引文格式：徐相栋，牛艳霞，申峻，等. SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃结构-性能研究[J]. 太原理工大学学报，2026，57(5)：1038-1053.

XU Xiangdong，NIU Yanxia，SHEN Jun，et al. Study on the structure-properties of SiO_2-Al_2O_3-Na_2O fiber glass [J]. Journal of Taiyuan University of Technology，2026，57(5)：1038-1053.

SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃结构-性能研究

徐相栋[1]，牛艳霞[1]，申　峻[1]，董　跃[2]，杨智锋[2]

（1. 太原理工大学 化学工程与技术学院，山西 太原；2. 山西智博环化工程有限公司，山西 太原）

摘　要：【目的】分子动力学模拟是研究纤维玻璃组成-结构的有效手段，干福熹法是用于研究纤维玻璃组成-性能的有效方法，本文将两种方法相结合，研究纤维玻璃组成-结构-性能。**【方法】**首先采用干福熹法对SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃弹性模量及密度进行计算，然后利用分子动力学模拟方法从键长、配位数、桥氧分布及聚合度等方面对组分影响弹性模量的机理进行研究。**【结果】**结果表明，SiO_2-Al_2O_3-Na_2O体系的弹性模量随Na_2O含量或m(Si)/m(Al)增加而降低；在控制m(Si)/m(Al)不变时，Na^+场强和玻璃结构对弹性模量的影响起主要作用；此外，在控制Na_2O含量不变时，分析结果表明Al^n占比和Si—O—Al结构占比增大可以提高弹性模量。

关键词：分子动力学；组成-结构-性能；干福熹法；玻璃

中图分类号：TQ171.1　　**文献标识码：**A

DOI：10.16355/j.tyut.1007-9432.20240371　　**文章编号：**1007-9432(2026)05-1038-16

Study on the Structure-Properties of SiO_2-Al_2O_3-Na_2O Fiber Glass

XU Xiangdong[1], NIU Yanxia[1], SHEN Jun[1], DONG Yue[2], YANG Zhifeng[2]

(1. *College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China*; 2. *Shanxi Zhibo Environmental Chemical Engineering Co., Ltd, Taiyuan, Shanxi, China*)

Abstract:【Purposes】 Molecular dynamics simulation is an effective means to study the composition-structure of fiber glass, and the Gan Fuxi method is an effective method used to study the composition-properties of fiber glass. In this paper, the two methods are combined to study fiber glass composition-structure-properties. **【Methods】** Elastic modulus and density of fiber glass of SiO_2-Al_2O_3-Na_2O system were calculated by using the Gan Fuxi method, and then the mechanism of components affecting elastic modulus was investigated in terms of bond length, coordination number, bridge oxygen distribution, and degree of polymerization by using molecular dynamics simulation. **【Results】** The results show that the elastic modulus of the SiO_2-Al_2O_3-Na_2O system decreases with increasing Na_2O content or m(Si)/m(Al). The effects of Na^+ field strength and glass structure on the elastic modulus play a major role when controlling for constant m(Si)/m(Al). In addition, when the Na_2O content is controlled to be constant, the analyses show that the modulus of elasticity can be improved by increasing the percentage of Al^n and the percentage of Si—O—Al structure.

Keywords: molecular dynamics; composition-structure-properties; Gan Fuxi method; glass

收稿日期：2024-05-15；**修回日期：**2024-06-20

基金项目：横向科研项目之“煤矸石熔融制备无机材料”(RH2300001232)

第一作者：徐相栋，硕士研究生，(E-mail)xuxiangdong351@163.com

通信作者：牛艳霞，博士，副教授，主要从事煤基固废资源化利用转化及焦炉煤气H_2S脱除的研究，(E-mail)niuyanxia@tyut.edu.cn

煤基固废是煤炭开采和加工利用过程中产生的固体废弃物[1]。根据有关数据，我国煤基固废存量大、污染高、利用率低、开发力度小[2-12]。事实上，煤基固废含有大量的无机组分[8,13,14]，是制备无机非金属材料的良好原料。目前，在高端化利用路线上，有学者及企业采用离心喷吹方法将其转化为矿物棉纤维或陶瓷纤维[15-24]。本团队在前人研究的基础上，采用熔融法将其制备成无机纤维[25,26]。基于本团队的科研成果，有必要研究玻璃组成-结构-性能之间的关系。

分子动力学模拟是研究玻璃组成-结构关系的有效手段，它是一种基于牛顿运动方程、遵循熔融退火/淬火过程且利用势函数/力场约束原子间相互作用的原子模拟方法，其目的是揭示原子结构[27,28]。分子动力学模拟被广泛认为是了解氧化物玻璃和非晶态材料结构和性质的一种有价值的方法[29]。

对于玻璃分子动力学模拟而言，Ma 等[30]利用分子动力学模拟研究了 CaO、FeO 对硅酸盐体系玻璃结构的影响。结果表明，CaO 和 FeO 属于网络外体氧化物，可以降低网络结构的聚合度，进而导致熔体黏度降低；同时，研究表明，对于相同含量的 CaO、FeO 而言，CaO 的解聚能力强于 FeO。Veit[31] 等研究了 CaO 对 SiO_2-Al_2O_3-CaO 系玻璃密度的影响，结果表明增加 CaO 含量可以提高玻璃的密度；同时，以 Makishima-Mackenzie 模型为基础，探究了 CaO 含量对 SiO_2-Al_2O_3-CaO 系玻璃弹性模量的影响，发现弹性模量与网络中桥氧数量没有直接的关系，反而与玻璃结构堆积密度有关；而 Ca^{2+} 的引入可以填充于网络结构空隙之中增加堆积密度，推断出增加 CaO 含量可以提高玻璃的弹性模量。同样的，Veit[32] 等研究了 SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO 系玻璃结构与弹性模量，结果表明碱土金属氧化物含量的增加可以提高弹性模量，但此时玻璃网络结构的聚合度是降低的。Lin 等[33] 研究了改性阳离子 M^{2+}（Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}）对 Na_2O-MO-SiO_2 系玻璃结构和弹性性能的影响。表明 MO 含量对弹性模量的影响体现在两个方面：通过增加内聚力提高弹性模量；通过降低结构聚合度影响弹性模量。研究发现，当 MO 取代 Na_2O-SiO_2 系玻璃部分 Na_2O，导致玻璃结构内聚力增加，进而使玻璃弹性模量增加。Scannell[34] 等研究了 Na_2O 含量对 Na_2O-TiO_2-SiO_2 系玻璃结构和性能的影响。结果表明，随 Na_2O 含量的增加玻璃聚合度降低，同时弹性模量降低。导致这种现象的原因为，Na^+ 具有较大的离子半径，较低的场强，结构是影响弹性模量的主要因素。Baral 等[35] 利用第一性原理方法研究了 Na_2O 对硅酸盐玻璃结构和性能的影响。结果表明，添加 Na_2O 可以破坏玻璃网络结构，导致聚合度降低，进而使弹性模量降低。

综上所述，分子动力学模拟是研究玻璃组成-结构-性能的有效手段，但对硅酸盐玻璃而言，SiO_2-Al_2O_3-CaO 系或 Na_2O-MO-SiO_2 系玻璃的研究较多。基于此，为了了解 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃结构，探索组成、结构及性能之间的关系，本文首先采用干福熹法预测了 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃的弹性模量，然后利用分子动力学模拟手段从键长、配位数、桥氧分布及聚合度等角度分析了 Na_2O 含量和 $m(Si)/m(Al)$ 对 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃结构的影响，进而揭示了其组成和结构对弹性模量的作用机制。

1　模型

1.1　干福熹法

18 世纪末，Winkelman 与 Schott 提出利用加和法则公式，用于计算玻璃热膨胀系数；19 世纪 50 年代，Аппен 提出玻璃性质计算体系，用于计算密度、折射率、弹性模量等七种性质；20 世纪 70 年代，Jagush 用计算机进行 BaO-B_2O_3-SiO_2 玻璃设计；20 世纪 80 年代，干福熹法在 Аппен 法的基础上继续发展，氧化物扩展到 40 多种，计算硅酸盐、磷酸盐、氟化物玻璃的 15 种性质[36-39]。可见，利用数学模型可以将玻璃成分和玻璃性能直观地联系起来。

干福熹模型是在 Аппен 法的基础上，扩展了适用氧化物范围，完善了组分-性能数学模型，验证了网络形成体氧化物加和性系数与自身含量有关、网络外体氧化物加和性系数基本保持不变、中间体氧化物加和性系数与网络外体氧化物的含量有关。目前利用干福熹模型，可计算玻璃十几种简单性质，例如密度、弹性模量、剪切模量、折射率、线膨胀系数等[40,41]，本文主要讨论干福熹模型用于玻璃纤维密度和弹性模量的预测。

密度预测公式如式（1）[40,41]：

$$\rho=\frac{\sum p_i}{\sum n_i V_i}. \tag{1}$$

式中：ρ 为玻璃密度，$g\cdot cm^{-3}$；p_i 为某氧化物的质量分数，%；n_i 为某氧化物的摩尔数，mol；V_i 为某氧化物密度的加和性系数，也可称为摩尔体积，$cm^3\cdot mol^{-1}$。

弹性模量预测公式如式（2）[40,41]：

$$E=\frac{\sum\overline{E_i}N_i}{\sum N_i}. \tag{2}$$

式中：E为弹性模量，kg·cm^{-2}；$\overline{E_i}$为某氧化物弹性模量的加和性系数，kg·cm^{-2}；N_i为某氧化物的摩尔分数，%。

1.2 纤维玻璃原子模型搭建及分析

本文使用软件为Materials Studio，涉及模块为Amorphous Cell模块（AC模块）、GULP模块及Forcite模块。

建模过程如下：

1）首先利用干福熹法计算出模拟组分密度，模拟组分见表1。

2）根据模拟组分计算出体系中各原子数量。

3）利用AC模块将所需原子随机放入一个盒子中，得到初始模型，过程中所用力场为COMPASS力场[42]，密度由干福熹法计算。

4）选择合理的势函数和系综。

5）最后，通过熔融退火程序得到玻璃结构，熔融退火过程温度变化见图1，其中A—G阶段均用Garofalini势函数[42]约束原子运动；在降温过程A—F阶段采用NVT系综；为了稳定体系能量，F—G段采用NVE系综。

