

气凝胶骨架固相热导率的分子动力学模拟

罗中一, 杨自春, 费志方
(海军工程大学 动力工程学院, 武汉 430033)

摘 要: 基于分子动力学理论和模拟的算法, 构建了非晶态二氧化硅模型以及初级粒子模型, 研究了外界环境条件和气凝胶内部结构的变化对气凝胶固相热导率的影响规律。得到了 300、500、800、1200 K 四种环境温度下二氧化硅气凝胶材料的固相热导率, 材料的固相热导率随着环境温度上升略有增加。同时探讨了初级粒子内部缺陷对骨架固相热导率的影响, 一定孔隙率范围内, 随着孔隙率的增加材料的固相热导率降低, 当孔隙率逐渐增加至 0.26 后, 模型能够很好地表征实际情况。所建立的非晶态气凝胶模型及算法对该类材料的微尺度传热分析及结构设计具有借鉴价值。

关 键 词: 二氧化硅气凝胶; 固相热导率; 绝热材料; 分子动力学; 微尺度传热

中图分类号: V25; TB34; TB321 **文献标志码:** A

Aerogel skeleton solid phase thermal conductivity by molecular dynamics simulation

LUO Zhongyi, YANG Zichun, FEI Zhifang
(College of Power Engineering,
Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: A noncrystalline silica model and a primary particle model was built based on the theory of molecular dynamic and the algorithm of its simulation, and it explored how the solid phase thermal conductivity of aerogel was affected by the changes of external environmental conditions and aerogel internal structure. The results of silica aerogel solid phase thermal conductivity under four different enviromental temperatures, namely, 300, 500, 800 K and 1 200 K were obtained. With the enviromental temperature rise the solid phase thermal conductivity increased slightly. The influence of the internal defect of primary particle on the solid phase thermal conductivity of skeleton was discussed. Within the range of porosity, the thermal conductivity of the solid phase decreased with the increase of the porosity. When the porosity increased gradually to 0.26, the model can well characterize the actual situation. The noncrystalline aerogel model and algorithm proposed will provide a reference for the microscale heat transfer analysis and structural design of this material.

Key words: silica aerogel; solid phase thermal conductivity; insulation material; molecular dynamic; microscale heat transfer

收稿日期:2016-11-16
基金项目:国家部委基金资助项目(9140A27030514JB11449)
作者简介:罗中一(1992—),女,硕士生,主要研究方向为舰船动力及热力系统的科学管理。

引用格式:罗中一,杨自春,费志方. 气凝胶骨架固相热导率的分子动力学模拟[J]. 航空动力学报,2018,33(6):1363-1369. LUO Zhongyi, YANG Zichun, FEI Zhifang. Aerogel skeleton solid phase thermal conductivity by molecular dynamics simulation [J]. Journal of Aerospace Power, 2018, 33(6): 1363-1369.

在刚刚成功发射的神州十一号飞船中,发动机的燃气管路工作环境的温度高、空间狭小,条件十分恶劣,而且自身的结构也很复杂。如果发动机工作时,燃气管路中产生的大量余热无法加以控制,将有可能直接伤及周边电子电器,造成不可逆转的损坏。利用高性能纳米气凝胶隔热毡产品能够很好解决这个问题^[1]。气凝胶隔热毡能够将管路多余的热能限制在管路内部,成功化解掉了这一因工作温度影响火箭发动机的潜在危机。纯气凝胶是一种多孔轻质纳米材料,其绝热性能优异,具有比室温空气更低的热导率($0.01 \sim 0.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$),因此被称作超级绝热材料,在绝热保温领域具有广阔的应用前景^[2]。气凝胶内部传热中,固相导热占有很大一部分比例,并且气凝胶骨架固相导热的理论研究非常困难,主要是因为气凝胶传热涉及到微观尺度传热,宏观下的一些理论不再适用;同时气凝胶骨架是通过团簇的初级粒子相互连接形成的复杂开放的三维网状,结构上具有随机分布、分形的特性,因此建立符合实际的微观模型来模拟气凝胶内部结构十分困难^[3]。

