

DOI:10.16356/j.1005-2615.2021.05.020

氧在熔融 SiO₂ 中扩散的分子动力学模拟

时晓婷^{1,2}, 高希光^{1,2}, 钟毅³

(1. 南京航空航天大学能源与动力学院, 航空发动机热环境与热结构工业和信息化部重点实验室, 南京 210016;
2. 南京航空航天大学能源与动力学院, 江苏省航空动力系统重点实验室, 南京 210016;
3. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031)

摘要: 在高温干燥的氧气环境中, SiC 材料将氧化生成 SiO₂ 氧化膜, 影响材料性能。SiO₂ 在 SiC 上的生长由氧气通过氧化物的扩散控制。由于温度条件限制, 传统实验方法很难测定氧气在高温氧化物中的扩散。本文采用分子动力学研究不同温度下氧在熔融 SiO₂ 中的扩散行为。基于 Morse、L-J 等势函数及其参数, 模拟了高温下的无定形 SiO₂ 结构, 计算获得了氧在 950、1 100、1 200、1 300 及 1 400 °C 温度下的均方位移曲线及扩散系数, 分析了温度对气体扩散的影响作用, 拟合了温度相关的 Arrhenius 公式。研究结果可为 SiC 基及其复合材料的氧化行为研究提供参考。

关键词: 分子动力学; 二氧化硅; 氧气; 扩散系数

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2021)05-0821-06

Molecular Dynamics Simulation of Oxygen Diffusion in Molten SiO₂

SHI Xiaoting^{1,2}, GAO Xiguang^{1,2}, ZHONG Yi³

(1. Key Laboratory of Aero-engine Thermal Environment and Structure, Ministry of Industry and Information Technology, College of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. Jiangsu Province Key Laboratory of Aerospace Power System, College of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. China Haisum Engineering Co. Ltd., Shanghai 200031, China)

Abstract: In a high-temperature and dry oxygen environment, SiC materials will be oxidized to form SiO₂ oxide layer, which affects the material performance. The growth of SiO₂ on SiC is controlled by the diffusion of oxygen through the oxide layer. Due to the limitation of temperature conditions, it is not easy to measure the oxygen diffusion in high-temperature oxide with traditional experimental methods. Molecular dynamics (MD) simulation is used to study the diffusion behavior of oxygen in molten SiO₂ at different temperatures. Based on the potential functions, such as Morse, L-J, etc, and their parameters, the amorphous SiO₂ structure at high temperature is simulated. The mean square displacement (MSD) curves and diffusion coefficients of oxygen at 950, 1 100, 1 200, 1 300 and 1 400 °C are calculated. The effect of temperature on gas diffusion is analyzed by fitting the Arrhenius function. Through this study, it is expected to provide a reference to the oxidation behaviors of SiC-based ceramics and composites.

Key words: molecular dynamics (MD); silicon dioxide; oxygen; diffusion coefficient

碳化硅(SiC)陶瓷材料在 1 000 °C 以上具有耐
磨损、耐腐蚀、机械性能优等特点,其制备的陶瓷基
复合材料(Ceramic matrix composites, CMCs)轻
质、耐高温、高强韧,现已广泛应用于航空航天领

基金项目: 国家自然科学基金(11972183)资助项目。

收稿日期: 2020-10-30; **修订日期:** 2021-02-25

通信作者: 高希光,男,教授,博士生导师, E-mail: gaoxiguang@nuaa.edu.cn。

引用格式: 时晓婷,高希光,钟毅. 氧在熔融 SiO₂ 中扩散的分子动力学模拟[J]. 南京航空航天大学学报, 2021, 53(5): 821-826.
SHI Xiaoting, GAO Xiguang, ZHONG Yi. Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in molten SiO₂ [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2021, 53(5): 821-826.

