气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展

何雅玲*, 谢涛

西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: yalinghe@mail.xjtu.edu.cn

2014-09-09 收稿, 2014-09-22 接受, 2014-12-08 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(51436007)和国家重点基础研究发展计划(2013CB228304)资助

摘要 对新型气凝胶纳米多孔隔热材料等效热导率计算模型在近年来的发展进行了研究总结, 介绍了(1) 纳米尺度下气凝胶隔热材料的气相/固相/辐射等不同传热模式的传热特点;(2) 气凝胶纳米尺度多孔网络中的气相传热、固相传热以及辐射传热的理论计算、数值预测以及经验关联等不同计算模型的特点及建立方法;(3) 气凝胶纳米多孔隔热材料以及气凝胶复合隔热材料的整体等效热导率计算模型的研究进展;(4) 以前期开展的研究工作为例, 具体说明了气凝胶复合隔热材料从纳米尺度到微米尺度的传热模型的建立过程以及整体等效热导率计算模型的建立方法;(5) 对分子动力学方法在气凝胶纳米多孔材料中的应用做了简要介绍。最后指出, 对于气凝胶纳米多孔材料, 其纳米尺度下的气固接触界面等特殊区域的耦合传热机理研究还不完善, 复杂结构的纳米颗粒的固相热导率以及整体热导率计算模型也不够准确。因而采取适用于纳米尺度下的传热计算方法对这些问题进行更细致深入的研究, 可以为进一步阐明气凝胶复合隔热材料内部的热量传递机理, 建立更准确的气凝胶复合隔热材料传热计算模型, 探索不同影响因素对传热性能的影响规律, 以及开展气凝胶复合隔热材料的性能预测及优化等方面的研究, 提供理论指导帮助。

关键词

气凝胶纳米多孔材料
等效热导率
气相传热
固相传热
辐射传热

气凝胶通常指以纳米量级颗粒相互聚集构成纳米多孔网络结构的轻质纳米固态材料, 其骨架颗粒直径约 1~20 nm, 孔隙尺寸约 2~50 nm, 孔隙率可以高达 90% 以上^[1]。由于其纳米尺度的多孔网络结构(图 1), 导致气凝胶材料具有热学、光学、声学、电学等一系列特殊的性能, 并可广泛应用于能源、建筑、化工、航空航天等领域。Hrubesh^[2]对于气凝胶材料的特殊性能以及相关的应用做了总结, 见表 1。

气凝胶材料因同时具备轻质和高效隔热两方面的优点, 使其成为一种性能优良的新型纳米多孔隔热材料, 并且已经受到越来越多的关注, 尤其在飞速发展的航空航天科技领域^[3,4]。20 世纪 90 年代, 美国 NASA 将气凝胶应用在了两个太空探索计划: “火星

图 1 氧化硅气凝胶扫描电子显微镜图^[5]

Figure 1 Scanning electron micrograph of silica aerogel network^[5]

拓荒者(Mars Pathfinder)”和“星尘号(Stardust)”中, 开启了气凝胶应用在空间探索领域的大门^[5]。2003 年, NASA “火星探测漫游者(Mars Exploration Rovers)”计划中的“火星探测样本采集(Sample Collection for

引用格式: 何雅玲, 谢涛. 气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展. 科学通报, 2015, 60: 137–163

He Y L, Xie T. A review of heat transfer models of nanoporous silica aerogel insulation material (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 137–163, doi: 10.1360/N972014-00948

表 1 气凝胶材料的属性、特点及其应用^[2]
Table 1 Properties, features and applications of aerogel material^[2]

性质	特点	应用
热学特性	最好的固体隔热材料; 透明; 耐高温; 重量轻	建筑设备隔热材料, 太空飞行器和探测, 铸造模具
低密度/高比表面积/ 高孔隙率	最轻的合成固体材料; 均匀; 高比表面积; 多种组成成分	催化剂, 吸附剂, 传感器, 燃料储存, 离子交换
光学特性	具有低折射指数的固体材料; 透明; 多组分合成材料	透光材料; 光耦合材料, Cerenkov探测器介质材料
声学特性	最低的声速材料	测距仪, 传感器的阻抗匹配器, 扬声器, 建筑吸声材料
机械特性	易伸缩的; 重量轻	极高速粒子陷阱, 能量吸收器
电学特性	最低的介电常数; 高的介电强度/绝缘强度; 高比表面积	真空电极的间隔器, 电容, 集成电路的介电材料

the Investigation of Mars, SCIM)”和“等价理论的卫星测试 (Satellite Test of the Equivalence Principle, STEP)”均使用了气凝胶, 而且气凝胶被视为是决定总计划成功与否的关键因素^[5]. 2005 年, NASA 开始准备将气凝胶隔热材料应用在金星宇宙飞船的热防护系统中^[6]. 至今为止, NASA 对气凝胶的研究报道从未间断. 此外, 气凝胶作为新型隔热材料, 在民用及现代工业等领域同样有着越来越多的应用^[7~10]. Cuce 等人^[11]对气凝胶材料的热传递性能进行了分析, 并对气凝胶材料在各类建筑中的应用进行了较为全面的总结回顾, 同时, 他们也对气凝胶材料的经济性以及未来的发展进行了分析. 鉴于上述背景, 在传统隔热材料难以满足现代工业、航空航天等提出的高要求情况下, 对新型纳米孔隔热材料——气凝胶, 特别是气凝胶复合隔热材料内部的热量传递方式进行研究并建立气凝胶复合隔热材料传热计算模型, 对于预测气凝胶复合隔热材料的隔热性能具有重大的理论价值. 同时, 分析材料内部的热量传递机理并掌握材料内各个影响因素对传热性能的影响规律, 也可为进一步优化材料设计以及研制耐高温、轻质、高效隔热材料提供可靠的理论支撑.

近年来, 已有许多学者对气凝胶纳米多孔材料的传热计算开展了研究, 并提出了多种气凝胶纳米多孔材料传热计算模型, 本文对现有的气凝胶材料传热计算模型进行介绍总结, 以便为后续学者的继续研究提供一定的帮助.

1 气凝胶传热机理分析

1.1 气凝胶隔热材料纳米尺度传热特点

热量在多孔材料中的基本传递方式为导热、对流

以及辐射传热 3 种方式, 具体如下.

对流是多孔材料内部孔隙的流体的宏观运动, 引起流体各部分之间产生相对位移, 导致冷、热流体相互掺混, 进而所产生的热量传递方式^[12]. 有文献报道, 对于多孔材料, 当材料的孔径小于 4 mm 时, 由于流体的对流所产生的热量传递基本可以忽略不计^[13,14]. 气凝胶材料内部孔隙基本处于纳米尺度量级^[1,15], 所以, 在考虑气凝胶内部的热量传递规律方面, 可忽略内部孔隙的对流.

导热是材料内部的各部分组分之间没有发生相对位移时, 仅依靠材料内的分子、原子以及自由电子等微观粒子的热运动而产生的热量传递方式^[12]. 由于气凝胶多孔材料中存在固相组分以及气相组分, 所以材料内部的导热传热又可细分为固相导热以及气相导热两种情况.

气相导热是孔隙内气体分子相互碰撞产生的热量传递. 气凝胶的孔径一般在 5~100 nm, 平均孔径约在 20~40 nm 之间^[1], 而空气在标准状态下的分子平均自由程约为 69 nm. 由此可见, 气凝胶内部的孔隙孔径小于或接近于气体分子平均自由程, 这种纳米尺度的孔隙会严重限制分子的自由移动, 因而大大降低了孔隙内的气相导热.

固相导热主要依靠固体分子在平衡位置的晶格振动进行. 类比于辐射中光子的概念, 将固体分子做晶格振动所具有的最小能量称之为声子. 以氧化硅气凝胶为例, 其一次颗粒直径一般在 2~5 nm^[15], 而对于非晶二氧化硅材料, 其声子平均自由程约为 0.58 nm^[16]. 可见, 对于气凝胶材料, 其骨架特征尺度同样接近于固体的声子平均自由程, 因而在纳米尺度效应作用下, 导致了固体导热的显著降低^[13,17]. 气凝胶固相导热的大幅降低, 一方面是由于纳米尺

度的固体骨架颗粒,另一方面还因为气凝胶材料具有极低的密度以及复杂的三维多孔网络结构,这种结构增加了热量传输路线的复杂程度,延长了热量经由固体传输的传热路径,因而导致气凝胶的固体导热比传统多孔隔热材料要低很多。

物体通过发生电磁波来传递能量的方式称为辐射传热^[12]。外部传入的辐射热能或者多孔材料中固相物质发射的辐射热能,穿过多孔材料内的孔隙或骨架,会被固相材料吸收、反射或者散射。需要说明的是,对于氧化硅气凝胶的辐射传热,其在高温下对波长为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ 的近红外辐射具有较强的透过性,因而导致氧化硅气凝胶高温阶段遮挡红外辐射能力差,并致使气凝胶热导率随温度的升高显著上升^[18,19]。

气凝胶材料中除了存在以上所述的 3 种基本传热方式,即气相导热、固相导热以及辐射传热外,由于气凝胶的纳米尺度孔隙以及固体骨架,导致在固相颗粒的接触面,气体分子大量富集。气体分子的在狭缝区的大量富集,会有所谓的拟晶格振动现象,增强材料的整体传热^[20],见图 2。同时,由于气凝胶内部存在多种热量传递方式,不同的传热方式之间也会互相产生影响,形成耦合传热效应^[20~22],见图 3。

综上所述,由于纳米孔绝热材料具有极高的孔隙率和极低的密度,材料内部的孔隙的特征尺寸以及固相骨架结构的特征尺寸均在纳米尺度量级,接近或小于对应的能量载子的平均自由程,因此气凝

图3 气凝胶材料内部的气固耦合传热^[1]

Figure 3 The coupled heat transfer inside aerogel material^[1]

胶内部的热量传递规律具有明显的纳米尺度效应。同时,上述在界面处的拟晶格振动现象以及多种热量传递方式的耦合传热,均会对气凝胶材料的热量传递产生影响,因而需要对气凝胶隔热材料在纳米尺度下的不同传热方式进行研究,探讨各个传热方式对材料传热的影响机制,以便进一步提高材料的隔热性能。

1.2 气凝胶复合隔热材料传热

虽然气凝胶作为高效隔热材料已被成功地应用于多个领域^[2,3,5,7,23],但其还存在进一步改进之处。例如,对氧化硅气凝胶,一方面它的低密度、高孔隙率的结构特点,导致其强度低,难以直接作为隔热材料使用,其力学性能有待提高;另一方面,氧化硅气凝胶在高温时对波长为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ 的近红外热辐射具有较强的透过性,致使随着温度的升高,辐射传热逐渐成为热传导的主要方式,导致材料的高温隔热效果有待改善。正是以上两个方面的原因限制了氧化硅气凝胶在隔热领域的应用^[24]。

针对气凝胶材料存在的上述两个缺点,大多数研究都集中在通过加入增加力学性能的增强剂和对近红外辐射具有反射、吸收及散射作用的遮光剂的方式来解决。

对气凝胶材料,采用纤维作为增强剂,利用相关工艺可得到力学性能较好的纤维增强气凝胶复合材料,同时纤维的加入可有效地控制气凝胶在干燥过程中的体积收缩,使复合材料具有较好的成型性和使用性能^[24]。常用的纤维增强剂有陶瓷纤维、石英纤

图2 气凝胶材料内狭缝区的气体分子拟晶格振动现象^[20]

Figure 2 The solid-like quasi lattice vibration phenomenon in the interface of adjacent aerogel particles^[20]

维, 此外, 还有莫来石纤维、水镁石纤维等。

采用陶瓷纤维(即耐火纤维、硅酸铝纤维)作为增强材料的典型代表, 当属NASA的Susan White研制的陶瓷纤维-SiO₂ 气凝胶复合材料隔热瓦^[24]。同济大学Wang等人^[18,25]选用陶瓷材料作为增强剂制备出了室温下热导率小于 0.02 W/(m K), 800 K时小于 0.038 W/(m K)的气凝胶复合隔热材料, 同时, 力学强度由改性前的 1.8×10^4 Pa 增加到 1.2×10^5 Pa。此外, 国防科技大学的冯坚团队^[26]也选用了陶瓷纤维作为增强材料。美国Aspen Aerogel公司研制的商用SiO₂ 气凝胶复合材料AX9912 和AX9913 采用了石英纤维作为增强材料^[27]。此类产品可长时间工作在 650℃以内的温度条件下, 短时间工作在 1200℃条件下, 且力学性能也能满足需求。2009 年 8 月和 11 月, NASA的研究人员Rhine等人^[28]和Paik等人^[29]也相继报道了选用石英纤维作为增强剂的研制成果。此外, 还有选用莫来石纤维作为增强剂的研究, 如文献[30]以及用硬硅钙石作为增强剂的, 如文献[31~33]。

常用的气凝胶遮光剂材料包括碳黑、TiO₂、SiC、ZrO₂ 等。其中, TiO₂ 遮光剂可以有效地吸收和散射红外辐射, 阻止辐射传热的增加, 同时其熔点温度高, 耐高温, 所以TiO₂ 是现今使用较多的遮光剂。Paik等人^[29]选用TiO₂ 作为遮光剂制备出了温度为 1073 K时, 热导率最低为 0.028 W/(m K)的气凝胶复合材料, 并且通过测量获取了运行温度为 297, 573, 873, 973 和 1073 K时热导率随单位体积内TiO₂ 的含量的变化曲线, 得出了各温度下使复合材料热导率最小的TiO₂ 含量均为 100 mg/cm³。哈尔滨工业大学Zhang等人^[34,35]采用TiO₂ 作为遮光剂, 掺杂SiO₂ 干凝胶材料中, 重点考察了TiO₂ 对干凝胶结构的影响, 发现在 600℃热处理前, TiO₂ 掺杂SiO₂ 干凝胶的孔结构没有明显的变化, 但是当温度大于 600℃后, SiO₂ 胶体粒子逐渐长大, 干凝胶孔径逐渐减小, 当温度达到 1200℃后, 样品呈致密化状态, 孔结构基本消失, 在 1000℃前均呈非晶状态。此外, 还有很多研究工作^[18,25,36,37]也都是选用的TiO₂ 作为遮光剂。

不论是用作增强材料力学特性的增强纤维, 还是强化材料抑制高温辐射能力的遮光剂颗粒, 它们的直径均在微米量级。这些微米量级的功能添加物的加入, 一方面会因为它们本身的高热导率而增强气凝胶材料的导热传热^[19,38], 另一方面也会因为它们对辐射热能的吸收、散射作用而减小材料内部的介

质辐射传热^[19,37,38]。

综上, 气凝胶材料基本结构为纳米尺度的孔隙以及固体骨架结构, 同时, 也在应用过程中, 也会添加多种微米尺度的功能添加物, 所以超级隔热材料具有典型的多尺度组织结构。其结构的纳米化带来了非常复杂的微纳米尺度传热问题, 同时各种功能添加物、非均匀结构的引入以及多种传热方式的耦合传热导致气凝胶材料的传热更加复杂。因此, 详细研究气凝胶隔热材料内部的传热方式, 揭示热量传递机理, 对于进一步降低纳米多孔超级隔热材料的传热性能, 具有重要意义。本文对现有的关于气凝胶材料内部的传热计算模型进行总结, 以期能够为后续研究气凝胶材料传热计算模型以及其等效热导率工程快速计算等提供一定的帮助。

