

不同势函数下类粒化高炉矿渣玻璃体结构的分子动力学模拟

姚羽涵¹, 王亚丽¹, 崔素萍¹, 刘 辉¹, 王 卉²

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100041)

摘 要: 分子动力学模拟作为粒化高炉矿渣中玻璃体结构研究手段的准确性受到势函数选择的影响。本工作分别采用 Buckingham 势、Broyden-Moré-Hénon(BMH)势、Miyake 势和 SHIK 势模拟了不同化学组成类矿渣玻璃体的随机网络结构特征, 并从局部有序结构、网络形成体聚合行为和网络改性体团簇行为等方面对比了模拟结果与实验结果的匹配性。结果表明: Buckingham 势、BMH 势和 Miyake 势更适合玻璃体局部有序结构的模拟; 而 SHIK 在玻璃体中不同类型氧原子含量及 Q^n 分布随化学组成变化的趋势模拟上具有更高的稳定性; 网络改性体的团簇行为更适合采用定义了金属离子间相互作用势的 SHIK 势和 BMH 势。

关键词: 粒化高炉矿渣; 玻璃体; 分子动力学模拟; 势函数; 随机网络结构

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3594-12

网络出版时间: 2024-04-30



粒化高炉矿渣(GBFS)凭借优异的潜在水化活性和水化产物调节能力, 在海工水泥、低碳水泥、碱激发胶凝材料、地聚物胶凝材料等领域具备广泛的应用价值^[1]。研究表明, GBFS 中的主要活性矿物为玻璃体(SGP), 其结构受到化学组成和生产工艺的影响, 不同结构 SGP 在碱性环境下的离子溶出能力存在显著差异^[2-3], 直接影响了 SGP 的水化活性及在水泥基材料中的应用。因此, 构建 SGP 结构特征与水化特性的联系是进一步优化 GBFS 利用的必要途径, 而 SGP 结构特征的准确描述是尚未解决的难题。

SGP 根据化学组成属于高碱度的碱土金属铝硅酸盐玻璃, 其结构表征可以采用 Raman 光谱、Fourier 变换红外光谱和固体核磁共振等技术, 但无法高效获得精确的结构信息^[4]。同时, 由于微量元素和生产工艺的影响, SGP 的实际结构十分复杂。目前, 诸多研究表明, 通过研究类矿渣的 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(CMAS)型铝硅酸盐玻璃的结构特征能够在一定程度上反映 GBFS 的水化活性, 而分子动力学(MD)模拟方法是表征玻璃微观

结构的有效手段之一^[5-9]。

SGP 结构的 MD 模拟方法主要可以分为经典 MD 模拟和第一性原理 MD(AIMD)模拟^[10]。其中经典 MD 模拟具备计算量小、可模拟粒子数量多等特点, 但准确性受限于势函数的选择。Buckingham 势、Broyden-Moré-Hénon(BMH)势、Morse 势以及将多种势函数结合的 Miyake 势等经典势函数被广泛应用于铝硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃的结构及性能研究^[8-9]。AIMD 模拟基于密度泛函理论, 不受到系统化学组成的限制, 但缺点在于计算量大, 不适用于大规模粒子系统的模拟^[11]。通过第一性原理优化经典势函数的方法同时具备准确性与计算效率, 例如 SHIK 势就是基于这一思路构建的适用于碱金属和碱土金属铝硅酸盐玻璃结构 MD 模拟的势函数^[8]。

势函数用于定义离子间相互作用力的势参数差异导致模拟结果受到势函数选择的影响, 因此有必要进行不同势函数下 SGP 结构模拟的对比研究。本文比较了 Buckingham 势、BMH 势、Miyake 势和 SHIK 势下 SGP 的局部有序结构、氧原

收稿日期: 2023-11-15。 修订日期: 2023-12-28。

基金项目: 北京市科技计划(Z221100007522002)。

第一作者: 姚羽涵(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-15. Revised date: 2023-12-28.

First author: YAO Yuhuan (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yaoyuhan1994@126.com

Correspondent author: CUI Suping (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

子类型、网络形成体聚合行为和网络改性体团簇行为的模拟结果。模拟的准确性和可参考性通过比较模拟结果与 X 射线光电电子能谱(XPS), ^{29}Si 固体核磁共振(MAS NMR)和 X 射线衍射(XRD)等结构测试结果之间的匹配性, 为采用 MD 模拟方法研究 GBFS 中 SGP 的纳观结构和水化特性提供参考。

1 模型与方法

1.1 势函数介绍

选用的 4 种势函数中, Buckingham 势广泛应用于硅酸盐玻璃体系, 使用指数形式计算原子间排斥力, 并结合库伦力描述离子间长程作用力, 表达式为^[12]:

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

其中: r_{ij} 为原子间相对距离; ϵ_0 为真空介电常数; q 为离子有效电荷量。 A_{ij} 、 ρ_{ij} 和 C_{ij} 为离子与氧离子间的相互作用常数, 参数的拟合主要基于硅酸盐熔体在零压状态下的密度, 具体如表 1 所示^[13]。

表 1 Buckingham 势的主要参数

Bond	q_i/e	A_{ij}/eV	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^6)$
O—O	-0.945	9 022.79	0.265	85.092 1
Si—O	1.890	50 306.10	0.161	46.297 8
Al—O	1.418	28 538.42	0.172	34.577 8
Ca—O	0.945	155 667.70	0.178	42.259 7
Mg—O	0.945	32 652.64	0.178	27.281 0

BMH 势在 Buckingham 势的基础上修订了离子间排斥常量的表达形式以及排斥力的指数表达形式, 在铝硅酸盐玻璃的 MD 模拟上同样具备广泛的应用。本工作选用的参数基于碱土金属铝硅酸盐晶体结构, 对 BMH 势中的常数项按照相互作用原子类型进行了扩展, 属于针对特殊系统优化的 BMH 势, 表达式为^[14]:

$$U_{ij}(r_{ij}) = f(B_i + B_j) \cdot \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + \frac{d_i d_j}{r_{ij}^8} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

其中: f 值为 $4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$; A 和 B 为离子间排斥参数; c 为 Van Der Waals 力作用参数, 具体如表 2 所示^[15]:

表 2 BMH 势的主要参数

Specimen	q_i/e	$A/\text{\AA}$	$B/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{kJ}^{1/2}\cdot\text{mol}^{1/2}\cdot\text{\AA}^3)$	$D_{ij}/(\text{kJ}^{1/2}\cdot\text{mol}^{1/2}\cdot\text{\AA}^4)$
Si	1.890 0	0.720 4	0.023	49.30	0.00
Ca	0.945 0	1.172 0	0.040	45.00	0.00
Mg	0.945 0	0.894 0	0.040	29.05	0.00
Al	1.417 5	0.785 2	0.034	36.82	0.00
O	-0.945 0	1.821 5	0.138	90.61	0.00

与 Buckingham 势和 BMH 势不同, Miyake 势是结合了 BMH 势和 Morse 势的复合势, 其中 Morse 势的引入主要用于修正离子的短程相互作用, 其表达形式如下:

$$U_{ij}(r_{ij}) = f(B_i + B_j) \cdot \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) + D_{ij} \left\{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \right\} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

其中: BMH 势部分的参数含义与式(2)一致; D_{ij} 为原子相互作用势能的最低能量点; r_{ij}^* 为最低能量点时的平衡距离; β_{ij} 均为 $2 \text{ \AA}^{-1}$ 。Miyake 势的主要参数依据 300 K 温度和 101 325 Pa 压强下碱金属铝硅酸盐晶体结构拟合获得, 具体如表 3 所示^[16]:

表 3 Miyake 势的主要参数

Species	q_i/e	$A/\text{\AA}$	$B/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{kJ}^{1/2}\cdot\text{mol}^{1/2}\cdot\text{\AA}^3)$	$D_{ij}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
O	-0.96	1.770 0	0.138	51.23	
Si	1.92	0.598 3	0.025	0	63.0
Al	1.44	0.675 8	0.030	0	50.4
Mg	0.96	0.940 0	0.040	20.49	42.0
Ca	0.96	1.142 5	0.042	30.74	21.0
Na	0.48	1.045 0	0.050	20.49	
K	0.48	1.587 0	0.060	20.49	8.0