6）利用Forcite模块分析玻璃结构，包括径向分布函数、配位数、键长、桥氧/非桥氧、Q_n分布等。

势函数反映体系内部粒子间的相互作用，是决定模拟计算结果准确性的关键[43]。本文采用Garofalini势函数[42]，它包含一个二体势和一个三体势的势函数，其二体势表达式见式(3)：

$$V_{ij}^{\mathrm{BMH}}=A_{ij}\exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)+\frac{q_iq_j}{r_{ij}}\zeta\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right). \tag{3}$$

其中：q_i和q_j是原子i和原子j的电荷；ζ表示修正函数；r_{ij}是原子i和原子j之间的距离。

其三体势表达式见式(4)：

$$\varphi_{jik}=\lambda_{ij}^{\frac{1}{2}}\lambda_{jk}^{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij}-R_{ij}}+\frac{\gamma_{jk}}{r_{jk}-R_{jk}}\right]\omega_{jik}. \tag{4}$$

其中：R_{jk}为粒子j和k之间的距离，R_{ij}为粒子i和j之间的距离；λ_{ij}和γ_{ij}是粒子i和j之间的势参数，λ_{jk}和γ_{jk}是粒子j和k之间的势参数；ω_{jik}是与角度有关的函数。

系综是指宏观条件保持不变，性质完全相同、各处于不同微观状态且相互独立的大量系统集合，也称为统计系综。包含正则系综（NVT）、微正则系综（NVE）、等温等压系综（NPT）和等压等焓系综（NPH）等[42, 44]。本文主要运用NVT系综和NVE系综，其中熔融退火过程采用NVT系综，退火至298 K时采用NVE系综稳定体系能量。

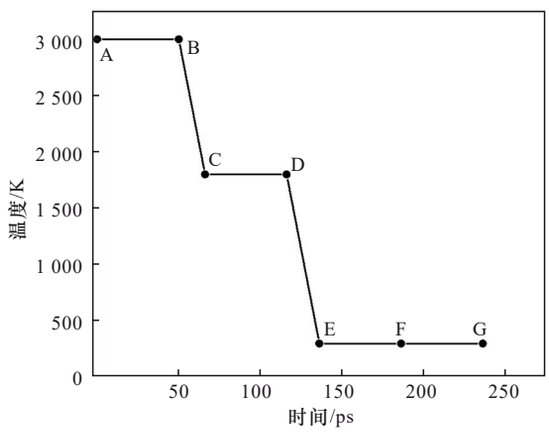


图1 熔融退火过程温度变化图

Fig. 1 Temperature variation of melt annealing process

1.3 径向分布函数与配位数模型

1.3.1 径向分布函数

径向分布函数是指某一原子周围一定空间内其他原子出现的概率，可以反映玻璃材料近程有序、远程无序的结构特点[42, 44]。计算公式为：

$$g(r)=\frac{1}{4\pi r^2\rho\mathrm{d}r}\frac{\sum_{t=1}^{T}\sum_{j=1}^{N}\Delta N(r\to r+\mathrm{d}r)}{N\times t}. \tag{5}$$

式中：ρ为原子密度；ΔN为半径$r\to r+\mathrm{d}r$球壳内含有的原子数；N为模拟胞中总粒子数；t为总时间步长。

在径向分布函数中存在如下规则：①当$g(r)=1$时，则认为是短程有序结构；②当$g(r)>1$时，则认为属于远程无序范畴[45,46]。径向分布函数第一峰位置可以反映键长，第一峰强度可以反映结合力的大小[44-47]。

1.3.2 配位数

基于径向分布函数可以求出对应原子的氧配位数，其公式为[43]：

$$CN=\int_0^{r_0}4\pi\rho g(r)r^2\mathrm{d}r. \tag{6}$$

式中：r_0为截断半径，取径向分布曲线第一峰最低处。

2 结果与讨论

2.1 模拟组分及性能

本文研究体系组分见表1，并利用干福熹法预测了各模拟组分密度和弹性模量。

表 1　模拟组分及性能表

Table 1　Simulated components and properties

序号	质量分数/%				$m(Si)/m(Al)$	密度/($g\cdot cm^{-3}$)	弹性模量/GPa
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	总计			
1	63.33	31.67	5.00	100.00	2.00	2.66	72.14
2	60.00	30.00	10.00	100.00	2.00	2.68	71.68
3	56.67	28.33	15.00	100.00	2.00	2.69	70.70
4	53.33	26.67	20.00	100.00	2.00	2.69	69.44
5	50.00	25.00	25.00	100.00	2.00	2.69	68.24
6	46.67	23.33	30.00	100.00	2.00	2.69	67.11
7	67.86	27.14	5.00	100.00	2.50	2.60	70.19
8	64.29	25.71	10.00	100.00	2.50	2.62	69.90
9	60.71	24.29	15.00	100.00	2.50	2.64	69.54
10	57.14	22.86	20.00	100.00	2.50	2.65	68.49
11	53.57	21.43	25.00	100.00	2.50	2.65	67.34
12	50.00	20.00	30.00	100.00	2.50	2.65	66.25
13	71.25	23.75	5.00	100.00	3.00	2.55	68.76
14	67.50	22.50	10.00	100.00	3.00	2.57	68.58
15	63.75	21.25	15.00	100.00	3.00	2.60	68.34
16	60.00	20.00	20.00	100.00	3.00	2.62	67.83
17	56.25	18.75	25.00	100.00	3.00	2.62	66.71
18	52.50	17.50	30.00	100.00	3.00	2.63	65.65
19	73.89	21.11	5.00	100.00	3.50	2.51	67.67
20	70.00	20.00	10.00	100.00	3.50	2.54	67.57
21	66.11	18.89	15.00	100.00	3.50	2.56	67.42
22	62.22	17.78	20.00	100.00	3.50	2.59	67.21
23	58.33	16.67	25.00	100.00	3.50	2.60	66.23
24	54.44	15.56	30.00	100.00	3.50	2.61	65.20
25	76.00	19.00	5.00	100.00	4.00	2.48	66.80
26	72.00	18.00	10.00	100.00	4.00	2.51	66.78
27	68.00	17.00	15.00	100.00	4.00	2.54	66.69
28	64.00	16.00	20.00	100.00	4.00	2.56	66.54
29	60.00	15.00	25.00	100.00	4.00	2.58	65.86
30	56.00	14.00	30.00	100.00	4.00	2.59	64.84
31	77.73	17.27	5.00	100.00	4.50	2.46	66.10
32	73.64	16.36	10.00	100.00	4.50	2.49	66.13
33	69.55	15.45	15.00	100.00	4.50	2.52	66.09
34	65.45	14.55	20.00	100.00	4.50	2.55	66.00
35	61.36	13.64	25.00	100.00	4.50	2.57	65.57
36	57.27	12.73	30.00	100.00	4.50	2.57	64.56

利用表 1 数据绘制弹性模量随 Na_2O 含量变化图，见图 2。根据图 2 可知 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃弹性模量随 Na_2O 含量增加而降低，随 $m(Si)/m(Al)$ 增加而降低。成分决定结构，结构决定性能。Na_2O 含量和 $m(Si)/m(Al)$ 增加会导致结构变化，进而改变弹性模量。硅铝酸盐玻璃结构是四面体顶点相连形成的网络骨架，在 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃中 SiO_2 和 Al_2O_3 均能形成网络骨架结构，对性能有着重要影响。调研发现，石英纤维弹性模量小于氧化铝纤维弹性模量[48]，据此认为 Si—O—Al 和 Al—O—Al 两种桥氧或 Al 四面体结构变化会致使弹性模量变化。

后文观察 Si—O—Al 结构发现，随 Na_2O 含量增加 Si—O—Al 结构虽然呈现上升趋势但并不明显。而且 Na^+ 具有相对较低的场强，同时随 Na_2O 含量的增加纤维玻璃结构的连接程度会降低，这均会使玻璃结构弹性模量降低[49,50]。所以综合而言，认为对于 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃，在确定 m

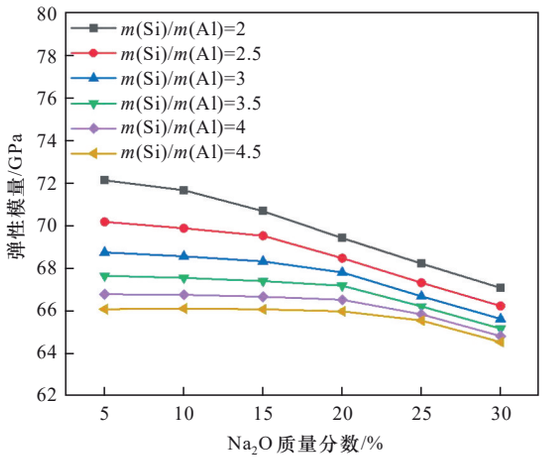


图2 弹性模量随Na_2O含量变化图

Fig. 2 Plots of elasticity modulus with Na_2O content

(Si)/m(Al)的条件下，随Na_2O变化时Na^+场强和结构连接程度对弹性模量的影响更大。

随m(Si)/m(Al)增加弹性模量降低。根据结构分析显示，随m(Si)/m(Al)增加结构中Si—O—Al结构减少且Al^n占比基本呈现降低趋势，这与m(Si)/m(Al)对SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃的影响是相同的。一定程度上表明Al^n和Si—O—Al结构可以增加弹性模量。

