

Al₂O₃ 取代 SiO₂ 对铝硅酸盐玻璃结构和性能影响的分子动力学

王超凡¹, 钟 聪¹, 胡 浩¹, 曾惠丹¹, 祖 群²

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 中材科技股份有限公司南京玻璃纤维研究设计院, 南京 210012)

摘 要: 采用分子动力学模拟研究了 Al/(Al+Si) 摩尔比对碱铝硅酸盐玻璃短中程结构、弹性模量的影响。研究发现: 随着 Al/(Al+Si) 比增大, 玻璃网络中非桥氧向桥氧及三键氧转变; 其中 Al/(Al+Si) 比大于 0.3 时, 非桥氧主要转变为三键氧。随着 Al/(Al+Si) 比增大, 结构单元向高聚合度转变, 玻璃网络连通性增加, 从而玻璃的弹性模量升高。通过模拟计算其弹性模量随 Al/(Al+Si) 比的增大而增大, 与实验数据一致, 验证了利用分子动力学模拟来指导高模量玻璃组成设计的可行性。

关键词: 碱铝硅酸盐玻璃; 分子动力学模拟; 微观结构; 玻璃模量

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0886-08

网络出版时间: 2022-03-22



Effect of Al₂O₃ Substituting SiO₂ on Structure and Properties of Aluminosilicate Glass *via* Molecular Dynamics Analysis

WANG Chaofan¹, ZHONG Cong¹, HU Hao¹, ZENG Huidan¹, ZU Qun²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Nanjing Glass Fiber Research and Design Institute, Sinoma Science and Technology Co. Ltd., Nanjing 210012, China)

Abstract: The influence of Al/(Al+Si) molar ratio on the short-/mid-range structure and elastic modulus of alkali aluminosilicate glass was investigated *via* molecular dynamics simulation. The results show that the non-bridging oxygen in the glass network transforms to bridging oxygen and triple-bonded oxygen as the ratio of Al/(Al+Si) increases. When the ratio of Al/(Al+Si) > 0.3, the non-bridging oxygen mainly changes to triple bond oxygen. The structural units transform to a high degree of polymerization, the connectivity of the glass network increases, and the elastic modulus of the glass increases as the ratio of Al/(Al+Si) increases. The elastic modulus of glass increases with the increase of Al/(Al+Si) molar ratio. The data calculated by the simulation are consistent with the experimental results, thus verifying a feasibility of using the molecular dynamics simulation to improve the glass composition.

Keywords: alkali aluminosilicate glass; molecular dynamics simulation; microstructure; glass modulus

碱铝硅酸盐玻璃铝硅网络结构稳固, 因此具有优良的抗冲击性、抗划伤性及高硬度高模量等力学性能, 在手机盖板领域获得了广泛应用。玻璃模量是影响玻璃抗损伤性能的关键因素, 高的玻璃模量不仅有利于减缓玻璃薄片的下垂并提高玻璃的加工效率^[1], 还有利于提高玻璃的表面抗损伤性能^[2]。随着盖板玻璃行业朝着薄型化和大型化的方向发展, 对于玻璃模量的要求也在不断升高。而玻璃材料模量的提升主要是通过改进玻璃组成设计来实现^[3-4]。

由于玻璃的非晶态结构, 当前的实验测试手段(如 Raman、X 射线光电子能谱及中子衍射等)无法提供精确的原子结构信息^[5]。近些年来, 分子动力学(MD)模拟为研究玻璃材料的结构和性能提供了一种有效的途径。MD 模拟可通过运行数千到数百万原子的系统来模拟玻璃的形成过程, 不仅可以获得玻璃的原子结构信息, 还可用来计算扩散系数和振动光谱等动态特性^[6-8]。近年来分子动力学模拟被广泛应用于硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃以及磷酸盐玻

收稿日期: 2021-12-12。 修订日期: 2021-12-28。

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC51872092, 52072122); 国家重点研发计划项目(2021YFB3701600)。

第一作者: 王超凡(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 曾惠丹(1976—), 女, 教授。

Received date: 2021-12-12. Revised date: 2021-12-28.

First author: WANG Chaofan (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 10161483@mail.ecust.edu.cn

Correspondent author: ZENG Huidan (1976—), female, Professor.

E-mail: hdzeng@ecust.edu.cn

璃等多种玻璃体系^[9-11]。Harris 等^[12]利用分子动力学模拟研究了 $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中各元素响应施加应力的作用,发现相较于其他元素,Al 周围原子结构变形后恢复的能力更强。Lodesani 等^[13]利用分子动力学模拟研究 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃体系的中短程结构,阐明了混合碱效应的结构起源。相对于实验而言,分子动力学模拟在时间和资源的节约上都有着独特的优势;并且碱铝硅酸盐玻璃的熔制温度高、高温黏度大,生产难度大,生产成本高,采用传统的试验方法会消耗大量资源。因此,把分子动力学模拟用作提取碱铝硅酸盐玻璃的结构细节的有效替代手段,来研究玻璃组成、结构与性能之间的关系。

采用分子动力学的方法,研究不同 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 摩尔比的组成改变对于碱铝硅酸盐玻璃中短程结构的影响,探究其中短程结构对于玻璃弹性模量的影响,对碱铝硅酸盐玻璃的组成设计与开发提供理论指导。