2 气凝胶热导率计算模型

对于现有的气凝胶材料热导率计算模型, 下文将分别按照材料内部所包含的 3 种基本传热方式: 气相导热、固相导热以及辐射传热进行介绍; 在介绍各个传热模式的热导率计算模型之后, 再对气凝胶纳米多孔材料整体热导率以及气凝胶复合材料热导率的计算模型进行概括。同时, 也以前期课题组开展的工作为例, 具体说明气凝胶复合隔热材料的整体等效热导率计算模型建立过程。分子动力学在气凝胶材料的模拟计算中有着重要作用, 所以, 在文中最后单独对其在气凝胶材料传热模拟计算中的应用进行介绍。

2.1 气相热导率计算模型

根据分子运动论^[39,40], 气体导热是通过气体分子在做热运动时的相互碰撞进行的。气体分子进行无规则的运动, 其中速度较高(“高温侧”)的分子与速度较低(“低温侧”)的分子发生碰撞时, 能量传递给速度较低的分子, 从而引起热量迁移。

气凝胶纳米多孔超级隔热材料与常规隔热材料相比, 其孔隙率更高, 且具有纳米尺度的孔隙尺寸, 因而能够显著降低材料内部的气相导热, 从而使气凝胶材料整体的热导率很低。对于气凝胶内部的气相传热计算模型, 已有很多学者进行了相关的工作, 力求能够更准确地描述这种纳米尺度特征下的孔隙内气相导热。一般来讲, 建立气凝胶内部的气相热导率计算公式, 大致有 3 种方法: 一是基于分子运动论

的相关理论,理论推导纳米尺度下的气相热导率模型;二是基于实验测量得到的气凝胶材料气相热导率数据,拟合关联为相关参数的经验公式,例如关联为气凝胶密度的经验公式;三是采用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)或者直接模拟蒙特卡洛法(Direct Simulation Monte Carlo, DSMC)等数值模拟方法,并基于统计热力学相关理论,得到纳米尺度下的气相传热规律。

2.1.1 理论推导方法

关于气凝胶的气相传热模型, Kistler^[41]在 1935 年从气体分子运动论的角度出发,推导了气凝胶材料中气相热导率与分子平均自由程之间的关系. 根据分子运动论,气相热导率与分子平均自由程之间存在如下关系式^[41]:

$$\lambda_g = B c_{V,g} \eta_g, \quad (1)$$

其中, B 为常数, $c_{V,g}$ 为气体分子的比定容热容, η_g 为气体的黏度, η_g 根据下式计算^[41]:

$$\eta_g = 0.35 \rho_g v_g l_g, \quad (2)$$

其中, ρ_g 为气体密度, v_g 是分子的算术平均速度, l_g 是分子的平均自由程. 根据上述关系式,最终可以推导出得到材料孔隙内气相热导率的计算式为^[41]

$$\lambda_g = 0.058 a \sqrt{\frac{m_g}{T}} c_{V,g} l_0 \frac{D^2}{\frac{2Ll_0(1-a)}{p} + aL \left(L + \frac{l_0}{p} \right)}, \quad (3)$$

式中, m_g 是气体分子质量, T 为温度, p 为气体压力, a 为分子与壁面碰撞后,进入热平衡的气体分子的比例系数, $(1-a)$ 为分子与壁面碰撞后,产生镜面反射的分子的比例系数, D 为材料内部的平均孔径, l_0 为给定温度(300 K), 1 mm 汞柱压力下的气体分子的标准分子平均自由程.

Kaganer 和 Moscona^[42]在 1969 年,针对两个平行平板间的气体导热,提出了如下的气相热导率计算模型:

$$\lambda_g = \lambda_g^0 \left/ \left(1 + 2 \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{1}{Pr} \frac{2-\alpha}{\alpha} \frac{l_{ch}}{l_g} \right) \right., \quad (4)$$

式中, α 为能量调节系数, γ 为气体的绝热比, l_{ch} 为两个热交换平板之间的距离,即特征尺度, l_g 为气体分子的平均自由程, λ_g^0 为气体在自由空间下的热导率,可根据下列公式进行计算^[42]:

$$\lambda_g^0 = (2.25\gamma - 1.25) 0.461 (p/k_B T) (8k_B T / \pi m_g)^{1/2} l_g (C_{V,g} / N_A), \quad (5)$$

k_B 为波尔兹曼常数, m_g 为气体分子质量, $C_{V,g}$ 为气体的摩尔比热容, N_A 为阿伏伽德罗常数, l_g 为气体分子平均自由程,计算式为

$$l_g = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_g^2 n_g} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p}. \quad (6)$$

公式(4)又可改写为如下形式:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_g^0}{1 + 2C_3 Kn}, \quad (7)$$

其中,

$$C_3 = \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{2-\alpha_1}{\alpha_1} \frac{1}{Pr}. \quad (8)$$

式(7)中, Kn 为 Knudsen 数,即孔隙的特征尺度与气体分子平均自由程之比. 前面提到,对于气凝胶超级隔热材料,其内部的孔隙尺寸在纳米尺度量级上,约为 5~100 nm^[1],而对于空气,其分子平均自由程在常温常压条件下,约为 69 nm. 从公式(7)可以很明显地看出,对于气凝胶纳米多孔隔热材料,其特征尺度与气体分子平均自由程在一个量级上,相比较于自由空间分子热导率,在纳米多孔材料中,受到纳米尺度孔隙的影响,气相导热受到抑制,气相热导率大大降低. 由于形式的简单以及预测的有效性, Kaganer 模型被广泛应用于计算气凝胶纳米多孔材料中的气相热导率^[22,32,43~48].

Zeng 等人^[49]在 1995 年从分子平均自由程的角度出发,重新推导了气凝胶纳米多孔材料中,气相分子在纳米多孔结构中的分子平均自由程:

$$l_g = \frac{1}{0.25 S_s \rho_{por} \varphi^{-1} + \sqrt{2} (p/k_B T) \pi d_g^2}. \quad (9)$$

并进而根据分子运动论中,气体黏度与热导率之间的关系,得到在纳米多孔结构中,气凝胶材料的气相热导率计算式^[49]:

$$\lambda_g = 0.461 \frac{9\gamma-5}{4} \frac{p}{k_B T} \times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_g}} \frac{1}{0.25 S_s \rho_{por} \varphi^{-1} + \sqrt{2} (p/k_B T) \pi d_g^2} \frac{C_{V,g}}{N_A}. \quad (10)$$

Zeng 模型的推导直接针对的是多孔材料,并将多孔材料中的密度、孔隙率以及比表面积等结构参数关联入气相热导率的计算模型当中,因而在多篇关于气凝胶纳米多孔隔热材料的等效热导率计算当中,得到了应用^[38,49~52].

Kaganer 模型用一个平均孔径描述材料内部的孔

隙分布,因此适用于描述孔径分布较集中的多孔材料.为了描述孔径分布更广的,具有多个特征孔径的多孔材料,Reichenauer等人^[21]在2007年提出了一个基于双孔径分布的多孔材料气相热导率计算模型:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_g^0 \varphi_1}{1 + 2C_3 l_g / D_1} + \frac{\lambda_g^0 \varphi_2}{1 + 2C_3 l_g / D_2}, \quad (11)$$

其中, D_1 , D_2 分别是用于描述多孔材料孔径分布的两个特征孔径. φ_1 , φ_2 分别是两种特征孔径的孔隙在整体孔隙率中所占的比重. Reichenauer等人^[21]研究了6种不同类型的多孔材料气相热导率,并发现除过玻璃球堆积多孔材料外,其所提出的基于双孔径分布的气相热导率模型均可与实验测量数据吻合良好.这一模型也被Zhao等人^[20]采用,用以描述气凝胶纳米多孔材料中的气相热导率.

同时,如果将上述的模型进行拓展,考虑更细致的材料内的孔径分布,则可对每一个孔径下的气相热导率进行加权求和,得到整体的气相热导率计算公式.例如,Reichenauer等人^[21]假设多孔材料中的孔径分布为Gauss分布,则气相热导率可以按照如下模型进行计算:

$$\lambda(D, \sigma) = \frac{1}{N} \int \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(D' - D)^2}{\sigma^2}\right) \frac{\lambda_g^0 \varphi_1}{1 + 2C_3 l_g / D'} dD'. \quad (12)$$

对于气凝胶纳米多孔隔热材料,其内部的孔径分布对于气相热导率乃至气凝胶材料整体热导率都有显著影响.由于气凝胶材料中的孔径分布大多是不均匀的,如果直接采用平均孔径去计算气相热导率,则会产生较大的偏差.基于此,Bi等人^[53]提出了一种修正的气相热导率模型,用以考虑气凝胶材料中的孔隙分布的随机性和不均匀性.他们的工作主要依据Reichenauer等人^[21]所提出的基于Gauss孔径分布的气相热导率模型.同时,由于大孔的孔隙对于传热的贡献更多,所以为了加强大孔孔隙对气相热导率的贡献,他们采用了如下的函数来描述气凝胶材料中的孔径分布^[53]:

$$\varphi_i = \begin{cases} \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(D_i - D)^2}{2\sigma^2}\right), & D_i \in [D - \sigma, D + \sigma], \\ & D_i - \sigma > 0, \\ \frac{2\Delta D}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(D_i - D)^2}{2\sigma^2}\right), & D_i \in [D + \sigma, D + 3\sigma]. \end{cases} \quad (13)$$

相比较于Reichenauer等人^[21]提出的Gauss分布的孔径分布,公式(13)用2倍概率的 $[D + \sigma, D + 3\sigma]$ 区间

孔隙分布替换了原有Gauss分布中的 $[D - 3\sigma, D - \sigma]$ 和 $[D + \sigma, D + 3\sigma]$ 两个区间的孔隙分布,因而相当于增加了大孔孔隙对气凝胶材料内气相导热的影响.

2.1.2 经验关联式

上述气相热导率模型均基于气体分子运动论的相关知识,在一定假设条件下理论推导得到的. Fricke等人^[54]在气凝胶热导率实验测量结果的基础上,将气凝胶的气相热导率拟合成为材料密度的函数关系式,并提出在70~300 kg/m³密度之间的气凝胶材料,其气相热导率为密度的幂函数,气相热导率可写为

$$\lambda_g \propto \rho_a^{-0.6}. \quad (14)$$

需要说明的是,上述的气相热导率是根据实验数据直接剥离得到的气相导热对总体热导率的贡献,而非孔隙内部气相热导率.

2.1.3 数值模拟方法

气凝胶隔热材料的内部孔隙为纳米尺度孔隙,对于纳米孔隙内部的气相导热可以采用微纳米尺度下的气相流动传热问题的数值研究方法进行研究,例如格子Boltzmann方法(Lattice Boltzmann Method, LBM)、直接模拟Monte Carlo方法(Direct Simulation Monte Carlo, DSMC)、分子动力学方法(Molecular Dynamics, MD)等.

LBM方法和DSMC方法都是介观层次上的流动传热数值模拟方法,并且均基于Boltzmann输运理论.这个层次上,流体被离散成一系列比分子级别大而又在宏观上无限小的流体粒子,这些粒子质量比宏观方法中的控制容积质量要小得多.通过构造符合一定物理规律的演化机制,对这些流体粒子进行演化计算,从而获得与物理规律相符的数值模拟结果^[55].

首先,对Boltzmann输运方程进行一个简单介绍. Boltzmann输运方程是用来分析微尺度能量输运现象的强有力的工具^[55,56],它的一般形式可以表述为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{scat}}, \quad (15)$$

式中, f 为系综粒子的统计分布函数,与时间 t , 位置矢量 $\mathbf{r}$ 以及动量 $\mathbf{p}$ 相关. $\mathbf{F}$ 为作用在粒子上的力, $\mathbf{v}$ 为粒子速度. 式子左边各项被称作漂移项,右边项被称作碰撞项. Boltzmann输运方程对于任何满足某种统计分布的所有系综粒子都是适用的,例如气体分子、声子、电子、离子等. Boltzmann求解的困难在于其碰撞

项一般而言非常复杂,因而常常需要对此进行适当的简化,碰撞间隙理论(松弛时间近似)是一种非常有效的简化假设:

$$\frac{\partial f}{\partial t_{\text{scat}}} = \frac{f_0 - f}{\tau(\mathbf{r}, \mathbf{p})}, \quad (16)$$

式中, f_0 为粒子的平衡态分布函数, $\tau(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 为粒子的松弛时间. 基于 Boltzmann 输运方程, 可以推导出流体力学、传热学中的质量、动量及能量守恒方程, 这里不再赘述, 具体可参阅文献[40,56].

LBM 方法是直接对 Boltzmann 输运方程进行求解. 求解中, 物理空间被离散成一系列的格子, 时间被离散成一系列的时步. 与宏观以及微观计算流体力学和计算传热学方法相比, 格子 Boltzmann 方法物理意义清晰、边界条件处理简单、程序易于实施等特点, 因而受到众多学者广泛关注.

与 LBM 方法不同, DSMC 是一种通过模拟单个粒子的行为, 并基于大量的随机抽样统计的基础上, 而得到粒子整体表现行为的一种方法^[56,57]. DSMC 方法中, 用一定数量的粒子来代替真实的气体分子, 并通过模拟这些粒子的运动以及粒子之间的碰撞等作用而引起的气体分子之间的能量和能量的输运交换, 最终实现气体宏观的流动和换热的物理过程的模拟. 这种方法最早由 Bird^[57] 提出, 并在近年来得到了广泛的应用和发展. 一般而言, 气体分子的运动以及碰撞是相互耦合的, 模拟这样的过程比较困难. 为了解决这个问题, Bird^[57] 采用概率判断的方法确定分子之间是否发生碰撞.

LBM 和 DSMC 方法均适用于稀薄流体(高超声速飞行器、微纳米尺度流动换热问题)的流动换热问题. 由于特征尺寸的减小, 气凝胶材料中纳米孔隙下的气相导热处于稀薄流体流动换热范围之内, 因而原则上可采用 LBM 或 DSMC 方法解释纳米孔隙下的气相导热机理以及纳米尺度孔隙对气相导热的影响规律. 然而, 由于气凝胶纳米多孔材料结构的复杂性, 目前还没有见到类似的将 DSMC 方法应用于研究气凝胶材料的纳米孔隙下的气相传热机理的相关研究报道.