2.2 玻璃结构分析

2.2.1 键长分布函数

键长是两个原子中心之间的距离，键能大小可以用键长长短来反映。硅酸盐网络中，键长性质和变化通过最高峰的位置和峰型的特征反映，峰值越大说明网络中该类粒子的数量越多，峰型一定程度上也能反映键能大小，峰型越强越靠近纵轴，该种键能越强[42]。

基于SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃分子结构，统计了Si—O键键长变化图，见图3。其中图3(a)为m(Si)/m(Al)不变时Si—O键键长随Na_2O含量变化图，图3(b)为Na_2O含量不变时Si—O键键长随m(Si)/m(Al)变化图。根据图3(a)可知，在相同m(Si)/m(Al)条件下Si—O键键长变化范围是相似的，均为1.52～1.78 Å，但更多的Si—O键键长为1.64 Å左右，随着Na_2O含量的增加Si—O键键长范围变小；随着Na_2O含量增加Si—O键键长分布逐渐向纵轴偏移，说明Si和O之间的结合力增强。根据图3(b)，在Na_2O含量相同的条件下Si—O键键长变化范围是相似的，均为1.52～1.78 Å，但更多的Si—O键键长为1.64 Å左右，随着m(Si)/m(Al)增加Si—O键键长范围变小；随着m(Si)/m(Al)增加Si—O键键长分布具有向纵轴偏移的趋势且峰值逐渐增加，说明Si和O之间的结合力增强。

基于SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃分子结构，统计了Al—O键键长变化图，见图4。其中图4(a)为m(Si)/m(Al)不变时Al—O键键长随Na_2O量变化图，图4(b)为Na_2O含量不变时Al—O键键长随m(Si)/m(Al)变化图。根据图4(a)可知，在相同m(Si)/m(Al)条件下Al—O键键长变化范围基本为1.56～1.95 Å，更多的Al—O键键长为1.73 Å；随着Na_2O含量增加Al—O键键长分布具有向纵轴偏移的趋势，说明Al和O之间的结合力增强。根据图4(b)可知，在Na_2O含量相同的条件下Al—O键键长变化范围基本为1.56～1.95 Å，但更多的Al—O键键长为1.73 Å，随m(Si)/m(Al)含量增加Al—O键范围变小；随着m(Si)/m(Al)增加，Al—O键键长分布具有向纵轴偏移的趋势，说明Al和O之间的结合力增加。

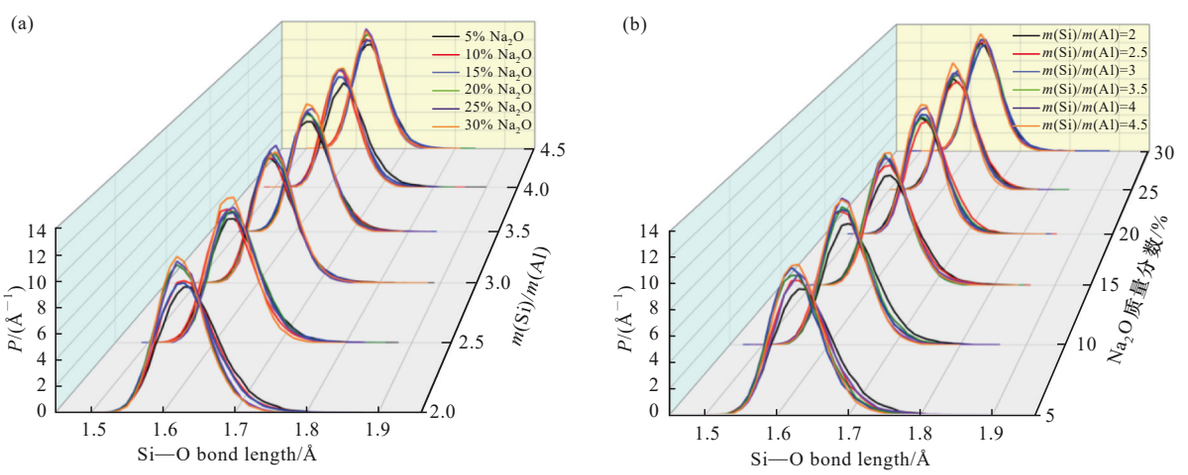


图3 Si—O键键长变化图

Fig. 3 Si—O bond length variations

综上所述，SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃结构中，Si—O 键键长为 1.52～1.78 Å，但更多的 Si—O 键键长为 1.64 Å 左右；Al—O 键键长为 1.56～1.95 Å，但更多的 Al—O 键键长为 1.73 Å 左右，符合硅酸盐玻璃结构中 Si—O 键和 Al—O 键的分布；在控制 m(Si)/m(Al)或 Na_2O 含量不变的条件下，随 Na_2O 含量或 m(Si)/m(Al)增加 Si 和 O 之间及 Al 和 O 之间的结合力增加。

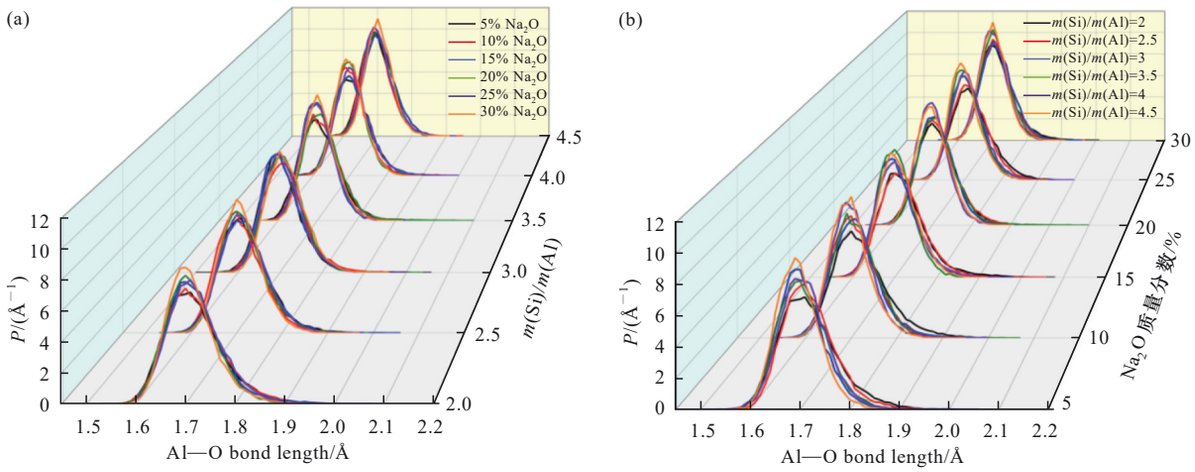


图 4　Al—O 键键长随 Na_2O 含量变化图

Fig. 4　Al—O bond length variations

2.2.2　径向分布函数与配位数

基于公式(5)求得了 Si—O 和 Al—O 径向分布函数。图 5 为 m(Si)/m(Al)不变条件下的 Si—O 径向分布函数图，其中图 5(a—f)分别代表 m(Si)/m(Al)为 2、2.5、3、3.5、4、4.5 时的径向分布函数图。横坐标代表距离、纵坐标代表局部密度与体系平均密度的比，小图框为局部放大图，下同。根据图 5 可知，Si—O 径向分布函数图有明显的第一峰，且随距离增大 $g(r)$逐渐趋于 1，由径向分布函数的规则可知这是近程有序、远程无序的表现。由局部放大图可知，随 Na_2O 含量增加第一峰峰值逐渐增强，说明 Si 和 O 之间的结合力逐渐增强。同时，第一峰值的位置判断 Si—O 键键长约为 1.64 Å。

图 6 为 Na_2O 含量不变条件下的 Si—O 径向分布函数图，其中图 6(a—f)分别代表 Na_2O 含量为 5%、10%、15%、20%、25%、30% 时的径向分布函数图。根据图 6 可知，Si—O 径向分布函数图有明显的第一峰，且随距离增大 $g(r)$逐渐趋于 1，由径向分布函数的规则可知这是近程有序、远程无序的表现。由局部放大图可知，随 m(Si)/m(Al)增加第一峰峰值逐渐增强，说明 Si 和 O 之间的结合力逐渐增强。同时，第一峰值的位置判断 Si—O 键键长约为 1.64 Å。

图 7 为 m(Si)/m(Al)不变条件下的 Al—O 径向分布函数图，其中图 7(a—f)分别代表 m(Si)/m(Al)为 2、2.5、3、3.5、4、4.5 时的径向分布函数图。根据图 7 可知，Al—O 径向分布函数图有明显的第一峰且随距离增大 $g(r)$逐渐趋于 1，由径向分布函数的规则可知这是近程有序、远程无序的表现。由局部放大图可知，随 Na_2O 含量增加第一峰峰值呈现增强趋势，说明 Al 和 O 之间的结合力逐渐增强。根据径向分布函数图判断，Al—O 键键长约为 1.73 Å。

图 8 为 Na_2O 含量不变条件下 Al—O 径向分布函数图，其中图 8(a—f)分别代表 Na_2O 含量为 5%、10%、15%、20%、25%、30% 时的径向分布函数图。根据图 8 可知，Al—O 径向分布函数图有明显的第一峰，且随距离增大 $g(r)$逐渐趋于 1，由径向分布函数的规则可知这是近程有序、远程无序的表现。由局部放大图可知，随 m(Si)/m(Al)增加第一峰峰值逐渐增强，说明 Al 和 O 之间的结合力逐渐增强。但当 Na_2O 含量为 15% 时，m(Si)/m(Al)为 3.5 的 Al 和 O 之间的结合力最强。根据径向分布函数图判断，Al—O 键键长约为 1.73 Å。

综上所述，Si—O 和 Al—O 径向分布函数图表现出结构具有近程有序、远程无序的特点。在控制 m(Si)/m(Al)不变或 Na_2O 含量不变的条件下，随 Na_2O 含量或 m(Si)/m(Al)增加径向分布函数图第一峰峰值呈现逐渐增强趋势，说明 Si 与 O 之间和 Al 与 O 之间的结合力逐渐增强；根据径向分布函数图判断，Si—O 键键长约为 1.64 Å，这与 Si—O 键键长分布结果一致；Al—O 键键长约为 1.73 Å，这与 Al—O 键键长分布函数结果一致。