与基于晶体结构拟合的势函数不同, SHIK 势是基于 Buckingham 势和第一性原理优化获得的适用于碱土金属铝硅酸盐玻璃 MD 模拟的势函数, 其表达形式如下^[17]:

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{24}} + V^w(r_{ij}) \quad (4)$$

其中: Buckingham 势部分的参数含义与式(1)所述相

同, 在其基础上修改了排斥力的表达形式; D_{ij}/r_{ij}^{24} 的加入是为了避免 Van Der Waals 力在极短距离内的发散。SHIK 势在长程 Coulomb 力的计算上摒弃了传统 Coulomb 定律的表达形式, 而是采用 Wolf 截断法 V^W 进行计算, 其优势在于将离子间 Coulomb 力的作用区间限制在 10 Å 内, 更符合凝聚态离子系统中 Coulomb 作用的实际有效范围, 用公式可以表示为^[18–19]:

$$V^W(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{\text{cut}}^W} + \frac{(r_{ij} - r_{\text{cut}}^W)^2}{(r_{\text{cut}}^W)^2} \right] \quad (5)$$

此外, SHIK 势为保证系统的电中性, 将氧离子的有效电荷依据系统化学组成进行修正, 计算公式如下:

$$q_{\text{O}} = \frac{y_{\text{Si}} q_{\text{Si}} + y_{\text{Ca}} q_{\text{Ca}} + y_{\text{Mg}} q_{\text{Mg}} + 2y_{\text{Al}} q_{\text{Al}}}{y_{\text{Ca}} + y_{\text{Mg}} - y_{\text{Al}} - 2} \quad (6)$$

其中: y_{α} 和 q_{α} 为元素 α 的摩尔分数和离子有效电荷量, Si、Ca、Mg 和 Al 的有效电荷量分别为 1.775 5、1.497 7、1.497 7 e 和 1.633 4 e, 其余参数是依据

AIMD 计算的径向分布函数(RDF)、密度和杨氏模量为依据获得的拟合值, 具体如表 4 所示:

表 4 SHIK 势的主要参数

Bond	A_{ij}/eV	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$	$D_{ij}/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{24})$
O—O	1 120	0.345 70	26.132	16 800
Ca—O	146 905	0.178 27	45.073	16 800
Si—O	23 108	0.196 16	139.700	66
Al—O	21 740	0.188 49	65.815	66
Mg—O	30 814	0.178 27	29.097	16 800
Ca—Ca	21 633	0.307 11	0	16 800
Ca—Si	77 366	0.196 97	0	16 800
Ca—Al	0	0.100 00	0	0
Ca—Mg	21 633	0.307 11	0	16 800
Si—Si	2 798	0.226 90	0	3 423 204
Si—Al	0	0.100 00	0	0
Si—Mg	77 366	0.196 97	0	16 800
Al—Al	1 799	0.271 90	100.000	16 800
Al—Mg	0	0.100 00	0	0
Mg—Mg	21 633	0.307 11	0	16 800

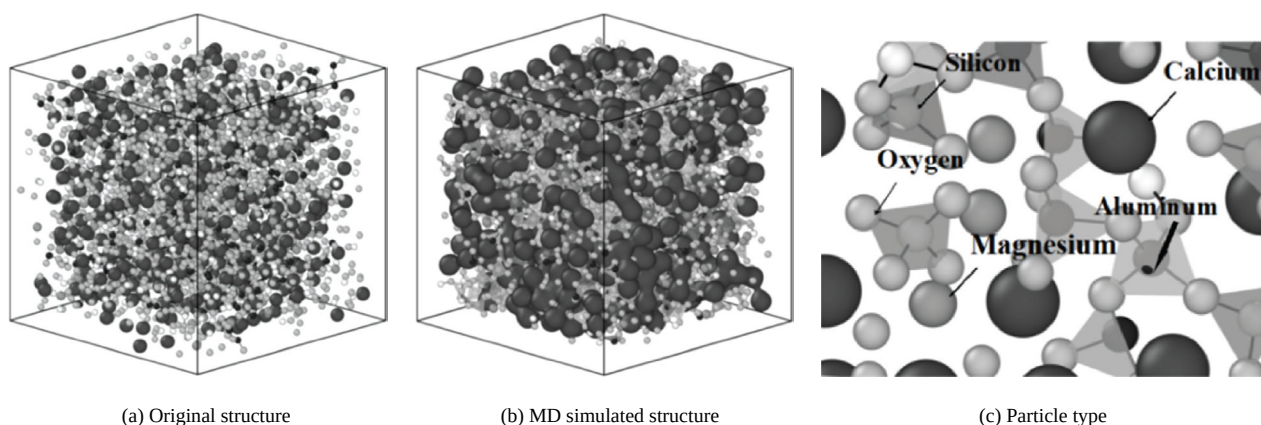


图 1 玻璃体结构 MD 模拟结果示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular dynamics simulation of glass phase's structure

1.2 模型建立及模拟过程

如图 1 所示, SGP 结构由共 3 000 个 Ca、Si、Al、Mg 和 O 离子构成, 其原始随机结构通过 Materials Studio 软件中的 Amorphous cell 模块构建。为防止模拟初始内能过大造成结构坍塌, 原始结构中的离子以各自对应的氧化物形式置入。原始结构中各类离子的比例通过工业 GBFS 的化学组成确定^[20]。本工作在一定的范围内改变了化学组成中的硅铝比和四元碱度, 具体如表 5 所示。

采用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator 模拟器对 MD 过程进行计算, 使用 real 单位下的周期性边界, 积分步长为 0.8 fs。整

个模拟过程包括 6 个阶段的弛豫。首先, MD 模拟在正则(NVT)系综中进行温度在 6 273 K 的弛豫, 目的在于迅速打破原始结构中的化学键, 迅速达到高温熔融态, 时长为 200 ps; 然后在 1 773 K 的等温等压(NPT)系综下, 模拟 200 ps 的常压融化过程; 急冷过程经历 650 ps, 使 1 773 K 的熔融态结构在 NPT 系综下迅速转化为 300 K 的过冷液态结构; 并在 300 K 的 NPT 系综中继续弛豫 100 ps, 使结构进一步稳定以消除内应力; 最后在微正则(NVE)系综中弛豫 60 ps 以获得用于后续分析的结构文件。

1.3 SGP 制备

合成 SGP 的原料为化学纯级别的 SiO_2 、 Al_2O_3 、

CaO 和 MgO 粉末, 化学组成与 MD 模拟系统的化学组成相同。均化后的混合粉末在马弗炉中融化后造粒。融化过程均使用石墨坩埚, 融化温度为 1 500 °C, 保温时间为 2 h, 急冷方式采用水冷, 冷却介质为 0 °C 的冰水混合物。冷却后的 SGP 经玛瑙研磨仪破碎磨细后, 取 200 目筛下细粉作为 XPS、XRD、²⁹Si MAS NMR 实验的测试样品。

表 5 SGP 的化学组成

Table 5 Chemical composition of SGP

Sample	Mass fraction/%				Mass ratio of SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Alkalinity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
LS _{4.3} C _{4.3} A _{0.9}	42.74	9.89	38.51	8.86	4.3	0.9
LS _{2.3} C _{4.4} A _{1.0}	34.83	15.17	40.70	9.30	2.3	1.0
LS _{1.6} C _{4.4} A _{1.1}	28.96	18.66	42.62	9.77	1.6	1.1

1.4 分析方法

MD 模拟结构分析中的局部有序结构和氧环境分析通过 Rigorous Investigation of Networks Generated using Simulations 代码提取, 网络形成体的聚合行为和网路改性体的团簇行为通过 python 环境下的自定义脚本进行提取。