国际上,微纳米尺度传热领域主要采用分子动力学模拟方法^[4-7]。分子动力学模拟方法(molecular dynamic simulation method)是从原子水平直接入手,特别适用于纳米尺度传热过程的研究。本文采用分子动力学模拟方法,建立非晶态 SiO_2 材料热导率的 NEMD(non-equilibrium molecular dynamics)模型,通过与实测值进行对比验证,研究了通过熔化-淬火工艺制备出的非晶态 SiO_2 材料的固相热导率特性。由生成的非晶态 SiO_2 材料制备气凝胶的初级粒子单元模型,采用已验证的 NEMD 模型,进一步计算研究初级粒子单元的传热过程,得到其热导率,探讨研究了环境温度的变化以及粒子内部缺陷等因素对初级粒子单元热导率的影响规律。

1 物理模型

本文主要采用 LAMMPS 软件,通过分子动力学模拟方法对气凝胶的热导率进行研究。LAMMPS 为“大规模原子/分子并行模拟器”的英文首字母简写,最初代码由 Plimpton 编写^[8],气凝胶热导率在粒子长度小于 8 nm 时候将出现较为明显的尺度效应^[9]。采用分子动力学模拟方法可以直接从原子水平入手,适合对纳米尺度的传热过程进行研究分析^[10]。

按照结构形式不同,物质可分为气态、晶态以及处于两者之间的液态和非晶态^[11]。 SiO_2 气凝胶为非晶态材料。非晶态材料从原子尺度结构来看,其特点是缺少长程有序;但是,在几个原子的距离范围,非晶态材料又有明显的有序效应,即短程有序。这些结构的差异导致相同材料在不同相态下的热导率会有较大区别。因此要研究气凝胶内部的导热规律,首先要制备出非晶态的 SiO_2 材料。

随着温度的升高晶态原子的振动逐渐加剧,当温度升高至其熔点时,将破坏晶体的长程有序结构,变成液态。此时如果以较大的冷却速率冷却物体时,由于没有足够的时间形成晶态,会形成非晶玻璃态。材料的晶化能力不同,形成非晶态的冷却速率不同。对于 SiO_2 类氧化物,在冷却速率为 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ K/s}$ 时,即可形成非晶玻璃态^[12]。

本文采用分子动力学模拟方法模拟上述过程,首先熔化石英晶体至液态,然后快冷至常温得到非晶态的 SiO_2 材料。

生成过程主要分为以下六步:

1) 建立方石英晶体模型,如图 1 所示。

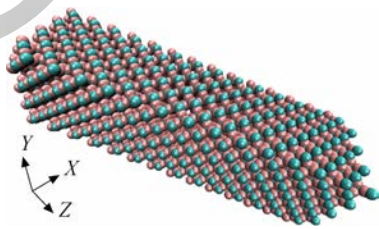


图 1 SiO_2 晶体模型

Fig. 1 Crystal model of SiO_2

2) 在 5000 K 的温度下熔化 α -方石英

由于 α -方石英的熔点约为 2050 K ,模拟中可以看出 5000 K 和 10000 K 都足以晶体熔化,使得晶体内部长程有序消失。选择 Nosé-Hoover 控温模拟^[13-14](通过引入一个变量调节过高或过低的动量,使系统的温度保持相对稳定),NPT 系综(等温等压系综,即考虑一个宏观孤立系统,保持其总粒子数 n ,温度 T 以及压强 p 不变)控制,在 5000 K 的环境温度下运行 6×10^4 时间步,时间步长为 0.55 fs ,使材料熔化为液态。实验中发现采用 Nosé-Hoover 控温模拟之后得到材料的径向分布函数较 Larvigin 控温模拟(建立于 Larvigin 运动方程的控温模拟)稳定,且更为符合材料特性。并且采用 NVT 系综(正则系综,假定 n 个粒

子处在体积为 V 的盒子里,置于温度恒为 T 的热库中)控制模型将会产生负压,发生断裂现象,采用 NPT 系综控制能够保证模型在环境压力下熔化时,不发生负压断裂现象。

