

# 氧化硅气凝胶粉体材料力学性能的多尺度模拟

刘 强<sup>1</sup> 卢子兴<sup>1</sup> 杨振宇<sup>1</sup> 胡子君<sup>2</sup> 李俊宁<sup>2</sup>

(1 北京航空航天大学航空科学与工程学院,北京 100191)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 基于氧化硅气凝胶粉体材料内部的微结构特征,建立了能反映其特征结构的多尺度力学模型,利用分子动力学方法模拟了氧化硅气凝胶的纳米多孔结构和拉伸性能,进一步利用离散元方法模拟了粉体材料的模压成形和多轴压缩应力-应变曲线。分子动力学模拟表明,气凝胶密度越低,其分形维数越小。此外,离散元模拟表明,氧化硅气凝胶粉体材料的弹性模量比对应的氧化硅气凝胶弹性模量低,压缩强度比对应气凝胶的拉伸强度高;随着围压的增加,氧化硅气凝胶粉体材料的压缩强度增加。

**关键词** 氧化硅气凝胶,粉体材料,多尺度,分子动力学,离散元

中图分类号:V45, TB321, 0341

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.005

## Multi-Scale Simulation on Mechanical Properties of Silica Aerogel Powder

LIU Qiang<sup>1</sup> LU Zixing<sup>1</sup> YANG Zhenyu<sup>1</sup> HU Zijun<sup>2</sup> LI Junning<sup>2</sup>

(1 Beihang University, Beijing 100191)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Based on the microstructure of silica aerogel powder, a multi-scale model revealing the internal feature of real material is constructed. The nanoporous structure and tensile properties of silica aerogel is simulated using molecular dynamic (MD) model. The compression molding of silica aerogel powder is modeled using discrete element method (DEM), and then the multi-axial compressive curve of real material is simulated. The MD simulation indicates the fractal dimension of silica aerogel decreases as the density increases. Moreover, the DEM simulation reveals the elastic modulus of silica aerogel powder is larger than that of silica aerogel while the compressive strength of silica aerogel powder is lower than that of silica aerogel. The compressive strength of silica aerogel powder increases as the confining stress increases.

**Key words** Silica aerogel, Powder, Multi-scale, MD, DEM

### 0 引言

热防护是高超声速飞行器服役过程中的关键科学问题,因而高效隔热材料的研制也就变得越来越重要。氧化硅气凝胶因具有多级纳米孔结构,被认为是热导率最低的固体材料之一<sup>[1-2]</sup>,然而,氧化硅气凝胶脆性大、强度低,极大地限制了其在工程上的应用,特别是在航空、航天领域,往往要求隔热材料需具备一定的力学性能。所以,氧化硅气凝胶力学性能的研究对其实际应用也起着关键的作用。本文拟针对氧化硅气凝胶粉体材料,通过利用多尺度分析方法,

结合利用分子动力学(MD)模拟和离散元方法(DEM)模拟技术,实现对该类材料宏观力学性能的多尺度模拟。通过与实验结果的对比,验证模拟方法的有效性。

### 1 数值模型

制备氧化硅气凝胶粉体材料,其一般工艺流程是首先将制备的气凝胶研磨成细粉或超细粉,然后利用模压成型的方法制备出最终材料。显然,氧化硅气凝胶粉体材料包含了两级尺度的特征结构,即:对于研磨得到的细粉或超细粉,其内部结构与氧化硅气凝胶

收稿日期:2013-10-30

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 11272030)

作者简介:刘强,1986年出生,博士研究生,研究方向为复合材料结构强度、新型材料力学。E-mail:liuqiang2015@126.com

类似;而最终的粉体材料可以看作是微米或亚微米级粉粒的团聚体。所以,为了揭示材料的多尺度结构,本文的数值模型主要包括纳米多孔结构的 MD 模型和微米或亚微米颗粒团聚的 DEM 模型。

### 1.1 MD 模型

已有的研究表明,氧化硅气凝胶具有多级的纳米多孔结构,其多孔骨架和孔洞的特征尺寸均为纳米量级。为了反映该种典型结构特征,本文借助 MD 模拟软件 LAMMPS,采用一些文献中的“膨胀-冷却”技术<sup>[3-4]</sup>,生成氧化硅气凝胶的多孔结构模型。这里采用 Tersoff 势来描述氧化硅各原子间的相互作用,其能量形式的表达式为

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq i, j} V_{ijk}^{(3)} \quad (1)$$

\ \* MERGEFORMAT

可见,式(1)的势能包括了对势和三体势的贡献,该势函数的具体形式和其中参数的取值参见文献[5]。

本文所使用的模拟盒子的“膨胀-冷却”技术的具体流程如下:

(1)在室温(300 K)下将  $\beta$ -方石英晶体放入模拟盒子中,根据所需要的孔隙率将模拟盒子膨胀至所需要的体积;

(2)将模拟盒子升温至 5 000 K,并保温 100 ps,使晶体充分熔化;

(3)将熔融态材料冷却至室温,冷却过程中,每隔 500 K 对系统进行松弛,使其中原子可以充分地扩散。

上述的  $\beta$ -方石英晶体的密度为 2.2 g/cm<sup>3</sup>。在计算中,模拟盒子选用周期性边界条件。MD 模拟时选用 Velocity-Verlet 算法进行原子的运动计算,系统使用 NVE 系综,时间步长为 10<sup>-3</sup> ps。最后,可以得到能反映氧化硅气凝胶微观特征的纳米多孔结构,如图 1 所示。图 1 是孔隙率为 80% 的氧化硅气凝胶的模型示意图,直径较大的颗粒为硅原子,较小的颗粒为氧原子。可见,其微结构包含了不规则的纳米级孔洞和团簇骨架,其中较细的骨架对应于气凝胶团聚颗粒的颈部。

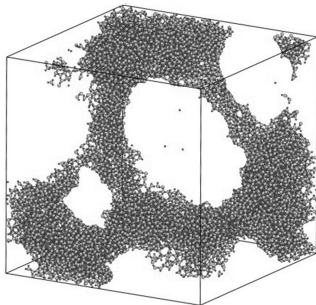
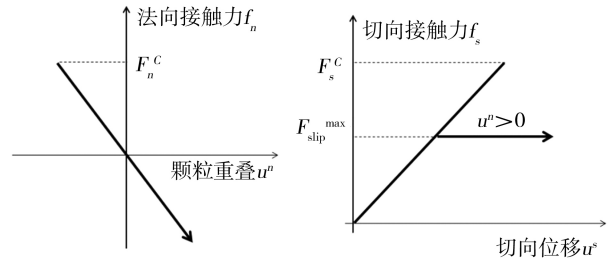


图 1 氧化硅气凝胶的 MD 模型  
Fig. 1 MD model of silica aerogel

### 1.2 DEM 模型

由于研磨得到的细粉或超细粉的尺度分别为微米或亚微米级,所以粉体颗粒之间的相互作用可以利用 DEM 的接触模型来描述。本文中所使用的 DEM 软件为 PFC3D,选用其中的“Contact-Bond”模型表征粉体间的接触机制,对应的本构模型如图 2 所示。



(a) 法向接触关系 (b) 切向接触关系

图 2 PFC3D 中的 Contact-Model 接触本构模型

Fig. 2 Contact constitutive model of 'Contact-Model' in PFC3D

由图 2 可见,与线性接触模型相比,Contact-Bond 模型做了以下改进:(1)两个颗粒可以承受拉力,当拉力超过法向最大结合力  $F_n^C$  后,法向接触力变为 0;(2)考虑了颗粒之间的切向剥离力  $F_s^C$ ,当切向力超过该值后,将颗粒间的最大静摩擦力作为切向力。因此,Contact-Bond 本构模型可表示为

$$f_n = \begin{cases} k_n \delta_n, & f_n \leq F_n^{\max} \\ 0, & f_n > F_n^{\max} \end{cases} \quad (2)$$

\ \* MERGEFORMAT

$$f_s = \begin{cases} k_s \delta_s, & f_s \leq F_s^{\max} \\ \mu f_n, & f_s > F_s^{\max} \end{cases} \quad (3)$$

\ \* MERGEFORMAT

式中,  $\mu$  为颗粒间摩擦因数。这里,接触刚度、颗粒间结合力与氧化硅气凝胶材料参数的关系取为<sup>[6]</sup>

$$k_n = k_s = 4E_s R \quad (4)$$

\ \* MERGEFORMAT

$$F_n^{\max} = F_s^{\max} = 4R^2 \sigma_s \quad (5)$$

\ \* MERGEFORMAT

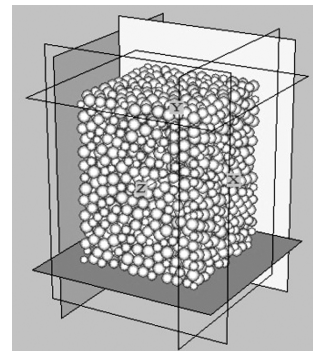


图 3 气凝胶粉体的 DEM 模型  
Fig. 3 DEM model for aerogel powder

为了模拟模压成型工艺,采用下面流程生成 DEM 模型:

(1) 根据所需的微米级孔隙率要求,在模型区域中随机生成一定数量的氧化硅气凝胶粉粒;