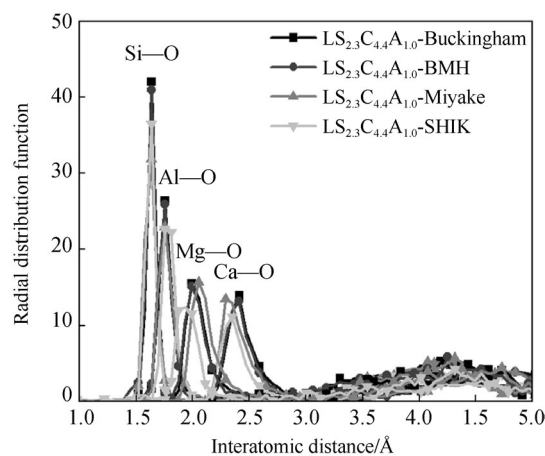
通过 XPS 方法测定了 SGP 中 O 与 Si 的电子结合能, 仪器型号为 ESCALAB 250Xi, X 射线源为 Cu K_α, 能量分辨率为 0.2 eV。通过 ²⁹Si MAS NMR 方法测定了 SGP 中硅氧四面体([SiO₄])的 Qⁿ 分布, 仪器型号为 AVANCE III 400 MHz, 磁场强度大于 9.4 T, 粉末样品在 7 mm 圆柱形氧化锆转子中以 6 kHz 的速率旋转, 每次采集前延迟 7 s, 2 次连续采集之间间隔 30 s, 共采集 8 000 次。通过 XRD 技术和半定量 Rietveld 全谱拟合分析测定了不同 SGP 在高温弛豫结晶后的物相组成, 仪器型号为 DBAdvance, X 射线源为 Cu K_α, 扫描范围为 5°至 80°, 定量分析在 TOPAS5.0 软件中进行。

2 结果与讨论

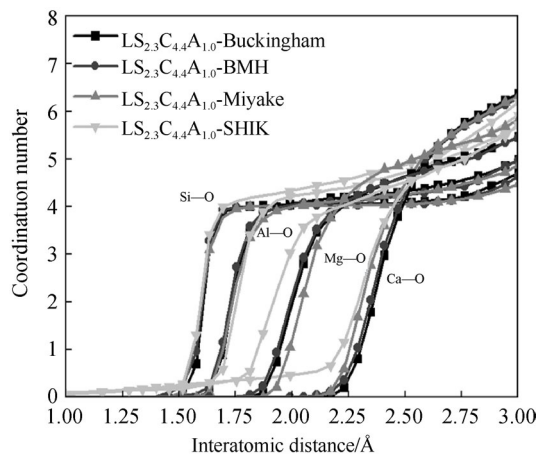
2.1 局部有序结构评估

SGP 结构符合 Zachariasen-Warren 随机网络模型和 Greaves 修正随机网络模型, 主要由网络形成体和网路改性体构成, 其中网络形成体与 O 配位形成多面体结构单元, 网路改性体主要为金属元素的阳离子形态。SGP 中原子相对分布规律可通过 RDF 表征, 其积分形式用来描述原子间配位情况。图 2 为不同势函数下 LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0} 样品的 RDF 和原子间配位数的 MD 模拟结果。4 种势函数下, RDF 的第一衍射尖峰峰位基本一致, Si—O 键长和 Al—O 键长集中于 1.61

Å 和 1.77 Å 附近, 符合长期以来模拟与实验的观察结果^[21-22]。由图 2b 可见, Si—O 及 Al—O 原子对在 4 配位数处存在明显的平台区域, 表明硅氧结构单元与铝氧结构单元均以四面体的形式存在。



(a) Pair distribution function



(b) Coordination number

图 2 LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0} 在不同势函数下的原子对间径向分布函数及配位数Fig. 2 Radial distribution function and coordination number of atomic pairs in LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0} under different potential functions

不同势函数在模拟金属离子与 O 的成键特性时存在差异。图 2 中, Buckingham 势、BMH 势、Miyake 势和 SHIK 势作用下的 Ca—O 键长分别为 2.41, 2.41, 2.29 Å 和 2.35 Å; Mg—O 键长分别为 2.05、1.98、2.05 Å 和 1.93 Å。高能 X 射线实验和中子衍射实验得到的玻璃中 Ca—O 和 Mg—O 键长分别为 2.39 Å^[22]和 1.95 Å^[23]。对比模拟结果可知: SHIK 势和 BMH 在 Ca—O 和 Mg—O 键长的模拟与实验值具有较好的匹配性, SHIK 势下的偏差率分别为 1.7%和 1.0%, BMH 势下的偏差率分别为 1.0%和 1.5%; Buckingham 势下所得的 Ca—O 键长与实验

值相符, 偏差率仅为 1.0%, 但 Mg—O 键长偏小, 偏差率达到 5.1%; Miyake 势下的模拟结果最不稳定, 具有偏小的 Ca—O 键长和偏大的 Mg—O 键长, 偏差率均达到约 5.0%。

图 3 为模拟结果中原子间的键角分布。4 种化学势下, O—Si—O 和 O—Al—O 的键角均处于理想四面体键角 $109^{\circ}28'$ 附近, 而 Si—O—Si 和 Al—O—Al 键角在 122° 位置处的集中分布反映出四面体结构单元是以共顶点形式连接, 表明化学势对网络结构单

元的形状和连接方式无明显影响。对比图 3c 和图 3d 可以发现, SHIK 势描述的 Si—O—Si 键角在 90° 处存在明显的尖峰, 说明结构中的 $[\text{SiO}_4]$ 出现了约 2% 比例的共边连接, 这一现象有悖于随机网络模型中结构单元彼此共享单元角但不共享边或面的原则。尽管 Al—O—Al 键角同样在 90° 位置存在尖峰, 但研究认为在非晶结构中一定比例的铝氧四面体 $([\text{AlO}_4])$ 会以双环结构的形式存在, 导致共边连接的形成^[24–25]。