3) 淬火

环境温度从 5 000 K 降至 300 K,此时运行 1.5×10^6 时间步,控制冷却速率为 3.45×10^{12} K/s,远大于 SiO_2 的晶化速率。在冷却过程中依然采用 NPT 系综,原因同上。

4) 调整材料密度

由于步骤 2)、步骤 3)均采用的 NPT 系综控制,得到的材料密度为 $2\,536\text{ kg/m}^3$,稍大于 SiO_2 非晶态材料的实际密度 $2\,300\text{ kg/m}^3$ 。为了使模型的密度符合实际情况,将淬火后的模型进行略微的各向同性膨胀,并且进行能量最小化处理。最终得到非晶态的 SiO_2 材料,密度为 $2\,175\text{ kg/m}^3$ 与实际相符。图 2 为最终得到的非晶态 SiO_2 模型。

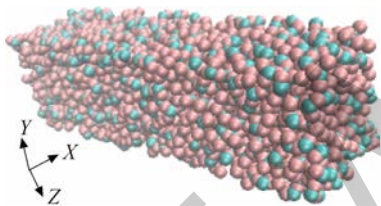


图 2 生成的非晶态 SiO_2 模型
Fig. 2 Generated amorphous SiO_2 model

5) 生成初级粒子单元

删除部分原子之后,进行能量最小化处理。为防止引入热源在热流方向出现尺度效应,使得热导率的计算出现误差,计算时需要保证得到的初级粒子单元长度大于一个临界尺寸,根据文献 [9],通常这个临界尺度约为 8 nm,因此本文选择初级粒子半径 $r=3\text{ nm}$,圆心距为 5 nm, Z 方向长度为 10 nm 的模型,如图 3 所示。

6) 随机删除初级粒子单元部分粒子

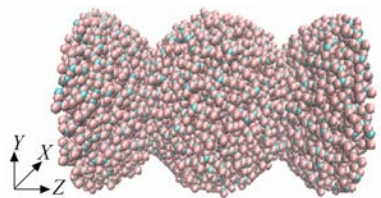


图 3 生成的气凝胶初级粒子单元模型
Fig. 3 Generated primary particles unit model of aerogel

随机删除一部分粒子以改变初级粒子单元模型的孔隙率,此时初级粒子模型将会变得非常不稳定,直接进行控温计算将会出现大量的原子丢失。此时要将删除部分粒子之后得到的材料再一次进行淬火。环境温度不需要且不能加热到 5 000 K 熔化,仅需加热到 2 000 K 之后再降温即可,使材料保持稳定^[15]。

2 初级粒子热导率的计算

2.1 Müller-Plathe 方法计算热导率

一般可以通过施加温度梯度得到热流量、施加热流量得到温度梯度两种方法计算热导率。

这两种方法都能通过 NEMD 来实现。本文在计算模型热导率时采用 NEMD 中的 Müller-Plathe(M-P)方法^[16],如图 4 所示在 Z 方向上施加热流量 Φ ,建立温度梯度,此时系统处于非平衡状态。得到温度梯度之后通过傅里叶定律便能求得系统的热导率。

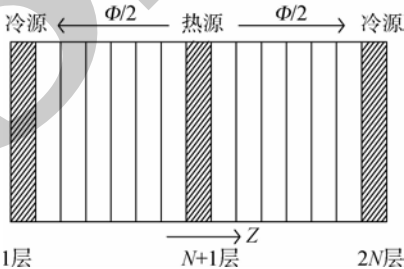


图 4 M-P 方法计算热导率示意图
Fig. 4 Schematic diagram of M-P method for thermal conductivity calculation

沿 Z 轴方向将计算域划分成 $2N$ 层切片,第 1 层和第 $2N$ 层被设计为冷源,第 $N+1$ 层(中间部分)被设计为热源。冷源所有原子中存在一个原子动能最大,热源中存在一个原子动能最小,通过周期性地交换上述两个原子的动能,一段时间后系统中将因为冷热源之间的热流量产生温度梯度。控制交换的频率可以控制热流量的大小。通常,热流量的大小不会影响不同环境温度下的材料热导率计算,但是从时间的角度考虑,选取每 20 时间步交换一次动能是比较合理的。

