玻璃与水的相互作用过程和机理探索

魏子雅[1],顾少轩[1],王晓伟[2],邓 路[3],陶海征[1]
(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070;2. 中航光电科技股份有限公司,洛阳 471003;
3. 中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

摘要:玻璃经常在溶液或者潮湿环境下使用,水的侵蚀会影响玻璃的物理和化学性质,甚至导致玻璃失效。近年来,通过采用多尺度计算机模拟方法,对简单玻璃体系与水相互作用过程和分子尺度反应机理的认识取得了较大进展。本文聚焦石英玻璃、钠硅玻璃和钠硼硅玻璃三个简单的模型玻璃体系,在阐明其耐水性起源的基础上,概述了玻璃与水分子相互作用过程和机理的最新进展,对进一步理解复杂体系玻璃的耐水性和开发新的功能玻璃具有重要的参考价值。

关键词:石英玻璃;钠硅玻璃;钠硼硅玻璃;耐水性;水侵蚀;侵蚀机理
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-4049-07

Interaction Process and Reaction Mechanisms Between Glass and Water

WEI Ziya[1], *GU Shaoxuan*[1], *WANG Xiaowei*[2], *DENG Lu*[3], *TAO Haizheng*[1]
(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. AVIC Jonhon Optronic Technology Co. Ltd., Luoyang 471003, China;
3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Glass is often used in solution or moist environment, water erosion will affect the physical and chemical properties of glass, and even lead to glass failure. In recent years, great progress has been made in understanding the interaction process and molecular scale reaction mechanism of simple glass systems with water by using multi-scale computer simulation. This paper focuses on three simple models glass systems: quartz glass, sodium silicate glass and sodium borosilicate glass. On the basis of elucidating the origin of its water resistance, the latest progress in the interaction process and mechanism between glass and water molecules were summarized. It has important reference value for further understanding water resistance of complex system glass and developing new functional glass.

Key words: quartz glass; sodium silicate glass; sodium borosilicate glass; water resistance; water-corrosion; corrosion mechanism

0 引 言

玻璃被水侵蚀是一种普遍现象,了解玻璃和水的相互作用过程及相关机理对阐明玻璃的水侵蚀行为并理解玻璃的服役行为非常重要。硅酸盐玻璃具有广泛的应用领域,从炊具、实验器皿、建筑门窗、显示器到药瓶,甚至核废料固化体都离不开该类材料。在服役过程中,玻璃会与水接触并相互作用,从而使玻璃产生重要的物理和化学性能变化,如石英玻璃中引入水后其黏度、折射率降低,热膨胀系数增加,静态疲劳寿命显著降低[1]。

普遍认为,玻璃的水侵蚀由一系列复杂的过程组成,包括玻璃溶解过程中耦合的水合、水解和离子交换;

收稿日期:2022-08-26;**修订日期**:2022-10-04
基金项目:国家自然科学基金(51772223)
作者简介:魏子雅(1999—),女,硕士研究生。主要从事玻璃化学稳定性方面的研究。E-mail:1341884914@qq.com
通信作者:邓 路,博士,研究员。E-mail:denglu@siom.ac.cn
陶海征,博士,教授。E-mail:thz@whut.edu.cn

水对玻璃骨架的攻击,导致硅酸盐玻璃网络的羟基化[2];剩余的水解玻璃骨架经历缩合和再聚合,从而形成水合纳米多孔凝胶层,该凝胶层可以起到保护作用,阻止玻璃被进一步侵蚀[3-5]。

为了理解水与玻璃相互作用的过程和机理,研究人员进行了深入探索。在研究石英玻璃与水的相互作用过程时,Davis 等[6]采用红外光谱证明水分子与玻璃的硅氧网络发生反应,形成硅烷醇基团;Kuroda 等[7]采用二次离子质谱研究了 H^+ 在 SiO_2 玻璃中的扩散机制;Amma 等[8]采用衰减全反射 ATR-IR、二次离子质谱研究了钠硅玻璃与水的相互作用过程,获得了浸液中的 H^+ 浓度与侵蚀深度之间的定量关系;Geisler 等[9]采用拉曼光谱研究了钠硼硅玻璃与水的反应过程和传输机制;Gin 等[10]运用多种表征手段证明了硼硅酸盐玻璃的水中溶解经历了界面溶解-再沉淀-部分水解-硅酸盐网络的原位重组等几个过程。研究人员采用核磁共振、SIMS、XPS、FTIR、拉曼光谱和同位素替代等表征方法[11-16],研究了复杂玻璃体系中水与玻璃的相互作用过程和机理,为理解水与玻璃相互作用提供了直接依据。