域,成为先进发动机热端部件最具有潜力的替代材料。但SiC在900~1700℃的高温足氧环境下将与氧气发生被动反应^[1],表面形成SiO₂氧化物,影响SiC的高温力学性能。研究表明, SiO₂在SiC上的生长由氧气通过氧化物的扩散控制^[2]。因此,研究氧在高温熔融SiO₂中的扩散规律,对于判断氧气到达未氧化界面的速率、反映氧化膜的保护作用都具有重要的理论意义。同时,确定扩散系数的经验公式,可用于求解结构件中的氧化程度,为SiC-CMCs在航空发动机上的工程应用提供计算所需的初始参数。

扩散系数作为描述扩散过程的一个重要参数,其测定主要有实验、经验公式和理论计算3种方法。Norton^[3]采用由球壁分隔的渗透室、电容、质谱仪设备等测定了950~1080℃范围内氧气在玻璃状石英内的扩散系数。为保证实现真正的扩散而非脱气,需实时观测气体压强并保证稳态流。试验结果较好地拟合了Arrhenius图。Sucov^[4]根据气体交换技术,利用¹⁸O同位素示踪法及质谱仪,测定了925~1225℃温度范围内氧离子在玻璃状石英中的扩散率,并用Arrhenius方程描述了实验测量结果。Kalen等^[5]利用气体交换技术研究了氧在玻璃石英中的扩散机制,实验结果与核反应分析及二次离子质谱技术等进行对比,认为扩散系数结果的分散性可定性解释为存在两种扩散机制。上述研究均以实验方式对氧气在SiO₂中的扩散系数开展了测定,给出了相关的实验现象,涉及各类先进仪器设备,实验成本较高,且受制于实验条件,测定的温度范围有限;另外,氧气在高温SiO₂中主要以分子形式扩散,仅当温度超过1400℃时才以离子形式扩散。因此,在前人实验研究的基础上,有必要发展相关的仿真计算,用以扩展实验区域以外的预测,同时相互支撑,进一步完善反应扩散机制的分析。

近几十年来,随着计算机技术的发展,分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟提供了一种新的计算分析方法,与理论、实验研究相互促进、补充。分子动力学模拟跟踪体系随时间的动态演化,描述微小时间尺度内粒子的动态扩散行为,可以从微观上获得粒子扩散的动力学信息,进行大量数据的反复统计与分析处理。通过模拟,不仅可以得到给定模型的扩散系数,以检验近似理论解析解的有效性,还可以突破实验条件限制,计算高温高压等极端条件下的扩散系数。对于其他物质在不同介质中的扩散过程研究,国内外已开展了相关工作并进行了计算模拟^[6-9]。因此,本文基于上述学者的研究方法,利用Lammps分子动力学开源模拟软

件,对于氧在950~1400℃下熔融SiO₂中的扩散进行了一系列的模拟,计算高温下的扩散系数,具体工作包括:(1)高温无定形SiO₂模型的建立;(2)氧与SiO₂的相互作用;(3)氧扩散系数的计算;(4)温度对扩散系数的影响作用。

1 分子动力学模型

1.1 模型构建

以β-方石英为起始晶胞,空间群为FD-3M,晶胞参数为 $a=b=c=7.160 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,进行周期性扩展生成6×6×5的超晶胞,在表面生成60个氧分子,共得到3696个原子作为初始模型,如图1所示。模拟盒子采用周期性边界条件,选用Velocity Verlet算法对牛顿运动方程进行求解;静电力计算使用PPPM算法,精度为 10^{-4} ;截断半径为9 Å;时间步长为1 fs,调温和调压使用Nose-Hoover方法。

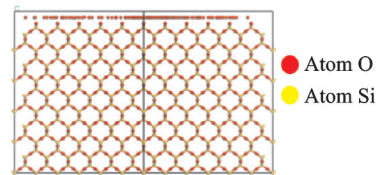


图1 分子动力学模拟模型

Fig.1 Model of molecular dynamics simulation

1.2 势函数及参数

分子动力学模拟结果的准确性主要取决于是否选取了能够准确描述分子微观结构的势能模型。在本体系中,系统总势能包括3部分:SiO₂势能 U_{SiO_2} , O₂间势能 U_{O_2} , SiO₂与O₂间相互作用势能 $U_{\text{SiO}_2\text{-O}_2}$ 。