当系统达到稳态时候,得到了 Z 方向上的温度梯度,结合模型的尺寸以及施加的热流量大小,便能计算求得模型的热导率。

其中施加的热流密度为

$$q = \frac{1}{2tS} \sum_k \frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2) \tag{1}$$

式中 q 为施加的热流密度, t 为时间, S 为模型的截面积, m 为原子质量, v_{hot}^2 代表交换的热原子速度平方, v_{cold}^2 代表交换的冷原子的速度平方。每交换一次速度就进行一次计算, k 代表总交换次数。由于模型采用周期边界条件, 热流量从热源向两端对称流去, 根据对称原理, 计算时系统内部真正的热流量为外部总体交换热流的一半。

$$\lambda = - \frac{\sum_k \frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2)}{2tS (\partial T / \partial Z)} \quad (2)$$

式中 λ 为模型热导率, $(\partial T / \partial Z)$ 代表沿着热流方向 Z 上的温度梯度, 根据式(1)计算的热流即计算模型的热导率。

2.2 模拟流程

1) 边界条件的选择

计算初级粒子单元热导率时, 要考虑系统在周向的边界效应, 因此 X 、 Y 方向采用自由边界条件, Z 方向采用周期性边界条件。

2) 势函数选取

通过具体计算, Tersoff 势函数计算速度比修正后的 BKS(van Beest, Kramer, and van Santen)势函数要快, 并且在后期删除一定比例原子后, BKS 势函数由于作用力过大, 将产生大量的原子丢失, 即使大幅度缩短时间步长并且增大边界条件也不能防止原子丢失, 故选择 Tersoff 势函数进行计算。同时还需要适当减小时间步长以及调整边界条件以保证模拟的稳定。

3) 控温方法

采用 Berendsen 等^[17]的控温方法(假设系统与一个恒温热浴耦合。对速度在每一时间步进行标定, 使得系统的瞬时温度的改变率正比于其与热浴温度的差值), 时间步长取 0.55 fs 。在对应温度下使用 NVE 系综(考虑一个宏观孤立系统, 保持其总粒子数 n , 体积 V 以及总能量 E 不变)控制系统热弛豫 4.0×10^5 步, 使材料达到对应温度。

控温后, 采用 M-P 方法在 NVE 系综下计算系统的热导率, 每 50 步将冷源中动能最大的原子和热源中动能最小的原子的动能交换。在模拟过程中, 每隔 1.0×10^5 时间步输出切片温度一次, 弛豫 4.0×10^5 步。

3 计算结果与讨论

3.1 不同环境温度下初级粒子的热导率

采用上述模型, 分别选取环境温度 $T_0 = 300$,

500, 800, 1200 K, 模拟计算得到不同环境温度下 SiO_2 气凝胶骨架固相热导率, 其中气凝胶初级粒子单元模型形状如图 3, 图中 T_k 为模型内部温度。粒子半径 $r = 30 \text{ \AA}$, 接触半径 $r_c = 16.6 \text{ \AA}$ 。图 5 是模型内部热流方向上的温度场。可以看出, 温度场已经收敛, 并且关于热源左右对称, 在热源和冷源之间存在着明显的线性温度分布区。值得注意的是, 由于选择的模型为初级粒子连接而成的链状, 因此在接触位置如 $Z = 25 \sim 30 \text{ \AA}$ 和 $Z = 75 \sim 80 \text{ \AA}$, 存在明显的温降, 整个温度曲线并不是严格的线性关系, 这主要是由于存在接触热阻。温度变化规律与实际情况相吻合。不同环境温度下, 热导率变化规律如图 6 所示。

将计算结果与文献[4,18]得到的结果进行对比, 本文在 300 K 环境温度下热导率的计算结果为 $1.05 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 稍小于文献[18]中非晶体态 SiO_2 材料热导率的实测值 $1.38 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。产生此差别的主要原因是由于文献[4]中计算的是体态材料的热导率, 而本文的计算结果, 因为材料形状的差别, 存在一定的界面热阻, 因此小于体态材料的热导率。

