

文章编号: 1000-324X(2006)04-0843-05

无定形 Si-B-C 体系扩散行为分子动力学模拟

叶雅静, 张立同, 成来飞, 徐永东

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘要: 用分子动力学方法研究了不同温度下无定形 Si-C、Si-B-C 体系的扩散行为, 分析掺杂 B 原子对体系热稳定性及高温抗蠕变性的影响. 基于 UFF 力场, 在 300、773、1273、1773 及 2073K 下, 用分子动力学方法计算并比较了它们的 MSD 曲线及扩散系数, 分析温度对原子自扩散的影响. 无定形体系引入 B 原子后, 原子自扩散系数降低; 随温度升高, 自扩散系数缓慢上升, 接近 2073K 附近 B 原子的自扩散有明显加速趋势, 说明体系能够在 2073K 以下不发生相分离, 保持热稳定及良好的高温抗蠕变性.

关键词: 无定形 Si-B-C; 分子动力学; 扩散系数

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

1 引言

含 Si 非氧化物陶瓷体系具有优异的热稳定性及力学性能, 是具有应用前景的高温材料体系^[1~5]. 如无定形 Si-B-N、Si-C-N、Si-B-C-N 等体系, 在 1773K 以上能够保持无定形态, 以及优异的抗氧化性、抗蠕变性^[6~9]. 研究表明, 上述无定形体系所含元素种类越多, 热稳定性越好. 如 Baldus 报道的 Si-B-N 体系能够在 1973K 下保持无定形态, 而 Si-B-C-N 体系能够达到 2173K^[3,4]. Wang^[5] 报道的无定形 Si-B-C-N 体系能够保持无定形态到 2473K. 这些多元无定形体系具有刚性连接的网状结构, 与二元无定形 Si-N 体系相比, 具有更好的热稳定性. 因此, 掺杂 B 或 C 元素有助于提高无定形体系的热稳定性.

Matsunaga^[10] 等用分子动力学方法 (Molecular Dynamics, MD) 研究了无定形 Si-B-C-N 体系的结构及扩散行为, 根据实验结果, 推断 Si-B-C-N 体系含有 Si-N、Si-Si 等十种原子对键合情况. 作者认为这种结构可以降低原子的自扩散行为, 进而提高无定形体系转变成热力学稳定晶相的温度.

无定形体系在接近结晶温度附近, 原子扩散加剧, 无定形网格重排, 会发生相分离, 体系结构改变, 从而失去稳定性. 另外, 对于陶瓷材料, 原子扩散是其蠕变的主要机制^[11], 高温会加剧原子扩散. 对无定形 Si-B-C 体系的研究多集中于制备工艺探索^[12], 由于实验条件的限制很少涉及到原子结构及扩散行为随温度的变化. 因此, 研究一定温度条件下无定形 Si-B-C 体系在掺 B 前后的扩散行为具有重要意义, 并且可以为分析该体系的高温稳定性及高温蠕变行为提供理论指导.

收稿日期: 2005-07-11, 收到修改稿日期: 2005-09-01

基金项目: 西北工业大学博士论文创新基金 (CX200410)

作者简介: 叶雅静 (1978-), 女, 博士研究生. E-mail: yyjathy@yahoo.com.cn

本文采用分子动力学方法,模拟了无定形 Si-C 及无定形 Si-B-C 体系在 300、773、1273、1773 及 2073K 下的动力学行为,计算并比较了不同温度下两种体系原子的自扩散系数,最终找到掺杂 B 原子对无定形体系热稳定性及抗蠕变性的影响规律.

2 模拟过程

采用材料模拟软件 Cerius² 4.6 中的分子动力学模块 Dynamics 进行模拟.研究的体系为无定形 Si-C、Si-B-C,后者的模型是由 B 原子取代无定形 Si-C 中部分 Si、C 原子得到的,每个体系的原子个数均为 1688,体系中原子比例分别为 1:1 和 1.65:1:2.34,模拟盒子的大小为 3.0nm×3.0nm×3.0nm.分子动力学采用正则系综 (NVT),模拟温度分别为 300、773、1273、1773、2073K.能量极小化方法为 Smart Minimizer.为了从最初随机混合体中得到无定形结构,首先在 8000K 进行 8ps (8×10^{-12} s) 分子动力学,并进行预平衡.然后分别在每个温度点完成 500ps 的分子动力学模拟.时间步长均设为 0.001ps (1×10^{-15} s).采用 Universal 力场 (Universal Force Field, UFF) 描述无定形体系的原子间的相互作用.该力场的表达式见文献 [13].