综上对气凝胶材料中的气相传热计算模型总结, 可以看出:

(1) 基于分子运动论等理论推导得到的气相热导率计算模型, 考虑了多种因素对气相导热的影响, 目前已经能够与实验测量所得到的气相热导率数据

吻合良好, 但对不同材料不同工况下的气相热导率的准确预测, 还需要结合相关实验数据对理论模型进行一定的修正;

(2) 基于一定实验数据所总结出的经验关联式计算模型, 其形式简单; 但也正是因为它形式过于简单, 且仅在一定的实验条件下总结提出的, 因而其适用范围窄, 不能反映出纳米孔隙尺寸对气相导热的影响, 也没有体现出温度、压力、气体成分等对气相导热的影响;

(3) 对于气相传热的数值计算模型(LBM/DSMC), 由于其计算复杂, 且气凝胶材料结构的随机复杂性以及界面效应和耦合传热效应的复杂性, 使得目前在文献中还较少看到采用此类方法模拟气凝胶整体传热特性的报道. 但是, 可以采用此类方法对气凝胶材料纳米尺度下的气固接触界面、狭缝区等特殊区域进行详细模拟, 根据模拟数据总结出这些特殊传热行为的传热规律, 进而利用所得到的结果修正理论模型.

2.2 固相热导率计算模型

气凝胶材料是由纳米尺度颗粒互相交联而形成的三维网络骨架结构, 由于材料纳米尺度的多孔结构特点, 导致热量沿固体骨架的传热路径变长, 具有较强的“路径效应”; 同时, 材料固相骨架结构的特征尺寸在纳米尺度量级, 接近或小于对应的能量载子的平均自由程, 因此固相骨架的热量传递也具有明显的纳米尺寸效应(图 4). 这两种效应的共同作用, 导致气凝胶材料的固相传热大大降低^[13]. 同样地, 对于气凝胶材料固相传热模型的回顾, 本文仍然分为基于实验数据的经验关联式、基于动力学理论的理论推导模型以及基于求解固体内部热量传递方程的数值计算方法 3 类进行讨论.

2.2.1 经验关联式

对于气凝胶材料的固相热导率, Fricke 等人^[54] 在气凝胶热导率实验测量结果的基础上, 将气凝胶的固相热导率拟合成为材料密度的幂函数关系式:

$$\lambda_s \propto \rho_a^{1.5}. \quad (17)$$

这个关系式适用于 70~300 kg/m³ 密度之间的气凝胶材料. 需要说明的是, 上述的固相热导率是根据实验数据直接剥离得到的固相导热对总体热导率的贡献, 而非纳米尺度固体骨架的热导率, 这两个概念一定

图4 (网络版彩色)尺寸效应示意图. (a) 自由空间; (b) 受限空间

Figure 4 (Color online) Illustration of size effect of solid heat conduction. (a) Free space; (b) limited space

需要区分清楚.

2.2.2 理论推导方法

对于固体材料来说,其导热主要由声子、电子、磁激发以及在某些情况下的电磁辐射来进行.不同于气相或者液相物质分子可以自由移动,固相物质的分子是不能自由移动的,而是在周围分子的作用力下,在其平衡位置附近做振动^[13,40].固相分子的振动可以看成是由一系列简谐波组成的振动.在量子力学中,固相分子的振动只能按照一定的频率进行,所以固相分子的振动动能的大小也是一定能量的整数倍.类似于光学中光子的概念,固体力学当中,将振动的最小能量称为声子^[40,56,58].

对气凝胶固体骨架热导率的研究,可以从最基本的动力学理论出发,得到纳米尺度下的固体骨架热导率表达式,并揭示不同结构参数及尺度效应对固相传热的影响.

二氧化硅气凝胶是一种半导体材料,通常情况下载热取决于内部声子的导热.根据动力学理论公式,固体的热导率由下式决定^[40,56]:

$$\lambda_s = \frac{1}{3} \rho c_v v_a A_{ph} = \frac{1}{3} \rho c_v v_a^2 \tau_{ph}, \quad (18)$$

式中, ρc_v 是晶格的体积比热, v_a 是声子的平均速度, A_{ph} 是声子的平均自由程, τ_{ph} 是声子的平均弛豫时间. c_v 是温度的函数,并且可以由Debye模型得到. Debye

模型假设晶体是各向同性的连续弹性介质,晶格波可以看成是连续介质的弹性波,基于此,晶体的比热可以写为^[40]

$$c_v = 3Nk_B \frac{(\hbar\omega_0/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2}, \quad (19)$$

式中, N 为原子数, k_B 为玻尔兹曼常数, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, ω_0 为频率, T 为温度. 声子的群速度 v_a 可以通过平均声速来表示^[40]:

$$v_a = \frac{\lambda_{bulk} \Theta_D}{\hbar} \left(\frac{V_{mol}}{6\pi^2 N_b} \right)^{1/3}, \quad (20)$$

式中, λ_{bulk} 为块材的热导率, Θ_D 是块材的德拜温度, V_{mol} 是块材的摩尔体积, N_b 是块材中的原子数密度.

声子平均自由程 A_{ph} 是声子平均速度 v_a 和弛豫时间 τ_{ph} 的乘积,取决于声子和声子之间的散射、声子和边界的散射、声子和晶格缺陷的散射以及其他各种可能发生的散射.由此可见,声子平均自由程或者说声子平均弛豫时间是影响固相热导率的关键.对于固体材料中可能发生的声子的各种散射(质量差异杂质造成的散射、应力场和空位引起的散射、声子和电子引起的散射、边界散射、U散射等),文献[13,56]中已总结了不同散射所引起的声子弛豫时间的计算公式,读者可自行查阅.

确定固体材料中可能发生的每一种散射的弛豫时间后,声子散射的平均弛豫时间可以根据Matthiessen定律计算^[13,40,56,58]:

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_S} + \dots \quad (21)$$

由此,可以得到声子的平均自由程为

$$\frac{1}{A_{ph}} = \frac{1}{A_U} + \frac{1}{A_M} + \frac{1}{A_S} + \dots \quad (22)$$

Dames和Chen^[59]认为共有3种散射作用影响了纳米尺度的固体声子传热,分别为:(1)声子体积热阻引起的散射(包含氧化硅气凝胶材料本身所具有的U散射、质量差异散射、声子和电子引起的散射、应力场和空位引起的散射和光学声子共振);(2)固相结构单元的边界引起的声子散射;(3)由于固相结构单元界面处的相互接触引起的声子散射.对于上述3种散射作用引起的声子平均自由程,可按照Matthiessen定律计算材料的声子平均自由程:

$$\frac{1}{A_{ph}} = \frac{1}{A_v} + \frac{1}{A_s} + \frac{1}{A_r}, \quad (23)$$

式中, A_v 为声子体积热阻引起的散射的声子平均自由程, 根据块体材料热导率、比热以及声子平均声速反推得到:

$$A_v = A_{\text{bulk}} = \frac{3\lambda_{\text{bulk}}}{\rho c_V v_a}, \quad (24)$$

A_{bulk} 是根据块体材料热导率计算得到的与体积热阻相对应的声子平均自由程, 相当于没有考虑尺度效应与界面效应存在时的材料的声子平均自由程. 这一部分热阻主要是由 U 散射过程、质量差异(杂质)造成的散射过程等引起的. A_T 和 A_S 分别为固相结构单元界面处的相互接触引起的声子散射以及由于声子与边界的碰撞引起的边界散射所对应的声子平均自由程.

根据 Dames 和 Chen^[59] 的工作, 刘育松^[13] 对气凝胶纳米尺度的固体骨架热导率进行了计算. 其中, 界面接触散射声子平均自由程计算式采用^[13]

$$A_T = 3LT_d, \quad (25)$$

式中 T_d 是声子界面透射率, 当固相结构单元界面两边是同一种物质时, $T_d=0.5$. L 是固相结构单元的长度, $L = \sqrt{d^2 - a^2}$, a 为固相结构单元相互接触的界面的直径, d 为固相结构单元的直径.

对于声子与边界的碰撞引起的边界散射所对应的声子平均自由程, 刘育松^[13] 在计算固体骨架热导率时, 以热流方向的不同分为了两类情况进行考虑, 分别为热流方向沿着骨架方向(纵向热流)以及热流方向垂直于骨架方向(横向热流), 见图 5. 对于纵向热流以及横向热流两类情况, 分别按照公式(26)以及(27)计算其边界散射的声子平均自由程^[13]:

$$A_s = \frac{1+p}{1-p} a, \quad (26)$$

$$A_s = \frac{1+p}{1-p} d, \quad (27)$$

式中, p 为边界的镜面率. 假设固相结构单元的边界

图5 二氧化硅气凝胶固相结构单元模型^[13]

Figure 5 Solid unit structure model of silica aerogel^[13]

和相互接触界面均为全漫散射界面, 则 $p=0$.

根据公式(23)~(27), 可以分别推导得到纵向热流以及横向热流两种情况下的固体骨架的热导率与结构参数之间的变化关系.

纵向热流时,

$$\lambda_{\text{eff,L}} = \frac{\lambda_b}{1 + \frac{A_{\text{bulk}}}{a} + \frac{A_{\text{bulk}}}{3LT_d}}. \quad (28)$$

横向热流时,

$$\lambda_{\text{eff,T}} = \frac{\lambda_b}{1 + \frac{A_{\text{bulk}}}{d}}. \quad (29)$$

Bi 等人^[17] 与刘育松^[13] 工作类似, 同样按照 Dames 和 Chen^[59] 的分类方法, 将气凝胶固体骨架材料中的声子散射过程分为体积热阻引起的散射、边界引起的散射以及固相结构单元界面引起的声子散射, 并考虑了纳米尺度下边界散射和界面散射对固体热导率的影响, 见图 6. 与刘育松^[13] 模型不同的地方在于, 他们认为热流在气凝胶中的传递并不严格平行于或者垂直于骨架颗粒, 并且声子的散射既依赖于

图6 (网络版彩色)气凝胶结构以及超晶格纳米线结构^[17]. (a) 气凝胶骨架结构以及固体颗粒接触界面; (b) 气凝胶固体颗粒结构尺寸定义; (c) 两段超晶格纳米线接触界面

Figure 6 (Color online) Schematic of aerogel and superlattice nanowire^[17]. (a) Aerogel backbone and interface between aerogel particles; (b) definition of geometry size of aerogel backbone; (c) interface between two segments of superlattice nanowire

接触面直径,也依赖于固体颗粒直径,因此对于边界散射,其依据Matthiessen定律,提出了如下的边界散射声子平均自由程计算式:

$$\Lambda_s = \frac{1}{a} \frac{2A_{\text{inter}}}{A_{\text{eff}}} + \frac{1}{d_p} \frac{A_{\text{sphere}}}{A_{\text{eff}}}, \quad (30)$$

式中, A_{inter} 和 A_{sphere} 分别是界面面积以及球形颗粒覆盖面积. A_{eff} 是气凝胶骨架材料单个颗粒的有效原子散射面积, $A_{\text{eff}} = A_{\text{sphere}} + 2A_{\text{inter}}$.

此外,对于界面散射引起的声子平均自由程,他们采用下式进行计算:

$$\Lambda_T = 3LT_d/2, \quad (31)$$

$$T_d = \frac{C_{V,B}v_B}{C_{V,B}v_B + C_{V,A}v_A} \frac{a^2}{d_p^2}. \quad (32)$$

除上述一些针对气凝胶骨架材料固体热导率的理论计算模型外, Zhang^[40]在其专著中,探讨了由于尺寸的纳米结构化所导致的固体热导率的降低作用,表 2 总结了一些考虑尺寸效应的纳米尺度固体材料热导率理论计算模型.

2.2.3 数值模拟方法

对纳米尺度固相材料导热的数值模拟方法大致可以分为基于求解Boltzmann输运方程的模拟方法以及分子动力学模拟方法. 同样地,在这里首先主要介绍基于Boltzmann输运方程的数值求解方法,而将分子动力学方法模拟固体传热的方法放在最后统一介绍.

本文之前已经介绍了Boltzmann输运方程,具体

见公式(15). 因为Boltzmann输运方程对于任何满足某种统计分布的所有系综粒子都是适用的,所以通过对声子Boltzmann输运方程的求解,可以得到固体内部的声子热量传递规律.

对公式(15),如果假设声子不受到外部力的作用,并定义声子强度 I_ω 为特定方向上的单位面积、单位频率、单位固体角的能量传输率:

$$I_\omega(x, \Omega, t) = \frac{1}{4\pi} \sum_p v_a h\omega fD(\omega). \quad (33)$$

则将公式(33)代入Boltzmann输运方程(公式(15))中,推导可以得到与辐射传递方程类似的声子辐射输运方程:

$$\frac{1}{v_a} \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + \mu \frac{\partial I_\omega}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_\omega}{\partial y} + \zeta \frac{\partial I_\omega}{\partial z} = \frac{I_\omega^* - I_\omega}{v_a \tau}, \quad (34)$$

式中, μ, η, ζ 分别为某个特定方向在 3 个坐标方向上的方向余弦. 其中, $\mu = \cos\theta$, $\eta = \sin\theta\cos\phi$, $\zeta = \sin\theta\sin\phi$. θ 为极角, ϕ 为方位角.

公式(15)及(34)分别是固体内部热量传递的基本控制方程——Boltzmann输运方程及其推导得到的声子辐射输运方程,通过对两个方程的求解即可得到固体内部热量传递规律,揭示尺寸、颗粒形态、接触形态等多种因素对纳米尺度固体传热的影响.