对于SiO₂, Si—O键既有离子性成分,又有共价性成分,根据丁元法等^[10]对石英玻璃高温势函数的研究及Govers等^[11]、孙义程^[12]在相关模拟中的应用,在本模拟中,选用典型对势模型Morse势叠加库仑势描述SiO₂间的势能作用,其函数形式为

$$U_{\text{SiO}_2}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_0 [e^{\gamma(1-\rho)} - 2e^{\frac{\gamma}{2}(1-\rho)}] \quad (1)$$

式中:右边第1项表示库仑作用;第2项为原子对之间的相互作用; r_{ij} 表示两原子之间的距离; q 表示原子的电荷,由于Si和O只有部分离子性,根据Çağın等^[13]的拟合研究,取 $q_{\text{Si}}=+1.3e$, $q_{\text{O}}=-0.65e$; D_0 、 γ 、 ρ 为相应的势函数参数。各参数值列于表1,其中 $\rho=r_{ij}/R_0$ 。

对于O₂,氧分子由2个原子通过键连接构成。氧原子间的势能采用Lennard-Jones(12-6)势能函

数,其表达式为

$$U_{O_2}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2)$$

式中: ϵ 为势阱深度; σ 为原子作用直径; r_{ij} 为两原子之间的距离; r_c 为原子作用截断半径。在截断半径处两原子间势能为0。

表1 SiO₂势函数参数^[13-14]

原子对	$R_0/\text{\AA}$	$D_0/(\text{kCal}\cdot\text{mol}^{-1})$	γ
O—O	3.791 0	0.536 3	10.411 2
Si—Si	3.759 8	0.177 33	15.374 4
Si—O	1.628 0	45.997 0	8.634 2

氧分子在研究中一般被视为一种具有弹性的分子,氧分子中原子间键的作用常采用一种简谐势函数表示

$$U_{O_2\text{-bonds}}(x) = \frac{1}{2}K(x - x_c)^2 \quad (3)$$

式中: K 为弹性常数; x_c 为平衡键长。各势函数参数列于表2。

表2 O₂势函数参数^[15-16]

原子对	ϵ/k_B	$\sigma/\text{\AA}$	$K/(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	$x_c/\text{\AA}$
O—O	106.7	3.467	11.77	1.208

注: k_B 为玻尔兹曼常数。

对于SiO₂-O₂,其精确的相互作用势及参数需通过量子力学从头算进行拟合,根据Bedra等^[17-18]对高温下氧在石英表面复合的研究,考虑到氧在SiO₂表面可能发生解离或吸附,做出如下合理假设:

(1) 氧气中的O与SiO₂中Si的相互作用采用SiO₂中Si—O间的作用势及参数;

(2) 氧气中的O与SiO₂中O的相互作用采用气相中O—O间的作用势及参数。

以上设定提供了氧进入SiO₂晶格、发生晶格扩散的可能性,能更全面对扩散规律进行模拟。

1.3 模拟方法

通过初速度的形式将系统的初始温度($T_0=300\text{ K}$)赋予每个粒子,初速度遵循统计原理并服从Maxwell-Boltzman分布。首先将氧分子固定,在NPT系综下将初始结构升温至5 000 K,运行20 ps,以去除SiO₂初始构型的影响,随后以100 K/20 ps的速率使系统温度下降到模拟温度,得到SiO₂高温无定形结构。以该模型作为起点,释放氧气分子,保持温度恒定对系统进行充分弛豫。在各次的降温、调压过程中,根据输出的能量和温度、压力值

进行统计分析,表明系统均已达到平衡后进行采样,采样间隔为100步(即0.1 ps)。

2 计算与分析

2.1 计算方法

根据统计力学中的涨落-耗散理论,分子动力学模拟中可用两个等价的公式确定扩散系数,一种是利用均方位移(Mean square displacement, MSD)计算的Einstein关系式

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{6} d(\text{MSD})/dt \quad (4)$$