1 模拟细节

本工作研究的玻璃组成为 $15\text{Na}_2\text{O-10MgO-x/2Al}_2\text{O}_3\text{-(100-x)SiO}_2$, ($x=0, 10, 30$ 和 50), 对应的 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比为 $0, 0.1, 0.3, 0.5$ 。用铝离子替代硅离子的同时,使网络改性剂离子提供的正电荷与网络形成体离子的数量的比率保持恒定。将 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比为 $0, 0.1, 0.3, 0.5$ 的样品分别表示为 AS0、AS10、AS30、AS50。

采用 LAMMPS 软件作为分子动力学模拟工具^[14], 选用结合了短程相互作用和长程库仑相互作用的 Buckingham 公式对原子体系进行模拟计算, Buckingham 公式表达式为:

$$V'_{ij}(r) = A_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

其中: r 为原子对之间的距离; ϵ_0 为真空介电常数; q_i 和 q_j 分别是原子 i 和 j 所带的有效电荷量, A_{ij} 、 ρ_{ij} 和 C_{ij} 为势参数^[5] (见表 1)。

模拟运算使用的是 LAMMPS 软件,采用周期性边界条件命令随机生成大约 5 000 个原子的晶胞模型,积分步长设置为 1 fs,采用熔融淬火的方法模拟玻璃的制备。首先采用 NVT 系综,在 300 K 恒定体积和温度运行 60 ps 进行弛豫;然后继续采用 NVT 系综,在 3 000 K 运行 100 ps;之后以 1 K/ps 的降温速率冷却到 300 K。为了消除内部应力,采用 NPT 系综在 300 K 下弛豫 60 ps;而后为了获得

密度和结构的变化信息,所有的结构都使用了 NVT 和 NVE 系综来弛豫,弛豫时间分别为 60 ps 和 50 ps。最后使用 ISAACS 软件进行数据处理^[15],具体的模拟运算过程如图 1 所示。

表 1 Buckingham 势函数的参数值
Table 1 Parameter values of Buckingham potential function

Bond	A_{ij}/eV	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^6)$
$\text{Si}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$	13 702.910	0.193 817	54.681
$\text{Al}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$	12 201.420	0.195 628	31.997
$\text{Mg}^{2.4}\text{-O}^{-1.2}$	7 063.490	0.210 901	19.210
$\text{Na}^{1.2}\text{-O}^{-1.2}$	4 383.756	0.243 838	30.700
$\text{O}^{-1.2}\text{-O}^{-1.2}$	2 029.220	0.343 645	192.580

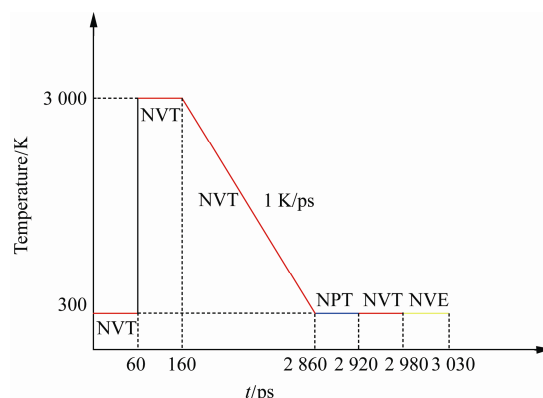


图 1 模拟的计算流程

Fig. 1 Computing process of simulation

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 对密度的影响

玻璃密度随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 取代的变化结果如图 2 所示,结果模拟的密度变化与实验密度^[16]变化有一致的趋势,并且二者之间相对误差低于 2.1%,这说明本工作所选取的势参数在 $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的结构模拟方面有着较好的适用性。

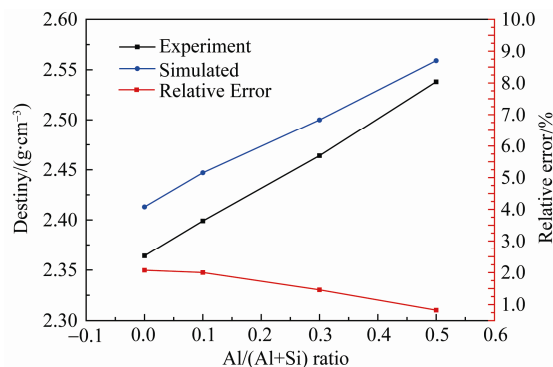


图 2 玻璃密度的实验值以及模拟值

Fig. 2 Experiment data and simulation of glass density

2.2 对分布函数

对分布函数描述距离中心原子一定距离处找到一个原子的概率。玻璃的近程结构可采用对分布函数分析方法(PDF)来描写。图3为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系的 $\text{T}-\text{O}$ ($\text{T}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$)对分布函数,并将原子间键距的模拟结果与文献中已报道的模拟与实验数据列于表2中。从图3可看出, $\text{Si}-\text{O}$ 的键长在 $1.61 \text{ \AA}$ 附近, $\text{Al}-\text{O}$ 键长主要集中在 $1.77 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{O}$ 的键长为 $1.95 \text{ \AA}$, 这与已报道铝硅酸盐玻璃的模拟结果以及通过 EXAFS 获得的实验测试值^[17–23]基本一致; 这说明了 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比的变化不影响玻璃的近程结构, 同时也反映了所选取的势函数在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系的短程结构模拟上有着较好的应用性。