利用公式(6)求得了 Si 和 Al 的平均配位数，见

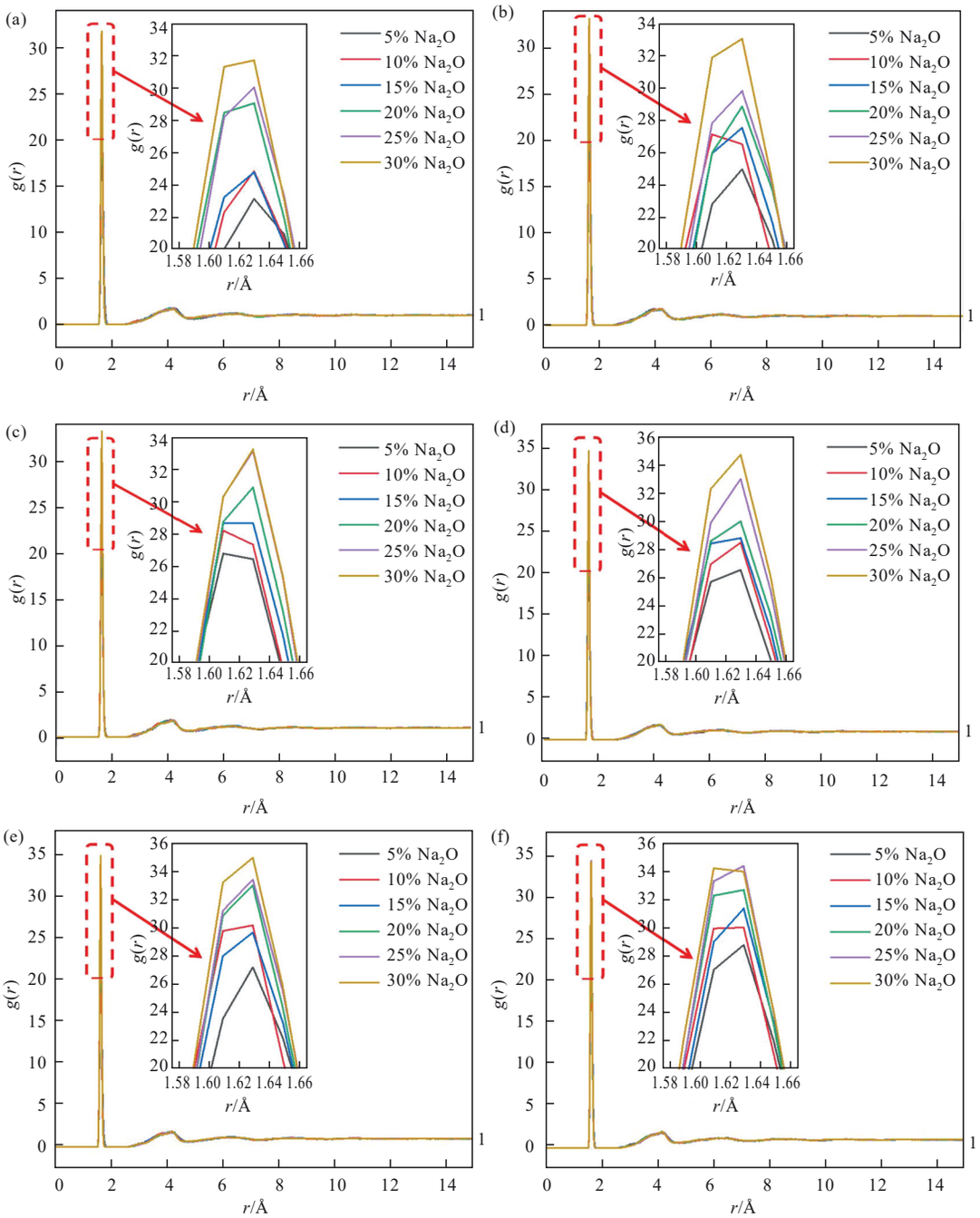


图5 m(Si)/m(Al)**不变条件下的**Si—O**径向分布函数图**

Fig. 5 Radial distributions of Si—O with different Na_2O contents and a fixed m(Si)/m(Al) ratio

图9,其中图9(a)为Si的平均配位数图、图9(b)为Al的平均配位数图。由图9可知,在所研究的体系内,可见,在SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系玻璃结构中Si基本以四配位为主,即以四面体形式存在;对于Al而言,存在Al^n结构且随Na_2O含量增加而增加,随m(Si)/m(Al)增加而降低。此外,根据图9可知,在控制某条件不变的情况下,Si、Al平均配位数随m(Si)/m(Al)变化的波动范围小于Si、Al平均配位数随Na_2O含量变化的波动范围,可见在SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃中,Na_2O含量对配位数的影响大于m(Si)/m(Al)对配位数的影响。

2.2.3 桥氧分布

玻璃结构中存在桥氧、非桥氧,一定程度上可以反映玻璃结构的连接程度[36,38]。

在铝硅酸盐玻璃结构中存在Si—O—Si、Si—O—Al、Al—O—Al三种桥氧。基于SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃分子模型,统计了三种桥氧的数量并计算了每种桥氧的占比,图10为各类桥氧占比

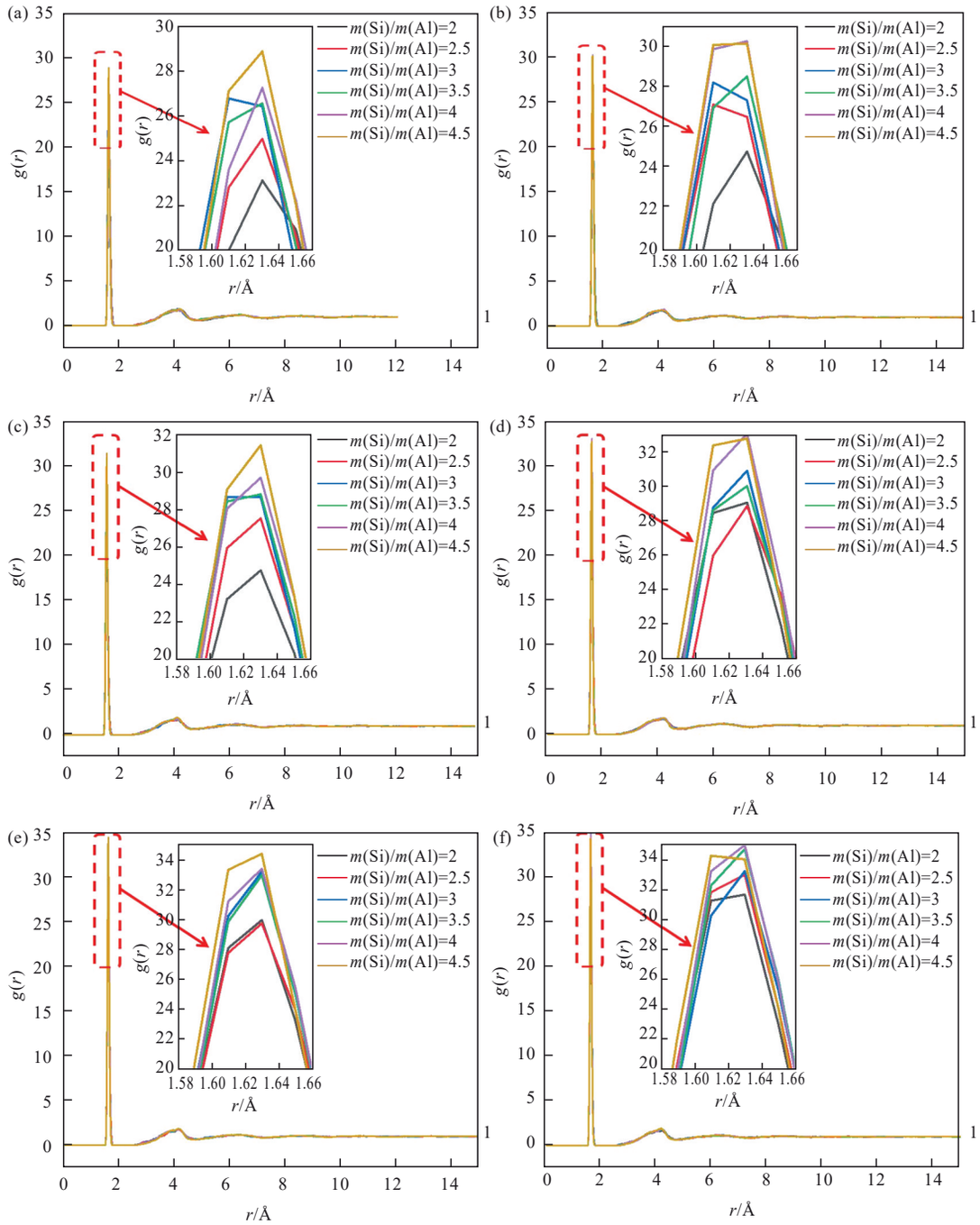


图 6　Na_2O 含量不变条件下的 Si—O 径向分布函数图

Fig. 6　Radial distributions of Si—O with different m(Si)/m(Al) rations and a fixed Na_2O content

图，其中图 10(a—c)分别代表 Si—O—Si、Si—O—Al、Al—O—Al 的占比图。

根据图 10 可知，m(Si)/m(Al)相同时随 Na_2O 含量增加 Si—O—Si、Al—O—Al 占比呈现降低趋势，Si—O—Al 占比呈现增加趋势，可见 Na_2O 的引入有利于 Si—O—Al 的形成。相同 Na_2O 含量条件下，随 m(Si)/m(Al)增加 Si—O—Si 占比呈现增加趋势，Si—O—Al、Al—O—Al 的占比呈现降低趋势。SiO_2 作为网络形成体，m(Si)/m(Al)增加必然会引起 SiO_2 含量增加和 Al_2O_3 含量的降低，所以产生 Si—O—Si 增加的现象。可以说 Si—O—Si 占比增加是 m(Si)/m(Al)增加的必然趋势。