由于水与玻璃相互作用发生在原子尺度,且时间尺度上跨越了从纳秒到数年的不同时长,水与玻璃的复杂界面反应在实验上的直接观测和表征仍存在难点。而最新发展起来的多尺度计算机模拟方法[17],尤其是基于反应力场势函数的模拟[18],为解析玻璃和水反应过程的原子尺度动力学机理提供了关键依据[19]。

本文聚焦石英玻璃、钠硅玻璃、钠硼硅玻璃这三种简单的模型玻璃体系,在阐明其耐水性差异根本原因的基础上,介绍了上述玻璃与水在原子尺度上相互作用过程和机理的最新研究进展,为进一步开发耐水性更优的玻璃配方提供理论依据。

1 石英玻璃

与其他玻璃相比,以纯水为溶剂的石英玻璃归类为难溶物质(常温、常压下石英在水中溶解度约为 0.012 g/100 mL),石英玻璃具有优良的耐水性能。

石英玻璃溶解于水的部分,将按照方程(1)进行反应,形成原硅酸。

$$SiO_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4(aq) \tag{1}$$

鉴于石英矿物溶解过程对地球化学、生物过程、环境科学和化学科学等领域的重要科学价值和实际应用意义,早在 20 世纪 80 年代,Bennett 等[20]学者就通过测试给出了 pH 值、温度等因素变化对石英溶解动力学(即溶解速率)影响的实验数据和变化规律,并试图阐释石英的溶解动力学和溶解过程中的关键反应。2015 年,借助 285 个溶解实验数据,Rimstidt[21]通过经验回归方法给出了溶解速率(r)与溶液中 Na^+ 和 OH^- 浓度的关系。

$$r = 0.646\ \exp\left(-\frac{74\ 800}{RT}\right) + 11\ 200c(Na^+)^{0.33}c(OH^-)^{0.44}\ \exp\left(-\frac{71\ 600}{RT}\right) \tag{2}$$

式中:$c(Na^+)$、$c(OH^-)$分别为 Na^+、OH^- 浓度;R 为理想气体常数,$R = 8.314$ J/(mol·K);T 为热力学温度。

该关联方程说明石英材料的溶解过程具有如下三个特征:(1)酸性环境下石英的溶解动力学过程仅与温度有关。(2)碱性环境下石英的溶解动力学过程不仅与温度有关,还与 $c(Na^+)$ 和 $c(OH^-)$ 浓度呈分数关联;这说明石英溶解过程动力学呈现分数反应级数(接近 0.5)的特征。众所周知,分数反应级数特征的反应动力学过程是难以解释的。(3)在同一 pH 值区间,石英材料的溶解动力学过程的机理不发生改变。也就是说,石英材料的溶解动力学过程机理与石英材料的结晶度或长程序无关;石英材料类型的改变只会对绝对溶解速率产生影响。从而否定了部分学者提出的晶面和特有键合结构对石英材料的溶解动力学机理具有重要影响的结论。

科研人员提出了许多模型来解释石英材料溶解动力学的特征,主要包括:吸附模型、表面复合体模型和表面复合体前驱体模型。上述三个量化数学模型虽然能够解释部分溶解过程的动力学特征,但是,给出的数学模型引入了没有明确物理意义的拟合常数,因而无法明确阐述石英材料溶解动力学的物理机理。

直到 2017 年,Crundwell[22]基于石英材料阴(氧)、阳(硅)离子独立溶解的简单溶解过程,进一步考虑了对该阴阳离子独立溶解过程具有重要影响的斯特恩层(Stern layer,即石英玻璃表面和外亥姆霍兹平面之间的区域),提出了阐释石英材料溶解动力学机理的物理模型(见图 1),具体的数学表达式如式(3)所示。

$$r = \left[k_1 \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT} \right) + k_2 c(\mathrm{Na}^+) c(\mathrm{OH}^-) \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT} \right) \right]^{1/2} \tag{3}$$