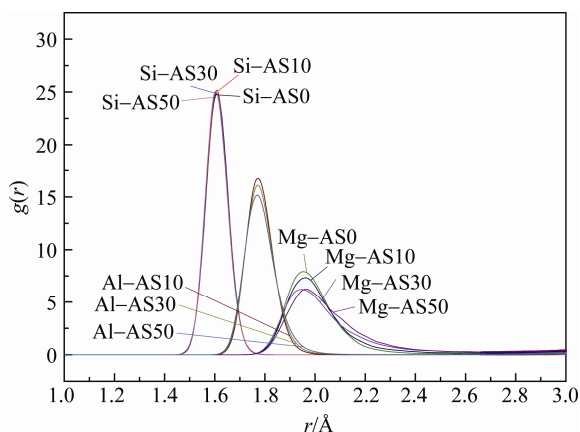


图3 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中对分布函数

Fig. 3 Partial radial distribution functions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

表2 不同原子对键距模拟结果与实验数据的比较

Table 2 Comparison of bond distances of different atom pairs between simulation results and experimental data

Bond	Length/ $\text{\AA}$		
	Simulation in this work	Reported	Experimental
Si—O	1.61	1.59–1.61 ^[17]	1.60–1.61 ^[18]
Al—O	1.77	1.78 ^[19]	1.77 ^[20] , 1.81 ^[21]
Mg—O	1.95	1.95 ^[22]	1.93–1.98 ^[23]
Na—O	2.45	2.44 ^[19]	2.36 ^[18] , 2.56–2.62 ^[21]

2.3 键角分布函数分析

图4为 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的键角分布。图4a可以看出, $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 的键角分布比较集中, 保持在 108.6° , 与理想四面体的键角 $109^\circ 28'$ 很接近, 这说明 Si 在玻璃网络主要以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在。图4b中 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的键角分布也比较集中, 主峰在 107° 左右, 这与其他铝硅酸盐玻

璃文献模拟中的 108° 数值较为一致^[5]。此外, $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的键角分布较宽, 也反映了相对于 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元, $[\text{AlO}_4]$ 结构之间的稳定性更差。从图4c可看到 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 分布存在明显的2个峰, 分别集中在 90° 与 120° 附近, 分别对应于 $[\text{AlO}_4]$ 的共边连

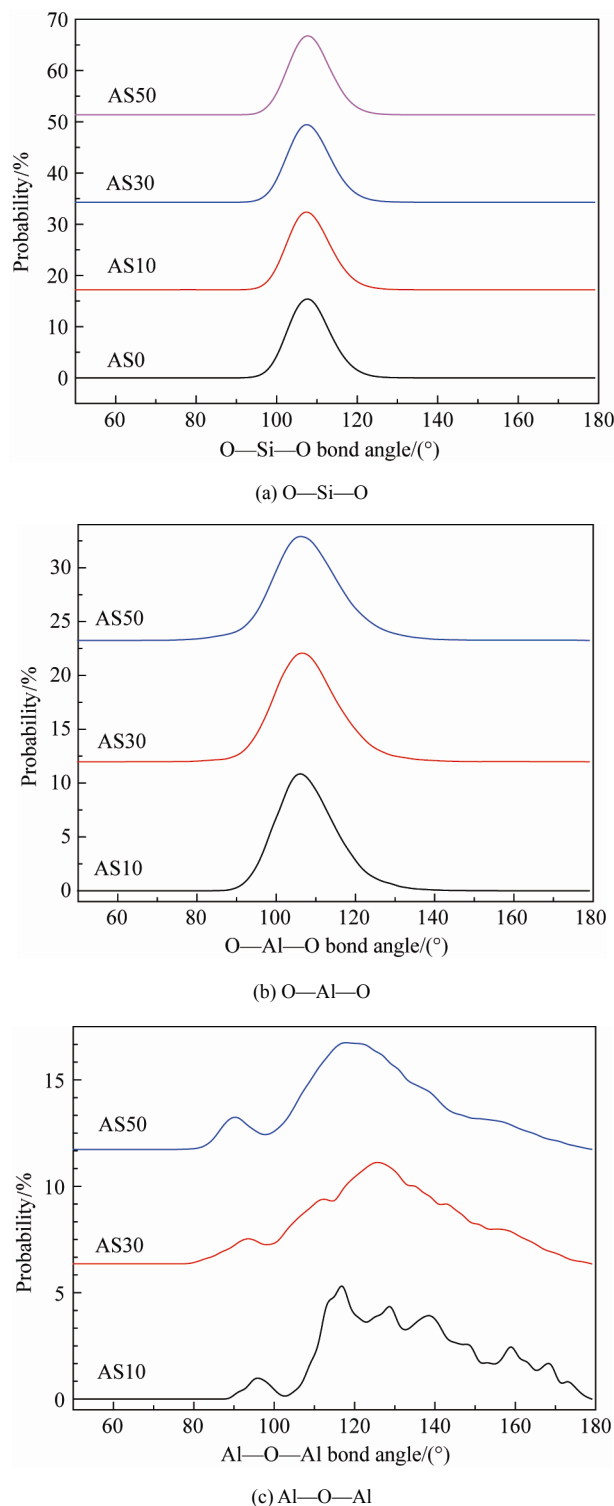


图4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中的键角分布

Fig. 4 Bond angle distribution in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