根据桥氧分析表明，当 m(Si)/m(Al)为 2 时，结构中 Si—O—Al 最多、Si—O—Si 次之、Al—O—Al 最少；当 m(Si)/m(Al)为 2.5 时，最初 Si—O—Si 最多、Si—O—Al 次之、Al—O—Al 最少，但随 Na_2O 含量增加 Si—O—Al 逐渐对于 Si—O—Si；当 m(Si)/m(Al)为 3～4.5 时，Si—O—Si 最多、Si—O—Al 次

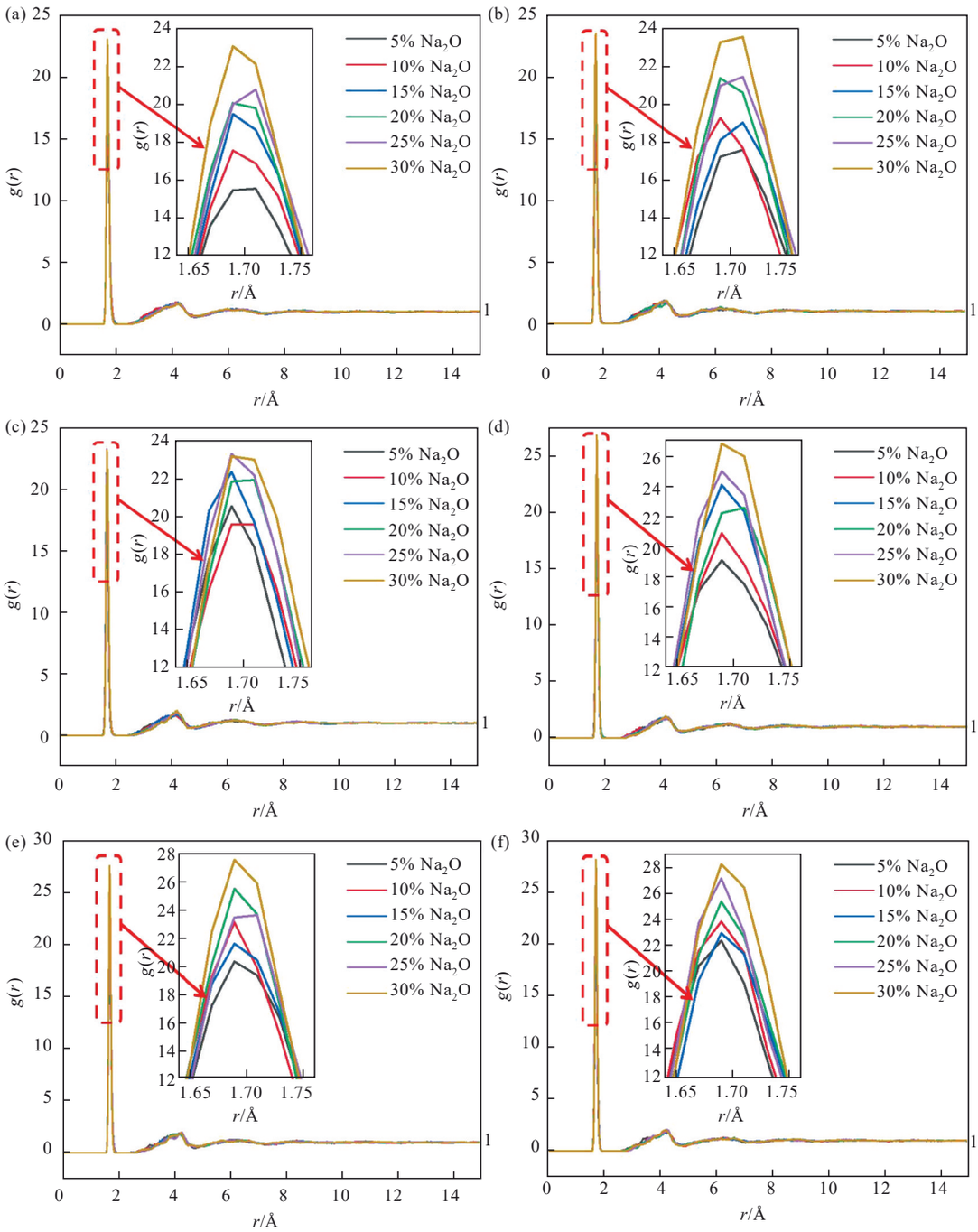


图7 m(Si)/m(Al)**不变条件下的** Al—O**径向分布函数图**

Fig. 7 Radial distributions of Al—O with different Na_2O contents and a fixed m(Si)/m(Al) ratio

之、Al—O—Al最少。一定程度上可以说明Na_2O的引入有利于Si—O—Al的形成。据调研,石英玻璃纤维具有较高的抗拉强度、耐热性能等,这是引入石英玻璃纤维SiO_2含量大于99%,其结构有Si—O—Si构成。所以矸石纤维若要有较高的抗拉强度、耐热性能等,应当使结构结中Si—O—Si最多,即m(Si)/m(Al)不小于3。

基于SiO_2—Al_2O_3—Na_2O系纤维玻璃分子模型,统计了非桥氧(NBO)的变化情况,见图11,其中图11(a)为m(Si)/m(Al)不变条件下的NBO随Na_2O含量变化图、图11(b)为Na_2O含量不变条件下的NBO随m(Si)/m(Al)变化图。

根据图11(a)可知,在相同m(Si)/m(Al)条件下,随Na_2O含量增加结构中非桥氧占比增多。说明四面体网络骨架结构连接程度降低,纤维玻璃结构聚合度降低。这与网络外体氧化物的作用特点有关,网络外体氧化物可以提供游离氧,破坏网络结构降低网络结构的连接程度,导致聚合度降低。

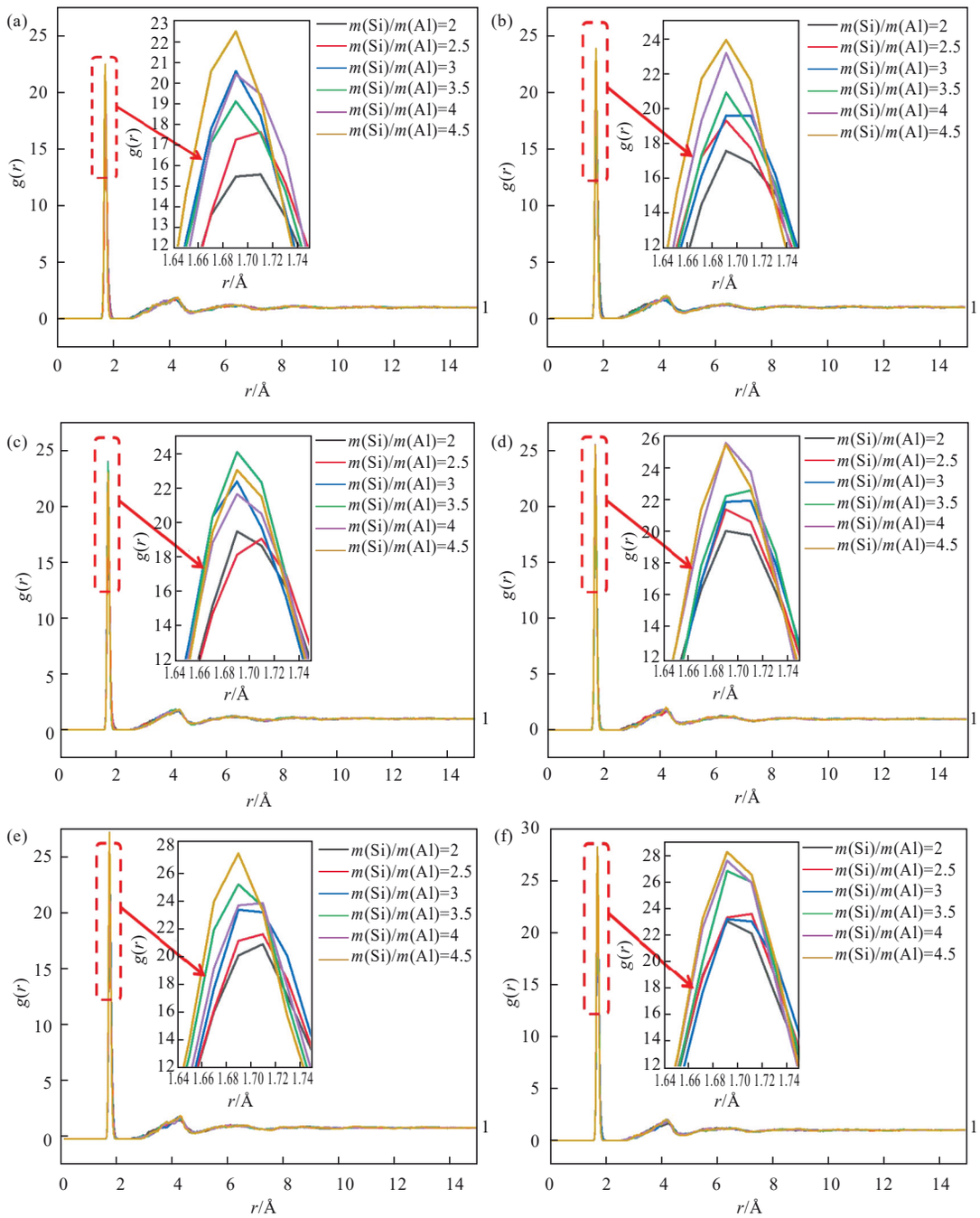


图 8　Na_2O 含量不变条件下的 Al—O 径向分布函数图

Fig. 8　Radial distributions of Al—O with different m(Si)/m(Al) ratios and a fixed Na_2O content

