

Molecular Dynamics Simulation for the Micro-Structure of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics

Yonghao Zhang, Jinlong Zhang, Shengwei Li, Kaixuan Cui, Jianjian Wang

School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong
Email: 18366187530@163.com

Received: Jan. 31st, 2019; accepted: Feb. 12th, 2019; published: Feb. 19th, 2019

Abstract

In this paper, MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics were calculated by using a molecular dynamics method in this paper, and the microstructure characteristics of the system and the influence of SiO₂ content on its network structure were obtained. It is shown by the calculation results that: In the MAS system at high temperature, the mean square displacement (MSD) of Mg²⁺ is the largest, followed by Al³⁺, followed by O²⁺ and the MSD of Si⁴⁺ is the smallest. The binding force between Si and O in MAS glass-ceramics is the strongest, followed by the force between Al and O, and the binding force between Mg and O is the weakest. The number of tetrahedrons is from more to less, followed by [SiO₄] and [AlO₄]. With the increase of SiO₂ content, the number of [SiO₄] tetrahedrons gradually increased, and the number of [AlO₄] tetrahedrons increased at first and then decreased, and finally reached a state of equilibrium.

Keywords

MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics, Molecular Dynamics Simulation, Micro-Structure, SiO₂

MgO-Al₂O₃-SiO₂系微晶玻璃微观结构的分子动力学模拟

张永豪, 张金龙, 李省伟, 崔凯旋, 王健健

山东建筑大学, 材料科学与工程学院, 山东 济南
Email: 18366187530@163.com

收稿日期: 2019年1月31日; 录用日期: 2019年2月12日; 发布日期: 2019年2月19日

摘要

本文对MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)微晶玻璃的高温体系的微观结构进行了分子动力学模拟, 得出该体系微观体系结构特点以及SiO₂含量对其网络结构的影响。计算结果显示: 在MAS高温体系中, Mg²⁺的均方位移最大, 其次是Al³⁺, 然后是O²⁺, Si⁴⁺的均方位移最小。MAS系微晶玻璃中Si和O之间的作用力最强, Al和O之间的作用力次之, Mg和O之间的结合力最弱。四面体数量由多到少依次是[SiO₄]、[AlO₄], 随着SiO₂含量增多[SiO₄]数量逐渐增加, [AlO₄]数量随SiO₂含量的增加呈现先增加然后减少最终趋向平稳的现象。

关键词

MgO-Al₂O₃-SiO₂系微晶玻璃, 分子动力学模拟, 微观结构, SiO₂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

微晶玻璃(玻璃陶瓷)多年来一直受到研究人员的广泛关注, 其中 MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)系具有良好绝缘性和抗热震性、高机械强度、低介电常数等优异特性, 可广泛应用于雷达天线罩、集成电路基片、硬盘基板和红外辐射材料等新材料[1] [2] [3]。在微晶玻璃的发展中, 人们越来越发现对微晶玻璃的高温微观结构研究的重要性, 同时现在的分析测试手段不能完全了解微晶玻璃的高温微观结构。

在计算机的发展和多势体[4] [5] [6]研究深入的现在, 更多的科研工作者开始利用分子动力学模拟来解决实验中难以解决的问题[7] [8] [9]。本文将通过 Materials Studio 对镁铝硅系微晶玻璃的高温融化状态进行分子动力学模拟研究, 计算体系的高温微观结构特点及不同含量的 SiO₂ 对其微观体系结构的影响。

2. 模拟过程及参数设置

在计算过程中建立模型的首要原则是保证体系的电中性, 同时需要保持体系中较高的硅含量, 这样才可以形成致密的网络结构。在综合考虑计算机的计算能力和能代表 MAS 系微晶玻璃的粒子数量情况下, 本次模拟确定了系统中粒子量保持在 1300 左右[10], 表 1 展示了每组中粒子的具体数量。

Table 1. Composition of seven different initial models of MAS system

表 1. 七组体系初始模拟的具体数据

组号	SiO ₂	SiO ₂ /%	粒子总数
1	195	48.1	1215
2	205	49.4	1245
3	215	50.6	1275
4	225	51.7	1305
5	235	52.8	1335
6	245	53.8	1365
7	255	54.8	1395