接(约 90°)与共顶点连接(约 122°)。另外,键角分布类型曲线并不随着 Al/Si 比含量的变化而变化,这也表明 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的近程结构的稳定性。

2.4 O 环境分析

$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中的各种结构单元通过氧原子连接,研究氧原子的分布情况有利于理解玻璃的多面体连接方式以及玻璃网络的聚合度。

图 5a 为不同 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比值的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中不同类型氧原子的分布。可以看出,随着 Al_2O_3 含量的增加,非桥氧(NBO)含量逐渐降低,三键氧(TO)含量逐渐增加,而桥氧(BO)含量则呈现出增加后降低的趋势。这表明在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中, Na^+ 和 Mg^{2+} 离子一方面作为网络外体,破坏桥接的 $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ 键将桥氧转化为非桥氧;另一方面又可作为 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体的电荷补偿器,平衡网络电荷。而当体系中的 Al 原子增加时,需要更多的 Na^+ 和 Mg^{2+} 离子聚集在 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 周围平衡负电荷。因此随着 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比增大,玻璃结构中 BO 含量也在增加,同时导致了 NBO 含量的降低。此外,通过模拟发现玻璃结构中存在一定量的三键氧,并且其含量随着 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比的增大而增加。玻璃结构中三键氧在早期的核磁共振实验也有发现^[18],并且得到了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系分子动力学模拟计算的支持^[24]。三键氧在过铝含量的铝硅酸盐玻璃体系中存在较多,比如在 $15\text{Na}_2\text{O}-30\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$ 体系中,三键氧占比可达到氧原子总数的 15%^[24]。在 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比 >0.3 时,随着 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比的增加,桥氧含量开始降低,而三键氧含量明显升高,这应该是过量的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 结构单元出现在网络中,吸引了大量的电荷补偿离子(如 Na^+ 、 Mg^{2+}),导致了玻璃网络的积聚,从而出现了更多的三键氧^[25]。

为了定量地分析氧类型的变化情况,了解转变途径,对氧类型的分布情况进行统计,结果如图 5b。可以看出,随着 Al_2O_3 逐渐取代 SiO_2 , $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 逐渐向 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 转变, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 比例逐渐下降, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的含量逐渐升高。这说明随着网络中 Si 原子被 Al 原子取代, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网络逐渐被破坏, Al 原子逐渐插入其中连接玻璃网络。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系随着 Al_2O_3 含量的增加,玻璃网络由 Si 网络骨架逐渐转变为 $\text{Al}-\text{Si}$ 网络骨架。

氧原子环境还能以原子势能为依据,从能量的角度对其进行解释。氧原子势能是氧原子与模拟晶胞中所有其他原子相互作用的结果。图 6 为不同铝含量的样品中氧原子的势能分布。从图 6 可以看出,低铝组成下,如 AS0 与 AS10,氧原子能量呈双峰分布,并且势能较低的位置上的峰占比更大;随着铝含量的增加,对应势能较低的峰向原子势能更大的方向移动,双峰逐渐融合形成单峰。这说明随着铝含量的增加,氧原子的平均势能逐渐增加氧原子从具有较低势能的非桥氧转变为势能更高的桥氧以及三键氧,与图 5a 中桥氧、三键氧含量增加,非桥氧含量降低的趋势一致。

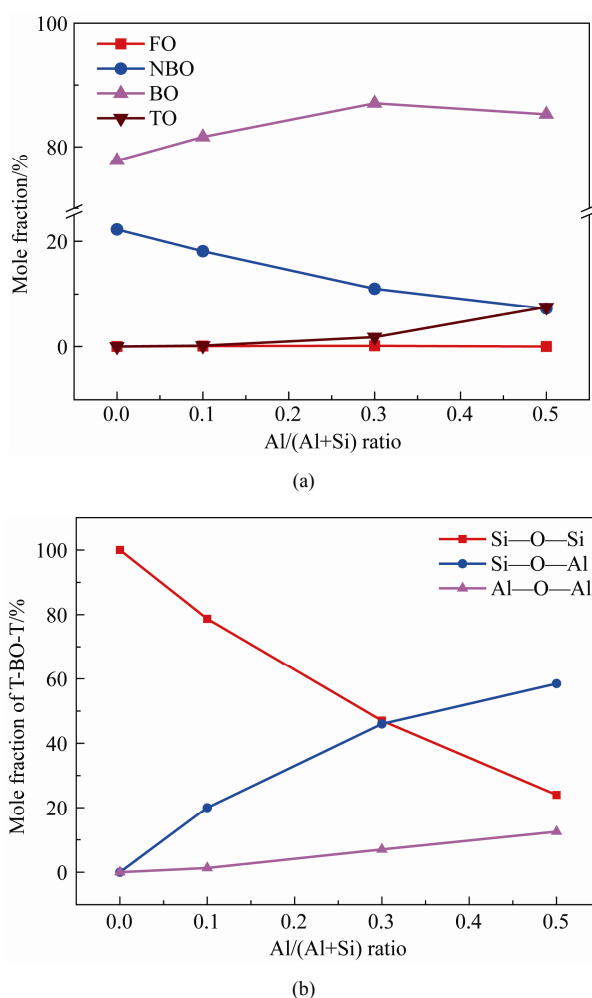


图 5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中的(a)氧原子种类分布及(b)桥氧原子种类分布

Fig. 5 (a) Oxygen atom species distribution (b) Bridge oxygen atom species distribution in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