(2) 利用线弹性接触理论,对模型进行三向等应力压缩,使其中颗粒的位置进行充分微调,达到各向同性状态;

(3) 利用 Contact-Bond 接触理论,去除等压应力,使模型回弹。

最终得到的反映氧化硅气凝胶粉体团聚特征的 DEM 模型,如图 3 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MD 模拟

为了分析数值模拟生成的氧化硅气凝胶的结构特征,本文得到了 MD 模型的径向分布函数(PDF),其计算公式为

$$g_{\alpha\beta}(r_1, r_2) = \frac{V^2}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i \in |\alpha|} \sum_{j \in |\beta|} \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \right\rangle \quad (6)$$

该参量代表了氧化硅气凝胶局部密度与整体密度之比。代表性结果如图 4 所示。

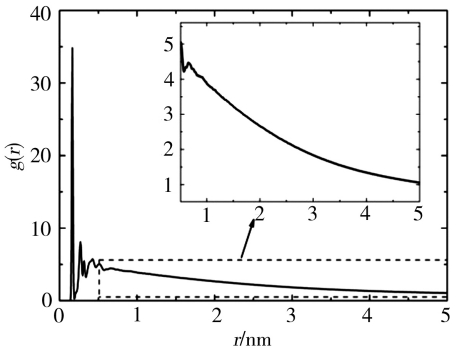


图 4 80% 孔隙率氧化硅气凝胶径向分布函数

Fig.4 Pair distribution function for aerogel with 80% porosity

利用该参量可进一步计算结构的分形维数,即:

$$D_f = 3 + \frac{d(\lg[g(r)])}{d(\lg r)} \quad (7)$$

公式(7)对应的结果如图 5 所示,可见,MD 模拟计算的分形维数随氧化硅气凝胶密度的变化规律与 Kieffer 等<sup>[7]</sup>和 Nakano 等<sup>[8]</sup>的实验结果一致。并且,当密度越小时,氧化硅气凝胶的分形维数越小,这表明其纳米多孔结构越复杂,其多级特征就越明显。当密度达到 1.5 g/cm<sup>3</sup> 后,其分形维数接近于 3,表明此时的氧化硅气凝胶接近于均匀材料。最后,本文利用 MD 模拟计算了 80% 孔隙率氧化硅气凝胶的弹性模量和拉伸强度,其数值分别为 369.02 和 2.18 MPa,与 Woignier 等<sup>[9]</sup>在酸性和中性溶液条件下制备的气凝胶材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

凝胶力学性能基本一致。

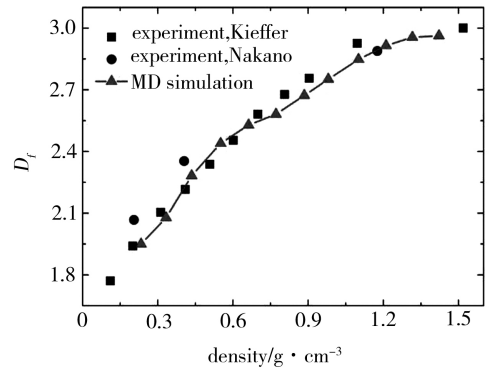


图 5 不同密度氧化硅气凝胶的分形维数

Fig.5 Variation of fractal dimension with density of silica aerogel

### 2.2 DEM 模拟

在本文的 DEM 模型中,气凝胶的孔隙率(纳米级孔隙率)设定为 80%,粉体之间的孔隙率(微米级孔隙率)设定为 30%,粉体颗粒直径为 1 ~ 2 μm。粉体的弹性模量和拉伸强度分别取为 369.02 和 2.18 MPa,摩擦因数取为 0.5。模型的总体尺寸为 30 μm × 40 μm × 30 μm,共含有 3 520 个粒子。图 6 给出了不同围压下氧化硅气凝胶粉体材料的压缩应力-应变曲线。其中,由单轴压缩曲线计算得到的弹性模量为 266.28 MPa,压缩强度为 2.74 MPa。这是由于粉体之间存在微米级孔隙,所以粉体材料的弹性模量比对应的气凝胶弹性模量低。另外,由于压缩时存在颗粒填充孔隙的密实化现象,所以粉体材料的压缩强度比对应气凝胶的拉伸强度高。当存在围压的时候,粉体材料的横向变形受到抑制,因而应力-应变曲线的初始斜率增加;并且,增大围压也抑制了粉体颗粒间的剪切破坏,相应地使压缩强度也得到提高。