式中:k_1,k_2 为常数;$E_{a,1}$,$E_{a,2}$ 为拟合过程中的化学能;表达式的第一项和第二项均与温度呈阿累尼乌斯关系。

考虑到实验误差,与式(2)相比,式(3)具有很明确的对应性及更清晰的物理意义。此外,式(3)还可以很好地解释:(1)石英玻璃的溶解过程是一个分数反应级数的化学反应;(2)水中碱金属离子存在对石英材料溶解动力学的影响;(3)石英和水界面的 Zeta 电位与溶液 pH 值的关系;(4)石英溶解过程初期的瞬间增加或减小。

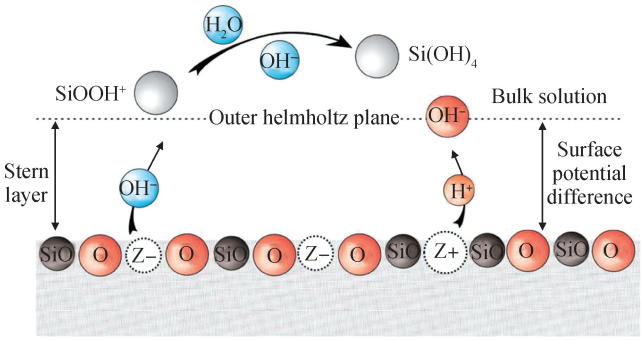


图 1　基于表面空位缺陷电位差的石英玻璃水环境下溶解模型

(Z－:阳离子空位,带负电;Z＋:阴离子空位,带正电)[22]

Fig. 1　Dissolution model of quartz glass in water environment based on potential difference produced by surface charged vacancies (Z－: cationic vacancies, negative charge; Z＋: anionic vacancy, positive charge)[22]

但是,从阴、阳离子独立溶解过程的简单假设可以看出,Crundwell[22]提出的模型并没有深入考虑石英玻璃的阴、阳离子与水分子发生反应的相互作用过程。近年来,随着高性能计算能力的提升,材料计算特别是分子动力学模拟已逐渐成为研究玻璃原子尺度结构和性质的重要工具,从原子尺度上解析石英玻璃和水的相互作用动力学过程,亦是国内外该领域的一个探索热点。

随着对石英玻璃与水相互作用研究的深入,关于水与石英玻璃反应过程的主导动力学过程产生了诸多争议,如:部分学者认为水分子向玻璃内部扩散的过程主导了水与石英玻璃的反应过程[23];还有部分学者则认为水与非桥氧反应生成硅羟基的过程在石英玻璃与水的反应过程中起到了主导作用[24]。上述因素如何主导石英与水的反应过程是未来研究关于石英玻璃在溶液环境下失效过程中需要探索的重点,而基于分子尺度的反应过程动力学计算机模拟以及基于先进表征手段的精确实验数据的获取,可以为解析石英和水反应过程的分子尺度动力学机理提供关键证据和依据。

2　Na_2O-SiO_2 玻璃

石英玻璃耐水性极好,但熔点高(1 713 ℃),常规方法无法熔制。通过引入 Na_2O 可以明显降低玻璃熔点,如引入质量分数约为 25% 的 Na_2O,可以将系统的熔点降低至 ~800 ℃。但是,NaOH 在纯水中是易溶物质(常温、常压下 NaOH 溶解度为 109 g/100 mL,是石英溶解度的近 10^4 倍),因此,钠含量越多 Na_2O-SiO_2 体系玻璃的耐水性越差,甚至变成水溶性固体。