本次计算的降温机制如图 1 所示, 降温过程为先让计算模型在 6000 K 下运行 20 ps, 得到无序和充分熔融的体系, 然后用 40 ps 的时间降温至 2000 K, 在 2000 K 弛豫 20 ps; 然后经过 20 ps 时间冷却到 1800 K, 最后在 1800 K 温度下弛豫 20 ps, 保证体系处于稳定的高温熔体状态。

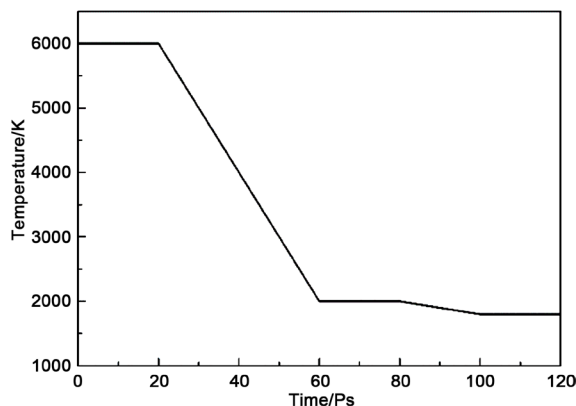


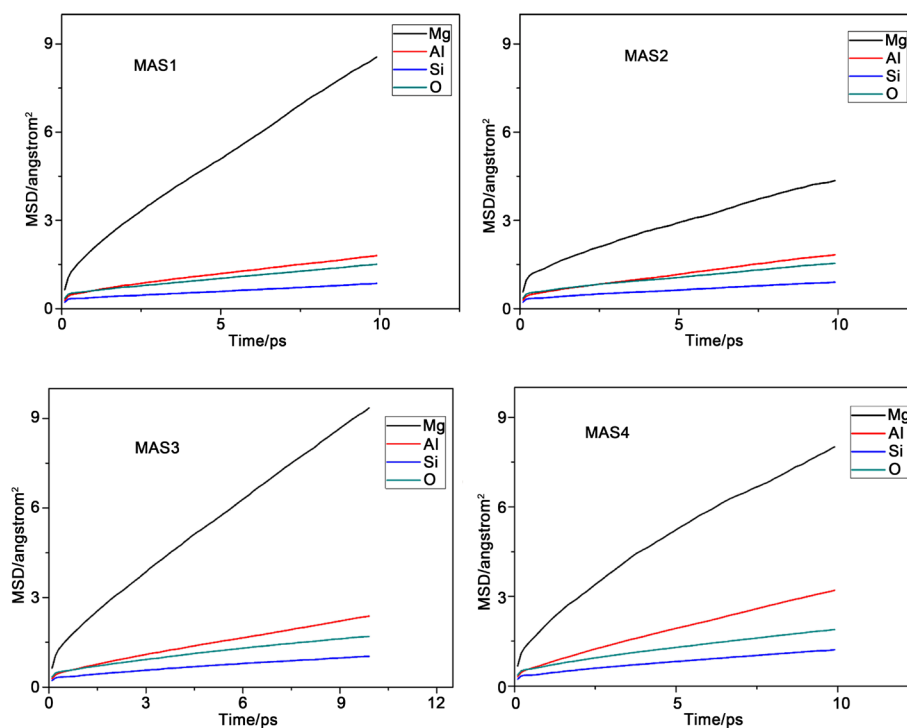
Figure 1. Temperature change in calculation

图 1. 计算中的温度变化图

3. 结果和分析

3.1. 均方位移分析

图 2 是不同组各原子的均方位移(MSD)变化图。均方位移大小反映了体系中粒子的活跃程度, 均方位移量越大, 表明粒子在体系中越活跃, 其他粒子对该粒子束缚力越小。反之, 粒子在体系中位移量越小, 表明粒子在体系中的活跃性差, 其他粒子对该粒子的束缚能力强。从图中能够得出各组分中不同原子的均方位移量, 它们的迁移速率关系均为 $Mg^{2+} > Al^{3+} > O^{2-} > Si^{4+}$, 这满足微晶玻璃内部粒子的运动特征。