而且，当 Na_2O 含量小于 15%、20% 时，非桥氧增加的趋势较缓；当 Na_2O 含量大于 15%、20% 时，非桥氧占比的趋势陡峭。说明当 Na_2O 含量大于 15%、20% 时，非桥氧占比剧增，网络结构的连接程度更低，聚合度降低的程度更大。

根据表 1 数据可以计算出 Na_2O 摩尔含量与 Al_2O_3 摩尔含量的比，见表 2。发现相同 m(Si)/m(Al)条件下，随 Na_2O 含量增加 Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比逐渐增加并大于 1，说明结构中游离氧充足，导致多余的游离氧会破坏网络骨架，进而使结构中非桥氧增多。

根据图 11(b)可知，在 Na_2O 含量相同条件下，随 m(Si)/m(Al)增加结构中非桥氧占比增多，说明结构连接程度降低，聚合度降低，但在低 Na_2O 含量时这种变化并不明显。这是因为当 Na_2O 含量不大于 10% 时，Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比基本不大于 1；当 Na_2O 含量大于 10% 时，Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比基本大于 1 且随 m(Si)/m(Al)的增加值越大，这与非

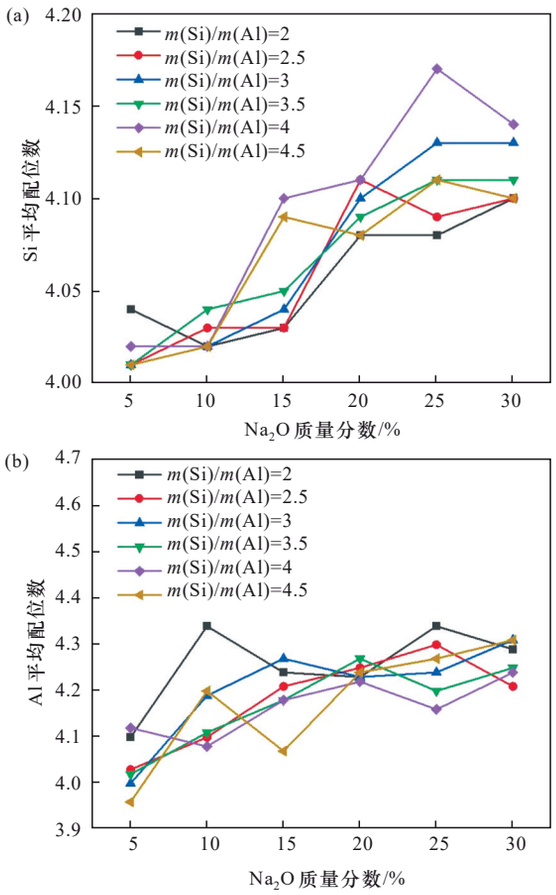


图9 Si和Al平均配位数图

Fig. 9 Si and Al average coordination number plots

桥氧随Na_2O的变化趋势一致。所以可以认为随m(Si)/m(Al)增加导致Al_2O_3含量降低，使游离氧除供给Al_2O_3外仍有多余，此时多余的游离氧在结构中起断网作用，导致游离氧增多。

根据图11可知，Na_2O含量对非桥氧的影响大于m(Si)/m(Al)对非桥氧的影响，这表明Na_2O含量对聚合度的影响大于m(Si)/m(Al)对聚合度的影响。

2.2.4 Q_n分布及聚合度

Q_n分布为玻璃网络结构中四面体分布情况，n代表四面体中桥氧的数量，Q_n分布可以反映网络结构的聚合度。图12为四面体类型图，其中BO代表桥氧、NBO代表非桥氧、T代表形成四面体结构的阳离子(Si、Al等)、M代表网络外体阳离子。没有桥氧的四面体称为Q_0，即图12(a)；有一个桥氧的四面体称为Q_1，即图12(b)；有两个桥氧的四面体称为Q_2，即图12(d)；有三个桥氧的四面体称为Q_3，即图12(e)；有四个桥氧的四面体称为Q_4，即图12(c)。

基于SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃分子结构，统计了四种四面体数量并计算了四种四面体在总

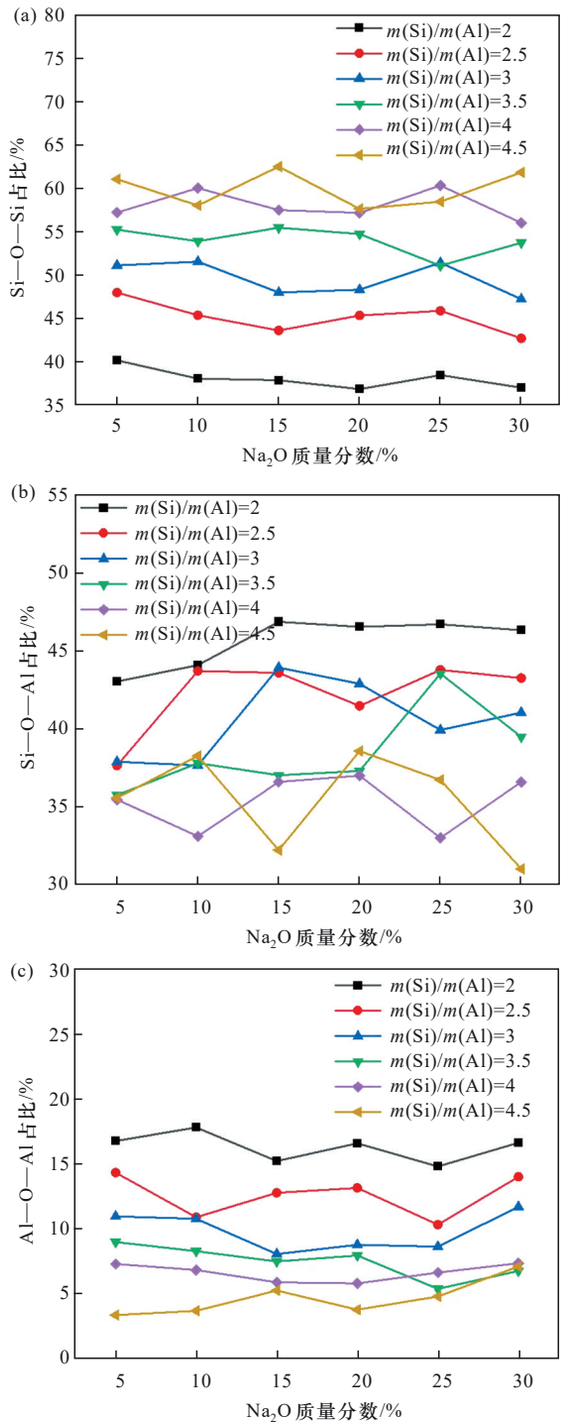


图10 各类桥氧变化图

Fig. 10 Proportion changes of various types of bridge oxygen

四面体中的占比，图13为m(Si)/m(Al)不变条件下的Q_n分布图，其中图13(a—f)分别代表m(Si)/m(Al)为2、2.5、3、3.5、4、4.5时的Q_n分布图。研究表明，结构中基本不存在Q_1；在相同m(Si)/m(Al)条件下，随Na_2O含量增加Q_4呈现降低趋势、Q_3呈现上升趋势，说明网络结构被破坏，结构连接程度降低，聚合度降低。当Na_2O含量大于15%或20%时，

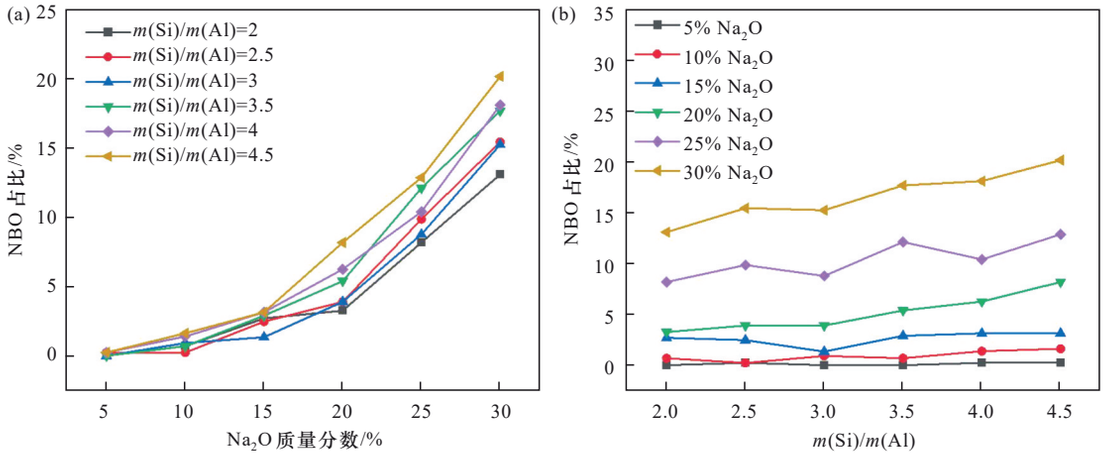


图 11　非桥氧变化图

Fig. 11　Variations of non-bridging oxygen

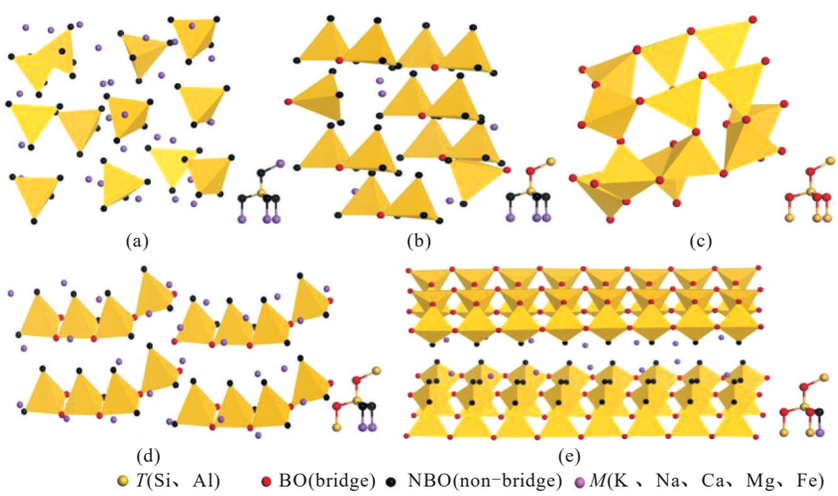


图 12　四面体类型图

Fig. 12　Tetrahedral type diagrams

表 2　Na_2O 摩尔含量与 Al_2O_3 摩尔含量的比

Table 2　Ratios of Na_2O molar content to Al_2O_3 molar content

Na_2O 质量分数/%	m(Si)/m(Al)=2.0	m(Si)/m(Al)=2.5	m(Si)/m(Al)=3.0	m(Si)/m(Al)=3.5	m(Si)/m(Al)=4.0	m(Si)/m(Al)=4.5
5	0.26	0.30	0.35	0.39	0.43	0.48
10	0.55	0.64	0.73	0.82	0.91	1.01
15	0.87	1.02	1.16	1.31	1.45	1.60
20	1.23	1.44	1.65	1.85	2.06	2.26
25	1.65	1.92	2.19	2.47	2.74	3.02
30	2.12	2.47	2.82	3.17	3.53	3.88