为了开发耐水性好的玻璃配方,深入理解玻璃和水的化学反应机理至关重要。Na_2O-SiO_2 玻璃体系是多组分硅酸盐玻璃体系中最简单和最基本的模型体系。关于 Na_2O-SiO_2 玻璃体系的耐水性问题,已有大量基于实验研究的报道。但是,由于拟探测区域分子和离子团类型的复杂性以及实验表征技术的局限性,目前关于 Na_2O-SiO_2 体系玻璃和水的反应机理仍存在诸多争议。如该领域普遍认为 H^+ 传输是玻璃腐蚀的根本原因,但关于硅酸盐玻璃中 H^+ 的传输机制存在分歧。Tomozawa 等[6,23]认为水分子在玻璃中的扩散主导 H^+ 的传输,而 Sterpenich 等[25]则认为 H^+ 和 Na^+ 间的离子交换主导 H^+ 的传输。

计算机模拟是理解玻璃和水反应过程及机理的重要方法。各种模拟方法，如从头算分子动力学（AIMD）、传统分子动力学（CMD）以及动力学蒙特卡洛（KMC）等原子尺度及介观尺度计算机模拟方法，已经应用到玻璃和水的反应机理研究。AIMD 方法对实验输入数据的依赖性小，但计算效率低，目前无法对大的体系进行计算。由于计算效率高，基于精确经验势的 CMD 方法可以对大的体系进行较长时间的计算，因而可以很好地模拟玻璃近、中长程有序结构及合理的冷却制备过程等实际特征。但是，如何获取玻璃实际特征，特别是能够描述化学反应特征的经验势是该方法面临的瓶颈问题。

最近国际上出现的反应力场（ReaxFF）势函数，通过与 CMD 方法结合可以给出玻璃和水反应的详细结构和动力学信息。邓路博士等[26-27]通过进一步优化 Na-Si-O-H 体系 ReaxFF 势函数的参数，采用 CMD 方法详细模拟了 Na_2O-SiO_2 体系玻璃的结构以及 Na_2O-SiO_2 体系玻璃与水反应形成的各种离子簇及反应过程，进一步深入阐释了 Na_2O-SiO_2 体系玻璃与水反应过程的控制因素和相关机理（见图 2），主要包括以下三个特征：（1）在玻璃的近表面区发生反应 I，即浓度差驱动的水扩散并随即与非桥氧发生化学反应，具体过程为水分解为 H_3O^+ 和 OH^-，质子与非桥氧附近的 Na^+ 交换形成≡Si—OH 群，反应消耗了一个水分子，产生一个≡Si—OH 基团和一个 OH^-。（2）在近玻璃块体区域发生反应 II，即可逆的质子交换反应，是主导反应。反应 II 具有可逆性，因而比反应 I 要慢得多。（3）在亚表面区域发现上述两个反应同时存在。即水的输运是通过水的扩散和质子交换两个反应同时发生的。该认识为进一步深入理解多组分硅酸盐玻璃和水的更复杂反应过程提供了基础。

$$\equiv Si—O^{---}Na + H_2O \longrightarrow \equiv Si—OH + Na^+ + OH^- \tag{4}$$