2.5 网络形成体 Q^n 分析和网络连接性 N_c

Q^n (Q 是玻璃网络中的四面体结构单元, n 是连接四面体的桥氧数量)能提供玻璃网络形成单元相

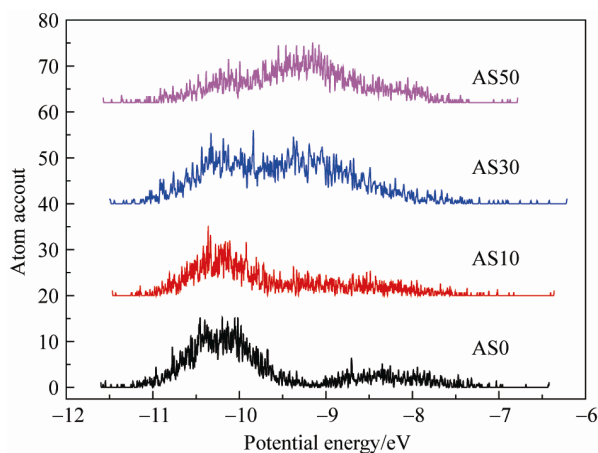


图6 氧原子势能分布

Fig. 6 Potential energy distribution diagram of oxygen atoms

互之间连接方式的信息,是研究玻璃中程有序结构的一个重要参数^[26]。图 7a 和图 7b 分别为 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的 Q^n 分布。可以看出, Si 和 Al 都偏向于形成 Q^4 结构单元,表明网络形成体之间的高连接性,这也与氧类型分布中桥氧含量的变化相吻合。随着 Al_2O_3 含量的增加, $\text{Si}-Q^2$ 和 $\text{Si}-Q^3$ 的比例逐渐降低, Si^4 的比例逐渐升高。这是因为随着 Al_2O_3 逐渐取代 SiO_2 , 玻璃网络中 $[\text{AlO}_4]$ 含量增加,使得部分起断网作用的 Na^+ 和 Mg^{2+} 离子转化为电荷补偿,使得简单结构单元 $\text{Si}-Q^2$ 和 $\text{Si}-Q^3$ 向复杂结构单元 $\text{Si}-Q^4$ 转变。对比 Si 和 Al 的 Q^n 分布可以发现,相较于 $\text{Si}-Q^n$ 分布的广泛范围(Q^2 、 Q^3 、 Q^4 均有), Al 主要是形成 Q^3 和 Q^4 , 这说明 Al 比 Si 更偏向于形成聚合度高的结构单元。

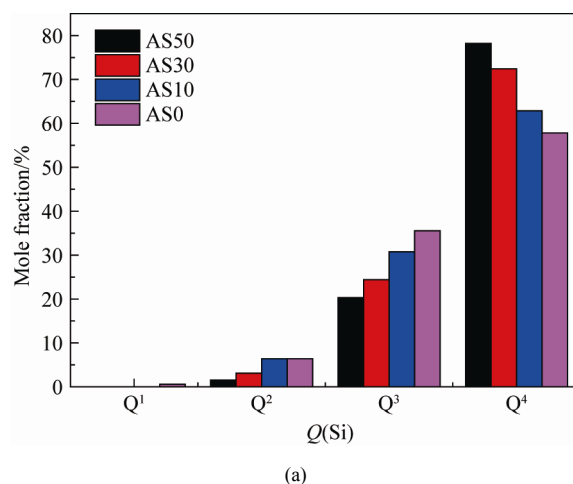
网络连通性(N_c)定义为一个网络形成体原子中的平均桥氧数,本次研究中的铝硅酸盐玻璃的网络连通性可以通过下面的公式计算得到:

$$N_c = \frac{N_{\text{Si}} \bar{Q}_n(\text{Si}) + 2N_{\text{Al}} \bar{Q}_n(\text{Al})}{N_{\text{Si}} + 2N_{\text{Al}}} \quad (2)$$