分析粒子运动轨迹随时间变化的统计平均—均方差 (Mean Squared Displacement, MSD) 可以得到体系的扩散系数等动态信息.采用 Einstein^[14] 法求解扩散系数.其基本原理是通过用分子动力学记录一定温度下粒子的动态演变过程,得到粒子运动的瞬时坐标,求解微分运动方程,确定均方差

$$MSD(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\langle |r_n(t) - r_n(0)|^2 \right\rangle \quad (1)$$

式中, $r_n(t)$ 为 t 时刻原子 n 的位置.式 (1) 给出了 n 个原子在整个时间 t 内的均方差.扩散系数可由 (2) 式得到

$$D = \frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial t} (MSD) \quad (2)$$

即扩散系数为均方差斜率的 1/6.

3 结果和讨论

图 1 为分子动力学模拟无定形 Si-B-C 的原子结构.模型中原子均匀分布,呈现长程无序结构,没有晶体材料中原子的三维周期性分布.由于无法从实验角度得知无定形 Si-B-C 体系组分原子的键合情况,因此讨论一种简单的情况,即 B、C 原子均与 Si 原子相连,体系中含有 Si-B、Si-C 两种原子对键合情况.

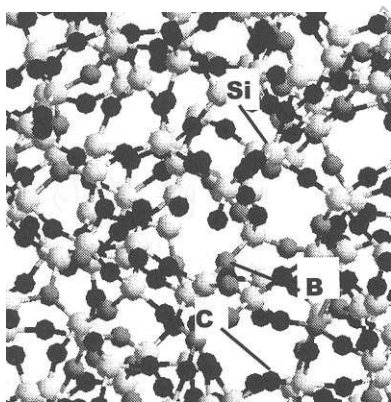


图 1 MD 模拟无定形 Si-B-C 体系的原子结构
Fig. 1 Atomic structure of amorphous Si-B-C generated by MD

MSD 曲线可以给出有关体系中原子自扩散的信息.图 2 为 2073K 下无定形体系 Si-B-C 及 Si-C 中每种原子的 MSD 曲线.由图 2(a) 可知,每种原子的 MSD 曲线随着时间的延长而呈上升趋势,这说明在体系内部发生了原子扩散.而且, C 原子的 MSD 曲线上升的幅度远

大于 Si 原子 MSD 曲线的幅度, 后者比较平缓. 这说明在 Si-C 体系中, C 原子比 Si 原子更容易产生位移而扩散. 在 Si-B-C 体系中, 由于 B 元素的加入而使 MSD 曲线有所变化, 如图 2(b) 所示. 虽然 Si、C 原子 MSD 曲线随时间变化的规律与图 2(a) 相比变化不大, 但是 Si-B-C 中原子的 MSD 值更小, 说明引入 B 元素后, 体系中原子的自扩散行为有较大幅度的减弱. B 原子的 MSD 值要比 Si、C 原子的大, 而且从开始到 100ps 呈上升趋势, 接近于线性规律; 100ps 后逐渐趋于平缓. 与 Si-C 体系类似, 在无定形 Si-B-C 体系中, C 原子的 MSD 曲线高于 Si 原子的, 说明前者的扩散比后者容易. 这是由于在该体系中, B、C 原子分别只与 Si 原子键合形成 Si-B 键合 Si-C 键, 相互之间并未发生键合, 所受的束缚小, 更易移动而产生扩散.

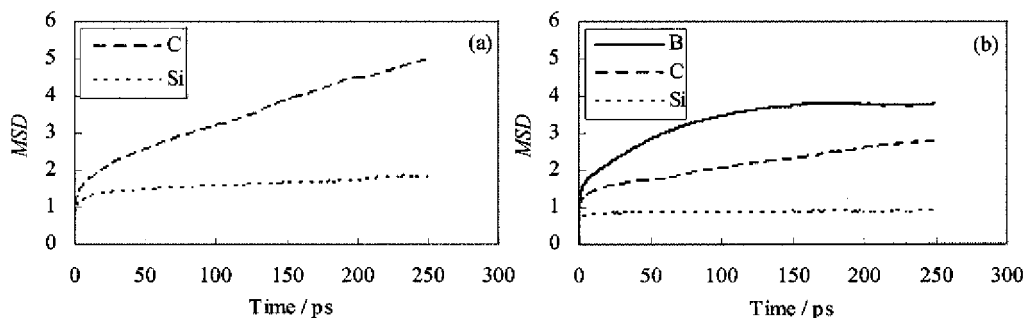


图 2 无定形 Si-C 体系及 Si-B-C 体系中每种原子的 MSD 曲线 (2073K)