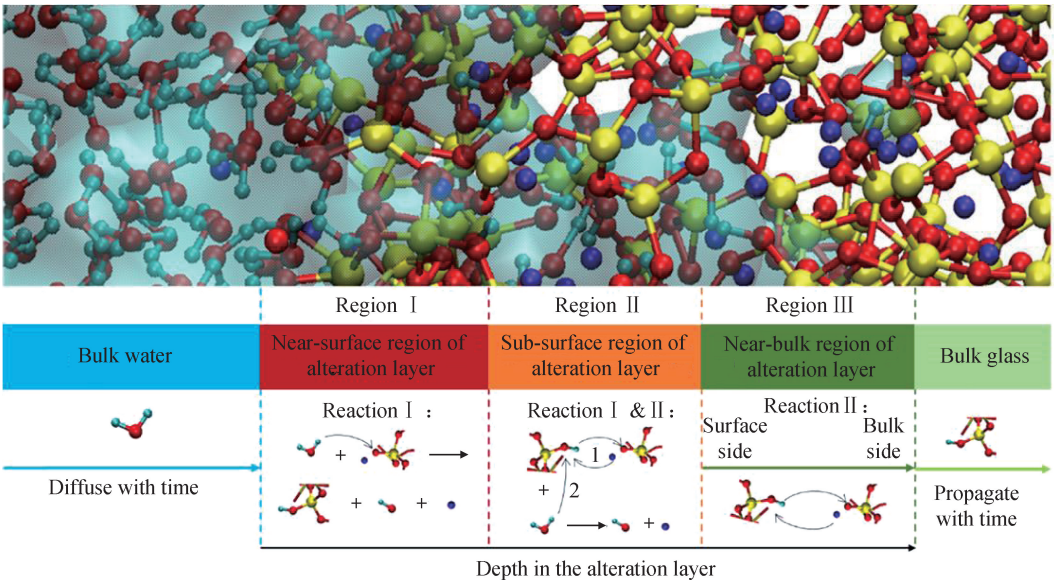


图 2　钠硅玻璃和水的反应过程机理示意图。近表面区由反应 I 主导；亚表面区则由反应 I 和反应 II 主导；近块体区则由反应 II 主导。图中球从大到小依次代表硅、氧、钠和氢原子，与硅配位的是氧原子，钠游离在空隙处[26]

Fig. 2　Schematic diagram of the mechanisms for reactions between sodium silicate glass and water. The near-surface region is dominated by reaction I; the sub-surface region is dominated by reaction I and reaction II; the near-bulk region is dominated by reaction II. The balls in the diagram represent silicon, oxygen, sodium and hydrogen atoms in order from largest to smallest, coordinated with silicon are oxygen atoms, and sodium free in the gap[26]

3　Na_2O-B_2O_3-SiO_2 玻璃

向 Na_2O-SiO_2 玻璃中引入少量的 B_2O_3，B^{3+} 将争夺游离氧以［BO_4］形式存在，玻璃网络连接度增加，基本结构单元［SiO_4］、［BO_4］共顶点连接。由于［BO_4］的体积小于［SiO_4］，网络结构较 Na_2O-SiO_2 玻璃更加紧凑。

在浓度梯度驱动下,钠硼硅玻璃表面的 H^+ 向内扩散,与玻璃次外层的 Na^+ 进行离子交换后,可能发生两种反应[28],见式(5)~(8)。Geneste 等[28]通过第一性原理计算发现,式(5)中 Na^+ 的平均取代能为 0.8 eV,式(7)中 Na^+ 的平均取代能为 1.86 eV,可见式(5)的取代能小,式(5)~(6)反应更容易发生,因此,产物以≡B—OH、═B—OH 为主。而≡B—OH 中的 O—B 键在 H^+ 极化作用下,成为不稳定的四配位单元[28-29],能进一步被转化为更稳定的三配位═B—OH,直至最终生成硼酸($B(OH)_3$)[28,30]。

$$\equiv B—O—B—O\cdots Na^+ + H_2O \longrightarrow \equiv B—O—B—O—H + NaOH \tag{5}$$

$$\equiv B—O\cdots B—O—H + H_2O \longrightarrow \equiv B—OH + \text{═}B—OH + OH^- \tag{6}$$

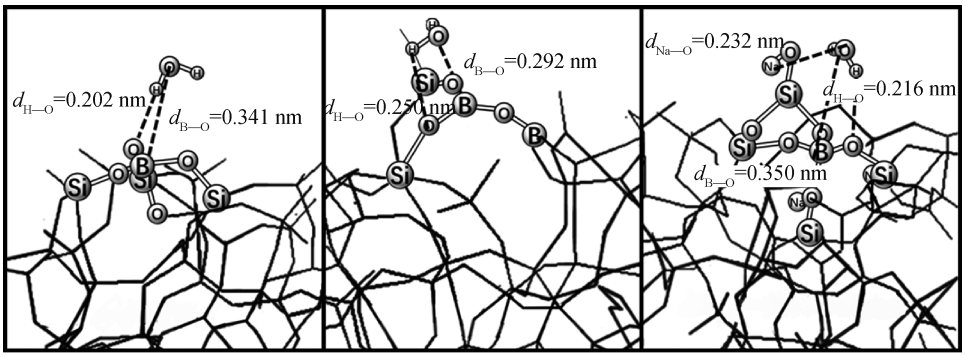
$$\equiv Si—O—B—O\cdots Na^+ + H_2O \longrightarrow \equiv Si—O—B—O—H + NaOH \tag{7}$$

$$\equiv Si—O\cdots B—O\cdots H + H_2O \longrightarrow \equiv Si—OH + \text{═}B—OH + OH^- \tag{8}$$