Chen^[60]通过求解Boltzmann输运方程发现,当固体颗粒尺寸远大于固体声子的平均自由程时,固体的传热行为与宏观条件下一致,满足Fourier导热定律;而当颗粒接近或小于声子平均自由程时,颗粒的传热速率则显著减小,导致颗粒的温度上升远高

表 2 考虑尺寸效应的纳米尺度固体材料热导率理论计算模型

Table 2 Theoretical models of solid thermal conductivity which take the size effect into account

模型	使用条件
(1) 纳米薄膜	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_b} = \frac{A_{\text{eff}}}{A_b} = \frac{1}{1+Kn}$ 薄膜厚度尺寸远小于块体材料声子平均自由程, $d \ll \Lambda_b$
(2) 纳米薄膜	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_b} = \frac{A_{\text{eff}}}{A_b} = \left[1 + \frac{Kn}{1+\ln(Kn)} \right]^{-1}$ 薄膜厚度尺寸远小于块体材料声子平均自由程, $d \ll \Lambda_b$ 适用于 $Kn > 5$
(3) 纳米薄膜	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_b} = \frac{A_{\text{eff}}}{A_b} = \left(1 + \frac{Kn}{m} \right)^{-1}$ 适用于 $Kn < 1$, m 为经验常数, 对于薄膜 $m \approx 3$ 对 $1 < Kn < 5$ 的情况, 可通过模型(2)和(3)插值计算纳米薄膜热导率
(4) 纳米薄膜	$\frac{\lambda_{\text{eff},z}}{\lambda_b} = \frac{A_{\text{eff},z}}{A_b} = \left(1 + \frac{Kn}{2-Kn^{-1}} \right)^{-1}$ 考虑固体传热的各向异性, 适用于 $Kn > 5$, 对 $Kn < 1$ 的情况, 应采用模型(3), m 取值 3
(5) 纳米导线	$\frac{\lambda_{\text{eff},w}}{\lambda_b} = \frac{A_{\text{eff},z}}{A_b} = \left[1 + \frac{Kn}{1-(4Kn)^{-1}} \right]^{-1}$ 适用于 $Kn > 5$, 对 $Kn < 1$ 的情况, 应采用模型(3), m 取值 4/3

于Fourier导热定律所预测的数值。Chen^[60]认为这种现象是由于纳米尺度下颗粒的传热的非局部和非热平衡特性所引起的。根据研究结果, Chen提出了一个近似的用来计算纳米颗粒热导率的计算公式。Wang等人^[61]在研究纳米流体的等效热导率中, 采用Chen所提出的公式描述悬浮纳米颗粒的颗粒热导率:

$$\lambda_s = \frac{3r^*/4}{3r^*/4+1} \lambda_{\text{bulk}}, \quad (35)$$

$r^*=r/\Lambda$ 是固体颗粒的无量纲半径, Λ 是固体声子平均自由程, r 为固体颗粒半径。Zhao等人^[46]以及Xie等人^[38]在对气凝胶材料热导率的计算工作中, 均采用公式(35)对纳米尺度固相骨架颗粒的热导率进行了尺寸效应的修正。

Zeng和Liu^[62]应用玻尔兹曼输运方程, 采用求解辐射传热的方法, 求解了微米和纳米圆柱形和球形壳体的有效热导率。他们的计算结果表明, 对于圆柱壳结构材料, 其等效热导率同时受到薄膜厚度以及内部圆柱直径的影响; 而对于球壳结构材料, 其等效热导率主要受到内部球体尺寸的影响。

氧化硅气凝胶材料中颗粒互相接触, 因此Han等人^[63]建立了一种气凝胶颗粒的三维球台形结构模型, 并结合声子热输运的LBM方法对声子Boltzmann输运方程进行了求解。同时, 基于所建立的模型, 研究了尺度以及结构参数对纳米颗粒导热特性的影响规律, 以及不同温度下, 氧化硅纳米颗粒导热特性对温度的依赖特性。

综上对气凝胶材料中的固相传热计算模型总结, 可以看出:

(1) 基于一定实验数据所总结出的经验关联式计算模型, 其优点仍然是形式简单、使用方便, 但缺点是经验关联式的适用范围小, 且不能关联纳米尺度下的颗粒尺寸、颗粒形状、颗粒接触形态、颗粒组成等各种因素对固体传热的影响。同时, 需要注意的是, 公式(17)计算得到的固相热导率是根据实验数据直接剥离得到的固相导热对总体热导率的贡献, 而非纳米尺度固体骨架的热导率;

(2) 从动力学理论的角度出发所建立的固相热导率的理论计算模型, 考虑了多种效应对声子平均自由程的影响, 并继而将尺寸效应、界面效应等因素对固体热导率的影响囊入到固相热导率计算模型当中。目前来看, 理论模型可以计算结构较为简单的情况, 例如球形颗粒、圆柱形、纳米薄膜等, 但还不能

计算结构更为复杂的纳米颗粒的固相热导率;

(3) 基于玻尔兹曼输运方程以及声子辐射输运方程的数值求解方法, 可以通过数值求解声子输运方程, 得到固体材料的热导率。相比较于前两种方法, 数值求解方法计算复杂, 但可以反映各因素对热导率的影响, 也可以考虑复杂结构的情况。但目前文献中的计算仍然集中在一些简单结构的情况, 对于气凝胶堆积结构等复杂结构, 还未见到采用此类方法计算的相关工作。

2.3 辐射传热计算模型

气凝胶材料对辐射传热而言为参与性介质, 材料内部的辐射传热属于介质辐射。当辐射光射入材料内部时, 材料会对辐射产生吸收、折射以及反射等作用, 表现出来即材料对辐射存在吸收或者散射等衰减作用。常温下, 介质内部的辐射传热也许并不显著, 但在高温条件下, 辐射传热不可忽略。尤其是, 对于常见的氧化硅气凝胶材料, 其在高温下对波长为 3~8 μm 的近红外辐射具有较强的透过性, 因而导致氧化硅气凝胶高温条件下传热显著增强, 材料热导率随温度的升高显著上升^[18,19]。

辐射传递方程: 假设在一个发射、吸收、散射的参与性介质内, 在位置 s , 辐射能量传递方向 Ω 上, 根据能量守恒可以推出辐射能在介质中传递的控制方程——辐射传递方程。

吸收、发射、散射性介质内辐射传递方程的表达式为^[64,65]

$$\begin{aligned} \frac{dI_\lambda(s, s)}{ds} = & -(\sigma_{a\lambda} + \sigma_{s\lambda})I_\lambda(s, s) + \sigma_{a\lambda}I_{b\lambda}(s) \\ & + \frac{\sigma_{s\lambda}}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(s, s_i)\Phi_\lambda(s_i, s)d\Omega_i, \end{aligned} \quad (36)$$

其中, $I_\lambda(s, s)$ 为空间位置 s 、传输方向 s 、光谱 λ 对应的辐射强度; $\sigma_{a\lambda}$ 和 $\sigma_{s\lambda}$ 分别为介质内的谱带吸收、谱带散射, 两者之和为谱带衰减系数 $\sigma_{e\lambda}$; $\Phi_\lambda(s_i, s)$ 为散射相函数。

辐射传递方程是一个积分-微分方程, 对于非灰材料的三维辐射传递问题中, 该方程共包括3个空间变量、2个空间方向的角坐标变量以及1个波长等合计6个自变量。同时, 辐射传递方程也是一个非线性方程, 除非在某些简单情况下, 否则很难得到方程的精确解。因而需要对微分-积分形式的辐射传递方程进行一定的假设近似, 才能对其进行求解。

对于辐射传递方程近似求解的方法大致可以分为两类:一类是由于材料本身的相关特性,忽略辐射在材料中传递时某些物理行为.例如材料吸收率非常小时,可以忽略材料对于辐射的吸收或发射作用,从而将辐射传递方程中,对应的吸收辐射以及发射辐射的部分去掉;材料对辐射散射效应很小时,可以将辐射传递方程中的散射项去掉.又如,在某些极限情况下,材料对辐射光谱的吸收、散射效果极强或者极弱时,则可以在这些极限情况下,简化得到辐射传递方程的近似方程,如光学厚近似以及光学薄近似等.另一类求解辐射传递方程的近似求解方法,是对传递方程进行一定的数学近似,首先将空间坐标以及方向坐标采用一定的方法进行离散,并将方程中的微分、积分项采用差分或者加权求和等近似的方法代替,形成一组空间辐射强度的方程组,并继而借助于计算机对辐射传递方程进行求解.此类方法的代表有离散坐标法、有限容积法等.

2.3.1 忽略某些物理行为的近似方法

对公式(36),如果忽略散射效应,则公式(36)可变为

$$\frac{dI_{\lambda}(s, s)}{ds} = -\sigma_{a\lambda} I_{\lambda}(s, s) + \sigma_{a\lambda} I_{b\lambda}(s). \quad (37)$$

又假设如果忽略衰减作用,即没有吸收和散射作用,则公式(36)可变为

$$\frac{dI_{\lambda}(s, s)}{ds} = \sigma_{a\lambda} I_{b\lambda}(s). \quad (38)$$

2.3.2 光学薄近似

光学薄介质,是指光学厚度(衰减系数和材料特征厚度的乘积)远小于1的介质.光学薄介质中,辐射光子的平均自由程远远大于介质的特征尺寸.因而,辐射光将从一个表面直接到达另一个表面(基本不参与介质内的吸收、散射等作用),其能量在介质中被吸收的数量基本可以忽略不计.光学薄近似仅限情况是介质的光学厚度为零,即介质在辐射传递的过程中不参与辐射换热.此时,辐射能从表面传递到表面,中间没有发生介质的吸收或发射.

在光学薄近似情况下,平行平板的两个边界上的辐射热流可以计算为^[65]

$$q_{\lambda 0,1} = \frac{\varepsilon_{\lambda,1} e_{\lambda b,1} + \varepsilon_{\lambda,2} e_{\lambda b,2} (1 - \varepsilon_{\lambda,1})}{1 - (1 - \varepsilon_{\lambda,1})(1 - \varepsilon_{\lambda,2})}, \quad (39)$$

$$q_{\lambda 0,2} = \frac{\varepsilon_{\lambda,2} e_{\lambda b,2} + \varepsilon_{\lambda,1} e_{\lambda b,1} (1 - \varepsilon_{\lambda,2})}{1 - (1 - \varepsilon_{\lambda,1})(1 - \varepsilon_{\lambda,2})}. \quad (40)$$

2.3.3 光学厚近似

如果介质为光学厚介质,则介质对辐射的衰减作用较强,辐射能的传递路程很短,其能量的传递特性趋同于固体导热,仅取决于邻近区域的状态.利用这种特性,可以将辐射传递方程进行简化,简化得到的辐射控制方程即称之为光学厚近似,也叫Rossland扩散近似^[65,66].

根据Rossland扩散近似,辐射热流可由下式表示:

$$q_r(x) = -\frac{4}{3\sigma_{e,R}} \frac{\partial e_b}{\partial x} = -\frac{4}{3\sigma_{e,R}} \frac{\partial n^2 \sigma T^4}{\partial x}, \quad (41)$$

或

$$q_r(x) = -\frac{16}{3\sigma_{e,R}} n^2 \sigma T^3 \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (42)$$

这里, T 为介质局部温度, e_b 为黑体辐射强度, n 为样品的平均折射指数, σ 为 Stefan-Boltzmann 常数, λ_r 为辐射热导率, $\sigma_{e,R}$ 为 Rossland 平均衰减系数,需要根据材料的光谱衰减系数进行计算,计算公式如下^[65]:

$$\frac{1}{\sigma_{e,R}} = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_{e,\lambda}} \cdot \frac{\partial e_{b\lambda}}{\partial e_b}, \quad (43)$$

式中, $\sigma_{e,\lambda}$ 为光谱衰减系数.

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_{b\lambda}}{\partial e_b} &= \frac{\partial}{\partial e_b} \left(\frac{2\pi C_1}{\lambda^5 \{ \exp[(C_2/\lambda)(\sigma e_b)^{1/4}] - 1 \}} \right) \\ &= \frac{\pi C_1 C_2}{2 \lambda^6} \frac{\sigma^{1/4}}{e_b^{5/4}} \frac{\exp[(C_2/\lambda)(\sigma e_b)^{1/4}]}{\{ \exp[(C_2/\lambda)(\sigma e_b)^{1/4}] - 1 \}^2}, \end{aligned} \quad (44)$$

式中, 常数 $C_1 = 0.59552137 \times 10^{-16} \text{ W m}^2/\text{sr}$, $C_2 = 0.014387752 \text{ m K}$.

2.3.4 双通量模型

假设辐射强度在某一立体角范围内均匀分布,则利用此思想可以将积分-微分形式的辐射传递方程简化为一组有关辐射强度或热流密度的线性微分方程,此即为 Schuster-Schwarschild 近似法,或者称为热流法.

双通量模型即假设一维辐射传热时, x 正向分量的所有辐射强度与角度无关且为一常数, x 负向分量的所有强度也与角度无关且为另一常数^[65]:

$$I(\tau, \mu) = \begin{cases} I^-(\tau), & -1 < \mu < 0, \\ I^+(\tau), & 0 < \mu < 1. \end{cases} \quad (45)$$

将公式(45)代入公式(36),得

$$\mu \frac{dI(\tau)}{d\tau} = (1 - \omega) I_b(\tau) - I(\tau) + \frac{\omega}{2} (I^+ + I^-), \quad -1 < \mu < 1. \quad (46)$$

对公式(46)在上下两个半球空间内分别进行积分,可以得到正向辐射强度以及负向辐射强度的两个微分方程^[65]:

$$\frac{1}{2} \frac{dI^+}{d\tau} = (1-\omega)I_b(\tau) - I^+ + \frac{\omega}{2}(I^+ + I^-), \quad (47)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{dI^-}{d\tau} = (1-\omega)I_b(\tau) - I^- + \frac{\omega}{2}(I^+ + I^-). \quad (48)$$

若假设 q_x^+ 和 q_x^- 分别为沿正 x 方向和负 x 方向单位面积的辐射热流密度,则可将公式(47)和(48)变换为辐射热流密度的微分方程^[65]:

$$\frac{dq_x^+}{dx} = \kappa E_b - (\kappa + \sigma_s)q_x^+ + \frac{\sigma_s}{2}(q_x^+ + q_x^-), \quad (49)$$

$$\frac{dq_x^-}{dx} = -\kappa E_b + (\kappa + \sigma_s)q_x^- - \frac{\sigma_s}{2}(q_x^+ + q_x^-). \quad (50)$$

因为此方法将辐射强度分解为两个方向的常数分量,因此也被称为双通量近似法.对于二维以及三维几何结构辐射传热,也可以将双通量模型推广至四通量模型或者六通量模型.需要说明的是Schuster-Schwarschild近似法通常在光学薄($\tau_L \rightarrow 0$)的条件下计算准确,而且此方法也不适用于具有强烈各向异性散射的辐射传热问题.

2.3.5 离散坐标法

辐射传热与方向相关,为了对辐射传递方程进行求解,可将辐射强度在整个空间内,分成若干个不同的离散方向,通过对这些离散方向上的辐射强度进行求解,即可得到辐射传递方程的近似解,此即为离散坐标法.这个方法最早是由Chandrasekhar^[67]对Schuster-Schwarschild近似法进行扩展得到的.

公式(36)已经给出了吸收、发射、散射性介质内辐射传递方程的表达式.三维直角坐标系(x, y, z)下,采用离散坐标法对公式(36)进行离散,并将公式(36)中右端的积分项近似由数值积分代替,则辐射传递方程被离散为如下形式^[64,65]:

$$\begin{aligned} & \xi^m \frac{dI_{\lambda}^m}{dx} + \eta^m \frac{dI_{\lambda}^m}{dy} + \mu^m \frac{dI_{\lambda}^m}{dz} \\ & = -(\sigma_{ek})I_{\lambda}^m + \sigma_{a\lambda}I_{b\lambda}(s) + \frac{\sigma_{s\lambda}}{4\pi} \left[\sum_{l=1}^{NQ} w^l I_{\lambda}^l \Phi_{\lambda}^{m,l} \right], \end{aligned} \quad (51)$$

式中, ξ^m, η^m, μ^m 分别为辐射传输方程中各个方向的方向余弦, w^l 为积分的权系数.上角标 l 以及 m 表示空间方向离散的第 l 个和第 m 个立体角, N 为 4π 空间方向离散的立体角总数; $\Phi_{\lambda}^{m,l}$ 为离散后的相函数.

对不透明、漫反射、漫发射边界壁面(下标 w 表示壁面),辐射边界条件为

$$I_{\lambda,w}(s) = \varepsilon_{\lambda,w}I_{b\lambda,w} + \frac{1-\varepsilon_{\lambda,w}}{\pi} \int_{n_w \cdot s_i < 0} I_{\lambda,w}(s_i) |n_w \cdot s_i| d\Omega_i, \quad (52)$$

式中, $\varepsilon_{\lambda,w}$ 为壁面谱带发射率; n 为壁面法向矢量.

除以上辐射传递方程的近似求解方法以外,还有不同类型的对辐射方程的近似方法以及数值模拟方法,如有限容积法、离散传递法等,可参阅相关的文献^[64,65].