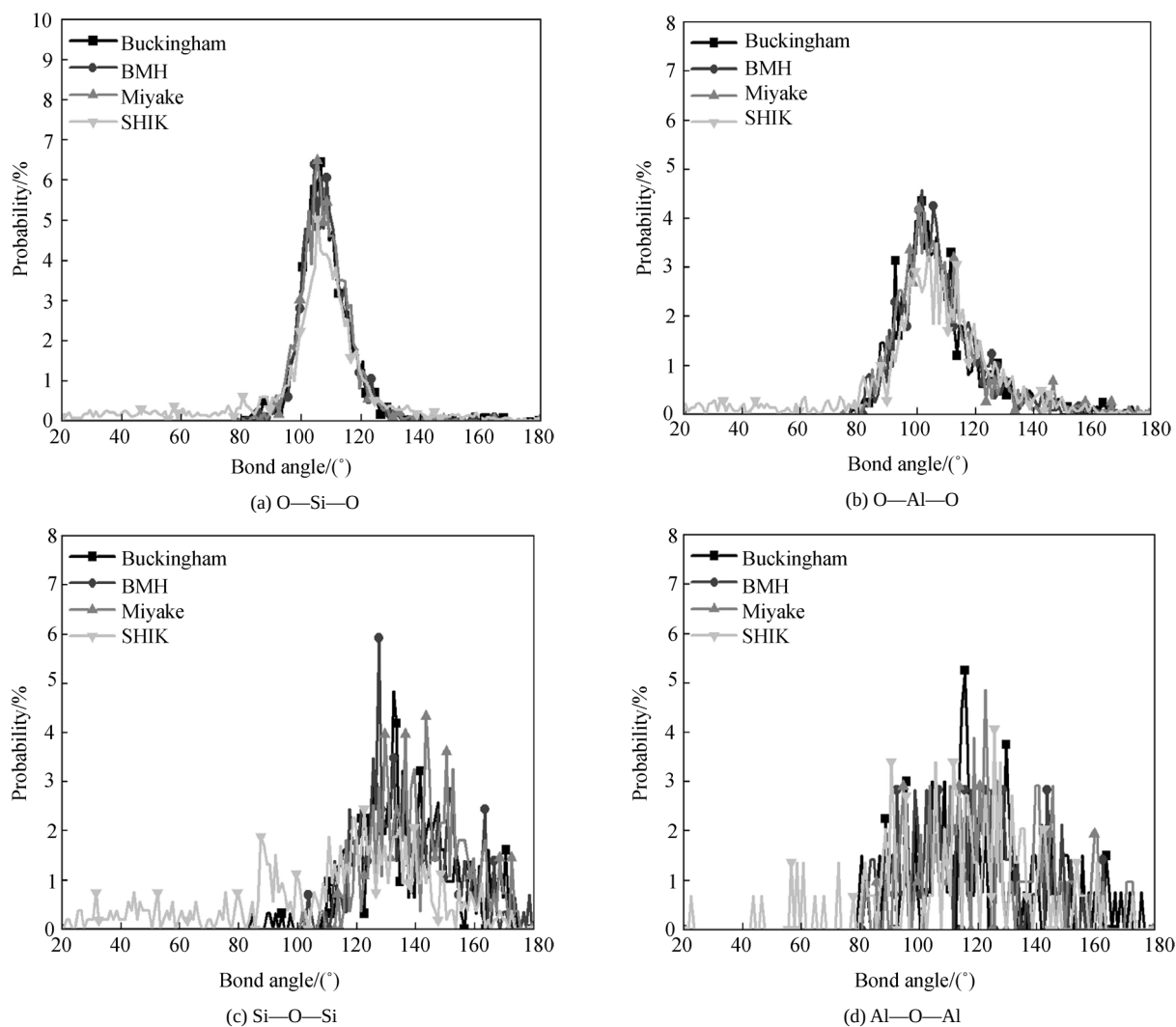


图 3 不同势函数下 $\text{LS}_{2.3}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.0}$ 中的键角分布
Fig. 3 Bond angle distribution in $\text{LS}_{2.3}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.0}$ under different potential functions

综上所述, 由于 Buckingham 势、BMH 势和 Miyake 势参数的拟合优化参考了特定的晶体结构, 所以在局部有序结构特征的模拟上具有优势; 但考虑到 Buckingham 势主要应用于石英和低碱度硅酸盐玻璃, 所以在高碱度玻璃中金属离子与 O 的成键特性模拟上可能存在误差; 以 Buckingham 势为基础的 Miyake 势也表现出相同的缺陷。而 SHIK 势的参数优化依据 AIMD 计算, 不受到玻璃原始化学组成的限

制, 但会造成局部有序结构模拟存在一定的波动性。

2.2 氧类型分析评估

作为结构单元的连接原子以及形式电荷的主要携带者, 分析 O 的存在形式在探究 SGP 结构中的网络连通性、结构复杂性和网络形成体 Q^n 分布等方面具有重要意义。根据 O 的配位状态, SGP 中的 O 主要以 3 配位氧(TO)、桥氧(BO)、非桥氧(NBO)和自由氧(FO) 4 种形式存在。随着成键数量的增加, O 1s

轨道结合能依次增高。图 4 为 XPS 光谱收集到的样品表面 O 1s 轨道的光电子特征峰。通过定量分析可知: $LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$ 、 $LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$ 和 $LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$ 中 NBO

含量由 73.55% 逐渐增大到 82.36% 和 91.44%, BO 含量由 23.33% 逐渐降低至 16.61% 和 8.56%, 表明 O 1s—Si 2p 键结合能增大, $[SiO_4]$ 间聚合程度降低。

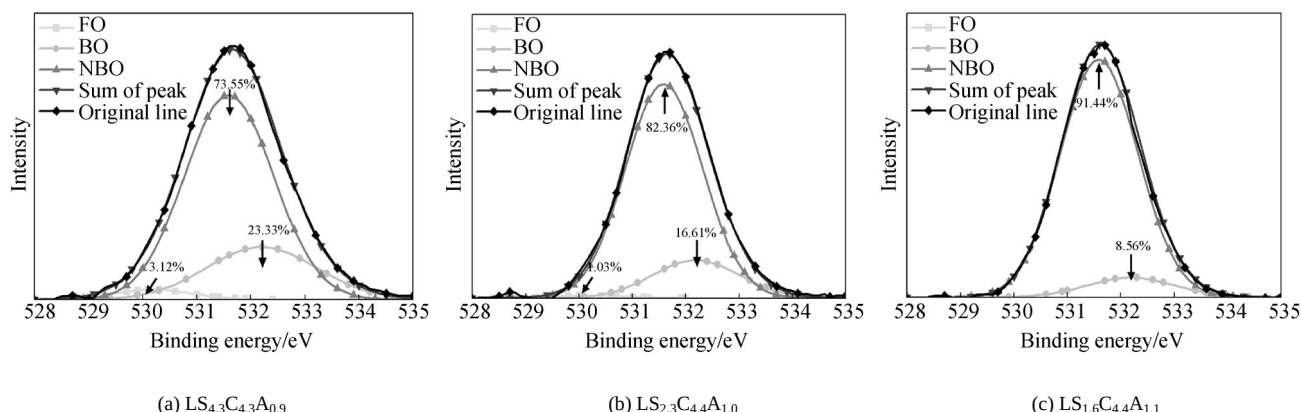


图 4 不同 SGP 中 O 1s 结合能的 XPS 谱及反卷积结果

Fig. 4 Deconvolution results of XPS spectra for the O 1s binding energy in different SGPs

选定 Si—O 键长和 Al—O 键长分别为 1.61 Å 和 1.77 Å, 对 MD 模拟结果中单个 O 的配位环境进行统计分析, 结果如图 5 所示。4 种势函数下 BO、NBO 和 FO 含量与实验结果均存在一定的偏差。表 6 和表 7 列出了 Buckingham 势、BMH 势、Miyake 势和 SHI 势下 BO 和 NBO 含量实验值与模拟值的偏差, 所有模拟结果均表现出偏差量随着网络聚合度实验值降低而增大的趋势; 其中 BO 含量的偏差值在 12.5%~26.9% 间波动, 而 NBO 含量的偏差值在 -19.1% 至 -42.3% 间波动。可见, 通过 MD 模拟探讨 SGP 中不同类型 O 绝对含量的意义不大。

表 6 不同势函数下 BO 含量模拟值与实验值的偏差率

Table 6 Deviation ratio between simulated and experimental values of BO content under different potential functions

Sample	Buck	BMH	Miyake	SHIK
$LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$	12.5%	13.20%	12.70%	13.2%
$LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$	20.7%	19.50%	20.81%	18.2%
$LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$	26.9%	25.32%	26.00%	22.9%

表 7 不同势函数下 NBO 含量模拟值与实验值的偏差率

Table 7 Deviation ratio between simulated and experimental values of NBO content under different potential functions

Sample	Buck	BMH	Miyake	SHIK
$LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$	-19.7%	-20.9%	-19.1%	-26.2%
$LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$	-32.9%	-31.9%	-31.1%	-32.5%
$LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$	-42.3%	-41.9%	-40.4%	-40.8%

对比 O 类型的变化趋势可知, Buckingham 势、BMH 势和 Miyake 势在 BO、NBO 和 FO 含量上表现

出与实验结果完全相反或局部波动的规律。随着碱度的提升, 部分模拟结果中反而出现 NBO 含量的降低, 这有悖于玻璃结构的电荷平衡原则。而 SHIK 势下, NBO 和 BO 的变化趋势与 XPS 实验结果一致。

同时, TO 含量虽然在 XPS 实验中未能进行定量测量, 但有研究指出硅铝比的偏低会造成体系中 TO 生成趋势增高, 这源于 $[AlO_4]$ 中心携带的负价电荷能够局部缓解电荷平衡所需的 NBO^[26]。随着 $LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$ 、 $LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$ 和 $LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$ 中硅铝比逐渐降低, 仅在 SHIK 势函数下能够观察到 TO 含量升高的趋势。

2.3 网络形成体的聚合行为评估

SGP 结构中的 $[SiO_4]$ 通过 BO 作为桥接点, 根据单个四面体上 BO 的数量 n , 以 Q^n 的形式表示。 Q^n 分布可以反映出 SGP 结构的聚合度以及在碱性环境中的稳定性, 常用于描述 GBFS 和粉煤灰等非晶态辅助胶凝材料的潜在水化活性^[5, 27]。

图 5a 和图 5b 分别为实验室合成类矿渣 SGP 的 ^{29}Si MAS NMR 谱和 Q^n 定量分析结果。图中 $[SiO_4]$ 主要以 Q^0 、 Q^1 和 Q^2 的形式存在, 其中, Q^2 仅大量出现在 $LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$ 中, 而 $LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$ 和 $LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$ 几乎不含有 Q^2 。对比可知, $LS_{4.3}C_{4.3}A_{0.9}$ 、 $LS_{2.3}C_{4.4}A_{1.0}$ 和 $LS_{1.6}C_{4.4}A_{1.1}$ 3 种 SGP 的硅氧网络聚合程度依次降低, $[SiO_4]$ 具有向低聚态转变的趋势。

