盐玻璃的双环弯曲强度随着Na^+浓度的增大而不断降低。离子交换时间为10 h时，3 mm化学增强钠铝硅酸盐玻璃双环弯曲强度下降了16.1%；离子交换时间为36 h时，5 mm化学增强钠铝硅玻璃双环弯曲强度下降了11.9%。

参 考 文 献

[1] MACRELLI G, VARSHNEYA A K, MAURO J C. Simulation of glass network evolution during chemical strengthening: resolution of the

subsurface compression maximum anomaly[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 522: 119457.

[2] SVENSON M N, THIRION L M, YOUNGMAN R E, et al. Effects of thermal and pressure histories on the chemical strengthening of sodium aluminosilicate glass[J]. Frontiers in Materials, 2016, 3: 14.

[3] KARLSSON S, JONSON B, STÅLHANDSKE C. The technology of chemical glass strengthening: a review[J]. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A, 2010, 51(2): 41-54.

[4] 姜良宝,厉　蕾,张官理,等. 化学强化铝硅酸盐玻璃研究进展[J]. 材料工程,2014,42(10):106-112.
JIANG L B, LI L, ZHANG G L, et al. Progress in research on chemical strengthened aluminosilicate glass[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 42(10): 106-112 (in Chinese).

[5] 廖伟帆,胡传杰,王明忠,等. 超薄铝硅玻璃离子交换工艺研究[J]. 硅酸盐通报,2022,41(4):1163-1169.
LIAO W F, HU C J, WANG M Z, et al. Ion-exchange process of ultrathin aluminosilicate glasses[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(4): 1163-1169 (in Chinese).

[6] MACRELLI G. Chemically strengthened glass by ion exchange: strength evaluation[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2018, 9(2): 156-166.

[7] CUI J D, CAO X, SHI L F, et al. The effect of substitution of Al_2O_3 and B_2O_3 for SiO_2 on the properties of cover glass for liquid crystal display: structure, thermal, visco-elastic, and physical properties[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2021, 12(3): 443-456.

[8] 胡　伟,谈宝权,覃文城,等. 化学强化玻璃的发展现状及研究展望[J]. 玻璃与搪瓷,2018,46(3):44-50.
HU W, TAN B Q, QIN W C, et al. Development and prospects of chemically strengthened glasses[J]. Glass & Enamel, 2018, 46(3): 44-50 (in Chinese).

[9] BERNESCHI S, RIGHINI G C, PELLI S. Towards a glass new world: the role of ion-exchange in modern technology[J]. Applied Sciences, 2021, 11(10): 4610.

[10] SGLAVO V M, TALIMIAN A, OCSKO N. Influence of salt bath calcium contamination on soda lime silicate glass chemical strengthening[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 458: 121-128.

[11] 闫建华,段正康,章泽成,等. 玻璃化学强化用硝酸钾盐浴失活原因分析[J]. 硅酸盐通报,2015,34(2):438-443.
YAN J H, DUAN Z K, ZHANG Z C, et al. Analysis on the causes of the deactivation of KNO_3 molten salt baths used for chemical strengthening glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(2): 438-443 (in Chinese).

[12] HASSANI H, SGLAVO V M. Effect of Na contamination on the chemical strengthening of soda-lime silicate float glass by ion-exchange in molten potassium nitrate[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 515: 143-148.

[13] 刘沈龙. 离子交换增强技术中熔盐添加剂作用的研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院,2013.
LIU S L. Study on the effects of molten salt additive on ion-exchange strengthening technology[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2013 (in Chinese).

[14] 代　干,张振华,孟　强,等. 熔盐成分对高铝玻璃化学钢化性能的影响[J]. 玻璃,2018,45(8):32-37.
DAI G, ZHANG Z H, MENG Q, et al. Effect of molten salt composition on chemical toughening properties of high alumina glass[J]. Glass, 2018, 45(8): 32-37 (in Chinese).

[15] 江启洪. 超薄高铝盖板玻璃强化性能与 Na^+ 浓度关系研究[J]. 科技创新与应用,2022,12(10):75-78.
JIANG Q H. Study on the relationship between strengthening performance of ultra-thin aluminum cover glass and Na^+ concentration[J]. Technology Innovation and Application, 2022, 12(10): 75-78 (in Chinese).

[16] PRIETO-BLANCO X, MONTERO-ORILLE C. Theoretical modelling of ion exchange processes in glass: advances and challenges[J]. Applied Sciences, 2021, 11(11): 5070.

[17] TALIMIAN A, SGLAVO V M. Glass: chemical and thermal strengthening[M]//Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. Amsterdam: Elsevier, 2021: 632-646.

[18] 张向晨,何欧里,徐曾祚,等. KNO_3 熔盐中杂质离子对玻璃离子交换和增强的影响[J]. 硅酸盐学报,1985,13(1):19-28.
ZHANG X C, HE O L, XU Z Z, et al. The effect of impure ions in molten salt KNO_3 on ion exchange and strengthening of glass[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1985, 13(1): 19-28 (in Chinese).

[19] 王衍行,李现梓,杨鹏慧,等. 玻璃离子交换的研究进展[J]. 硅酸盐学报,2022,50(8):2257-2269.
WANG Y H, LI X Z, YANG P H, et al. Research progress on glass ion-exchanged technology[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(8): 2257-2269 (in Chinese).

[20] MAASS P. Towards a theory for the mixed alkali effect in glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 255(1): 35-46.

[21] LIU S M, ZHAO G L, YING H, et al. Effects of mixed alkaline earth oxides additive on crystallization and structural changes in borosilicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(10/11): 956-961.

[22] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1979.

[23] TAGANTSEV D K. Ion-exchange processing of glasses under non-isothermal conditions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 243(2/3): 185-191.

[24] WANG M T, CHENG J S. Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(1): 273-276.