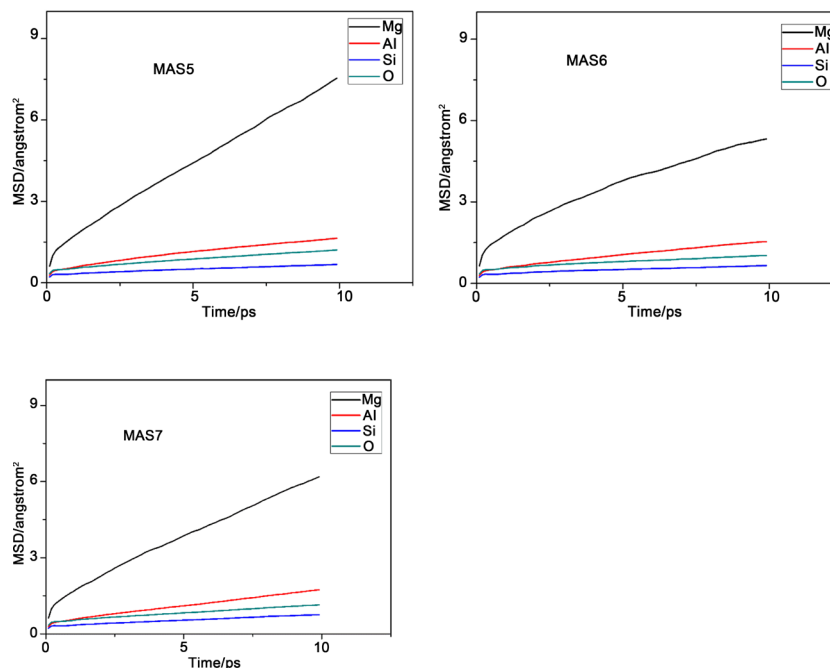


Figure 2. Mean square displacement (MSD) of various particles in the different component
图 2. 不同组各粒子的均方位移(MSD)图

出现这种现象的原因是硅离子作为网络形成子参与了网络结构的构建，处于网络中间。镁离子处于游离态不参与网络结构组成，而铝离子作为网络中间体只有在特定条件下才会参与到结构中，有一部分不存在于网络结构之中，氧离子有部分作为桥氧处于网络内部，另外有部分作为非桥氧在网络的边缘活跃性高，所以氧离子的均方位移量比网络形成子硅离子大，但是由于体系中三氧的笼蔽效应导致了体系中氧离子的整体均方位移降低，所以铝离子的均方位移量比氧离子大。

3.2. 四面体分析

由图 3 可以得出，高温体系中 $[\text{SiO}_4]$ 的数量比 $[\text{AlO}_4]$ 的数量多。当 SiO_2 含量增多时，该体系中 $[\text{SiO}_4]$ 数量逐渐增多，这表明 $[\text{SiO}_4]$ 内部作用力最大，受其他元素的影响小，Si 和 O 具有比 Al 和 O 更强的结合能力。而 $[\text{AlO}_4]$ 数量随 SiO_2 含量的增加呈现先增加然后减少最终趋向平稳的现象，并且在 SiO_2 含量达到 50.6%时，在镁铝硅玻璃陶瓷网络里 $[\text{AlO}_4]$ 数量达到最大值 161 个，出现这种现象的原因是铝离子是以网络中间体形式处于玻璃陶瓷网络结构中，只有在特定的情况下铝离子才可以进入网络结构中成为网络中间体。随着 SiO_2 含量继续不断增加，网络结构变的越来越完整，此时 $[\text{AlO}_4]$ 的数量几乎不再变化。

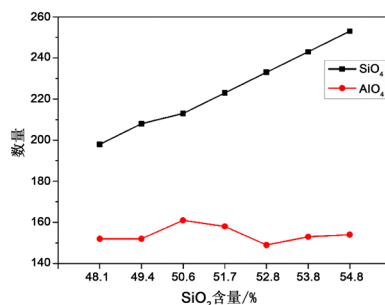


Figure 3. Change in the number of tetrahedrons of each component
图 3. 各组四面体数量示意图

3.3. 径向分布函数分析

第四组分中, Mg、Al、Si 三种粒子数之比为 2:4:5, 这是堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 中的原子比, 因此是一种较稳定的配方, 所以以此组进行分析 MAS 系微晶玻璃微观熔融结构特征。