另一种是利用速度自相关函数(Velocity auto-correlation function, VACF)计算的Green-Kubo公式

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (5)$$

式中: D 为扩散系数; $\mathbf{r}_i(t)$ 、 $\mathbf{r}_i(0)$ 和 $\mathbf{v}_i(t)$ 、 $\mathbf{v}_i(0)$ 分别对应粒子 t 时刻和0时刻的位移矢量和速度矢量; $\langle \rangle$ 表示系综平均。

Green-Kubo公式需要对速度自相关函数进行大量的积分统计才能获得扩散系数;而Einstein公式直接与模拟结果的均方位移具有对应关系,更加简便快捷。为节省数据处理的时间,在保证计算结果可靠性的前提下,本模拟中通过MSD计算高温下氧气在SiO₂氧化膜中的扩散系数。

为了避免氧气系综的压力对模拟盒子大小的非物理影响,整个系统的动力学计算在NVT系综下进行。经过一段初始的充分弛豫,氧气分子的当前坐标被存储起来。进一步的模拟伴随着氧气分子相对于这些坐标的均方位移的周期性计算。对于抽样时间内采集到的MSD数据,绘制MSD随时间变化的曲线图,当曲线呈线性增长时,可根据Einstein公式计算氧气的扩散系数。

2.2 模型验证

SiO₂结构的静态性质是后续动态研究的基础,为验证模型的有效性,首先对SiO₂结构进行分析。图2为分子动力学模拟高温无定形SiO₂体系的结构,模型中原子呈现长程无序结构,与图1相比没有了晶体结构中的原子三维周期性分布。

为进一步考察高温无定形SiO₂的结构特性,计算平衡时的Si—Si、O—O、Si—O对关联函数如图3所示。对关联函数表示两个粒子属性之间的空间相关性,使用快速傅里叶变换算法(FFT)计算卷积,然后在互反空间和实空间中计算径向平均。通过对关联函数分析,可以了解粒子间作用的相对强弱,第一峰位置对应为原子对间平衡距离。

图3分别为950 °C与1 400 °C下的对关联函数图,曲线除微小波动近似一致,由图线可以清楚看出体系呈现近程有序、远程无序结构,第一峰峰位

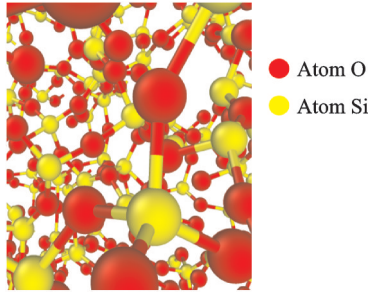


图2 高温无定形SiO₂结构

Fig.2 Structure of high temperature amorphous SiO₂

计算结果与文献[19]中的试验结果对比情况列于表3,结果表明结构符合SiO₂高温无定形特性。

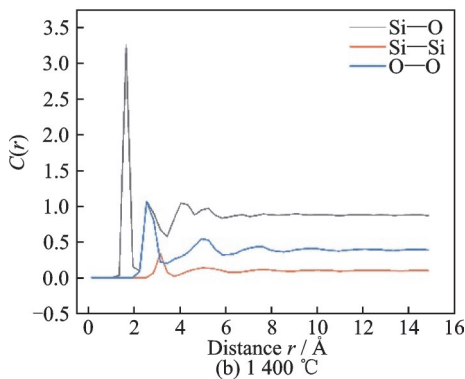
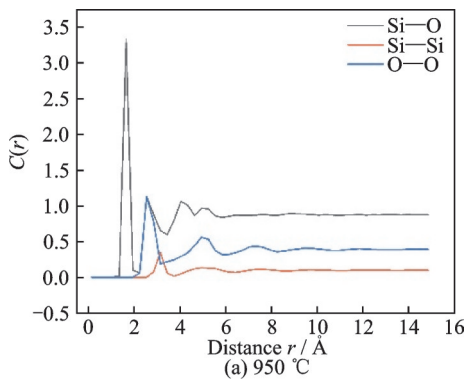