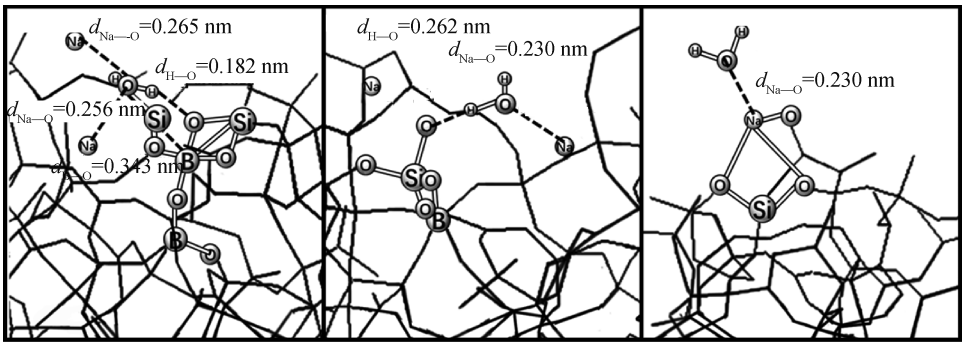
向 Na_2O-SiO_2 玻璃体系中进一步引入 B_2O_3,可明显提升玻璃的耐水性,因而以 Na_2O-B_2O_3-SiO_2 为基础的硼硅玻璃在日用器皿、生物医疗以及核废料处置等领域均具有广泛应用。但是,以纯水为溶剂时硼酸归属于可溶物质(常温常压下硼酸溶解度为 4.87 g/100 mL,约为石英的 400 倍),因此该类玻璃的耐水性比石英玻璃差。实验证实,该类玻璃置于水中,钠和硼将依次溶出,最后留下富硅的表面改变层[31]。美国康宁公司发明的 Vycor®玻璃就是根据这个原理而研制的一款高硅氧玻璃。此外,该类玻璃还存在硼反常现象,即玻璃的性质随着硼和网络修饰体离子比例的变化发生非单调演化的现象。也正是由于硼反常现象,该类玻璃的耐水性会在某一比值处出现极大值。目前,该性质非单调演化的结构起源已经明确归属于四配位硼(B^{IV})的形成和非桥氧形成的竞争。

向 Na_2O-SiO_2 玻璃中引入 B_2O_3,玻璃的结构将因三配位硼(B^{III})和四配位硼(B^{IV})的出现而发生较大变化。最近,在运用 CMD 方法合理模拟了组成为 $9Na_2O \cdot 30B_2O_3 \cdot 61SiO_2$ 的玻璃结构后,Jabraoui 等[32]进一步运用 Car-Parrinello AIMD 计算方法详细地探索了该玻璃表面 B^{III}、B^{IV} 和 Na^+ 周围环境变化所引起的水的吸附及与水反应的原子尺度过程(见图 3)。研究发现:(1)钠和水分子之间较高的结合能是水分子在该类玻璃中传输的主要原因;(2)B^{IV} 单元因带负电,需要一个 Na^+ 做电荷平衡体,因而该位置与水分子具有很高的相互作用能,并成为优先侵蚀位;(3)与具有憎水特性的 Si^{IV} 位和包含更容易与水作用 Na^+ 的 B^{IV} 位相比,Na_2O-B_2O_3-SiO_2 玻璃的 B^{III} 位更容易优先无分解吸附水分子,并最终通过水的分解形成硼羟基和硅羟基,从而导致该类玻璃的腐蚀;(4)考虑到模拟计算中并没有观察到硅羟基的形成必然伴随着 Na^+ 的析出这一现象,因此质子消耗的过程并不是一个简单的离子交换过程,需要进一步深入研究。

此外,受限于可模拟的系统大小和计算成本,第一性原理计算在多组分玻璃与水的反应模拟上的应用存在较大挑战。另一方面,由于硼硅酸盐玻璃中存在的硼配位数转变和其他复杂结构单元,以及与水反应过程中产物类型、反应活性等方面的要求,可用于描述硼硅酸盐玻璃与水反应的经验势参数开发难度较大,相关的分子动力学模拟研究也因此难以展开。因此,相关经验势参数开发的工作亟需展开。