结构中 Q_4 骤降 Q_3 骤增，说明结构连接程度骤降。当 Na_2O 含量大于 20% 时，结构中开始出现 Q_2，说明此时结构的破坏程度更高、连接程度更低。

图 14 为 Na_2O 含量不变条件下 Q_n 分布图，其中图 14(a—f)分别代表 Na_2O 含量为 5%、10%、15%、20%、25%、30% 时的 Q_n 分布图。研究表明，各类四面体变化并不明显，可见 m(Si)/m(Al) 对 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃 Q_n 分布的影响较小。但呈现出随 Si/Al 增加 Q_4 降低、Q_3 增加，说明结构聚合度降低。这种情况的产生与 NBO 的情况相识，当 m(Si)/m(Al) 增加时，Al_2O_3 含量降低，游离氧相对较多，部分游离氧起断网作用，导致 Q_4 降低、Q_3 增加，结构聚合度降低。

综上所述，Na_2O 含量或 m(Si)/m(Al) 增加会导致结构中 Q_4 占比降低，Q_3 和 Q_2 占比增加，使结构连接程度降低，聚合度降低。而且通过 Q_n 变化图可

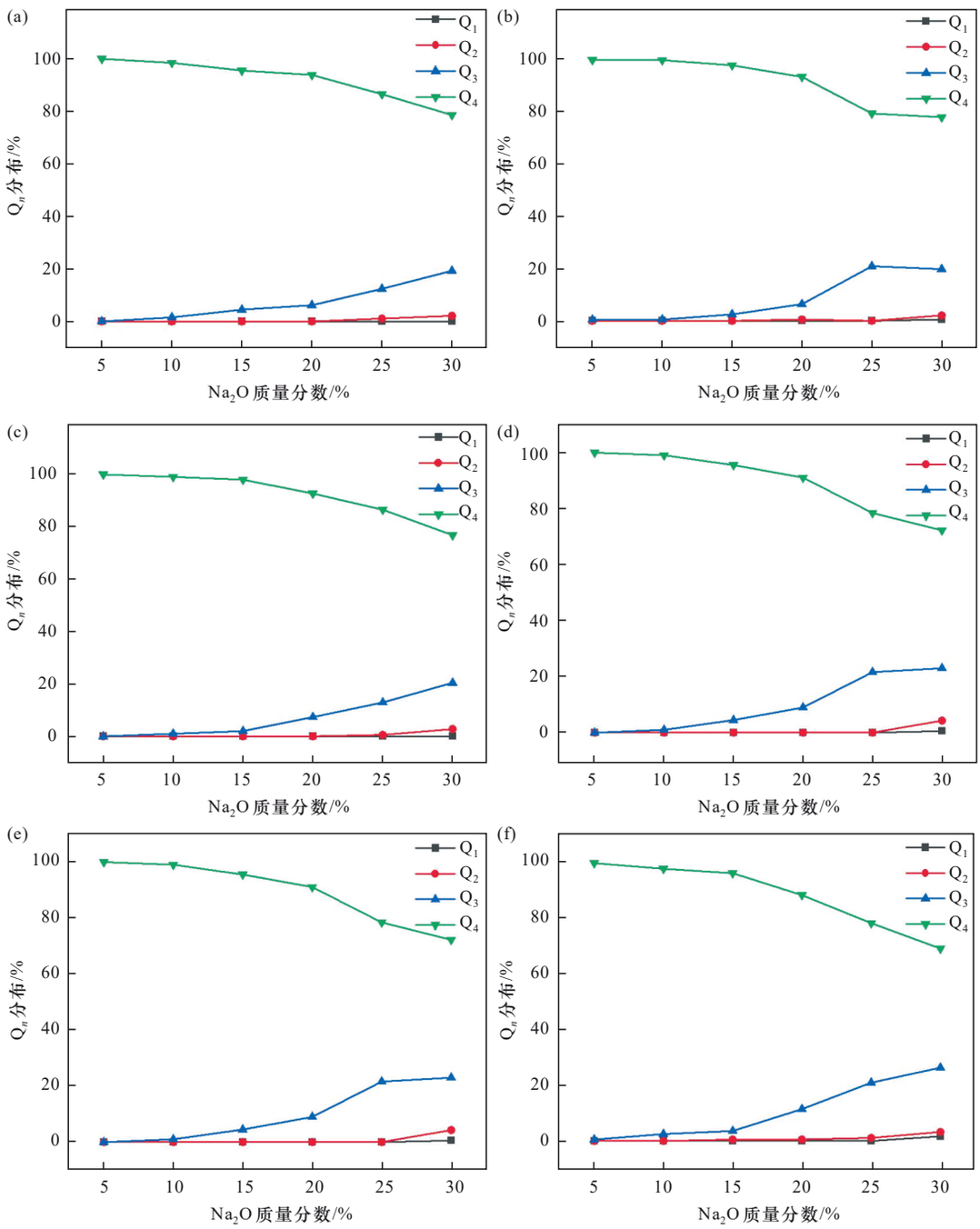


图13 m(Si)/m(Al)不变条件下Q_n分布图

Fig. 13 Q_n distributions with constant m(Si)/m(Al) ratio

知，Na_2O含量对结构的影响大于m(Si)/m(Al)对结构的影响，即Na_2O含量对聚合度的影响大于m(Si)/m(Al)对聚合度的影响。这些结果与非桥氧分析的结果一致。

3 结论

利用分子动力学模拟研究了SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃结构，得出如下结论：

1)在SiO_2-Al_2O_3-Na_2O系纤维玻璃结构中，在控制m(Si)/m(Al)不变或Na_2O含量不变的条件下，随Na_2O含量或m(Si)/m(Al)增加Si和O之间及Al和O之间的结合力增强；Si的平均配位数基本在4～4.15之间，Al的平均配位数范围为4～4.4，结构中存在较多的Al^n，同时随Na_2O含量增加Al^n增多，随m(Si)/m(Al)增加Al^n基本呈现降低趋势；Na_2O含量或m(Si)/m(Al)增加均会使网络结构连接程度降低，但Na_2O的引入有利于Si—O—Al结构的形成；为了确保结构的完整性，Na_2O含量不宜大于