2.3.6 气凝胶材料辐射传热计算

以上综述了几种介质内辐射能传递的求解方法.对于气凝胶材料,前期的学者分别采用了这几种不同的处理方法对其内部的辐射传热进行计算.

二氧化硅气凝胶材料对于红外辐射,在不同的波长光谱下具有不同的吸收辐射的能力.为了计算气凝胶材料的辐射传热,Zeng等人^[19,68]将透过气凝胶材料的辐射传热分为两部分:(1)气凝胶材料对辐射传热吸收较强,光学厚度较大(大于1)的部分,采用光学厚近似,描述材料中的辐射传热;(2)气凝胶材料对辐射传热吸收较弱,光学厚度较小(小于1)的部分,采用光学薄近似,描述材料中的辐射传热.这样二氧化硅气凝胶的辐射热流即可分为两部分进行表示:

$$q_r = q_r(t_{L\lambda} > 1) + q_r(t_{L\lambda} \leq 1), \quad (53)$$

其中,光学薄部分的辐射传热热流为

$$q_r(t_{L\lambda} \leq 1) = \int_{\lambda, t_{L\lambda} \leq 1} \frac{e_{b\lambda}(T_1) - e_{b\lambda}(T_2)}{1/\varepsilon_{1\lambda} + 1/\varepsilon_{2\lambda} - 2 + [1/(1 - \bar{\varepsilon}_{m\lambda}/2)]} d\lambda, \quad (54)$$

$$\bar{\varepsilon}_{m\lambda} = 1 - 2E_3(t_{L\lambda}) = 1 - 2 \int_0^1 \mu \exp(-t_{L\lambda}/\mu) d\mu. \quad (55)$$

而对于光学厚部分的辐射传热热流,则采用Rossland扩散近似模型进行计算:

$$q_r(t_{L\lambda} > 1) = -\frac{16\sigma T^3}{3\sigma_{e,R}} \frac{dT}{dx}, \quad (56)$$

式中, $\sigma_{e,R}$ 为Rossland平均衰减系数,其计算方法见公式(43).

Lu等人^[69,70]在计算气凝胶材料的辐射热导率时,直接将气凝胶材料做光学厚介质进行处理,并采用Rossland扩散近似描述材料内的辐射传热.即辐射热流采用如下公式计算:

$$q_r(x) = -\frac{16}{3\sigma_{e,R}} n^2 \sigma T^3 \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (57)$$

这里, T 为介质局部温度, e_b 为黑体辐射强度, n 是样品的平均折射指数, σ 为斯蒂芬-波耳兹曼常数, λ_r 为辐射热导率, $\sigma_{e,R}$ 为Rossland平均衰减系数.

由于光学厚近似(Rossland扩散近似)形式简单, 且其辐射热流的表达式与傅里叶导热定律类似, 因而计算材料的整体等效热导率非常简单方便.

前面已经提到, 气凝胶材料对于部分波段的光谱具有较强的透过性, 遮光效果较差. 因而, 在现在的气凝胶材料制备过程中, 常向其中添加遮光剂颗粒, 增强材料的辐射抑制能力. 一般而言, 在添加遮光剂颗粒后, 气凝胶材料在整个光谱段均具有较高的光谱衰减系数, 满足光学厚近似的假设条件, 因而目前大多数关于气凝胶隔热材料辐射传热的计算, 都采用的是Rossland光学厚近似模型, 例如Lee等人^[44,71], Zhao等人^[46,51,72,73], Wei等人^[31-33,52], Xie等人^[38]以及Yu等人^[74]. 且基于Rossland光学厚近似模型所计算的材料整体等效热导率均与实验所报道的数据较为一致.

Zhao等人^[43]根据有限扩散堆积方法(Diffusion-Limited Cluster-cluster Aggregation, DLCA)构建了气凝胶纳米多孔材料的随机结构. 他们采用双通量模型对气凝胶材料内部的介质辐射传热进行了数值计算, 继而与能量方程耦合计算, 研究纳米尺度下的气凝胶材料热量传递规律, 以及孔隙/颗粒尺寸、颗粒接触长度、纳米粒子孔隙率等因素对等效热导率的影响规律. 然而, 如前所述, 双通量模型通常在光学薄的条件下计算准确, 用这种方法对气凝胶材料内部的介质辐射传热问题计算是否合适, 值得商榷.

离散坐标法作为直接对辐射传递方程进行求解的数值方法, 较之Rossland扩散近似及双通量模型方法等, 能够更精确地计算材料内部的介质辐射传热问题. 且其应用没有光学厚近似假设或者光学薄近似假设等前提条件, 对于各向异性的辐射换热问题也能够进行计算. 同时, 采用离散坐标法对辐射传递方程进行求解, 可以很方便地同能量方程进行耦合数值计算, 揭示材料内部的辐射导热的多模式耦合传热作用. 但是, 其相比较于其他方法, 计算复杂, 因而目前还很少见到应用于气凝胶材料当中的辐射传热计算. 本课题组^[75]前期对以气凝胶材料为基体材料, 并在内部添加遮光剂颗粒的复杂多相材料的辐射导热耦合传热问题进行了数值计算, 并根据数值计算结果得到了材料的辐射导热耦合等效热导率.

采用的方法即为离散坐标法求解介质内部辐射传热, 并结合有限容积法求解能量方程, 最终完成介质内辐射导热耦合传热问题的求解. 根据计算结果, 采用离散坐标法最终计算得到的材料等效热导率在光学厚度较大的情况下, 与Rossland光学厚近似得到结果非常接近. 而在光学厚度较小的情况下, 因为光学厚近似条件不再满足, 两者的计算结果相差非常大. 由此可见, 在光学厚近似条件满足的情况下, 采用离散坐标法对材料的辐射传热进行计算, 计算复杂, 且与Rossland光学厚近似的计算结果接近, 因而这可能是导致此类辐射数值计算方法在气凝胶材料辐射传热问题工程计算中较少应用的一个原因. 但是, 需要说明的是, 相比较于Rossland光学厚近似等辐射热导率理论计算方法, 离散坐标法等此类辐射数值计算方法可以得到材料内更加细致的辐射传热信息, 对于认识材料内辐射传热的机理具有重要意义.

综上, 在气凝胶材料内部辐射传热计算中, 常见的几种求解方法. 其中, 光学厚近似模型(Rossland扩散近似模型)因为其计算相对简单, 且大部分气凝胶材料在添加遮光剂后, 其光谱特性满足光学厚近似, 因而应用最广. 光学薄近似模型, 由于与气凝胶材料的实际光谱特性不符, 基本没有应用. 只有Zeng等人^[19,68]曾在其研究当中, 将气凝胶辐射热流分为光学薄部分以及光学厚部分, 并结合以上两种模型分别进行计算. 双通量模型作为一种简化的数值求解模型, 可与能量方程联合求解, 但是, 其计算精度不高, 且其通常在光学薄的条件下计算准确, 因而该方法原则上不适用于气凝胶材料内部的辐射传热计算, 目前仅Zhao等人^[43]应用此方法对气凝胶材料辐射传热进行计算. 离散坐标法作为一种直接对辐射传递方程进行求解的数值计算方法, 能够更准确地计算材料内部的辐射传热问题, 且可与能量方程联合求解, 反映辐射导热耦合换热问题; 但此方法计算复杂, 而且对气凝胶材料这种光学厚度较大的材料, 应用此数值计算方法的结果与Rossland光学厚近似计算结果相差不大, 因而目前在文献中较少采用. 需要说明的是, 上述的几种方法本质上都是宏观的计算辐射传热的方法, 即将气凝胶材料作为均匀介质进行处理, 并在计算过程中, 应用材料整体所表现出来的光谱辐射特性, 例如应用红外光谱变换仪测量得到的材料光谱衰减系数等. 对于纳米尺度下的辐射传热的新的特点, 例如文献[40]中所讲到的由于纳

米颗粒之间的距离非常小,而导致的辐射热流远远超过经典辐射理论预测值的近场辐射效应等情况,这些方法是不能够考虑计算的。

另外,辐射传热计算中,一种重要的求解方法为 Monte Carlo 光线追迹法。关于此方法的基本原理,可参见文献[64,65,76]。Monte Carlo 方法求解辐射问题的基本特点是将辐射传输过程分为发射、反射、吸收、散射等一系列过程,并建立每个过程的概率模型,通过追踪、统计大量光束在介质中的最终归宿,从而得到介质内部的辐射统计结果。由此可见,应用 Monte Carlo 方法对气凝胶材料辐射问题进行计算,可以深度揭示气凝胶材料的孔隙率、凝胶颗粒粒径等多种因素对辐射传热的影响。但是需要说明的是, Monte Carlo 方法求解辐射传热的一个基本假设是光线与介质的反射、散射等满足几何光学假设,而气凝胶颗粒尺寸一般为纳米尺度量级,与一般的光线波长相比非常小,即几何光学假设失效。因而,在应用 Monte Carlo 方法求解气凝胶材料内辐射传热问题时,需要首先解决的是如何考虑几何光学假设失效时,光线与纳米颗粒的作用情况。同时, Monte Carlo 方法计算辐射传热问题,相比较于离散坐标法,其需要更大的计算资源。基于以上原因,目前在公开报道的文献当中,还没有见到 Monte Carlo 方法应用于气凝胶材料的辐射传热计算。

2.4 气凝胶纳米多孔材料及其复合材料整体热导率计算模型

本部分着重介绍关于气凝胶纳米多孔材料及其复合材料整体的等效热导率计算模型。整体等效热导率计算模型需要囊括之前所介绍的关于气相、固相以及辐射等各个部分的计算模型,并根据一定的简化假设,或理论推导,或数值计算,计算得到包含各个影响因素的材料整体的等效热导率。

2.4.1 经验模型

在早期的研究中, Fricke 等人^[54]通过实验测量手段测量了气凝胶材料热导率随密度的变化情况,并将材料整体的等效热导率分解为气相热导率的贡献、固相热导率的贡献以及辐射热导率的贡献 3 部分。通过对这 3 部分热导率实验数据的拟合, Fricke 等人^[54]得到了各个部分热导率与密度的函数关系。因此,在之后计算材料整体等效热导率时, Fricke 等人^[54]采用所拟合的经验公式,直接将以上 3 部分热导率相加:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r. \quad (58)$$

同时期的研究中, Lu 等人^[69,77]以及 Hümmer 等人^[78]同样采用直接将气凝胶材料中的气相热导率贡献、固相热导率贡献以及辐射热导率贡献直接线性相加的办法,得到材料整体的等效热导率。例如, Hümmer 等人^[78]根据上述关系式,提出如下的气凝胶材料整体热导率计算公式:

$$\lambda(\rho) = \lambda_1(\rho/\rho_1)^{1.5} + \lambda_2(\rho/\rho_2)^{-0.6} + \lambda_3(\rho/\rho_1)^{-1}(T/T_1)^3, \quad (59)$$

式中, $\lambda_1=0.002 \text{ W/(m K)}$, $\lambda_2=0.010 \text{ W/(m K)}$, $\lambda_3=0.004 \text{ W/(m K)}$, $\rho_1=70 \text{ kg/m}^3$, $T_1=300 \text{ K}$ 。

采用直接相加的办法将各不同模式传热对总体热导率的贡献值相加的办法,形式简单、处理方便,因而在随后的研究中,仍然有学者采用此类办法对气凝胶材料整体的等效热导率进行计算,如 Deng 等人^[25]、Lee 等人^[44]、张贺新^[79]、Reichenauer 等人^[21]、Swimm 等人^[22]、Hemberger 等人^[48]以及 Hayase 等人^[80]。但是,这种计算方法,通常在其模型中都有几个没有具体物理意义的经验常数;另外,例如公式(59)的计算模型,是将不同模式的热导率总结归纳为气凝胶材料密度的函数形式。这种公式往往是针对特定的条件提出,不能扩展到其他工况下的热导率预测中去,因而其应用受到限制,预测的有效性及准确性也需要验证。

2.4.2 等效电路法

气凝胶材料整体热导率理论计算模型的一个重要建立方法,是针对一定结构,通过等效电路法得到相应的计算模型。

Zeng 等人^[50]在研究气凝胶材料等效热导率时,采用了 3 种典型的结构单元用来表征气凝胶材料这种纳米多孔网络材料,分别为交叉方杆结构、交叉圆柱杆结构以及交叉球杆结构。并在一维传热的假设下,利用等效电路法,分别对 3 种情况下的气凝胶材料等效热导率进行计算。

Wei 等人^[32,52]在硬硅钙石复合气凝胶隔热材料的等效热导率研究当中,采用了 Zeng 等人^[50]所提出的交叉球杆结构模型对气凝胶基体材料的等效热导率进行了计算。同时,他以一个典型的结构单元用来表征硬硅钙石复合气凝胶隔热材料的结构,并在以上两种结构模型的基础上,采用等效电路法对复合材料的等效热导率进行了理论推导,获得了硬硅钙石复合气凝胶隔热材料等效热导率的理论解析表达式。

与Zeng等人^[50]以及Wei等人^[32,52]类似, Lu等人^[51]以及Zhao等人^[46]在计算气凝胶复合材料等效热导率的研究当中, 同样应用交叉球杆结构表征气凝胶基体材料的纳米多孔结构. 同时, 根据气凝胶复合材料的结构特点, 提出表征气凝胶复合功能添加物微米尺度的典型结构单元. 之后, 根据等效电路法确定气凝胶纳米多孔材料以及气凝胶复合材料的等效热导率理论计算公式.

现有的大多数研究^[32,46,50~52]均采用一些规则结构用来表征气凝胶材料的纳米多孔结构(交叉球杆结构). 这种规则的结构可以简化对气凝胶材料的传热分析, 但是同样牺牲了对气凝胶材料复杂的纳米多孔结构的考虑. 通过对现有的关于气凝胶材料微结构特点的文献调研可以发现, 气凝胶材料在一定尺度范围内是满足分形结构特点的. 基于这个原因, 采用分形结构可以更好地反映气凝胶材料的微观结构特点, 因此笔者在文献[38]中, 介绍了所提出的一种分形交叉球杆模型, 用以描述气凝胶基体材料的纳米多孔结构, 并分析气凝胶材料纳米尺度的热量传递规律. 在分形交叉球杆模型的基础上, 同样采用等效电路法推导得到了气凝胶纳米多孔材料的等效热导率理论计算公式. 为了计算气凝胶复合材料等效热导率, 我们根据等效介质理论计算模型, 对气凝胶中添加遮光剂颗粒以及纤维的复合材料等效热导率采用一种混合模型进行考虑, 并利用Mie理论结合Rossland扩散近似计算材料的辐射热导率, 从而获得复合材料整体的等效热导率理论计算模型^[38]. 在本文的第2.5节中, 将以前期的工作(文献[38])为例, 具体介绍气凝胶材料从纳米尺度到微米尺度的等效热导率计算模型建立步骤.

以上是现有的一些关于气凝胶材料及其复合材料整体的等效热导率理论计算模型. 这些理论计算模型的特点是, 首先基于材料的结构特点, 提出用来表征材料的典型结构单元, 继而在此结构模型的基础上, 利用等效电路法推导得到材料的等效热导率理论计算公式. 此类模型能够反映出材料结构以及基本物性参数等对整体热导率的影响, 但是对于不同的材料需要建立不同的结构模型, 并得到不同的热导率理论计算公式. 同时, 因为利用等效电路法推导计算材料的等效热导率, 因而必须满足一维传热的假设.