结合实际情况, 本文计算结果与文献[5]计算结果能够吻合, 材料的热导率会随着环境温度升高而增加, 但是变化并不是十分剧烈, 差别最大不超过 10%, 可见随着环境温度升高, 环境温度对 SiO_2 气凝胶固相热导率的影响并不是十分剧烈, 这与传统绝热材料明显不同。

3.2 不同孔隙率下的热导率

分别随机删除总分子数 15%、25%、35%、40% 的分子, 使得模型内部产生一定的孔隙, 研究这些孔隙产生的缺陷对材料热导率的影响。此时温度选取为 300 K。通过模拟得到的不同孔隙率下温度沿热流方向的分布如图 7 所示。不同孔隙率下材料的热导率如图 8 所示。

在孔隙率为 0.21~0.26 时, 计算得到的热导率与实验结果存在小范围误差, 随着孔隙率的逐渐增加, 当孔隙率为 0.26~0.40 时, 模拟结果与实验结果相吻合。但是, 当孔隙率为 0 时, 模拟所得的结果与文献[3]得到的结果相差较大。主要原因在于计算孔隙率为 0 时, 本文选择的模型是由球形粒子连接而成, 在球与球的颈部接触处, 本身就存在一定的接触孔隙。即初始的孔隙率并不是严格为 0。同时, 本文研究气凝胶材料的固相导热, 没有涉及气相传热, 这样的近似也使计算的热导率比真实数据要小。随着孔隙率的逐渐增

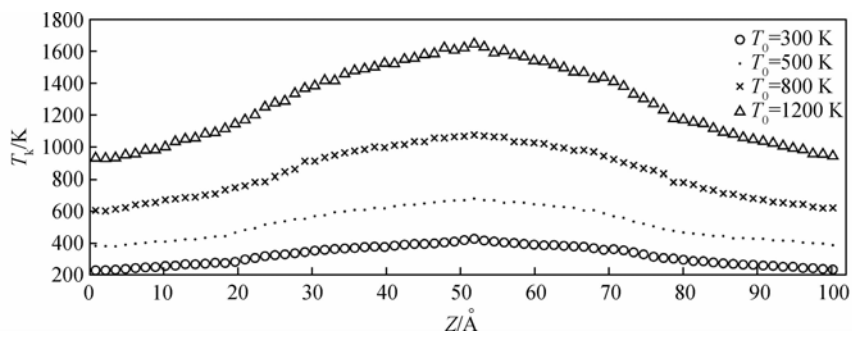


图 5 不同环境温度下计算得到模型内部温度沿热流方向分布 ($r=30\text{ Å}, r_c=16.6\text{ Å}$)

Fig. 5 Calculated temperature distribution along the heat flux direction in the model under different enviromental temperatures ($r=30\text{ Å}, r_c=16.6\text{ Å}$)

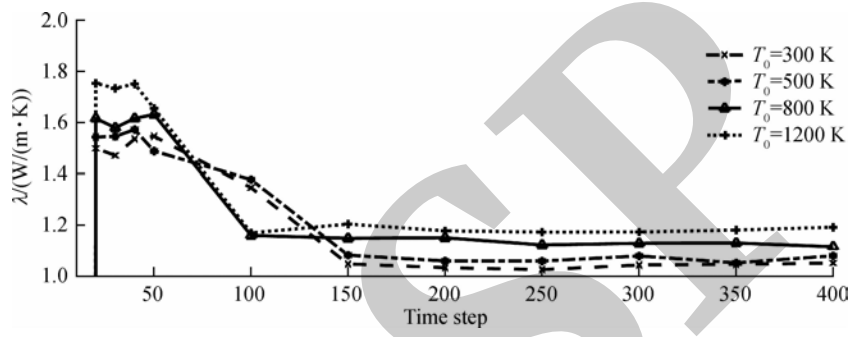


图 6 计算得到的非晶 SiO₂ 材料热导率值随环境温度变化情况

Fig. 6 Calculated thermal conductivity of amorphous SiO₂ varying with enviromental temperature