(a) ΔE_{ads}=−31.76 kJ/mol　(b) ΔE_{ads}=−19.00 kJ/mol　(c) ΔE_{ads}=−99.00 kJ/mol



(d) ΔE_{ads}=−117.10 kJ/mol　(e) ΔE_{ads}=−121.02 kJ/mol　(f) ΔE_{ads}=−62.11 kJ/mol

图 3　$9Na_2O$-$30B_2O_3$-$61SiO_2$ 玻璃表面不同位置与吸附水的相互作用能及结构示意图。模拟的具体位置如下：(a) B^{III}-1：B^{III} 与三个 Si^{IV} 相连；(b) B^{III}-2：B^{III} 与两个 Si^{IV} 和一个 B^{III} 相连；(c) B^{IV}-1：B^{IV} 与四个 Si^{IV} 相连，附近有一个 Na^+；(d) B^{IV}-2：B^{IV} 与两个 Si^{IV} 和一个 B^{IV} 相连，附近存在两个 Na^+；(e) Na^+ 富集处：靠近 Si^{IV} 的富含钠的区域；(f) 纯 Na：玻璃表面孤立的 Na^+（ΔE_{ads} 代表不同结构位置吸附单个水分子时的相互作用能）[32]

Fig. 3　$9Na_2O$-$30B_2O_3$-$61SiO_2$ glass surface at different sites and adsorption water interaction energy and structure diagram. The specific locations of the simulation are as follows: (a) B^{III}-1: B^{III} is connected to three Si^{IV} atoms; (b) B^{III}-2: B^{III} is connected to two Si^{IV} atoms and one B^{III} atom; (c) B^{IV}-1: B^{IV} is connected to four Si^{IV} atoms with one Na^+ nearby; (d) B^{IV}-2: B^{IV} is connected to two Si^{IV} atoms and one B^{IV} atom with two Na^+ nearby; (e) rich Na^+: the region rich in sodium close to Si^{IV}; (f) pure Na: the most exposed and isolated Na^+ ion on the surface (ΔE_{ads} represent the interaction energy of different structural units adsorbing single water molecule)[32]

4　结语与展望

本文详细阐述了石英玻璃、Na_2O-SiO_2 玻璃和 Na_2O-B_2O_3-SiO_2 玻璃三个广泛研究的模型玻璃体系耐水性差异的物理和化学起源，并结合最新的多尺度模拟计算结果，总结了三种玻璃与水在原子尺度上相互作用过程和机理的最新研究进展。考虑到水和玻璃间复杂的界面反应及涉及的众多离子团相互作用，研究人员对多组分复杂体系玻璃与水的相互作用过程和机理还知之甚少，还无法阐明某些特殊多组分复杂体系玻璃耐水性良好的原因，但是，基于研究的结果，通过玻璃组成设计及结构调整等，可以有效提升玻璃的耐水性，为优化复杂体系玻璃的耐水性提供理论支撑。可以预期，随着表征技术的进步，结合多尺度计算机模拟方法的改进，对水和玻璃相互作用过程和机理认识的深入必将指导研究人员开发出更高性能的玻璃，更好地满足人类的需求。

参 考 文 献

[1] HATHERINGTON G. Water in vitreous silica Part 1. Influence of water content on the properties of vitreous silica[J]. Physics & Chemistry of Glasses, 1962(3-4): 129-133.

[2] PIERCE E M, FRUGIER P, CRISCENTI L J, et al. Modeling interfacial glass-water reactions: recent advances and current limitations[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2014, 5(4): 421-435.

[3] REBISCOUL D, FRUGIER P, GIN S, et al. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 342(1/2/3): 26-34.

[4] REBISCOUL D, VAN DER LEE A, RIEUTORD F, et al. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 326(1): 9-18.

[5] GIN S, JOLLIVET P, FOURNIER M, et al. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6360.

[6] DAVIS K M, TOMOZAWA M. Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 185(3): 203-220.