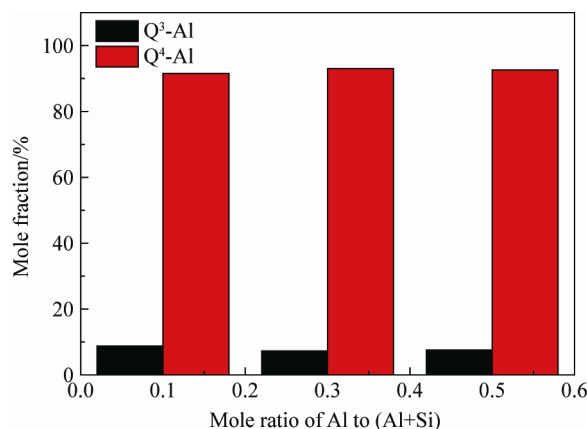
$$\bar{Q}_n = x(Q^n)n \quad (3)$$

其中, N_{Si} 和 N_{Al} 分别是玻璃组成中 Si 和 Al 的数量, $x(Q^n)$ 是 Q^n 结构单元的百分含量。

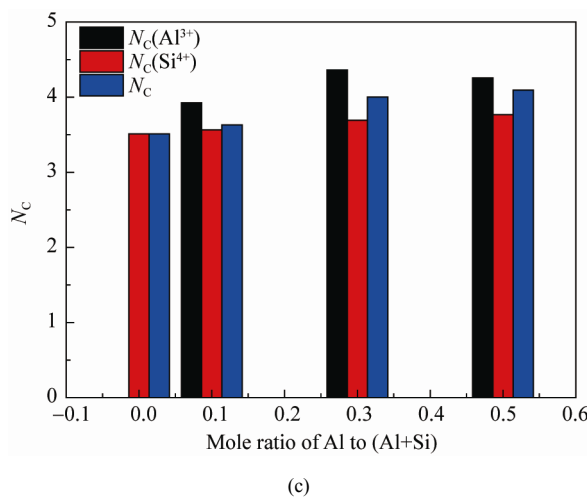
从图 7c 可看出,随着 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比值的增大, Si 的网络连接性随之增大且 Al 的网络聚合度高于 Si, 这与其 Q^n 分布吻合。玻璃总体的网络连通性也随着 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比值的增加而增大,说明 Al 引入的量增加会使网络聚合度升高。这将会对玻璃的力学性能产生影响,下文运用分子动力学模拟就组成变化对玻璃的力学性质具体影响进行探究。



(a)



(b)



(c)

图7 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中 Q_n 分布(a) Si^n , (b) Al^n , (c) 玻璃的网络连通性Fig. 7 Distribution diagram of Q_n in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system (a) Si^n , (b) Al^n , (c) Network connectivity of glass system

3 玻璃模量

玻璃模量是玻璃一项重要的性能参数。下面探究 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比对玻璃模量的影响,并将 MD 模拟

获得玻璃的标准弹性参数与实验数据^[16]进行比对。

一些玻璃的标准弹性常数,如体积模量(B),剪切模量(G),杨氏模量(E)和泊松比(μ),可以以 MD 模拟获得的玻璃结构为输入量,使用 LAMMPS 在 0 K 下能量最小化,通过刚度矩阵计算推导得到。

刚度矩阵 C 的刚度系数 C_{ij} 定义为系统能量(U)对应变(ϵ)的二阶导数^[23],计算公式如下:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right) \quad (4)$$

而系统各向同性可以通过 Zener 提出的一个关系式^[27]来进行校核,根据该关系式材料各向同性可以表示为:

$$\alpha_T = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

其中: α_T 的值越接近 1,说明材料具有越好的各向同性。一般来说,玻璃材料会具有较好的各向同性^[28]。

将 MD 模拟获得玻璃的标准弹性参数与实验数据进行比对。表 3 中列举了计算得到的 α_T 值,可

以看到所有的值都接近 1,这说明 MD 模拟获得的玻璃具有优异的各向同性,因此,体系只需考虑 C_{11} 和 C_{12} 两个独立的刚度系数。

表 3 $T=300$ K 时铝硅酸盐玻璃的刚度系数以及齐纳比 α_T
Table 3 Stiffness coefficient of aluminosilicate glass and zener ratio α_T at $T=300$ K

Sample	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	α_T
MA0	71.195 84	18.928 80	28.144 99	1.076 97
MA10	74.775 63	19.281 17	26.964 85	0.971 80
MA30	78.613 73	24.842 18	28.887 34	1.074 45
MA50	92.803 85	30.070 65	32.211 38	1.026 93

在 LAMMPS 计算弹性常数时,势函数的选取对弹性常数计算结果的准确性有着直接影响。采用 Pedone 等^[29]开发的 Morse 势来计算刚度矩阵进而求解弹性参数。在产出阶段最后 40 ps,每 20 ps 保存 1 个玻璃结构快照,最后的 3 个结构快照用来计算玻璃的弹性模量而取其平均值。图 8 为玻璃样品弹性常数的实验值与模拟结果对比图。