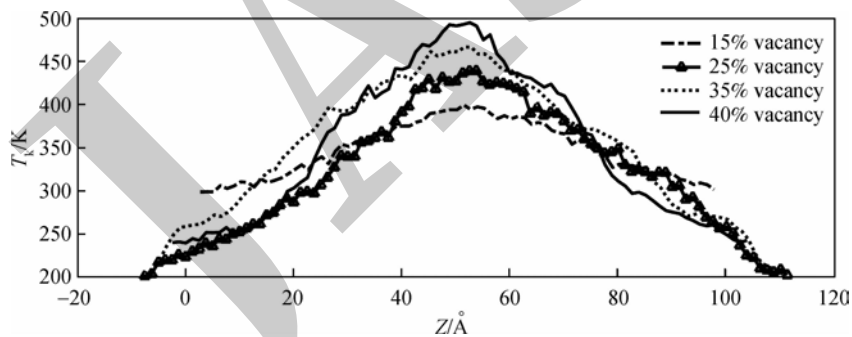


图 7 不同孔隙率下计算得到模型内部温度沿热流方向分布情况 ($r=30\text{ Å}, r_c=16.6\text{ Å}$)

Fig. 7 Calculated temperature distribution along the heat flux direction in the model with different porosities ($r=30\text{ Å}, r_c=16.6\text{ Å}$)

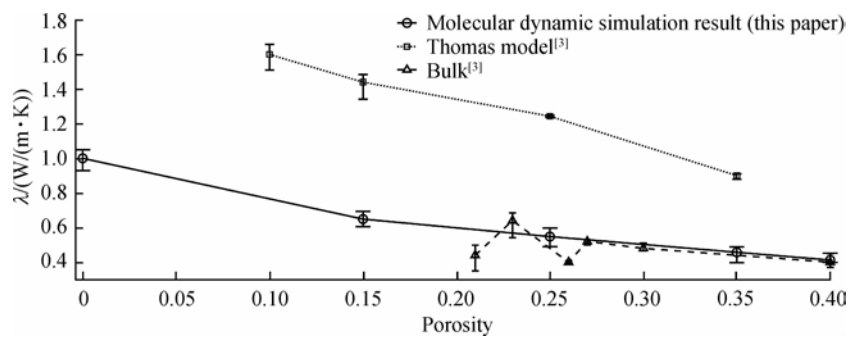


图 8 计算得到的非晶 SiO₂ 材料热导率值随孔隙率变化情况

Fig. 8 Calculated thermal conductivity of amorphous SiO₂ varying with porosity

大,模型自身产生的孔隙率可以忽略不计,因而得到的数据逐渐接近于实验值。由此可见,分子动力学模拟方法在一定程度上能够非常贴近于实验结果。

4 结 论

1) 环境温度改变对热导率的影响

通过计算 1 200、800、500、300 K 四个选定环境温度下材料的固相热导率,发现随着环境温度的升高,固相热导率的增幅最高为 13.35%。由此可以看出环境温度的变化对单纯的固相热导率影响不是很剧烈,材料的固相热导率随着环境温度的上升略有增加。由此可见,随着环境温度的升高(不超过 1 200 K),实际情况中气凝胶热导率大幅度增加是由于材料内部气、固相分子运动逐渐剧烈,使得气固耦合热导率大幅度提升,而不是单纯地由于温度的升高,导致固相分子之间互相碰撞增加,从而使得材料热导率变大。

2) 孔隙率对热导率的影响

将计算得到的数据与实验数据进行比较,发现在孔隙率接近于 0 时,通过模型计算出来的数据和实验数据存在一定偏差以及波动,分析原因如下:①由于本文所采用的模型存在一定的接触孔隙,此时材料的孔隙率并不是严格意义上为 0;②实际实验中还存在气相热导率的贡献。上述波动与偏差一直持续到孔隙率为 0.26。随着孔隙率逐渐增加,材料原有的孔隙率对固相热导率的影响所占比重逐渐减小至忽略不计,当孔隙率从 0.26 增加到 0.40 时,通过分子动力学模拟计算得到的数据与实验结果相吻合,能够很好地表征材料固相热导率随孔隙率变化的情况。因此当材料孔隙率达到一定比例(约 0.26 以后),可以认为分子动力学模拟方法能够反映真实情况。