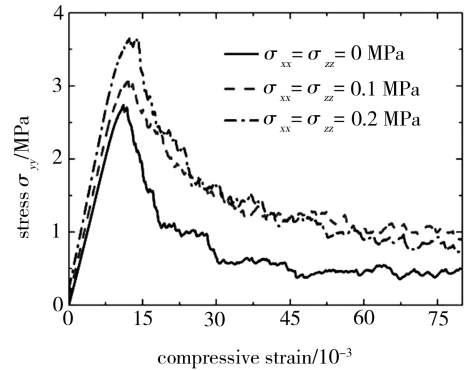


图 6 氧化硅气凝胶粉体材料的多轴压缩曲线

Fig.6 Multiaxial compressive curves of silica aerogel powder

## 3 结论

(1) 氧化硅气凝胶具有多级的纳米多孔结构,密度越低,分形维数越小;

(2) 由于微米级孔隙的存在,氧化硅气凝胶粉体材料的弹性模量比对应的氧化硅气凝胶弹性模量低。

由于压缩时存在密实化,氧化硅气凝胶粉体材料的压缩强度比对应气凝胶的拉伸强度高;

(3) 围压限制了材料的横向变形以及粉体颗粒间的剪切破坏。随着围压的增加,氧化硅气凝胶粉体材料的压缩应力-应变曲线整体被抬高。

### 参考文献

[1] Schmidt M, Schwertfeger F. Applications for silica aerogel products[J]. *J Non-Cryst. Solids*, 1998, 225: 364-68

[2] Bhagat S D, Hirashima H, Rao A V. Low density TEOS based silica aerogels using methanol solvent[J]. *J Mater. Sci.*, 2007, 42(9): 3207-3214

[3] Beckers J, De Leeuw S W. Molecular dynamics simulation of nanoporous silica [J]. *J Non-Cryst. Solids*, 2000, 261(1): 87-100

[4] Rivas J S, Bachlechner M E, Campo F A, et al. Structure and mechanical properties of silica aerogels and xerogels modeled by molecular dynamics simulation[J]. *J Non-Cryst. Sol-*

*ids*, 2010, 356(25): 1325-1331

[5] Munetoh S, Motooka T, Moriguchi K, et al. Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization [J]. *Compute Mater. Sci.*, 2007, 39(2): 334-339

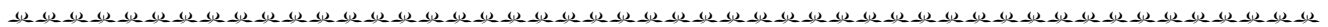
[6] Manual P U. version 3.1 [M]. Itasca Consulting Group Inc., USA, 2004

[7] Kieffer J, Angell C A. Generation of fractal structures by negative pressure rupturing of SiO<sub>2</sub> glass [J]. *J Non-Cryst. Solids*, 1988, 106(1): 336-342

[8] Nakano A, Bi L, Kalia R K, et al. Structural correlations in porous silica: Molecular dynamics simulation on a parallel computer [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(1): 85-88

[9] Woignier T, Reynes J, Hafidi A A, et al. Different kinds of structure in aerogels: relationships with the mechanical properties [J]. *J Non-Cryst. Solids*, 1998, 241(1): 45-52

(编辑 李洪泉)



(上接第 28 页)

[18] Aravind P R, Mukundan P, Krishna Pillai P, et al. Mesoporous silica-alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol-gel route followed by subcritical drying [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96: 14-20

[19] 梁丽萍, 侯相林, 吴东. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥合成 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶及其表征 [J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(5): 552-555

[20] Wu Z G, Zhao Y X, Xu L P, et al. Preparation of zirconia aerogel by heating of alcohol-aqueous salt solution [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330: 274-277

[21] 郭兴忠, 颜立清, 杨辉, 等. 添加环氧丙烷法常压干燥制备 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2478-2484

[22] Du Ai, Zhou Bin, Shen Jun, et al. Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355: 175-181

[23] Smith D R, Hust J G. Microporous fumed-silica insulation board as a candidate standard reference material of thermal resistance [P]. US, NISTIR 89-390, 1989

porous fumed silica coating on the surface of glass fibers by a dry mechanical processing technique [J]. *Advanced Powder Technology*, 2008, 19(4): 311-320

[25] Mortimer M D, Cawley A J, Matthews T M. Microporous thermal insulation material [P]. US Pat 2007/0003751A1, 2007

[26] Fricke J, Heinemann U, Ebert H P. Vacuum insulation panels from research to market [J]. *Vacuum*, 2008, 82(7): 680-690

[27] Feng J P, Chen D P, Ni W, et al. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(9/10): 480-483

[28] Reinhard Gabriel. Microporous pressed molded thermal insulator body and method for its production [P]. US, 6103036, 2000

[29] GMBH. Pressed composite heat-insulating board or panel [P]. EP, WO 98/51961, 1998

(编辑 李洪泉)