由图 4 可以看出 Si-O、Al-O、Mg-O 对应的第一峰峰形尖锐程度明显递减, 表明 Si 和 O 两者的相互作用力最大, 组成的团簇结构最牢固, Al 和 O 的相互作用力次之, Mg 和 O 之间作用力最小。并且同种原子之间没有第一尖锐峰, 证明同种原子之间没有团聚现象。

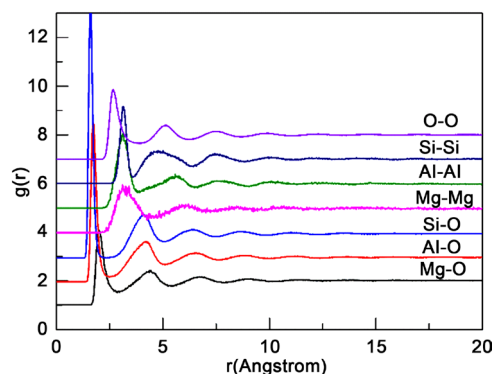


Figure 4. Radial distribution function (RDF) among various particles in the fourth group
图 4. 第四组各粒子间的径向函数分布图

4. 结论

本文利用 Materials Studio 软件对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的高温体系的微观结构进行了分子动力学模拟, 计算分析了该体系微观结构特点和 SiO_2 含量对其网络结构的影响, 得出以下结论:

- 1) 不同离子在 MAS 微晶玻璃熔融网络结构中均方位移大小关系为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{O}^{2-} > \text{Si}^{4+}$ 。
- 2) 在 MAS 微晶玻璃高温体系中, $[\text{SiO}_4]$ 的数量最多, 其次是 $[\text{AlO}_4]$ 的数量, 随着 SiO_2 含量增多 $[\text{SiO}_4]$ 数量逐渐增加, $[\text{AlO}_4]$ 数量随 SiO_2 含量的增加呈现先增加然后减少最终趋向平稳的现象。
- 3) MAS 系微晶玻璃中 Si 和 O 之间的作用力最强, Al 和 O 之间的作用力次之, Mg 和 O 之间的结合力最弱。

参考文献

- [1] 郑孝英, 李毅恒, 冯康露, 何奥希, 陈菓. 堇青石基透波材料的抗热震性能分析[J]. 工业加热, 2016, 45(6): 17-19.
- [2] 张谦, 何涌. 粉煤灰堇青石玻璃陶瓷的抗热震性能[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(5): 38-41.
- [3] 赵莹, 陆雷, 张朱军. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃的研究进展[J]. 新技术新工艺, 2006(9): 67-70.
- [4] Alfonso, P., Gianluca, M., Cristina, M.M., Cormack, A.N. and Ulderico, S. (2006) A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 11780-11795. <https://doi.org/10.1021/jp0611018>
- [5] Okuno, M. and Kawamura, K. (1995) Molecular Dynamics Calculations for $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Pyrope) and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) Glass Structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **191**, 249-259. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00320-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00320-7)
- [6] 丁元法, 张跃, 张凡伟, 张大海, 李仲平. 石英玻璃高温分子动力学模拟中的势函数[J]. 物理化学学报, 2008, 24(5): 788-792.
- [7] 罗旋, 费维栋, 李超, 姚忠凯. 材料科学中的分子动力学模拟研究进展[J]. 材料科学与工艺, 1996(1): 124-128.
- [8] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5-8.

-
- [9] 王健健, 刘立强, 胡文广, 郝建林, 崔凯旋, 孙明杰. 分子动力学探究 Fe~(3+)对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃微观结构的影响[J]. 中国陶瓷, 2017(4): 34-37.
- [10] 李荣娟, 孙民华. 熔融 ZnCl₂ 玻璃转变动力学减慢的分子动力学模拟[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2009, 25(2): 62-64.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org