图3 SiO₂对关联函数

Fig.3 Correlation functions of SiO₂ pair

表3 SiO₂结构特性计算结果

Table 3 Calculation results of SiO₂ structural feature

计算结果	Si—Si/ Å	O—O/ Å	Si—O/ Å
本文	3.15	2.55	1.66
Ref.[19]	3.10	2.60	1.60

2.3 扩散系数分析

在此结构基础上,分别对950、1100、1200、1300及1400 °C下氧气在SiO₂中的扩散进行了分子动力学模拟。以950 °C情况为例,图4描述了不同时刻下的体系扩散情况,图5为系统在不同温度下运行6 ns时的扩散状态对比。根据图示,随着模拟时间的加长,氧气在SiO₂中的分布逐渐均匀,在10 ns时氧气近似均匀分布在SiO₂中。在其他温度下,也表现出了相同的扩散规律。随着温度的升高,达到平衡状态的时间越短,气体扩散越剧烈。

图6为终态抽样时的氧气在体系中的分布细节,可以看出在扩散达到稳定后, SiO₂内部氧仍以分子形式存在,没有出现晶格替换等其他扩散形式。

对10 ns内的模拟过程进行采集,计算该过程中氧气的均方位移并输出至文本,对计算结果进行统计平均作为计算结果。图7绘制了氧气在不同温度下均方位移随时间的变化关系。从图像上可以看出,MSD变化趋势比较明显,在前1 ns内呈抛物线增长,后呈近似线性增长。根据Einstein公式计算扩散系数最终在一常数附近小幅涨落,对平衡后的结果取平均,计算结果列于表4。

计算结果显示,在不考虑更高温度下产生结晶的情况下,随着温度不断升高,氧在SiO₂中的扩散系数逐渐增大,预示着氧气穿过保护层的速率越快,能够达到未氧化区域的氧气也越多。因此, SiO₂的保护作用可能会被削弱。

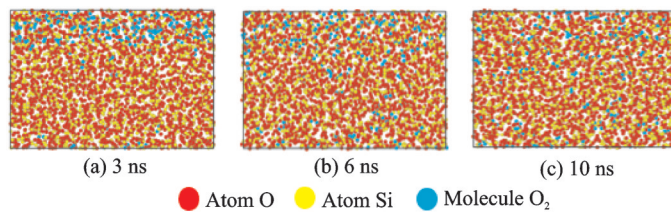


图4 950 °C下系统的扩散过程

Fig.4 Diffusion of the system at 950 °C

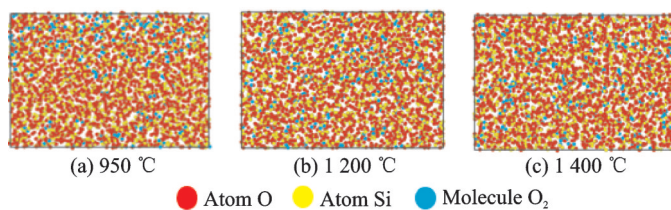


图5 不同温度下运行6 ns的扩散状态

Fig.5 Diffusion state at different temperatures of 6 ns

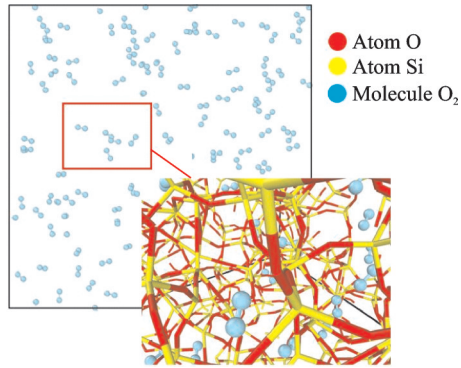


图 6 氧气分布细节图

Fig.6 Distribution detail of oxygen in the system

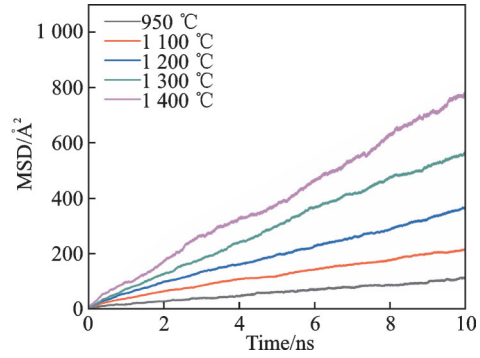


图 7 氧气均方位移曲线

Fig.7 MSD curves of oxygen

表 4 分子动力学模拟结果

Table 4 Results of MD simulation

$t/^\circ\text{C}$	950	1100	1200	1300	1400
计算值 $D/(10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	1.9	3.6	6.1	9.5	12.9
测量值 $D/(10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	0.8~3.3	1.0~7.5	1.1~12.4	3.7~10.1	8.3~18.5