[7] KURODA M, TACHIBANA S, SAKAMOTO N, et al. Water diffusion in silica glass through pathways formed by hydroxyls[J]. American

Mineralogist, 2018, 103(3): 412-417.

[8] AMMA S I, KIM S H, PANTANO C G. Analysis of water and hydroxyl species in soda lime glass surfaces using attenuated total reflection (ATR)-IR spectroscopy[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(1): 128-134.

[9] GEISLER T, DOHMEN L, LENTING C, et al. Real-time in situ observations of reaction and transport phenomena during silicate glass corrosion by fluid-cell Raman spectroscopy[J]. Nature Materials, 2019, 18(4): 342-348.

[10] GIN S, MIR A H, JAN A, et al. A general mechanism for gel layer formation on borosilicate glass under aqueous corrosion[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(9): 5132-5144.

[11] AMMA S I, LUO J W, KIM S H, et al. Effect of glass composition on the hardness of surface layers on aluminosilicate glasses formed through reaction with strong acid[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(2): 657-665.

[12] GIN S. Open scientific questions about nuclear glass corrosion[J]. Procedia Materials Science, 2014, 7: 163-171.

[13] GIN S, BEAUDOUX X, ANGÉLI F, et al. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(18/19): 2559-2570.

[14] LIU H S, HAHN S H, REN M G, et al. Searching for correlations between vibrational spectral features and structural parameters of silicate glass network[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(6): 3575-3589.

[15] LIU H S, NGO D, REN M G, et al. Effects of surface initial condition on aqueous corrosion of glass: a study with a model nuclear waste glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(4): 1652-1664.

[16] NGO D, LIU H, CHEN Z, et al. O and SiOH on a boroaluminosilicate glass corroded in aqueous solution[J]. npj Materials Degradation, 2020, 4: 1-14.

[17] DU J C, RIMSZA J M. Atomistic computer simulations of water interactions and dissolution of inorganic glasses[J]. Npj Materials Degradation, 2017, 1: 16.

[18] MAHADEVAN T S, SUN W, DU J C. Development of water reactive potentials for sodium silicate glasses[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2019, 123(20): 4452-4461.

[19] RIMSZA J M, DU J C. Interfacial structure and evolution of the water-silica gel system by reactive force-field-based molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(21): 11534-11543.

[20] BENNETT P, MELCER M E, SIEGEL D, et al. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25 ℃[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 1521-1530.

[21] RIMSTIDT J D. Rate equations for sodium catalyzed quartz dissolution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 167: 195-204.

[22] CRUNDWELL F K. On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions[J]. ACS Omega, 2017, 2(3): 1116-1127.

[23] DAVIS K M, TOMOZAWA M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 201(3): 177-198.

[24] MAHADEVAN T S, GAROFALINI S H. Dissociative chemisorption of water onto silica surfaces and formation of hydronium ions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(5): 1507-1515.

[25] STERPENICH J, LIBOUREL G. Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(50/51): 5446-5451.

[26] DENG L, MIYATANI K, AMMA S I, et al. Reaction mechanisms and interfacial behaviors of sodium silicate glass in an aqueous environment from reactive force field-based molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(35): 21538-21547.

[27] DENG L, MIYATANI K, SUEHARA M, et al. Ion-exchange mechanisms and interfacial reaction kinetics during aqueous corrosion of sodium silicate glasses[J]. Npj Materials Degradation, 2021, 5: 15.

[28] GENESTE G, BOUYER F, GIN S. Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(28/29): 3147-3152.

[29] ZAPOL P, HE H Y, KWON K D, et al. First-principles study of hydrolysis reaction barriers in a sodium borosilicate glass[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2013, 4(4): 395-407.

[30] GEORGE J L, BROW R K. In-situ characterization of borate glass dissolution kinetics by μ-Raman spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 426: 116-124.

[31] COLLIN M, FOURNIER M, FRUGIER P, et al. Structure of international simple glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions[J]. npj Materials Degradation, 2018, 2: 4.

[32] JABRAOUI H, CHARPENTIER T, GIN S, et al. Atomic insights into the events governing the borosilicate glass-water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(14): 7919-7931.