图 6 为不同势函数下 MD 模拟结果的 Q^n 分布分析。与图 5 相比, 模拟结果中 $[SiO_4]$ 的聚合程度均明显高于实验结果, 存在大量的 Q^3 和 Q^4 型 $[SiO_4]$ 。根据 2.2 节的分析可知, 造成这种不匹配现象的主要原因是模拟过程时间尺度过短导致大量 FO 形成,

说明 MD 模拟在定量预测 Q^n 分布上存在本质技术上的局限性。仅从变化趋势上比较, Buckingham 势、BMH 势和 Miyake 势下 SGP 聚合程度的模拟结果均未随硅铝比降低及碱度提升出现下降的趋势。以 BMH 势下的模拟结果为例, 在 ^{29}Si MAS NMR 测试

中体现出最低聚合度的 $\text{LS}_{1.6}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.1}$ 在 Q^4 含量上反而高于 $\text{LS}_{2.3}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.0}$ 。4 种势函数中, 仅有 SHIK 势下的模拟结果体现出与实验值相同的规律, 随着样品硅铝比降低及碱度提升, Q^3 和 Q^4 型高聚态 $[\text{SiO}_4]$ 含量降低, Q^0 、 Q^1 和 Q^2 型 $[\text{SiO}_4]$ 含量增加。

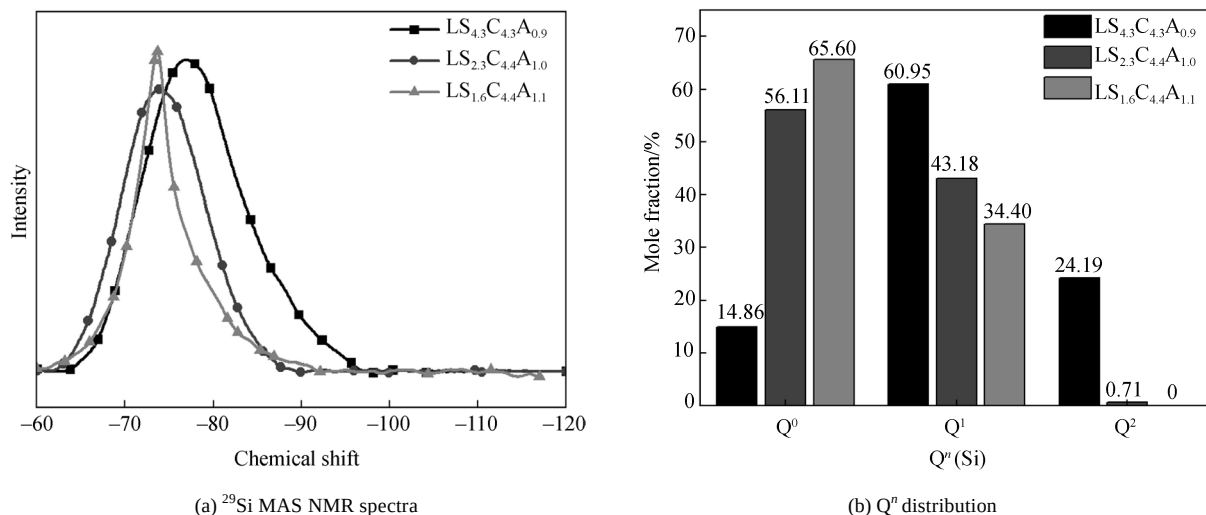


图 5 不同 SGP 的 ^{29}Si MAS NMR 图谱及定量分析结果

Fig. 5 ^{29}Si MAS NMR spectra and quantitative analysis results of different SGP

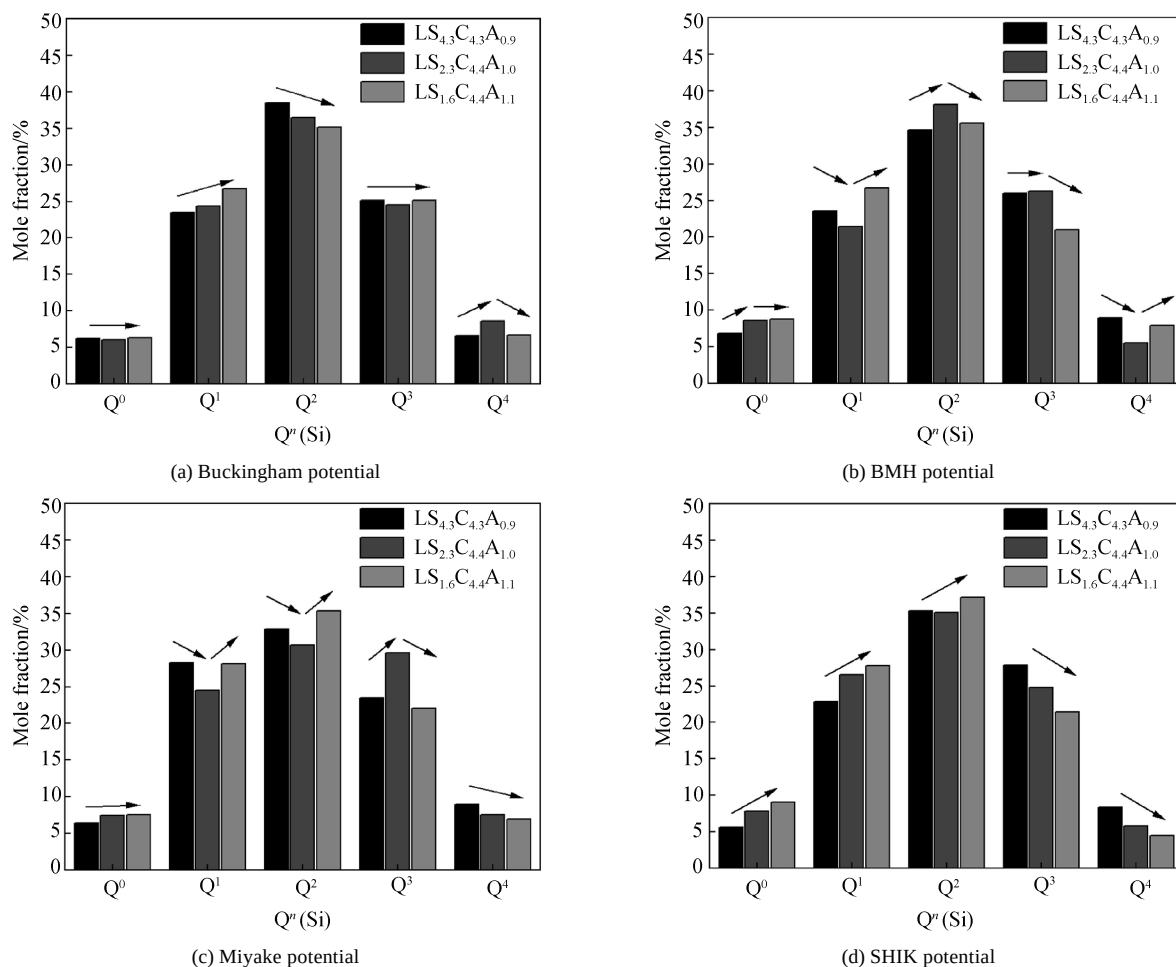


图 6 不同势函数下 SGP 结构的 Q^n 分布定量分析

Fig. 6 Quantitative analysis of Q^n distribution of SGP structures under different potential functions

2.4 网络改性体的团簇行为评估

表征结构中离子的局部富集对于理解 SGP 在溶液中的离子溶出和离子交换特性具有重要意义。修正随机网络模型将这种离子的不均匀分布状态描述为碱土金属离子的团簇行为^[28]。通过将玻璃态的 SGP 在略高于玻璃转变点的温度进行结晶化, 可以获得基于玻璃态结构元素分布的结晶态分相结构^[29-30]。