为了验证计算结果的可靠性,对氧气在 SiO₂ 中的扩散系数与其他文献^[4-5,20]中的数据进行了比较。本文计算得到扩散系数为 10⁻⁷ cm²/s,文献 [20]总结了前人采用同位素交换等各类方式测定的试验值,由于存在考虑的温度范围及扩散机制差异等因素,测量值分散性较大,在 10⁻⁶~10⁻⁸ cm²/s 范围内。而分子动力学方法经多次模拟得到了较稳定的计算值,且在试验测量值范围内。另外,本文模拟的扩散氧气以分子形式进行,计算结果可用于与实验的相互补充,通过扩散能的比较,分析扩散机制。

根据 Arrhenius 定律,扩散系数与温度存在如下关系式

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

式中: D 为扩散系数, D_0 为频率因子, Q 为扩散激活能, R 为气体常数, T 为绝对温度。

对式(6)取对数可转化为线性方程,对数据点进行线性分析绘制图线如图 8 所示,拟合结果为

$$D(T) = 2.6 \times 10^{-4} \exp(-74.1/RT) \quad (7)$$

式中: $D_0 = 2.6 \times 10^{-4}$ cm²/s, $Q = 74.1$ kJ/mol。

为验证模拟结果的可靠性,与各文献^[5,21]中的计算或试验结果进行比较。扩散激活能 Q 表示克服能垒实现原子从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置的基本跃迁的额外能量,直接考察了扩散能力,因此对比 Q 情况列于表 5。Newsome 等^[21]采用反应力场模拟了 SiC 氧化及氧气扩散过程,其计算结果与本文计算结果误差较小。Muehlenbachs 等^[22]、Norton^[3]利用示踪原子对氧气的扩散进行了试验测定,其计算结果高于本文计算结果。这样的误差,一方面是由于示踪原子的摩尔质量高于实际

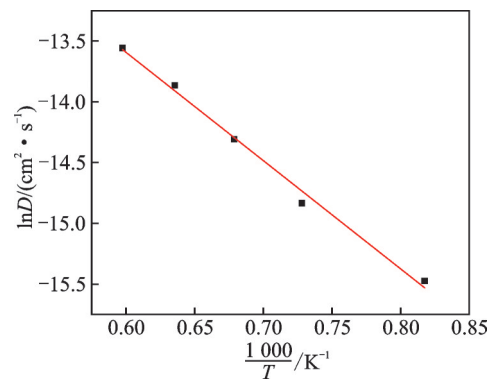


图 8 Arrhenius 关系曲线

Fig.8 Arrhenius curve

氧气中氧原子的摩尔质量,另一方面,氧气在 SiO₂ 中的扩散存在表面吸附过程,即存在解离能,而分子动力学模拟中没有出现该情况,因此激活能偏小。

表 5 Arrhenius 参数拟合结果对比

Table 5 Comparison of Arrhenius parameter fitting results

计算结果	方法	$Q/(kJ\cdot\text{mol}^{-1})$
本文	MD	74.1
Ref.[21]	ReaxFF	71.6
Ref.[22]	Rate of exchange	82.0
Ref.[3]	Rate uptake	113.0

3 结 论

本文利用 Lammmps 软件对高温下熔融 SiO₂ 中的氧扩散进行了分子动力学模拟,计算了不同温度下的氧气扩散系数。主要工作及结论如下:

(1)模拟高温无定形 SiO₂ 结构,将结构参数与

实验数据进行对比,验证模型准确性;