Fig. 2 MSD curves of constituent atoms in amorphous Si-C and Si-B-C at 2073K

(a) System Si-C; (b) System Si-B-C

拟合图 2 中的 MSD 曲线并求其线性部分的斜率即可得到每个原子的自扩散系数 D_i . 图 3 给出了 2073K 下两种体系中每种原子自扩散系数的比较. 与无定形 Si-C 体系相比, Si-B-C 体系中的 D_C 和 D_{Si} 更小. D_{Si} 的下降幅度比 D_C 的更大, 说明掺杂 B 原子后, 由于 Si-B 键形成刚性链接, Si 原子受到的束缚增强, 更难从体系中扩散. 这种 Si-B 键刚性链接均匀分布在 Si-B-C 体系中, 阻止了接近于结晶温度附近的原子重排, 提高了体系的结晶温度, 进而提高其热稳定性. 另一方面, 原子自扩散系数降低, 宏观上表现为固体在应力作用下不易屈服; 而且, 均匀分布的 Si-B 刚性链接及体系的网状结构, 可以阻止并吸收应力引起的局部变形, 从而增强了该陶瓷体系的高温抗蠕变性.

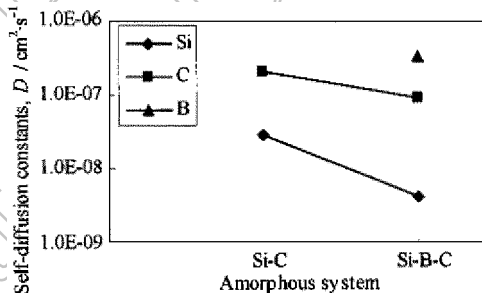


图 3 2073K 下两种无定形体系的扩散系数

Fig. 3 Self-diffusion constants of atoms in each amorphous system calculated from the MD simulation (2073K)

不同温度对无定形体系扩散行为的影响不同, 如图 4 所示. 低于 1273K, 无定形 Si-C 体系中 C 原子的扩散系数随温度的升高缓慢上升; 1273K 达到峰值后, 趋于平缓. 并且几乎在每个温度点的扩散系数都比该体系中 Si 原子的大 (773K 时二者非常接近). Si 原子的扩散随温度升高呈现交替的上升 - 下降的波动趋势, 从 300K 升高温度时其扩散系数增长较快, 773K 达到峰值, 之后波幅较小. Si-B-C 体系中 (如图 4(b)), Si 的扩散系数随温度变化幅度

非常小, 数量级均为 $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$. B 原子的扩散系数与 C 原子的接近, 在整个温度范围内均稍高于后者; 总体呈现随温度上升趋势. B 原子的扩散系数在 1773~2073K 上升幅度较大. 这说明该材料体系在 2073K 附近原子扩散加剧, 尤其是 B 原子有脱离无定形体系形成新相的趋势. 因此可以推断, 该材料体系的最高使用温度为 2073K 左右.

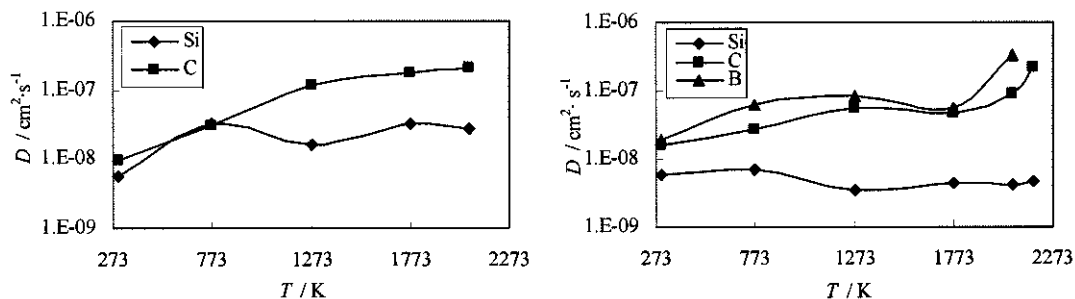


图4 两种体系的自扩散系数随温度的变化比较

Fig. 4 Comparison of self-diffusion constants between Si-C and Si-B-C at different temperatures