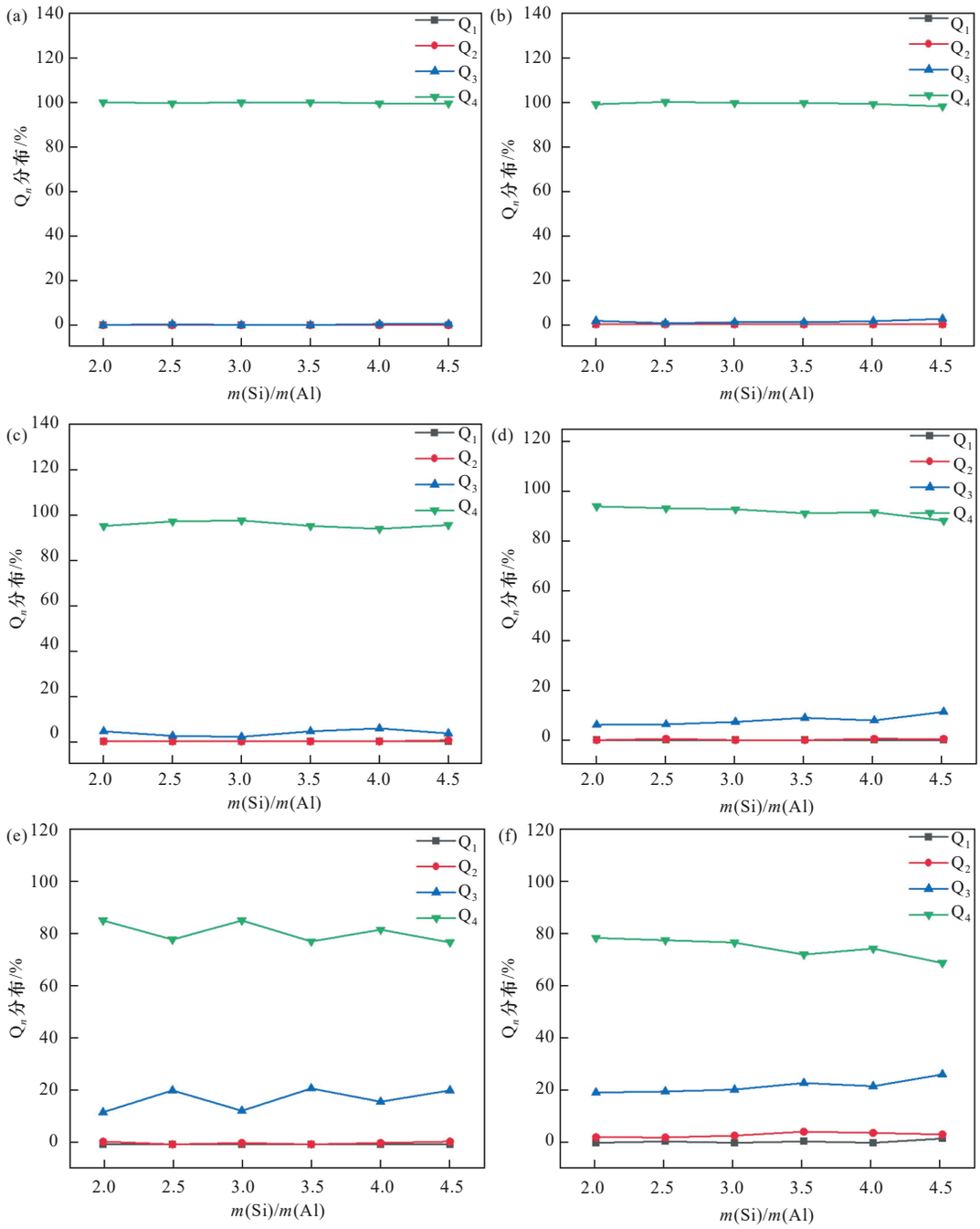


图 14　Na_2O 含量不变条件下 Q_n 分布图

Fig. 14　Q_n distributions with constant Na_2O content

15%或20%。

2）利用干福熹法研究了 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃弹性模量，结果表明弹性模量随 Na_2O 含量或 m(Si)/m(Al)增加而降低。表明在 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 系纤维玻璃中 Na^+ 的场强和结构的连接程度对弹性模量影响起主要作用。但 Na_2O 含量相同的条件下，弹性模量随 m(Si)/m(Al)的变化可以说明 Al^n 和 Si—O—Al结构的形成有利于增加弹性模量。

参考文献：

[1]　夏攀.煤基固废资源化利用决策支持系统研究[D].太原：太原科技大学，2022.

[2]　Song W J，Zhang J X，Li M，et al.Underground disposal of coal gangue backfill in China[J].Applied Sciences，2022，12(23)：12060.

[3]　乔龙腾.基于煤矸石的采空区充填膏体材料研究[D].北京：煤炭科学研究总院，2023.

[4] Zhao X,Zhang Z,Li W,et al.Basic principle,progress,and prospects of coal gangue ceramic proppants[J].International Journal of Applied Ceramic Technology,2023,20(5):2681-2699.
[5] 崔家新,王连勇,何艳,等.粉煤灰的危害及其利用现状[J].中国资源综合利用,2022,40(3):118-121.
[6] 徐硕,杨金林,马少健.粉煤灰综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(3):104-111.
[7] Liu X.Low-carbon utilization of coal gangue under the carbon neutralization strategy:A short review[J].J Mater Cycles Waste Manag,2023,25,1978-1987.
[8] Li J,Wang J.Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue:A Review[J].Journal of Cleaner Production,2019,239:117946.
[9] 于小琨,崇诗佳,崔悦,等.粉煤灰综合利用商业模式探究[J].环境保护与循环经济,2023,43(1):1-7.
[10] 李孟婷,倪龙千,周博涵.粉煤灰基分子筛的研究现状及展望[J].安徽化工,2023,49(1):51-54,63.
[11] Bi H,Wang C,Lin Q,et al.Pyrolysis characteristics,artificial neural network modeling and environmental impact of coal gangue and biomass by TG-FTIR[J].Science of the Total Environment,2021,751:142293.
[12] Huang Z,Le T,Gao Y,et al.A novel high polymer nanocomposite inhibitor for coal gangue spontaneous combustion prevention:A case study of Yangquan coal gangue in China[J].Fire and Materials,2020,44(7):953-965.
[13] Liu X D,Jin Z W,Jing Y H,et al.Review of the characteristics and graded utilisation of coal gasification slag[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2021,35:92-106.
[14] Mathapati M,Amate K,Prasad C D,et al.A review on fly ash utilization[J].Materials Today:Proceedings,2022,50:1535-1540.
[15] 废弃煤矸石变身高性能无机纤维[J].河南化工,2012,29(7):3-3.
[16] 尹雪.利用煤矸石制取无机纤维工艺试验的研究[J].材料研究与应用,2014,8(2):125-128.
[17] 煤矸石制取无机纤维生产线竣工[J].中国石油和化工,2012(1):75-75.
[18] 山西载驰科技有限公司.一种由煤矸石大规模制备高纯硅酸铝纤维的方法:CN201810791399.8[P].2020-08-28.
[19] 秦皇岛合达能源科技开发有限公司.一种用煤矸石生产纤维的装置以及方法:CN202110653969.9[P].2021-08-13.
[20] 山西聚义宝鑫新材料有限公司,沈阳有色金属研究院.一种利用矿热电炉熔炼煤矸石与红土镍矿制备无机矿物纤维的方法:CN201410197256.6[P].2014-08-20.
[21] 中科嘉创碳金(宁夏)新材料科技有限公司.一种电厂粉煤灰高强连续陶瓷纤维及其制备方法:CN202310686712.2[P].2023-10-17.
[22] 宁夏宝塔石化科技实业发展有限公司.一种粉煤灰改性仿玄武岩纤维的制备方法:CN201910207962.7[P].2019-06-28.
[23] 营口萌达电子科技有限公司.一种粉煤灰保温阻燃纤维棉及生产方法:CN201711467676.1[P].2019-07-09.
[24] 九和同创碳金(宁夏)新材料科技有限公司.一种粉煤灰基无机纤维及其制备方法:CN201910947307.5[P].2019-12-20.
[25] 杨智锋,董子枫,齐庆,等.一种应用于固废处理的宽筛分粉体相变复合炉的设计方法:CN202111646784.1[P].2022-04-01.
[26] 山西智博环化工程有限公司.一种煤基固废资源化利用的PRMH工艺:CN202111646757.4[P].2022-03-15.
[27] Liu H,Zhao Z J,Zhou Q,et al.Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses:A review[J].Comptes Rendus Geoscience,2022,354(S1):35-77.
[28] Wondraczek L,Bouchbinder E,Ehrlicher A,et al.Advancing the mechanical performance of glasses:Perspectives and challenges[J].Advanced Materials,2022,34(14):2109029.
[29] Li H.Fiber glass science and technology chemistry,characterization,processing,modeling,application,and sustainability[M].Switzerland AG:Springer Nature,2021:1-81,151-174.
[30] Ma S,Li K,Zhang J,et al.The effects of CaO and FeO on the structure and properties of aluminosilicate system:A molecular dynamics study[J].Journal of Molecular Liquids,2021,325:115106.
[31] Veit U,Rüssel C.Density and Young′s Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$-system[J].Ceramics International,2016,42(5):5810-5822.
[32] Veit U,Rüssel C.Elastic properties of quaternary glasses in the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system:Modelling versus measurement[J].Journal of Materials Science,2017,52(13):8159-8175.
[33] Lin C,Chen S,Liu L,et al.Size effects of modifying cations on the structure and elastic properties of $Na_2O-MO-SiO_2$ glasses (M=Mg,Ca,Sr,Ba)[J].Materials Chemistry and Physics,2010,123:569-580.
[34] Scannell G,Barra S,Huang L.Structure and properties of $Na_2O-TiO_2-SiO_2$ glasses:Role of Na and Ti on modifying the silica network[J].Journal of Non-Crystalline Solids,2016,448:52-61.
[35] Baral K,Ching W.Electronic structures and physical properties of Na_2O doped silicate glass[J].Journal of Applied Physics,2017,121(24):245103.
[36] 干福熹.无机玻璃物理性质计算和成分设计[M].上海:上海科学技术出版社,1981:21-55.
[37] 孟庆红,刘晓勇.玻璃成分设计方法的发展[J].硅酸盐通报,2011,30(3):615-619.

[38] 姜贵民，宋惠平，姜磊，等．玻璃材料设计与分析[C]//中国硅酸盐学会玻璃分会．2017年全国玻璃科学技术年会论文集．《硅酸盐通报》编辑部（Bulletin of the Chinese Ceramic Society Press），2017：387-390.

[39] 王承遇，姜妍彦，庞世红，等．玻璃成分设计的进展[J]．硅酸盐学报，2007（S1）：143-148.

[40] 王承遇，陶瑛．玻璃成分设计与调整[M]．北京：化学工业出版社，2006：37-173.

[41] 祖群，赵谦．高性能玻璃纤维[M]．北京：国防工业出版社，2017：21-91.

[42] 王健健．CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2微晶玻璃体系微观结构的分子动力学模拟[D]．济南：山东建筑大学，2017.

[43] 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.

[44] 李杨．赤泥微晶玻璃微观结构的分子动力学模拟[D]．济南：山东建筑大学，2021.

[45] 戎咏华，姜传海．材料组织结构的表征 第2版[M]．上海：上海交通大学出版社，2017：176-178.

[46] 林雪，于美杰，王成国，等．原子径向分布函数在材料结构研究中的应用[J]．材料导报，2012，26（2）：116-119.

[47] 埃尔斯-尼尔森，麦克莫罗．现代X光物理原理[M]．封东来，译．上海：复旦大学出版社，2015：88-89.

[48] 钱坤，曹海建，俞科静．纺织复合材料[M]．北京：中国纺织出版社，2018：51，55.

[49] Kim S H，Lee J H，Kim J W，et al.Interfacial behaviors of basalt fiber-reinforced polymeric composites：A short review[J]．Advanced Fiber Materials，2022，4（6）：1414-1433.

[50] Baral K，Ching W．Electronic structures and physical properties of Na_2O doped silicate glass[J]．Journal of Applied Physics，2017，121（24）：245103.

（编辑：杨　鹏）