图 7 为 SGP 在 1 000 °C 晶化 20 min 后的 XRD

谱。矿物相主要为钙铝黄长石($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$)和镁硅钙石($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), 其中钙铝黄长石具有富网络形成体特征, 而镁硅钙石具有富碱土金属离子特征。随着硅铝比的降低和碱度的升高, $\text{LS}_{4.3}\text{C}_{4.3}\text{A}_{0.9}$ 、 $\text{LS}_{2.3}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.0}$ 和 $\text{LS}_{1.6}\text{C}_{4.4}\text{A}_{1.1}$ 晶化后物相中钙铝黄长石含量由 100% 下降至 84% 和 58%, 镁硅钙石含量由 0% 上升至 16% 和 42%, 表明 SGP 结构中碱土金属离子的局部富集程度增加。

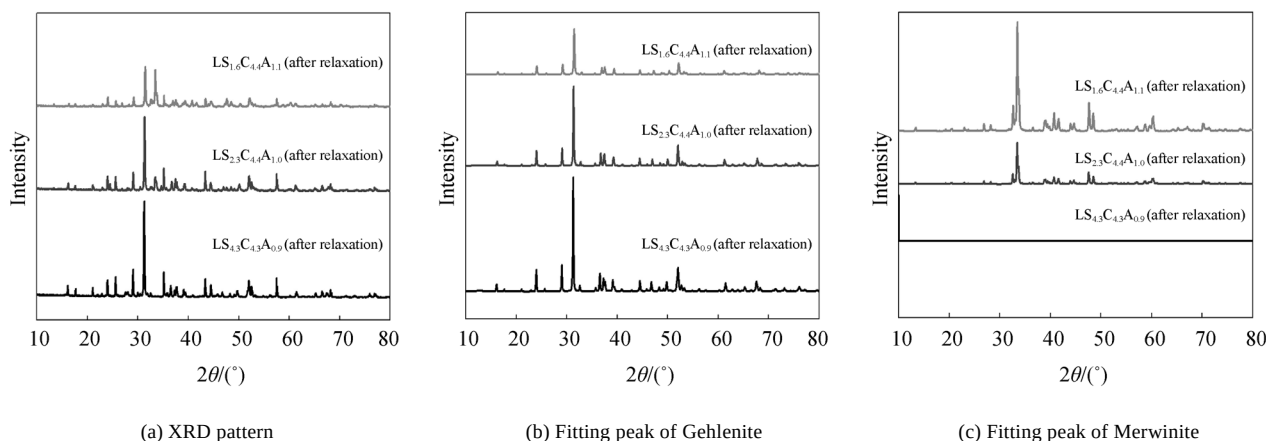


图 7 结晶化后 SGP 的 XRD 谱及单物相拟合峰

Fig. 7 XRD patterns and single phase fitting peak of crystallized SGP

根据 RDF 的研究结果, 选定 Ca-Ca 原子对的最可几截断半径为 5.0 Å, 提取中心 Ca 截断半径内的 Ca 数量记为 N 值。对具有相同 N 值的 Ca 进行累积数量统计分析, 结果如图 8 所示。结合 XRD 定量数据, 当碱土金属离子局部富集程度升高时, Miyake 势下描述的 Ca 团簇行为未发生明显改变。在 BMH 势和 SHIK 势中, 则可以观察到分散态 Ca 向团簇态 Ca 转变。与 BMH 势和 SHIK 势的模拟结果不同, 随着系统中碱土金属离子局部富集程度增加, Buckingham 势下 MD 模拟结果中仅出现团簇态 Ca 增加的趋势, 但无法观察到分散态 Ca 的减少。造成这一现象的原因可能来源于 Buckingham 势相较于其他势函数仅定义了 O 与其他离子之间的相互作用。考虑到阳离子间相互作用力在高碱度 SGP 结构中的不可忽略性, BMH 势和 SHIK 势更适用于探讨 SGP 中阳离子的团簇行为。

2.5 势函数评价

通过上述对比评估, 所有势函数在 SGP 的局部有序结构模拟上均具有较为准确的结果, 但在网络形成体的聚合行为以及网络改性体的团簇行为的模拟上体现出较大差异。

不同势函数下, 模拟与实验结果的偏差来源于势参数的设定。研究所选用势函数的表达形式本质上一致, 均包含短程排斥作用项、Van der Waals 吸引项和 Coulombic 静电长程作用项, 区别在于 4 种势函数参数拟合优化过程的依据不同。其中 BMH 势和 Miyake 势的势参数拟合来源于晶体结构的结合能、键长以及配位数等^[15-16]。Buckingham 势则是在参考了 BMH 势参数的前提下, 以多种硅酸盐熔体的密度为参考进行了优化^[13]。以 BMH 势函数为例, 势参数的拟合来源于 27 种氧化物和硅酸盐的高压或高温相结构, 包括钙长石、红柱石、尖晶石、钙钛矿、硅灰石和石榴石等, 多种晶体结构特征将键长及配位数确定在特定范围内^[15]。玻璃体和矿物晶体结构中多面体结构单元的一致性确保了局部有序结构 MD 模拟结果的准确性。与矿物晶体结构中金属阳离子与四面体结构单元存在固定配位状态不同, 高碱度的铝硅酸盐玻璃结构中金属阳离子与 Si 对于 NBO 的争夺以及对 $[\text{AlO}_4]$ 的电荷补偿将导致局部团簇行为的出现^[28]。通过 2.4 章节的对比研究, Buckingham 势和 Miyake 势对于网络改性体团簇行为研究的适配性较低。

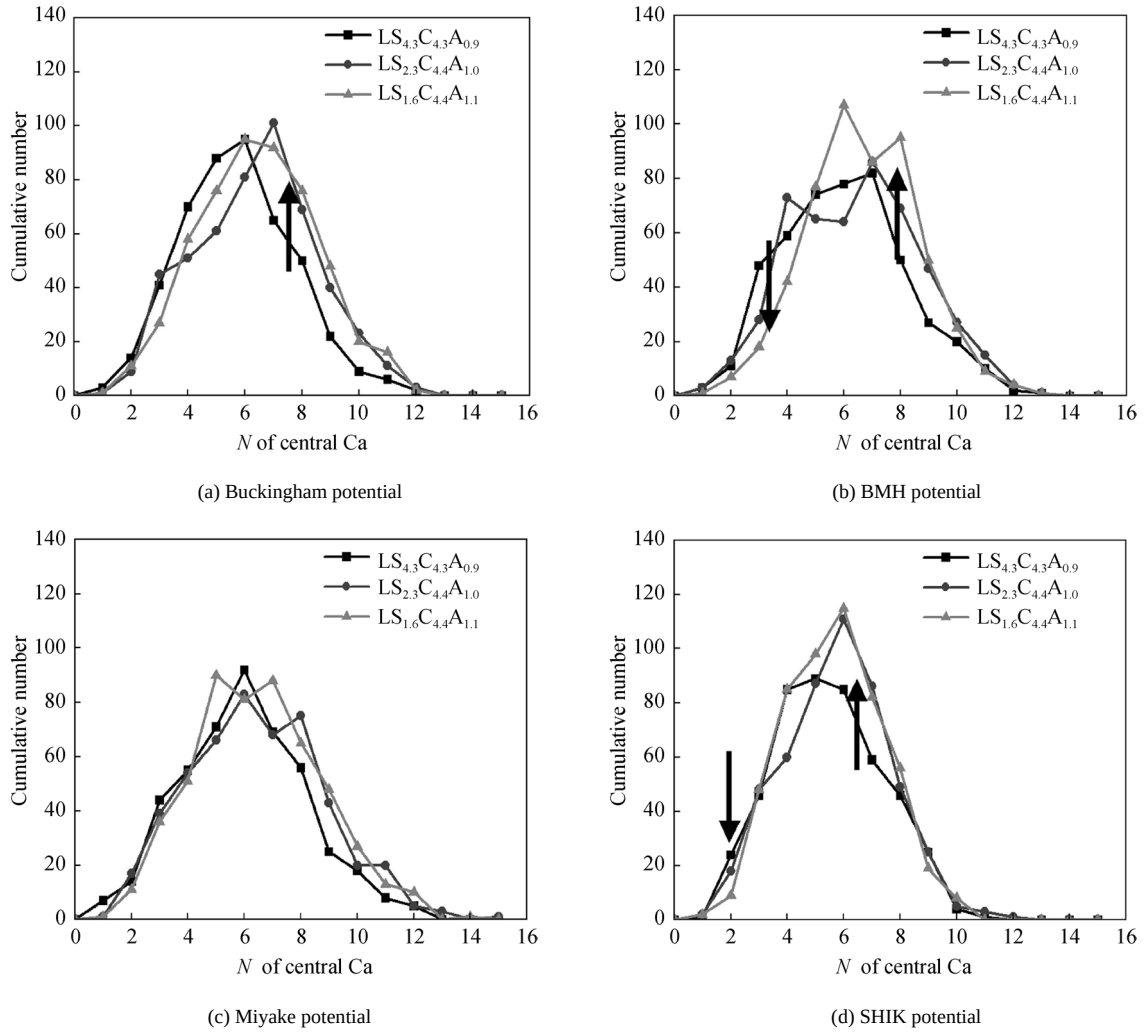


图8 不同势函数下SGP结构中Ca的团簇行为

Fig. 8 Clustering behavior of Ca in SGP structures with different potential functions