(a) Amorphous Si-C; (b) Amorphous Si-B-C

Si-B 和 Si-C 形成的刚性原子对在无定形 Si-B-C 体系中均匀分布, 阻止了高温下的原子重排, 降低了原子扩散迁移的能力, 从而增强了体系的高温稳定性及高温抗蠕变性.

4 结论

用基于 UFF 力场的分子动力学方法研究了两种无定形体系 Si-C、Si-B-C 在不同温度下的自扩散行为. 得出以下结论:

1. Si-B-C 体系的原子 MSD 曲线比 Si-C 体系相应原子的低. 说明掺杂 B 原子增强了无定形体系中原子之间的键合, 降低了原子的迁移能力. 并且, 由于在 Si-B-C 体系中 Si 原子受到 B、C 两种原子束缚, 因此 Si 原子的自扩散系数下降幅度比 C 原子明显.

2. 通过分析温度对两种体系扩散系数的影响发现, Si-C 体系扩散行为受温度影响较明显, 原子扩散随温度升高而明显加剧; Si-B-C 体系中, 原子扩散系数随温度变化缓慢, 到较高温度 (2073K) B 原子扩散有加剧趋势, 因此可以推断, Si-B-C 能够在 2073K 以下保持无定形态.

3. 无定形 Si-B-C 体系具有比无定形 Si-C 体系更好的高温热稳定性和高温抗蠕变性.

致谢 作者感谢法国 Bordeaux 大学 R. Naslain 教授的有益指导. 感谢西北工业大学博士论文创新基金资助.

参考文献

- [1] Seyferth D, Wiseman G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**: C132-133.
- [2] Riedel R, Passing G, Schönfelder H, et al. *Nature*, 1992, **355**: 714-716.
- [3] Baldus H P, Jansen M, Wagner O. *Key eng. Mater.*, 1994, **89-91**: 75-80.
- [4] Baldus H P, Wagner O, Jansen M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **271**: 821-826.
- [5] Wang Z C, Aldinger F, Riedel R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**: 2179-2183.
- [6] Galusek D, Riley F L, Riedel R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**: 1164-1166.
- [7] Riedel R, Kleebe H J, Schönfelder H, et al. *Nature*, 1995, **374**: 526-528.

- [8] An L, Riedel R, Konetschny C, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1349–1352.
- [9] Riedel R, Ruswisch L M, An L, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 3341–3344.
- [10] Matsunaga K, Iwamoto Y, Ikuhara Y. *Mater Trans.*, 2002, **43(7)**: 1506–1511.
- [11] 周彦春. 陶瓷材料学, 第一版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995. 413 .
- [12] Seifert H J, Aldinger F. Phase Equilibria in Si-B-C-N System. Editor: Jansen M. High Performance Non-oxide Ceramics-I, Berlin: Springer Publications, 2002. 28–31.
- [13] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10024–10035.
- [14] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids, Oxford: Oxford Science Publications, 1987. 179.

Diffusion Behavior in Amorphous Si-B-C System by Molecular Dynamics Simulation

YE Ya-Jing, ZHANG Li-Tong, CHENG Lai-Fei, XU Yong-Dong

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations of amorphous Si-C and Si-B-C systems were carried out in order to investigate the diffusion behavior, and analyze the influence of the addition of B on the thermal stability and creep resistance at high temperature of the amorphous systems. Universal force field was used to describe atomic interactions in the systems at 300K, 773K, 1273K, 1773K and 2073K. *MSD* curves and diffusion constants at different temperatures were calculated and compared. After the addition of B in the amorphous Si-B-C system, self-diffusion constants of constituent atoms decreased at the same temperature, and increased with temperatures in both the amorphous systems. The results show that self-diffusion of B tends to ascend apparently up to 2073K, which accounts for that phase separation of the amorphous state would take place at about 2073K. Below this temperature, the Si-B-C system will remain the thermal stability and good creep resistance.

Key words amorphous Si-B-C; molecular dynamics; diffusion constants