2.4.3 数值计算方法

材料等效热导率的计算模型除上述的基于实验数据的经验关联式计算模型以及基于等效电路法推导得到的理论计算模型外, 还有一类重要的方法, 即基于对材料内部能量方程求解的数值计算模型. 材料内部热量传递的能量方程为

$$\nabla(\lambda_i \cdot \nabla T_i) = 0, \quad (60)$$

上式为仅考虑导热传热情况下的能量方程, 如需考虑介质辐射传热, 则需要与前节所述的辐射传递方程进行联立求解, 并在能量方程(公式(60))添加辐射热流的散度项, 实现导热与辐射两种不同传热模式的耦合求解.

在开展数值计算之前, 仍然需要针对气凝胶材料的典型结构, 重构出适合于数值计算的结构重构模型. 针对气凝胶纳米尺度孔隙结构及骨架颗粒的纳米多孔结构特点, Spagnol等人^[81,82]同时采用了周期性的二维规则分形Von Koch雪花结构以及一种有限扩散堆积模型(Diffusion-Limited Cluster-cluster Aggregation, DLCA)生成的二维不规则的随机结构用来代表气凝胶材料的复杂结构. 在这两种结构的基础上, Spagnol等人^[81,82]通过数值方法求解稳态的导热方程, 从而获得了不同密度情况下的材料等效热导率. Spagnol等人^[81,82]采用DLCA方法生成的二维随机结构, 从形式上与气凝胶材料的纳米多孔结构非常类似, 但是他所重构的结构是二维的, 因而不能体现气凝胶三维球形颗粒的空间堆积结构特点.

应用DLCA方法生成气凝胶纳米多孔材料三维颗粒堆积随机结构的研究已经较多, 例如Ma等人^[83], Primera等人^[84]以及Pierce等人^[85], 但他们均没有针对材料的等效热导率进行计算, 因而在本文中也不再介绍.

最近, Zhao等人^[43]采用了DLCA方法生成了三维随机颗粒堆积结构用以表征气凝胶纳米多孔材料的典型结构, 并继而采用数值方法对材料的辐射导热耦合等效热导率进行了计算. 导热计算方面, 主要采用一种有限差分的方法对能量方程进行了计算. 辐射传热计算方面, 采用的是前面提到过的双通量模型进行求解, 在获得辐射热流散度后, 添加入能量方程源项中, 从而与导热问题进行耦合求解. 由于气凝胶材料的孔隙以及骨架颗粒均为纳米量级, 而上述的数值方法中, 不论是有限差分方法求解导热或者是双通量模型求解辐射传热, 其本质上都是一种基

于连续介质模型的宏观计算方法,因而原则上是不能适用于纳米尺度下的导热以及辐射传热的计算的. Zhao等人^[43]应用这些方法对气凝胶纳米多孔材料传热计算的折中办法,是将尺度效应对气相导热、固相导热以及辐射传热的影响均纳入到各自的传热模型中,并作为基本物性参数输入到数值方法中进行计算的.

采用类似办法处理气凝胶纳米多孔材料等效热导率的还有Bi等人^[45].他们采用了四种三维规则结构用来表示气凝胶纳米多孔材料的典型结构,分别为正三棱柱结构、立方体结构、正六棱镜结构以及八面体结构(图7).并采用宏观数值方法求解能量方程用以确定气凝胶材料的等效热导率.尺寸效应对气相导热以及固相导热的影响同样包含在气相热导率以及固体骨架热导率当中,并作为数值计算的基本物性参数输入到模型中.同时,其模型中并未考虑辐

射传热对热导率的影响.

以往的针对气凝胶复合隔热材料的等效热导率的预测,主要是通过等效电路法对简化的复合材料结构进行理论求解.这些理论推导方法虽然计算方便,但是难以考虑复合材料中纤维的随机分布特性对复合材料等效热导率的影响.为了考虑纤维随机分布的复杂结构对材料等效热导率的影响,本课题组^[86]提出了一种分布方式可控的纤维-气凝胶复合绝热材料三维等效结构的随机生成方法,并采用基于格子玻尔兹曼方法的数值方法求解了纤维增强气凝胶复合隔热材料的等效热导率.图8为随机生成的不同分布方式的纤维-气凝胶结构.基于所生成的结构模型,数值预测结果与理论计算结果及相关实验结果吻合良好,表明随机结构模型能够有效地预测纤维-气凝胶复合材料的等效热导率.

2.4.4 总结

对于气凝胶纳米多孔材料及其复合材料整体热导率的计算模型的建立方法,仍然有经验关联式法、理论解析法以及数值计算方法3类.其中,经验关联式法应用范围较窄.理论解析法建立的一般过程是,首先针对不同材料提炼出材料的典型结构单元,并利用等效电路法等得到材料整体的热导率计算公式.此类方法能够反映材料结构以及基本物性等参数对整体热导率的影响.但其推导过程中做了一维传热假设,认为各传热方向互不影响,因此理论推导的热导率计算模型与实际情况有一定偏差.数值求解方法则是基于特定结构以及一定的边界条件和初始条件,采用数值方法计算材料内的传热情况,获取温度场信息等,并进而得到材料整体的热导率.这种方法

图7 (网络版彩色)气凝胶结构模型示意图^[45]. (a) 气凝胶骨架结构; (b) 正三棱柱结构; (c) 正立方体结构; (d) 八面体结构; (e) 正六棱镜结构

Figure 7 (Color online) Schematic of aerogel structures^[45]. (a) Aerogel backbone; (b) regular triangular prism; (c) cube; (d) octahedron; (e) regular hexagonal prism

图8 (网络版彩色)3种不同分布方式的纤维-气凝胶结构^[86]. (a) 平行于传热方向; (b) 垂直于传热方向; (c) 随机分布

Figure 8 (Color online) Three fiber-aerogel structures^[86]. (a) Parallel to heat transfer direction; (b) perpendicular to heat transfer direction; (c) randomly distributed

足够精确,而且也能够考虑各种影响因素对传热的影响.但是其缺点是计算复杂,且只能得到离散的数值结果,如果需要满足在工程上的材料热导率的快速预测,则需要进行大量计算,并根据数值计算得到的结果,提炼出适用于不同情况的热导率计算模型.

2.5 氧化硅气凝胶材料等效热导率计算模型

以本课题组前期开展的纳米多孔氧化硅气凝胶等效热导率理论计算模型的建立为例,来具体说明气凝胶复合隔热材料的整体等效热导率的计算过程.氧化硅气凝胶是一种性能优良的纳米多孔隔热材料,其纳米多孔材料结构十分复杂,热传导过程与材料微观结构密切相关.根据相关的文献报道,氧化硅气凝胶材料在一定尺度内具有分形特征^[15],因此采用分形结构可恰当地描述气凝胶材料的基本结构.同时,氧化硅气凝胶材料在实际使用中,还经常添加纤维及遮光剂等,用以增强材料的强度以及红外遮蔽性能.因此,课题组以氧化硅气凝胶纳米尺度的分形结构为基础,同时考虑其中添加纤维或者遮光剂的情况,分析材料内部的热量传递方式,并建立材料的等效热导率计算模型^[38].

气凝胶隔热材料内的热量传递主要包括气相导热、固相导热以及辐射传热3种方式,对气凝胶材料,其总体等效热导率计算公式可写为

$$\lambda_{\text{aerogel}} = \lambda_{\text{cond}} + \lambda_r, \quad (61)$$

其中 λ_{cond} 及 λ_r 表示的是材料的气固耦合等效热导率及辐射热导率.

2.5.1 气固耦合等效热导率计算模型

如前所述,气凝胶材料为球形颗粒胶连形成的,并具有分形结构特征.因此课题组结合Sierpinsky海绵体分形结构以及交叉球杆结构,提出如图9所示的交叉分形球杆结构作为气凝胶材料的基本结构单元,并用以分析材料内部的热量传递^[38].

定义边长比 γ 为分形结构的一级结构中间孔隙边长与立方体边长之比(γ 与分形结构的分形维数相关).假设气凝胶气相以及固相骨架热导率分别为 λ_g , λ_s ,球形颗粒半径为 r .颗粒之间相互接触,且接触面直径与颗粒直径之比为 a ,则根据等效电路法,推导可得交叉分形球杆结构一级结构和二级结构的等效热导率计算式为

图9 分形交叉球杆结构^[38]. (a) 一级结构; (b) 二级结构

Figure 9 Fractal-intersecting sphere model^[38]. (a) First stage; (b) second stage

$$\lambda_{\text{e,op}}^1 = 4\lambda_{\text{unit}} \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^2 + \frac{4\lambda_{\text{unit}}\lambda_g\gamma(1-\gamma)}{2\lambda_g(1-\gamma) + 2\lambda_{\text{unit}}\gamma} + \lambda_g\gamma^2, \quad (62)$$

$$\lambda_{\text{e,op}}^2 = 4\lambda_{\text{e,op}}^1 \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^2 + \frac{4\lambda_{\text{e,op}}^1\lambda_g\gamma(1-\gamma)}{2\lambda_g(1-\gamma) + 2\lambda_{\text{e,op}}^1\gamma} + \lambda_g\gamma^2, \quad (63)$$

式中, λ_{unit} 的计算式为

$$\lambda_{\text{unit}} = \left\{ \frac{-2\lambda_s^2\lambda_g}{(\lambda_g - \lambda_s)^2} \ln \left(1 + M \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} - 1 \right) \right) - M \frac{2\lambda_g\lambda_s}{\lambda_s - \lambda_g} \right\} + a^2\lambda_s, \quad (64)$$

式中, $M = \cos(\arcsin(a))$.

公式(62)和(63)为气凝胶基体材料气固耦合热导率 λ_{ac} 的迭代计算式,按照不同要求确定材料分形级数后,即可进行计算.本文计算均采用二级分形结构,则基体材料的气固耦合热导率 λ_{ac} 为 $\lambda_{\text{e,op}}^2$.整体热导率表达式确定后,则需要分别确定气相热导率 λ_g ,固相热导率 λ_s 以及分形结构边长比 γ .2.1节回顾了各个气相热导率的传热计算模型,在这里选择Zeng等人^[49]给出的气相热导率计算模型,如果气凝胶材料孔隙中的气体为空气,则气相热导率可以计算为

$$\lambda_g = \frac{60.22 \times pT^{-0.5}}{0.25S_s\rho_{\text{por}}\varphi + 4.01 \times 10^4 \times pT^{-1}}, \quad (65)$$

式中, p 为气体压力,Pa; T 为气体温度,K; S_s 为气凝胶比表面积, m^2/kg ; ρ_{por} 为气凝胶密度, kg/m^3 ; φ 为气凝胶孔隙率.

根据2.2节中的介绍,气凝胶颗粒的固相热导率,可以采用Wang等人^[61]计算纳米尺度颗粒等效热导率的修正计算式进行计算:

$$\lambda_s = \frac{3r^*/4}{3r^*/4 + 1} \lambda_{\text{bulk}}, \quad (66)$$

式中, $r^* = r/l$ 是气凝胶颗粒的无量纲半径, r 为固体颗

粒半径, l 是二氧化硅声子平均自由程。

公式(62)和(63)中, 边长比 γ 直接与气凝胶具体结构相关, 根据边长比 γ 与孔隙率的关系, 可以得到其相应的计算公式:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1 + 2\gamma^3 - \sqrt{\frac{6}{\pi}(1-\phi)}}{3}}. \quad (67)$$

通过上述计算, 可以得到气凝胶基体材料的气固耦合热导率 λ_{ac} . 气凝胶使用过程中会添加纤维及遮光剂等功能添加物, 这些功能添加物会与气凝胶纳米多孔材料共同组成一种多相复合材料, 因此在得到气凝胶纳米多孔材料等效热导率后, 还需要建立多相材料的等效热导率计算模型(图 10). 功能添加物直径等特征尺寸一般为微米量级, 而气凝胶材料孔隙为纳米尺度量级, 因而在考虑材料当中的纤维及遮光剂等添加物时, 可以将气凝胶看作均匀介质. 一般而言, 遮光剂颗粒细小, 且均匀分布在气凝胶材料中, 因此可采用等效介质理论当中的Maxwell公式计算遮光剂复合气凝胶材料的整体导热热导率^[87]:

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_{ac}} = 1 + \frac{3(\alpha-1)\phi_{op}}{(\alpha+2) - (\alpha-1)\phi_{op}}, \quad (68)$$

其中, λ_e 为气凝胶与遮光剂整体导热热导率, λ_{ac} 为气凝胶热导率, $\alpha = \lambda_{op}/\lambda_{ac}$ 为遮光剂与气凝胶热导率之比, ϕ_{op} 为遮光剂颗粒体积分数。

对添加纤维的气凝胶材料, 因为纤维的具体分布形态等会对传热性能产生影响, 因而需要对不同纤维分布形态的情况分别考虑, 建立相应的传热计算模型. 常见的纤维分布形态有空间随机分布以及

在垂直于热流方向的平面上随机分布等. 对这两种情况, 可分别采用Hamilton模型及串联模型对其热导率进行计算, Hamilton及串联模型分别如下^[87]:

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_{ac}} = \frac{\alpha + (n-1) + (n-1)(\alpha-1)\phi_f}{\alpha + (n-1) + (1-\alpha)\phi_f}, \quad (69)$$

$$\lambda_e = \frac{\lambda_f \cdot \lambda_{ac}}{\phi_f \cdot \lambda_{ac} + (1-\phi_f) \cdot \lambda_f}, \quad (70)$$

公式中, n 为形状因子, 对纤维取值为 6; $\alpha = \lambda_f/\lambda_{ac}$ 为纤维与气凝胶热导率之比; ϕ_f 为纤维体积分数。

综上, 气凝胶基体导热热导率可采用公式(62)及(63)计算. 得到气凝胶基体导热热导率后, 复合材料导热热导率可视情况分别采用公式(68)~(70)计算。

2.5.2 辐射热导率计算模型

对于气凝胶复合隔热材料, 由于其光学厚度很大, 满足光学厚近似, 因此可采用 2.3 节中介绍的Rossland近似考虑材料内部的辐射传热. 根据Rossland近似, 材料辐射热导率为

$$\lambda_{rad} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\sigma_{eR}}. \quad (71)$$

这里, 辐射热导率的计算, 首先需要确定材料的Rossland衰减系数 σ_{eR} . 而 σ_{eR} 又与气凝胶基体材料的光谱衰减系数, 遮光剂以及纤维的光谱衰减系数相关, 分别用 $\sigma_{e\lambda,ac}$, $\sigma_{e\lambda,op}$, $\sigma_{e\lambda,f}$ 表示. 因此, 确定基体材料、遮光剂以及纤维的光谱衰减系数是计算材料辐射热导率的关键。

气凝胶基体的光谱衰减系数, 可根据相应材料的红外光谱测量数据确定, 遮光剂以及纤维的光谱衰减系数 $\sigma_{e\lambda,op}$, $\sigma_{e\lambda,f}$ 采用Mie辐射理论计算得到. 这里, 不再叙述相应的计算模型, 具体可参阅文献[38].