SHIK 势本质上是通过 AIMD 模拟对经典势参数进行修正获得的势函数。AIMD 模拟不参考经验参数, 仅从薛定谔方程定义的体系波函数出发, 通过密度泛函理论和求解 Kohn-Sham 公式, 得到体系的电子结构以及离子之间作用势^[17]。通过 2.1 至 2.4 章节的研究证明了 SHIK 势函数在 SGP 结构网络形成体聚合行为和网络改性体团簇行为的模拟具有更高的准确性, 也为适用于 SGP 结构 MD 模拟的势函数的修正指出了合理的思路:

- 1) 在势函数参数中增加离子间相互作用势参数;
- 2) 通过 AIMD 模拟结果对经典势参数进行校正, 目标函数定义如下所示:

$$\chi^2(\varphi) = \int_0^{r_{\text{Cut-off}}} \sum (rg_{\alpha\beta}^{\text{calc}}(r|\varphi) - rg_{\alpha\beta}^{\text{ref}}(r))^2 dr + (E^{\text{calc}}(\varphi) - E^{\text{ref}})^2 + (\rho^{\text{calc}}(\varphi) - \rho^{\text{ref}})^2 \quad (7)$$

其中: φ 为进行优化的势函数参数; rg 、 E 和 ρ 分别是作为优化参考标准的径向分布函数(RDF)、杨氏

模量和密度; α 和 β 为原子类型; calc 代表经典 MD 模拟的结果, ref 代表 AIMD 模拟的结果, $r_{\text{Cut-off}}$ 为截断半径;

- 3) 在势参数拟合优化目标函数中添加重点关注结构特征的偏差量作为衡量势函数拟合优化效果的标准, 例如:

$$\sum_N (C_{\alpha}^{\text{calc}}(N|\varphi) - C_{\alpha}^{\text{ref}}(N))^2 \quad (8)$$

其中: C 为 2.4 章节中 N 值相同的碱土金属离子累积数量; α 为碱金属离子类型; N 为单个金属离子截断半径内相同金属离子的数量; calc 代表经典 MD 模拟的结果; ref 代表 AIMD 模拟的结果;

- 4) 通过修正氧离子有效电荷量保证系统的电荷平衡。

最后需要指出, 网络形成体的聚合行为通过 MD 模拟存在不可忽略的误差, 这是由于模拟极短的时间尺度造成的。因此, 不建议将网络形成体的 Q^n 分布

纳入势参数拟合优化的目标函数中。但如 2.3 中所示, 通过 AIMD 模拟结果对经典势参数进行优化后, 网络形成体的 Q^n 分布的模拟结果能够在一定程度上反应实验结果的变化趋势。提高 SGP 结构经典 MD 模拟结果的准确性应基于大量 AIMD 模拟结果的收集, 相关研究将在后续相关工作中进一步体现。

3 结论

采用分子动力学模拟了粒化高炉矿渣中 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 型高碱度铝硅酸盐玻璃体的局部有序结构、氧原子类型、网络形成体聚合行为和网络改性体团簇行为, 结果的准确性和可参考性受到势函数种类的影响:

1) 势数类型和原始化学组成对于网络形成体与氧原子间成键的键长和配位数无明显影响, 均可获得接近实验数据的模拟值。而在模拟网络改性体与氧原子间成键的键长时, SHIK 势和 BMH 势具有更高的准确性, 模拟结果与实验数据的偏差率在 2.0% 以内。

2) Buckingham、BMH 和 Miyake 势下玻璃体结构模拟结果中四面体结构单元之间通过共享单元角氧原子的形式相互连接, 更符合玻璃体结构的随机网络模型理论。而 SHIK 势下的模拟结构中会存在约 2.0% 的共边连接。

3) 所有势函数在描述氧原子类型及网络形成体聚合行为时均体现出桥氧含量偏高, 非桥氧含量偏低的特点。偏差形成的原因来源于分子动力学模拟过程时间尺度的限制, 6 273 K 温度下形成的自由氧无法在 1 573 K 弛豫时及时与网络形成体成键, 导致模拟结果中自由氧含量较实验值大幅偏高。

4) SHIK 势下模拟的不同类型氧原子含量及硅氧四面体 Q^n 分布随玻璃体化学组成的变化趋势与实验结果具有更好的一致性和稳定性, 能够体现出形成体网络聚合程度随着碱度值升高和硅铝比降低而下降的趋势。

5) 随着玻璃体中碱土金属离子局部富集程度的增加, SHIK 势和 BMH 势下的模拟结果能够体现出团簇态钙离子含量升高、分散态钙离子含量降低的变化趋势, 更适用于玻璃体中网络改性体团簇行为的模拟。

参考文献:

[1] TRIPATHY S K, DASU J, MURTHY Y R, et al. Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags[J]. J Clean Prod, 2020, 262: 121354.

[2] LI Y, SUN H H, LIU X M, et al. Effect of phase separation structure on cementitious reactivity of blast furnace slag[J]. Sci China Ser E Technol Sci, 2009, 52(9): 2695–2699.

[3] KEELEY P M, ROWSON N A, JOHNSON T P, et al. The effect of the extent of polymerisation of a slag structure on the strength of alkali-activated slag binders[J]. Int J Miner Process, 2017, 164: 37–44.

[4] MA J J, WANG M, YOU J L, et al. Quantitative studies on the structure of $x\text{CaO}(1-x)\text{SiO}_2$ glasses and melts by *in-situ* Raman spectroscopy, ^{29}Si MAS NMR and quantum chemistry *ab initio* calculation[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 546: 120252.

[5] NEWLANDS K C, FOSS M, MATCHET T, et al. Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(5): 1941–1955.

[6] KUCHARCZYK S, ZAJAC M, STABLER C, et al. Structure and reactivity of synthetic $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. Cem Concr Res, 2019, 120: 77–91.

[7] SCHÖLER A, WINNEFELD F, BEN HAH M, et al. The effect of glass composition on the reactivity of synthetic glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(6): 2553–2567.

[8] JIANG C H, ZHANG H X, XIONG Z X, et al. Molecular dynamics investigations on the effect of Na_2O on the structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions[J]. J Mol Liq, 2020, 299: 112195.

[9] JIANG C H, LI K J, ZHANG J L, et al. Molecular dynamics simulation on the effect of $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ ratio on structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions[J]. Metall Mater Trans B, 2019, 50(1): 367–375.

[10] 戴晓茹, 赵君婕, 徐秀瑕, 等. 利用分子动力学模拟玻璃结构与计算玻璃性能研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2691–2709.

DAI Xiaoru, ZHAO Junjie, XU Xiuxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2691–2709.

[11] GHOSH D B, KARKI B B, STIXRUDE L. First-principles molecular dynamics simulations of MgSiO_3 glass: Structure, density, and elasticity at high pressure[J]. Am Mineral, 2014, 99(7): 1304–1314.

[12] Buckingham R A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon[J]. Proc R Soc Lond A, 1938, 168(933): 264–283.

[13] GUILLOT B, SATOR N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(5): 1249–1265.

[14] JABRAOUI H, ACHHAL E M, HASNAOUI A, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and structural properties of silicate glass: Effect of the alkali oxide modifiers[J]. J Non Cryst Solids, 2016, 448: 16–26.