3) 本文通过分子动力学模拟软件构造了非晶态 SiO_2 的初级粒子单元模型;计算了不同环境温度下初级粒子单元的热导率,研究了不同环境温度对材料热导率产生的影响;随即删除初级粒子单元的部分原子,研究了不同孔隙率下热导率的变化情况。本文所构建的模型,能够很好地模拟实际情况中 SiO_2 气凝胶在微观尺度的固相传热受环境温度以及自身孔隙率的影响。

参考文献:

[1] 沈学霖,朱光明,杨鹏飞. 航空航天用隔热材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(10):164-169.

SHEN Xuelin, ZHU Guangming, YANG Pengfei. Advances in heat insulation material applied for aerospace[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(10): 164-169. (in Chinese)

[2] KUHN J, GLEISSNER T, SCHUSTER A, et al. Integration of mineral powders into SiO_2 aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 291-295.

[3] 何雅玲, 谢涛. 气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展[J]. 科学通报, 2015, 60(2): 137-163.

HE Yaling, XIE Tao. A review of heat transfer models of nanoporous silica aerogel insulation material[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(2): 137-163. (in Chinese)

[4] COQUIL T, FANG J, PILON L. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(21): 4540-4548.

[5] NG T Y, YEO J J, LIU Z S. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoporous silica aerogel, obtained through negative pressure rupturing[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(11): 1350-1355.

[6] MAHAJAN S S, SUBBARAYAN G, SAMMAKIA B. Estimating thermal conductivity of amorphous silica nanoparticles and nanowires using molecular dynamics simulations[J]. Physical Review: E Statistical Nonlinear and Soft Matter Physics, 2007, 76(2): 056701.

[7] 张建伟, 职世君, 孙冰. 基于微观颗粒夹杂模型的复合固体推进剂松弛模量预测[J]. 航空动力学报, 2013, 28(10): 2370-2375.

ZHANG Jianwei, ZHI Shijun, SUN Bing. Estimation of relaxation modulus of composite solid propellant based on particle packing model[J]. Journal of Aerospace Power, 2013, 28(10): 2370-2375. (in Chinese)

[8] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.

[9] 苏高辉, 杨自春, 孙丰瑞. 气凝胶初级粒子导热系数的分子动力学模拟[J]. 机械工程学报, 2014, 50(22): 178-185.

SU Gaohui, YANG Zichun, SUN Fengrui. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of primary particle of silica aerogel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(22): 178-185. (in Chinese)

[10] 职世君, 孙冰, 张建伟. 基于微观颗粒夹杂模型的固体推进剂导热系数预测[J]. 航空动力学报, 2013, 28(5): 1187-1191.

ZHI Shijun, SUN Bing, ZHANG Jianwei. Estimation of thermal conductivity of solid propellant based on particle packing model[J]. Journal of Aerospace Power, 2013, 28(5): 1187-1191. (in Chinese)

[11] 余永宁. 材料科学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[12] 丁燕鸿. 微/纳米二氧化硅形貌结构调控及其复合材料研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

DING Yanhong. Composites and controlling morphology of micro/nano-silica[D]. Changsha: Central South University, 2012.

ty,2012. (in Chinese)

[13] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. Journal of Chemical Physics,1984,81(1):511-519.

[14] HOOVER W G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions[J]. Physical Review: A, 1985, 31(3): 1965-1967.

[15] 刘蒙. 二氧化硅气凝胶热输运分子动力学研究[D]. 北京: 中国科学院,2015.
LIU Meng. Study on heat transport in silica aerogel by molecular dynamics simulation[D]. Beijing:Chinese Academy of Sciences,2015. (in Chinese)

[16] JUND P, JULLIEN R. Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica[J]. Physical Review:B,1999,59(21):13707-13711.

[17] BERENDSEN H J C,POSTMA J P M,VAN GUNSTERENW F,et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. Journal of Chemical Physics,1984,81(8): 3684-3690.

[18] TOULOUKIAN Y. Themophysical properties of matter [M]. New York:Plenum Publishing Corporation,1970.

(编辑:陈 越)