从图 8 可以看出,在模量方面,模拟计算的结

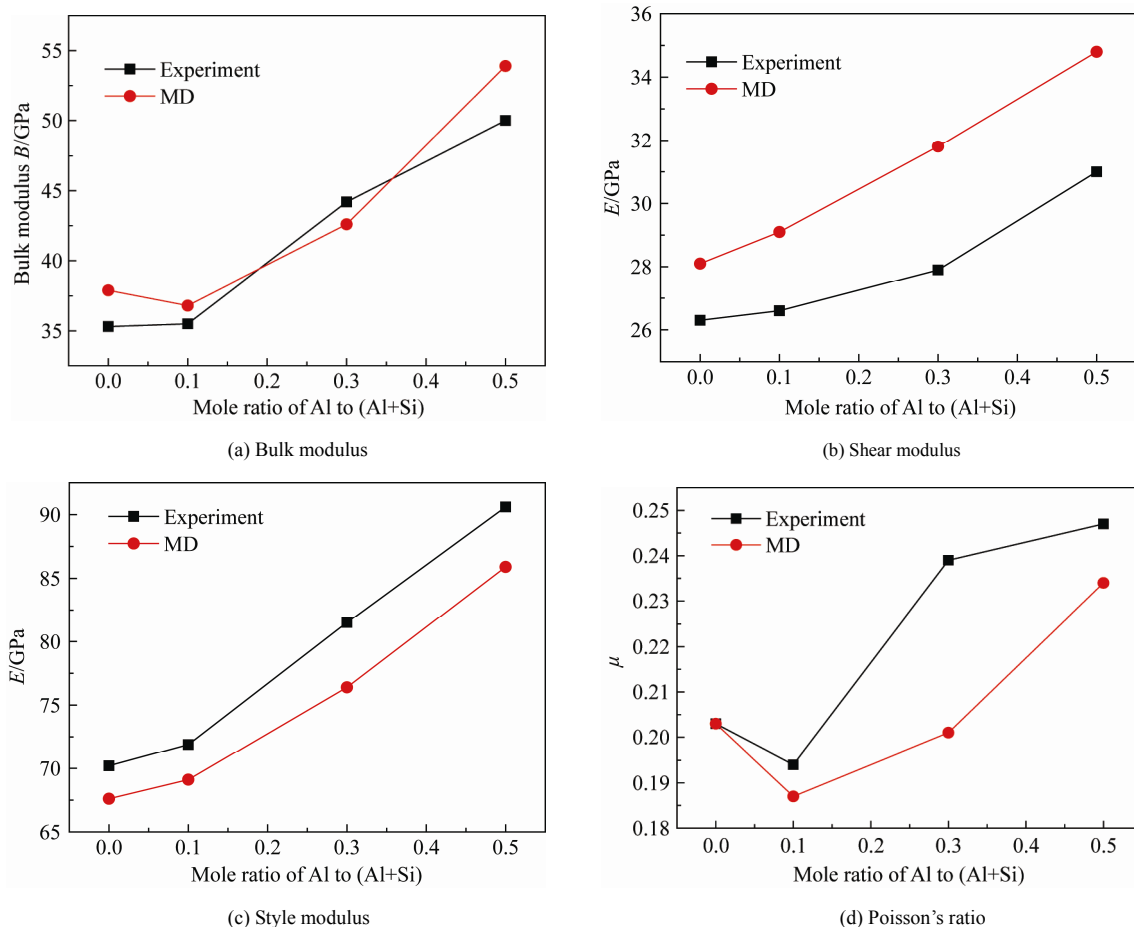


图 8 玻璃的模量: 体积模量, 剪切模量, 杨氏模量和泊松比

Fig. 8 Elastic constants of glass: bulk modulus, shear modulus, style modulus, and Poisson's ratio

果与实验值偏差较小,并且二者呈相同的变化趋势;而 Poisson 比上二者有明显差距,说明该计算方法还有较大改进空间。另外,随着 $Al/(Al+Si)$ 值的增大,杨氏、剪切和体积模量增加,这与玻璃网络连通性变化趋势一致,见图 7c,即:网络连通性增加,玻璃网络更加稳定,因此在响应外界应力变化时,玻璃变形的难度增大。

4 结论

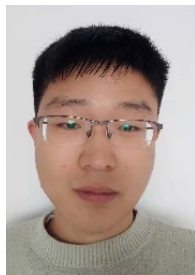
通过分子动力学模拟研究了不同 $Al/(Al+Si)$ 比的 $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃的中短程结构,探究其结构对于玻璃模量的影响。研究发现模拟获得的密度和键长与实验值有良好的一致性,表明模拟的有效性。模拟的结果表明 $Al/(Al+Si)$ 比对玻璃短程结构影响较小,其主要影响玻璃网络结构单元间的连接方式。随着 $Al/(Al+Si)$ 比增加,桥氧含量增加,简单结构单元 Si^2 和 Si^3 向复杂结构单元 Si^4 转变,玻璃网络由 Si 网络骨架逐渐转变为 Al—Si 网络骨架,使得玻璃的网络聚合度增大,这些结构的转变是玻璃模量升高的源头。通过分子动力学模拟计算得到的玻璃模量数据与实验数据基本一致,表明了利用分子动力学模拟改进高模量玻璃组成的可行性。

参考文献:

- [1] 韩建军, 吴孟鸣, 汤何锐, 等. TFT-LCD 基板玻璃的研究与发展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4078–4083.
HAN Jianjun, WU Mengming, TANG Heshui, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(2): 4078–4083.
- [2] 姜良宝, 李佳明, 刘家希, 等. 化学强化铝硅酸盐玻璃表面微观力学行为的有限元模拟[J]. 材料工程, 2021, 49(7): 148–157.
JIANG Liangbao, LI Jiaming, LIU Jiaxi, et al. J Mater Eng (in Chinese), 2021, 49(7): 148–157.
- [3] GRAMMES T, LIMBACH R, BRUNS S, et al. Tailoring the mechanical properties of metaluminous aluminosilicate glasses by phosphate incorporation[J]. Fron Mater, 2020, 7: 115.
- [4] EL-MALLAWANY R, EL ADawy A, GAMAL A, et al. Experimental and theoretical elastic moduli of sodium–zinc–tellurite glasses[J]. Optik, 2021, 243: 167330.
- [5] MASSOBRIO C, DU J, BERNASCONI M, et al. Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials: From Network Glasses to Phase-Change Memory Alloys[M]. Cham; Springer International Publishing, 2015: 157–180.
- [6] ANNAMAREDDY A, VOYLES P M, PEREPEZKO J, et al. Mechanisms of bulk and surface diffusion in metallic glasses determined from molecular dynamics simulations[J]. Acta Mater, 2021, 209: 116794.
- [7] OHKUBO T, URATA S, IMAMURA Y, et al. Modeling the structure and dynamics of lithium borosilicate glasses with Ab initio molecular dynamics simulations[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(15): 8080–8089.
- [8] SAMPAIO D V, PICININ A, MOULTON B J A, et al. Raman scattering and molecular dynamics investigation of lead metasilicate glass and supercooled liquid structures[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 499: 300–308.
- [9] DU J, LU X, GIN S, et al. Predicting the dissolution rate of borosilicate glasses using QSPR analysis based on molecular dynamics simulations[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(9): 4445–4458.
- [10] STOCH P, GOJ P, WAJDA A, et al. Alternative insight into aluminium-phosphate glass network from ab initio molecular dynamics simulations[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 1891–1902.
- [11] TIAN Y, HAN W, YUAN X, et al. Structure and vibrations of cerium in silica glass from molecular dynamics simulations[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(1): 208–217.
- [12] AHN Y N, HARRIS J T. The effect of individual elements of alkali aluminosilicate glass on scratch characteristics: A molecular dynamics study[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 536: 119840.
- [13] LODESANI F, MENZIANI M C, HIJIA H, et al. Structural origins of the mixed alkali effect in alkali aluminosilicate glasses: Molecular dynamics study and its assessment[J]. Scient Rep, 2020, 10(1): 2906.
- [14] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. J Comput Phys, 1995, 117(1): 1–19.
- [15] LE Roux S, PETKOV V. ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems[J]. J Appl Cryst, 2010, 43(1): 181–185.
- [16] AMMA S I, LANAGAN M T, KIM S H, et al. Ionic conductivity in sodium–alkaline earth–aluminosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(4): 1239–1247.
- [17] ZIRL D M, GAROFALINI S H. Structure of sodium aluminosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(10): 2848–2856.
- [18] GREAVES G N, FONTAINE A, LAGARDE P, et al. Local structure of silicate glasses[J]. Nature, 1981, 293(5834): 611–616.
- [19] XIANG Y, DU J, SMEDSKJAER M M, et al. Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Chem Phys, 2013, 139(4): 044507.
- [20] ZHOU R S, SNYDER R L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas[J]. Acta Crystall Sect B, 1991, 47(5): 617–630.
- [21] MCKEOWN D A, WAYCHUNAS G A, BROWN G E. EXAFS study of the coordination environment of aluminum in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system[J]. J Non-Cryst Solids, 1985, 74(2): 349–371.
- [22] SUN W, DU J. Local ordering and interfacial structure between spinel crystal and aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. Int J Appl Glass Sci, 2019, 10(1): 41–56.
- [23] HENDERSON C M B, CHARNOCK J M, BELL A M T, et al. X-ray absorption study of 3d transition-metals and Mg in glasses and analogue crystalline materials in $AFe^{3+}Si_2O_6$ and $A_2X^{2+}Si_5O_{12}$, where $A=K, Rb, or Cs$ and $X=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Zn$ [J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 451: 23–48.
- [24] ZHAO Y, DU J, QIAO X, et al. Ionic self-diffusion of $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 527: 119734.
- [25] BEN K I, GAUTRON L, COILLLOT D, et al. Structure and properties of lead silicate glasses and melts[J]. Chem Geol, 2017, 461: 104–114.
- [26] DENG L, DU J. Development of effective empirical potentials for

- molecular dynamics simulations of the structures and properties of boroaluminosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 453: 177–194.
- [27] ZENER C. Contributions to the theory of beta-phase alloys[J]. Phys Rev, 1947, 71(12): 846–851.
- [28] ALLRED C L, YUAN X, BAZANT M Z, et al. Elastic constants of defected and amorphous silicon with the environment-dependent interatomic potential[J]. Phys Rev B, 2004, 70(13): 134113.
- [29] PEDONE A, MALAVASI G, MENZIANI M C, et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silicas-based glasses[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(24): 11780–11795.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王超凡, 华东理工大学硕士研究生。现从事高性能玻璃的模拟计算与设计开发方面研究。



曾惠丹, 华东理工大学教授、博士研究生导师。玛丽居里学者。任中国硅酸盐学会理事、上海硅酸盐学会副理事长、国家新材料测试评价平台先进无机非金属材料行业中心技术专家、国际玻璃协会 TC03 分会委员。担任《硅酸盐学报》、《发光学报》、《玻璃搪瓷与眼镜》、《Advanced materials and devices》编委。负责研究项目有国家自然科学基金项目、国防军工项目、科技部、教育部以及上海市重大支撑计划和企业服务项目多项。现从事: 1) 光电子器件、半导体用封装玻璃、玻璃基油墨和电子浆料; 2) 基于“玻璃基因”、高性能玻璃的模拟计算与设计开发; 3) 玻璃纤维、无机粉体材料与功能复合材料等研究。