[15] MATSUI M. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. Phys Chem Miner, 1996, 23(6): 345–353.

[16] MIYAKE A. Interatomic potential parameters for molecular dynamics simulation of crystals in the system $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. Mineral J, 1998, 20(4): 189–194.

[17] SUNDARARAMAN S, HUANG L P, ISPAS S, et al. New interaction potentials for alkali and alkaline-earth aluminosilicate glasses[J]. J Chem Phys, 2019, 150(15): 154505.

[18] CARRÉ A, BERTHIER L, HORBACH J, et al. Amorphous silica modeled with truncated and screened Coulomb interactions: A molecular dynamics simulation study[J]. J Chem Phys, 2007, 127(11): 114512.

[19] WOLF D, KEBLINSKI P, PHILLIPOT S R, et al. Exact method for the

- simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation[J]. *J Chem Phys*, 1999, 110(17): 8254–8282.
- [20] PIATAK N M, PARSONS M B, SEAL R R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review[J]. *Appl Geochem*, 2015, 57: 236–266.
- [21] DOVE M T, KEEN D A, HANNON A C, et al. Direct measurement of the Si–O bond length and orientational disorder in the high-temperature phase of cristobalite[J]. *Phys Chem Miner*, 1997, 24(4): 311–317.
- [22] MEI Q, BENMORE C J, SIEWENIE J, et al. Diffraction study of calcium aluminate glasses and melts: I. High energy X-ray and neutron diffraction on glasses around the eutectic composition[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2008, 20(24): 245106.
- [23] SUN W, DU J C. 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.
- [24] SADAT M R, BRINGUIER S, MURALIDHARAN K, et al. An atomistic characterization of the interplay between composition, structure and mechanical properties of amorphous geopolymer binders[J]. *J Non Cryst Solids*, 2016, 434: 53–61.
- [25] GUT G, BELO A B, A R, et al. Structural properties of liquid Al_2O_3 : A molecular dynamics study[J]. *Physi Revi E Statistical Physics Plasmas Fluid Related Interdisciplinary Topics*. 2000, 61(3): 2723.
- [26] BEN KACEM I, GAUTRON L, COILLOT D, et al. Structure and properties of lead silicate glasses and melts[J]. *Chem Geol*, 2017, 461: 104–114.
- [27] WANG Z P, REHEMITULI R, ZHANG X L. Study on the compressive strength of alkali activated fly ash and slag under the different silicate structure[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2227.
- [28] LE LOSQ C, NEUVILLE D R, CHEN W L, et al. Percolation channels: A universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 16490.
- [29] WU X L, LAN S, LI X Y, et al. Continuous chemical redistribution following amorphous-to-crystalline structural ordering in a Zr–Cu–Al bulk metallic glass[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 101: 285–293.
- [30] LI C, SUN H H, LI L T. Glass phase structure of blast furnace slag[J]. *Adv Mater Res*, 2010, 168–170: 3–7.

Molecular Dynamics Simulation of Glass Structure in Granulated Blast Furnace Slag

YAO Yuhan¹, WANG Yali¹, CUI Suping¹, LIU Hui¹, WANG Hui²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China)

Extended Abstract

Introduction Granulated blast furnace slag (GBFS) has been widely applied in Marine cement, low-carbon cement, alkali-activated cementitious materials, and geopolymer cementitious materials due to its excellent potential hydration activity and hydration product optimization ability. The glass phase (SGP) is the predominant active mineral in GBFS, and its ionic dissolution ability in an alkaline environment directly influences the hydration activity of GBFS. Therefore, establishing the correlation between the structural characteristic and their hydration properties is imperative for optimizing the utilization of GBFS. Accurately describing the structural characteristics of SGP remains a pivotal challenge that has yet to be resolved. The hydration activity of GBFS can be partially elucidated by investigating the structural characteristics of alkali earth metal aluminosilicate glass using molecular dynamics (MD) simulation. Given the influence of potential functions on the accuracy of MD simulation results, it is imperative to undertake a comparative investigation into SGP structure simulation employing different potential functions. This paper compared the locally ordered structure, oxygen atom type, polymerization behavior, and clustering behavior using four different potentials: Buckingham potential, Broyden-Moré-Hénon (BMH) potential, Miyake potential, and SHIK potential. The accuracy and reference ability of the simulation is achieved by comparing the matched degree between the simulation results and experimental data, thereby providing a valuable reference for investigating the nanostructure and hydration characteristics of SGP in GBFS using MD simulations.

Methods The SGP structure was simulated using molecular dynamics with the Buckingham potential, BMH potential (optimized based on mineral crystal structure), Miyake potential (combining multiple potential functions), and SHIK potential (optimized through first-principles molecular dynamics). The initial random configuration of the SGP structure, consisting of 3 000 Ca, Si, Al, Mg, and O ions, was generated using the Amorphous Cell module in Materials Studio software. The proportions of different ion types in the SGP structure were determined based on the chemical composition of industrial GBFS and encompassed variations within a specific range for the mass ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and quaternary alkalinity. A Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator was employed to calculate the MD process with periodic boundaries in real units using an integral step size of 0.8 fs. The simulation process involved six stages of relaxation to simulate the quench granulation process observed in industrial GBFS.

The laboratory synthesis of SGP utilizes chemically pure SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, and MgO powders with a chemical composition matching referenced in the MD simulation. The homogenized oxide powder is melted in a Muffle furnace using a graphite crucible. The melting process occurs at 1 500 °C for 2 h, followed by quench cooling using an ice water mixture at 0 °C. After crushing and grinding the cooled SGP block with an agate grinder, the resulting fine powder (200-mesh) is selected for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), and ^{29}Si solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) experiments. These experimental results are used to evaluate the accuracy of the MD simulation findings.

Results and discussion The MD simulation results of SGP structures under all potential functions are consistent with the glass

random network model. The optimization of Buckingham potential, BMH potential, and Miyake potential parameters pertains to specific crystal structures, offering advantages over SHIK potential in simulating local ordered structure characteristics. Furthermore, a comparison between the MD simulation results and XPS experimental data reveals that Buckingham potential, BMH potential, and Miyake potential exhibit contrasting or localized fluctuation patterns in bridging oxygen, non-bridging oxygen, and free oxygen contents compared to the experimental findings. Notably, an increase in alkalinity leads to a decrease in non-bridging oxygen content, according to some simulation results; however, this contradicts the charge balance principle of glass structure. In comparison, the variation trend of non-bridging oxygen and bridging oxygen under SHIK potential aligns with the outcomes observed in XPS experiments.

The experimental results from ^{29}Si MAS NMR indicate that SGP primarily consists of Q^0 and Q^1 types [SiO_4]. However, the simulation results using all potential functions exhibit a significantly higher degree of polymerization for [SiO_4], with a large number of Q^3 and Q^4 types present. This discrepancy can be attributed to the short time scale of the simulation process, leading to an abundance of free oxygen. These findings highlight inherent technical limitations in MD simulations for accurately predicting the quantitative distribution of Q^n . Notably, only the SHIK potential simulations demonstrate consistent trends with experimental observations, whereas Buckingham potential, BMH potential, and Miyake potential fail to capture the decreasing trend in polymerization degree as the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mass ratio decreases and alkalinity increases. Combined with the quantitative XRD data, the clustering behavior of Ca remained largely unaltered in the Miyake potential as the local enrichment of Ca increased; however, a transition from isolated Ca to clustered Ca was observed in both BMH and SHIK potentials.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as follows. Buckingham, BMH and Miyake potential exhibit suitability for simulating local ordered structure. Moreover, SHIK potential has higher stability in simulating the effect of chemical composition on the content variation trend of different types of oxygen and the Q_n distribution. Lastly, SHIK potential and BMH potential, which define the interaction forces between metal ions, are more suitable for the clustering behavior as network modifiers. This study demonstrates that for the optimization of MD simulation of SGP in GBFS, it is a reasonable approach to add the potential parameters governing ion interactions and optimize the existing potential based on Ab initio molecular dynamics simulations of target structure characteristics.

Keywords granulated blast-furnace slag; glass phase; molecular dynamics simulation; potential function; random network structure