假设遮光剂颗粒为球形粒子, 根据Mie理论, 球形颗粒受到入射波的照射, 其对入射波的散射因子、衰减因子、吸收因子的计算公式分别如下:

$$Q_{s\lambda} = \frac{C_{s\lambda}}{\pi r^2} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2], \quad (72)$$

$$Q_{e\lambda} = \frac{C_{e\lambda}}{\pi r^2} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}[a_n + b_n], \quad (73)$$

$$Q_{a\lambda} = Q_{e\lambda} - Q_{s\lambda}, \quad (74)$$

式中, Re 为取实部的符号, r 为粒子半径, χ 为尺度参数, $D=2r$, $Q_{s\lambda}$ 与 $Q_{e\lambda}$ 为散射及衰减因子, a_n 与 b_n 称为Mie散射系数, 它们均是球形颗粒复折射系数 $(n-ki)$ 的函数, 其具体计算表达式可查阅文献[88].

图 10 混合模型示意图. (a) 气凝胶基体; (b) 气凝胶基体+遮光剂; (c) 气凝胶基体+纤维; (d) 气凝胶基体+遮光剂+纤维

Figure 10 Schematic of mixing model. (a) Nanoporous aerogel materials; (b) aerogel with opacifier particles; (c) aerogel with fibers; (d) aerogel with opacifier particles and fibers

求得单个粒子的辐射参数之后,需要对所有粒子进行考虑,得到粒子群的辐射参数.假定粒子在材料中分布稀疏,各粒子之间散射互不影响,属独立散射,则粒子群的衰减、散射与吸收系数为单个粒子的代数和.若材料中所有粒子粒径相同,则散射系数、吸收系数、衰减系数可表达为

$$\sigma_{s\lambda} = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n D_i^2 N_i Q_{s\lambda,i} = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^n Q_{s\lambda,i} \frac{f_{v,i}}{D_i} = \frac{3}{2} Q_{s\lambda} \frac{f_v}{D}, \quad (75)$$

$$\sigma_{a\lambda} = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n D_i^2 N_i Q_{a\lambda,i} = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^n Q_{a\lambda,i} \frac{f_{v,i}}{D_i} = \frac{3}{2} Q_{a\lambda} \frac{f_v}{D}, \quad (76)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{e\lambda} &= \sigma_{s\lambda} + \sigma_{a\lambda} = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n D_i^2 N_i Q_{e\lambda,i} \\ &= \frac{3}{2} \sum_{i=1}^n Q_{e\lambda,i} \frac{f_{v,i}}{D_i} = \frac{3}{2} Q_{e\lambda} \frac{f_v}{D}, \end{aligned} \quad (77)$$

式中, N_i 为 i 粒径的粒子数密度, n 为粒径数, $f_{v,i}$ 为 i 粒径粒子的体积百分比, $f_{v,i} = \pi D_i^3 N_i / 6$.

掺杂入气凝胶材料中的纤维会对辐射产生散射作用,同时也能吸收一部分辐射.因此,纤维的加入有利于增加整个材料对辐射的衰减作用,抑制辐射传热,提高材料的隔热性能.

纤维材料一般长约 3~4 mm,直径在 3~7 μm ,长度远大于直径,计算时,将纤维看作无限长圆柱,并应用 Mie 理论对于无限长圆柱的相关理论进行求解.根据 Mie 理论,无限长圆柱受到入射波的照射,其对入射波的散射因子、衰减因子的计算公式分别如下:

$$Q_{s\lambda,I}(\alpha) = \frac{2}{\chi} \left\{ |b_{0I}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[|b_{nI}|^2 + 2 |a_{nI}|^2 \right] \right\}, \quad (78)$$

$$Q_{e\lambda,I}(\alpha) = \frac{2}{\chi} \text{Re} \left(b_{0I} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{nI} \right), \quad (79)$$

$$Q_{s\lambda,II}(\alpha) = \frac{2}{\chi} \left\{ |a_{0II}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[|a_{nII}|^2 + |b_{nII}|^2 \right] \right\}, \quad (80)$$

$$Q_{e\lambda,II}(\alpha) = \frac{2}{\chi} \text{Re} \left(a_{0II} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_{nII} \right) = \frac{2}{\chi} \text{Re}(T_2(\theta = 0^\circ)), \quad (81)$$

$$Q_{s\lambda} = \frac{1}{2} (Q_{s\lambda,I} + Q_{s\lambda,II}), \quad Q_{e\lambda} = \frac{1}{2} (Q_{e\lambda,I} + Q_{e\lambda,II}). \quad (82)$$

上述表达式中的 a_{nI} , b_{nI} , a_{nII} , b_{nII} 称为米氏散射系数,均为纤维材料复折射系数 $(n - ki)$ 的函数,其具体表达式可参见相关文献[88].

求得单根纤维辐射特性参数后,若知道纤维材料随粒径以及排布方向的分布函数,可对所有纤维积分获得纤维材料整体的辐射特性参数. Cunningham

和 Lee^[89] 提出了纤维材料整体辐射特性参数的计算公式:

$$\begin{aligned} &\{\bar{\sigma}_{e\lambda}, \bar{\sigma}_{s\lambda}, \bar{\sigma}_{a\lambda}\} \\ &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \int_0^\infty 2r \{Q_{e\lambda}, Q_{s\lambda}, Q_{a\lambda}\} N(r(\mathbf{R}_f)) d\mathbf{r} d^2 F, \end{aligned} \quad (83)$$

$d^2 F$ 和 $N(r(\mathbf{R}_f))$ 分别是纤维的空间分布函数以及数量分布函数,积分的上下限 $(\zeta_{f1}, \zeta_{f2}, \omega_{f1}, \omega_{f2})$ 表明纤维分布的角度范围,如果纤维在空间上是任意分布的,则辐射系数和角度无关.因为纤维材料的各向异性特性,其排布方式对辐射的影响较大,因此需要对不同分布方式的纤维分别进行对应的处理.

当纤维在空间中随机分布时,纤维材料整体辐射特性参数计算公式为

$$\{\bar{\sigma}_e, \bar{\sigma}_s, \bar{\sigma}_a\} = \frac{2f_v}{\pi r} \int_0^{\pi/2} \{Q_e, Q_s, Q_a\} \cos \phi d\phi. \quad (84)$$

当纤维沿某个特定方向分布时,纤维材料整体辐射特性参数计算公式为

$$\{\bar{\sigma}_e, \bar{\sigma}_s, \bar{\sigma}_a\} = \frac{2f_v}{\pi r} \{Q_e, Q_s, Q_a\}. \quad (85)$$

当纤维在一个特定平面上自由分布时,纤维材料整体辐射特性参数计算公式为

$$\sigma_\lambda(\xi_{inc}) = \frac{f_v}{\pi^2 a} \int_0^{2\pi} \{Q_e, Q_s, Q_a\} \delta\left(\xi_f - \frac{\pi}{2}\right) d\omega_f. \quad (86)$$

根据公式确定复合材料整体的辐射热导率后,则可按照公式(61)最终获得材料整体的等效热导率计算模型.

2.5.3 计算结果及模型验证

根据所建立的等效热导率计算模型,分别对文献中所报道的气凝胶基体多孔材料^[32]、石英纤维增强气凝胶复合材料^[71]以及 TiO_2 遮光剂复合气凝胶隔热材料^[37]的等效热导率进行计算,并与文献中相关实验数据进行比较.

图 11 为本文的气凝胶纳米多孔材料热导率分形计算模型与多组实验结果的对比,可以看到,热导率理论计算结果与实验结果吻合良好,表明模型可有效应用于实际气凝胶复合隔热材料等效热导率的预测计算.

2.6 气凝胶材料传热的分子动力学模拟

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, MDS)是以组成系统的所有分子为基本研究对象,采用经典力学或经典量子力学方法对所有分子的动力

图 11 (网络版彩色)气凝胶纳米多孔材料热导率分形计算模型与多组实验结果的对比^[38]. (a) 气凝胶热导率随温度的变化, $p=100 \text{ kPa}$; (b) 气凝胶热导率随压力的变化, $T=300 \text{ K}$, $\rho_{ae}=114 \text{ kg/m}^3$; (c) TiO_2 复合气凝胶热导率计算结果与实验结果的对比; (d) 石英纤维增强氧化硅气凝胶热导率理论计算结果与实验结果的对比

Figure 11 (Color online) Comparison of predicted thermal conductivity value and experimental results of nanoporous aerogel insulation materials^[38]. (a) Variation of thermal conductivity of silica aerogel with temperature, $p=100 \text{ kPa}$; (b) VARIATION of thermal conductivity of silica aerogel with pressure, $T=300 \text{ K}$, $\rho_{ae}=114 \text{ kg/m}^3$; (c) comparison of predicted thermal conductivity value and experimental results of silica aerogel doped with TiO_2 ; (d) comparison of predicted thermal conductivity value and experimental results of silica aerogel doped with silica fiber

学方程进行求解, 从而获得系统的微观状态和演变规律的一种分子模拟方法. 同时, 通过对系统微观状态的统计力学分析和计算, 最终获得系统的宏观表现和特性^[90]. 一般而言, 只要求解系统的温度不是特别低, 分子的质量不是特别小, 采用经典力学方法求解分子的动力学方程精度已经满足要求, 因此在热科学中使用的主要是经典分子动力学模拟. 分子动力学在热科学中的应用主要是在微尺度系统的输运过程、相变与界面现象、薄膜沉积和微加工等问题的研究^[91].

采用分子动力学方法对纳米尺度的气相及固相传热进行模拟已有很多相关的研究^[92-98]. 然而, 专门针对气凝胶纳米多孔材料这种复杂结构的材料的

整体传热特性以及热导率模拟计算的研究还较少报道. 更多的是针对一些纳米颗粒或者纳米线结构的材料传热特性的分子动力学模拟以及热导率计算, 例如Mahajan等人^[93]采用了两种分子动力学方法分别对氧化硅纳米颗粒以及氧化硅纳米线热导率进行了模拟计算. 其采用的两种分子动力学方法分别是: (1) 平衡态分子动力学模拟方法, 利用Green-Kubo关系式确定材料热导率, 采用这种方法计算的纳米颗粒的热导率结果出现了较大的震荡情况, 因而可能不适用于纳米颗粒及纳米线等情况下的材料热导率计算, 同时这种方法的计算代价也相对较高; (2) 非平衡态分子动力学模拟方法, 采用附加一定方向的热流, 用来扰动系统的状态, 并进而通过宏观方法中

的温度梯度和热流之间的关系,确定材料的热导率.在Mahajan等人^[93]的研究中,他们首先利用非平衡态分子动力学方法对块材氧化硅材料热导率进行计算,并获得了与实验结果以及之前学者的研究较为一致的结果.之后,他们对于一个含600个原子的氧化硅纳米颗粒热导率进行了计算,结果表明纳米颗粒热导率为0.589 W/(m K),低于块材氧化硅材料的热导率数值.

针对氧化硅纳米多孔结构材料,Coquil等人^[92]采用非平衡态分子动力学模拟计算了材料的热导率.模拟当中,采用Müller-Plathe方法对系统施加一定的热流,并通过对系统原子微观状态的分析计算,统计平均得到系统温度及其梯度,进而根据傅里叶导热定律确定材料的热导率.分子动力学模拟当中最重要的分子间作用势函数选择在非晶氧化硅材料中广泛应用的BKS势能函数模型.通过用一定孔隙大小的球形孔隙代替原来材料结构中的一些特定区域原子,从而形成纳米多孔氧化硅材料.基于上述的结构模型以及分子动力学模型,Coquil等人^[92]研究了不同系统尺寸大小、不同孔隙直径大小以及不同孔隙率等对热导率的影响.其研究结果表明:氧化硅纳米多孔材料的热导率与孔隙大小无关而仅与孔隙率大小相关.需要说明的是Coquil等人^[92]在计算氧化硅纳米多孔材料热导率时,将其中的孔隙中气相热导率赋值为零进行计算的,即其所计算的热导率为对应模型,在不考虑气相传热贡献时,仅考虑热量沿固体传热的固相热导率贡献值;另外,其所计算的氧化硅材料结构也不是本文所指的氧化硅气凝胶纳米多孔网络结构,而是指在其中人为生成的一定数量的球形孔隙的纳米多孔结构.

Ng等人^[98]采用经典的分子动力学方法模拟了氧化硅气凝胶材料的固体热导率.他们首先基于一种负压断裂的方法,用以产生氧化硅气凝胶材料的三维骨架网络结构,并进而采用非平衡态分子动力学模拟方法模拟气凝胶材料的固体骨架结构中的固相传热热导率.其中,在势能函数选取方面,Ng等人^[98]将“24-6”Lennard-Jones势函数添加到应用较广泛的BKS势函数中,用以模拟非晶氧化硅气凝胶材料中的原子间作用势.采用上述方法,Ng等人^[98]对块体非晶氧化硅材料热导率进行了模拟计算,并获得了与文献相一致的计算结果.同时根据其模拟结果,采用负压断裂方法可以产生比较合理的气凝胶纳米多

孔结构.与文献报道不同的是,根据其计算结果,氧化硅气凝胶材料的固相热导率与密度存在线性变化的关系.而根据之前的Fricke等人^[54]的实验结果,气凝胶固相热导率与密度是幂指数变化关系,且幂指数约为1.5.但总体上看,热导率的模拟计算结果与实验结果还处于同一量级.与Coquil等人^[92]工作类似,Ng等人^[98]所计算的固相热导率不是气凝胶固体骨架热导率的描述,是对整体的三维网络结构的固相热导率的计算,即固相热导率对总体热导率的贡献.Ng等人^[98]针对气凝胶复杂结构的固相传热的分子动力学模拟计算没有考虑纳米多孔结构中的气相传热,也没有获得纳米孔隙中的气相传热规律以及气固耦合整体传热情况下的气凝胶材料热导率,因而其工作有待进一步推进,同时其工作也有待进一步细化,以便采用分子动力学模拟的方法,从基本的粒子运动状态出发,揭示固相颗粒尺寸大小、接触形态、气相孔隙尺寸大小、气相气氛等各因素对材料热导率的影响机制.

除上述的文献外,目前大多数关于气凝胶分子动力学模拟方面的研究,集中在揭示凝胶形成过程中的缩聚反应过程以及气凝胶材料纳米多孔结构的生成机制.例如,Bhattacharya和Kieffer^[99]采用一个基于反应力场的分子动力学模拟方法模拟了水相环境中的氧化硅气凝胶纳米多孔材料的溶胶凝胶合成过程.Rivas Murillo等人^[100]采用分子动力学方法研究了氧化硅气凝胶、干凝胶材料的结构以及机械特性.此外,还有诸如此类的大量文献[101~104],致力于采用计算机手段,从分子动力学角度出发,重建气凝胶材料的纳米多孔结构,并基于此分析材料的机械特性以及气凝胶材料的分形结构特性.