(2)模拟氧在SiO₂中的扩散过程,分析扩散规律,计算了不同温度下的扩散系数,其温度依赖性可用所拟合的Arrhenius扩散速率方程进行描述;

(3)上述计算结果可与试验结果相互支撑、补充,为扩散控制的SiC基及其复合材料氧化行为研究提供理论参考。

参考文献:

- [1] NARUSHIMA T, GOTO T, HIRAI T, et al. High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride[J]. *Materials Transactions*, 1997, 38(10): 821-835.
- [2] 吴守军. 3D SiC/SiC 复合材料热化学环境行为[D]. 西安:西北工业大学, 2006.
WU Shoujun. Thermochemical environmental behavior of 3D SiC/SiC composites[D]. Xi'an: Northwest Polytechnical University, 2006.
- [3] NORTON F J. Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica[J]. *Nature*, 1961, 191: 701.
- [4] SUCOV E W. Diffusion of oxygen in vitreous silica [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, 46(1): 14-20.
- [5] KALEN J D, BOYCE R S, CAWLEY J D. Oxygen tracer diffusion in vitreous silica[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(1): 203-209.
- [6] WANG W, LU P, HAN L, et al. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(10): 929.
- [7] SHEIKHOLESLAM S A, LUO W, GRECU C, et al. Hydrogen diffusion in amorphous ZrO₂[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2016, 440: 7-11.
- [8] KUHTETSKIY S V, FOMENKO E V, ANSHITS A G. Molecular dynamics simulation of helium diffusion in vitreous silica[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2016, 443: 47-53.
- [9] CISSEL K S, OPILA E. Oxygen diffusion mechanisms during high-temperature oxidation of ZrB₂-SiC [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(4): 1765-1779.
- [10] 丁元法, 张跃, 张凡伟, 等. 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.
DING Yuanfa, ZHANG Yue, ZHANG Fanwei, et al. Potential function in high temperature molecular dynamics simulation of quartz glass[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2008, 24(5): 788-792.
- [11] GOVERS K, LEMEHOV S, HOU M Y, et al. Molecular dynamics simulation of helium and oxygen diffusion in UO_{2+x}[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 395(1/2/3): 131-139.
- [12] 孙义程. 熔融SiO₂中氧同位素扩散的分子动力学模拟[D]. 南京:南京大学, 2012.
SUN Yicheng. Molecular dynamics simulation of diffusion of oxygen isotopes in molten SiO₂[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [13] DEMIRALP E, ÇAĞIN T, GODDARD W A. Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics: Application to the quartz-Stishovite phase transition and to silica glass[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(8): 1708-1711.
- [14] HUFF N T, DEMIRALP E, ÇAĞIN T, et al. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1999, 253(1/2/3): 133-142.
- [15] ARORA G, SANDLER S I. Air separation by single wall carbon nanotubes: Mass transport and kinetic selectivity[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(8): 084702.
- [16] POLING B E. *The properties of gases and liquids* [M]. [S.l.]: McGraw-Hill, 1977.
- [17] CACCIATORE M, RUTIGLIANO M, BILLING G D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, 13(2): 195-203.
- [18] BEDRA L, RUTIGLIANO M, BALAT-PICHELIN M, et al. Atomic oxygen recombination on quartz at high temperature: Experiments and molecular dynamics simulation[J]. *LANGMUIR*, 2006, 22(17): 7208-7216.
- [19] MOZZI R L, WARREN B E. The structure of vitreous silica[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2(4): 164-172.
- [20] SCHAEFFER H A. Oxygen and diffusion-controlled processes in vitreous silica[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1980, 38: 545-550.
- [21] NEWSOME D A, SENGUPTA D, VAN DUIN A C T. High-temperature oxidation of SiC-based composite: Rate constant calculation from ReaxFF MD simulations, Part II[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(10): 5014-5027.
- [22] MUEHLENBACHS K, SCHAEFFER H A. Oxygen diffusion in vitreous silica-utilization of natural isotopic abundances[J]. *Canadian Mineralogist*, 1977, 15(2): 179-184.

(编辑:胥橙庭)