分子动力学模拟作为一种分子模拟的方法,虽然在模拟气凝胶纳米多孔结构的生成过程,以及分析材料的结构特性方面已经有了较多的研究^[99~104],但目前,其应用在气凝胶材料传热模拟方面的应用还较少.作为一种分子模拟方法,分子动力学从模拟基本粒子的运动状态出发,可以揭示颗粒尺寸大小、接触形态、气相孔隙尺寸大小、气相气氛等各因素对材料热导率的影响机制,但是在现有的研究工作中^[92,98],目前也只是针对气凝胶复杂结构的固相传热进行了模拟计算,而没有考虑纳米多孔结构中的气相传热以及气固耦合整体传热情况下的气凝胶材料热导率.因而,分子动力学模拟在气凝胶传热计算中的应用还有待进

一步推进,并且也需要进一步细化.

3 结论及展望

本文对现有的气凝胶纳米多孔材料内的传热计算模型进行了全面回顾. 传热计算模型的回顾主要分为5个部分分别进行介绍,依次为材料内的气相热导率计算模型、固相热导率计算模型、辐射传热计算模型、材料整体的热导率计算模型以及分子动力学模拟在气凝胶材料传热计算中的应用. 同时,在2.5节中,也以课题组前期的纳米多孔氧化硅气凝胶等效热导率研究工作为例,具体说明了气凝胶复合隔热材料的整体等效热导率计算模型建立过程.

(1) 气相热导率计算模型中目前应用较多的是Kaganer模型(公式(4))以及Zeng模型(公式(10)),以及根据这两个模型所拓展的相关的理论计算模型. 这些模型在实际的应用中,还需要结合相关的实验数据对其进行一定的修正,以便能够更好地与实验数据吻合. 关于气凝胶材料纳米尺度孔隙的气相热导率的数值模拟方法中,直接模拟Monte Carlo法因为计算复杂,且气凝胶材料结构的随机复杂性以及界面效应和耦合传热效应的复杂性等原因,目前在文献中还较少看到采用此类方法模拟气凝胶整体传热特性的报道. 但是,其作为一种模拟纳米尺度流动换热的数值计算方法,可以对气凝胶材料纳米尺度下的气固接触界面、狭缝区等特殊区域进行模拟,深入揭示纳米尺度下的气凝胶纳米多孔材料的气相传热的特殊传热机理,并利用所得到的结果修正完善理论模型.

(2) 固相热导率计算模型中,很多学者已经根据动力学理论的相关知识,结合声子平均自由程的概念,对纳米尺度下的固相热导率在尺寸效应、界面效应等特殊效应影响下的变化规律进行了研究探讨. 同时,基于求解玻尔兹曼输运方程以及声子辐射输运方程的固体热导率的数值计算方法也在近年来得到了应用. 然而需要说明的是,目前计算气凝胶纳米多孔材料固体热导率的理论模型仅可以计算结构较为简单的情况,例如球形颗粒、圆柱形、纳米薄膜等,还不能计算结构更为复杂的纳米颗粒的固相热导率;数值计算模型可以对复杂结构的固体颗粒热导率进行计算,但目前大部分的计算仍然集中在一些简单结构的情况,对于气凝胶纳米多孔材料堆积结构等复杂结构,此类方法还应用较少.

(3) 辐射热导率计算模型当中,因为计算的简单性,以及大部分气凝胶材料在添加遮光剂后,其光谱衰减系数一般都较大,满足光学厚近似,因而光学厚近似模型(Rosland扩散近似模型)是目前应用最广的辐射传热计算模型. 离散坐标求解方法是对辐射传递方程进行求解的数值计算方法,此方法能够更准确地计算材料内部的辐射传热问题,且可与能量方程联合求解,反映辐射导热耦合换热问题,因而是一种有效的求解材料内部辐射传热的方法,但目前在文献中还较少采用. 另外, Monte Carlo光线追迹法从辐射光线的角度出发,可很好考虑辐射传热,并可深度揭示气凝胶材料的孔隙率、凝胶颗粒粒径等多种因素对辐射传热的影响,因而是一种非常有趣和有前途的辐射计算方法. 但应用此方法求解气凝胶辐射传热问题,还需要克服纳米尺度下几何光学假设失效的问题.

(4) 对气凝胶纳米多孔材料及其复合材料整体热导率的计算模型的建立,目前采用的方法大都基于材料的典型结构单元,并利用等效电路法等得到材料整体的热导率计算模型. 此类方法因为在推导过程中做了一维传热假设,因而与实际情况有一定偏差. 整体传热模型更准确的建立方法是直接针对能量控制方程进行数值求解,并进而得到材料整体的热导率. 这种方法计算精确,但其缺点是计算复杂,且只能得到离散的数值结果. 因而如果需要对材料热导率进行快速预测,则需要在大量计算结果基础上,提炼出适用于不同情况的热导率计算模型.

(5) 分子动力学目前在气凝胶材料传热模拟方面应用的较少,但其计算的特点决定了,这种方法可以揭示颗粒尺寸大小、接触形态、气相孔隙尺寸大小、气相气氛等各因素对材料热导率的影响机理. 但目前现有的研究仅针对气凝胶复杂结构的固相传热进行了模拟计算,而没有考虑纳米多孔结构中的气相传热以及气固耦合整体传热情况下的气凝胶材料热导率. 因而,分子动力学模拟在气凝胶传热计算中的应用还有待进一步推进.

综上所述,虽然现在已有较多的对于气凝胶纳米多孔材料的传热研究,但气凝胶材料纳米尺度下的尺度效应、界面效应、耦合效应等特殊传热机理还需要深度研究,特别是针对气凝胶材料的以下几个方面的问题还需要继续探讨: (1) 采用适用于微纳米尺度的研究方法对材料纳米尺度下的气固接触界面、

狭缝区等特殊区域的传热特性进行研究; (2) 气凝胶纳米多孔材料复杂堆积结构的固相热导率以及整体热导率的准确计算; (3) 气凝胶材料纳米尺度的结构所带来的特殊的辐射传递效应的研究, 以及材料微

观结构对辐射传热的影响规律; (4) 基于气凝胶纳米多孔材料的热量传递机理分析, 掌握各个影响因素对传热性能的影响规律, 进而进一步优化、指导材料的设计, 并研发新型的高效隔热材料。

致谢 衷心感谢航天材料及工艺研究所胡子君研究员等同事给予的帮助。

参考文献

- 1 Aegerter M A, Leventis N, Koebel M M. *Aerogels Handbook*. New York: Springer, 2011
- 2 Hrubesh L W. Aerogel applications. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 335–342
- 3 Fesmire J E. Aerogel insulation systems for space launch applications. *Cryogenics*, 2006, 46: 111–117
- 4 Hengeveld D W, Mathison M M, Braun J E, et al. Review of modern spacecraft thermal control technologies. *HVAC&R Res*, 2010, 16: 189–220
- 5 Jones S. Aerogel: Space exploration applications. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, 40: 351–357
- 6 Evans O R. Aerogel insulation for the thermal protection of venus spacecraft. NASA SBIR 2005 Solicitation, 2005
- 7 Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energ Buidings*, 2011, 43: 761–769
- 8 Gurav J L, Jung I K, Park H H, et al. Silica aerogel: Synthesis and applications. *J Nanomater*, 2010, 2010: 1–11
- 9 Saboktakin A, Saboktakin M R. Improvements of reinforced silica aerogel nanocomposites thermal properties for architecture applications. *Int J Biol Macromol*, 2015, 72: 230–234
- 10 Neugebauer A, Chen K, Tang A, et al. Thermal conductivity and characterization of compacted, granular silica aerogel. *Energ Buidings*, 2014, 79: 47–57
- 11 Cuce E, Cuce P M, Wood C J, et al. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 34: 273–299
- 12 Yang S M, Tao W Q. *Heat Transfer* (in Chinese). 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006 [杨世铭, 陶文铨. 传热学. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2006]
- 13 Liu Y S. *Heat Transfer Mechanism and Thermal Design of Nanoporous Insulating Materials* (in Chinese). Beijing: University of Science and Technology, 2007 [刘育松. 纳米孔绝热材料的传热机理及热设计. 北京: 北京科技大学, 2007]
- 14 Hrubesh L W, Pekala R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels. *J Mater Res*, 1994, 9: 731–738
- 15 Good B S. Structure and thermal conductivity of silica aerogels from computer simulations. *Hydrogen Cycle-Gener Stor Fuel Cells*, 2006, 885: 227–232
- 16 Warriar P, Yuan Y, Beck M P, et al. Heat transfer in nanoparticle suspensions: Modeling the thermal conductivity of nanofluids. *Amer Instit Chem Eng J*, 2010, 56: 3243–3256
- 17 Bi C, Tang G H. Effective thermal conductivity of the solid backbone of aerogel. *Int J Heat Mass Transfer*, 2013, 64: 452–456
- 18 Wang J, Kuhn J, Lu X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO₂ powder and ceramic fibers. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 186: 296–300
- 19 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Theoretical modeling of carbon content to minimize heat transfer in silica aerogel. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 186: 271–277
- 20 Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. Effects of solid-gas coupling and pore and particle microstructures on the effective gaseous thermal conductivity in aerogels. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 1–15
- 21 Reichenauer G, Heinemann U, Ebert H P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Aspects*, 2007, 300: 204–210
- 22 Swimm K, Reichenauer G, Vidi S, et al. Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than 10 μm. *Int J Thermophys*, 2009, 30: 1329–1342
- 23 Gesser H D, Goswami P C. Aerogels and related porous materials. *Chem Rev*, 1989, 89: 765–788
- 24 Gao Q F, Zhang C R, Feng J. Progress of silica aerogel insulation composites (in Chinese). *J Mater Sci Eng*, 2009, 27: 302–307 [高庆福, 张长瑞, 冯坚. 氧化硅气凝胶隔热复合材料研究现状. 材料科学与工程学报, 2009, 27: 302–307]
- 25 Deng Z, Wang J, Wu A, et al. High strength SiO₂ aerogel insulation. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 101–104
- 26 Feng J, Gao Q F, Feng J Z, et al. Preparation and properties of fiber reinforced SiO₂ aerogel insulation composites (in Chinese). *J National Univ Defense Technol*, 2010, 32: 40–44 [冯坚, 高庆福, 冯军宗, 等. 纤维增强 SiO₂气凝胶隔热复合材料的制备及其性能. 国防科技大学学报, 2010, 32: 40–44]

- 27 Fomitchev D, Trifu R, Gould G. Fiber reinforced silica aerogel composites: Thermal insulation for high-temperature applications. *Eng Constr Oper Challenging Envir*, 2004: 968–975
- 28 Rhine W, Polli A, Deshpande K. Silica-aerogel composites opacified with $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. NASA Tech Briefs, 2009, MFS-32587-1
- 29 Paik J A, Sakamoto J, Jones S, et al. Composite silica aerogels opacified with titania. NASA Tech Briefs, 2009, NPO-44732
- 30 Janackovic D, Orlovic A, Skala D, et al. Synthesis of nanostructured mullite from xerogel and aerogel obtained by the non-hydrolytic sol-gel method. *Nanostruct Mater*, 1999, 12: 147–150
- 31 Wei G, Liu Y, Zhang X, et al. Radiative heat transfer study on silica aerogel and its composite insulation materials. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 362: 231–236
- 32 Wei G, Liu Y, Zhang X, et al. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. *Int J Heat Mass Transfer*, 2011, 54: 2355–2366
- 33 Wei G, Zhang X, Yu F. Thermal conductivity of xonotlite insulation material. *Int J Thermophys*, 2007, 28: 1718–1729
- 34 Zhang H, Qiao Y, Zhang X, et al. Structural and thermal study of highly porous nanocomposite SiO_2 -based aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356: 879–883
- 35 Zhang H X, He X D, He F. Microstructural characterization and properties of ambient-dried SiO_2 matrix aerogel doped with opacified TiO_2 powder. *J Alloys Compd*, 2009, 469: 366–369
- 36 Kuhn J, Gleissner T, Arduini-Schuster M C, et al. Integration of mineral powders into SiO_2 aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 186: 291–295
- 37 Kwon Y G, Choi S Y, Kang E S, et al. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation. *J Mater Sci*, 2000, 35: 6075–6079
- 38 Xie T, He Y L, Hu Z J. Theoretical study on thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material. *Int J Heat Mass Transfer*, 2013, 58: 540–552
- 39 Chen G. *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. New York: Oxford University Press, 2005
- 40 Zhang Z M. *Nano/Microscale Heat Transfer*. USA: McGraw-Hill Companies, 2007
- 41 Kistler S S. The relation between heat conductivity and structure in silica aerogel. *J Phys Chem*, 1935, 39: 79–86
- 42 Kaganer M G, Moscona A. *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering*. California: Israel Program for Scientific Translations Jerusalem, 1969
- 43 Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. A 3-D numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 1287–1297
- 44 Lee O J, Lee K H, Jin Yim T, et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 298: 287–292
- 45 Bi C, Tang G H, Hu Z J. Heat conduction modeling in 3-D ordered structures for prediction of aerogel thermal conductivity. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 73: 103–109
- 46 Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. An analytical model for combined radiative and conductive heat transfer in fiber-loaded silica aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 1303–1312
- 47 Dan D, Zhang H, Tao W Q. Effective structure of aerogels and decomposed contributions of its thermal conductivity. *Appl Therm Eng*, 2017, 72: 2–9
- 48 Hemberger F, Weis S, Reichenauer G, et al. Thermal transport properties of functionally graded carbon aerogels. *Int J Thermophys*, 2009, 30: 1357–1371
- 49 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Mean free path and apparent thermal conductivity of a gas in a porous medium. *J Heat Trans*, 1995, 117: 758–761
- 50 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. *J Heat Trans*, 1995, 117: 1055–1058
- 51 Lu G, Wang X D, Duan Y Y, et al. Effects of non-ideal structures and high temperatures on the insulation properties of aerogel-based composite materials. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 3822–3829
- 52 Wei G, Zhang X, Yu F. Effective thermal conductivity analysis of xonotlite-aerogel composite insulation material. *Int J Therm Sci*, 2009, 18: 142–149
- 53 Bi C, Tang G H, Tao W Q. Prediction of the gaseous thermal conductivity in aerogels with non-uniform pore-size distribution. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 3124–3128
- 54 Fricke J, Lu X, Wang P, et al. Optimization of monolithic silica aerogel insulants. *Int J Heat Mass Transfer*, 1992, 35: 2305–2309
- 55 He Y L, Wang Y, Li Q. *Lattice Boltzmann Method: Theory and Applications (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 2009 [何雅玲, 王勇, 李庆. 格子 Boltzmann 方法的理论及应用. 北京: 科学出版社, 2009]
- 56 Liu J. *Micro/Nano Scale Heat Transfer (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 2001 [刘静. 微米/纳米尺度传热学. 北京: 科学出版社, 2001]
- 57 Bird G A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. New York: Oxford University Press, 1994
- 58 Chen G. *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons*. New York: Oxford University Press, 2005
- 59 Dames C, Chen G. Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires. *J Appl Phys*, 2004, 95: 682–693

- 60 Chen G. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *J Heat Trans*, 1996, 118: 539–545
- 61 Wang B X, Zhou L P, Peng X F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *Int J Heat Mass Transfer*, 2003, 46: 2665–2672
- 62 Zeng T, Liu W. Phonon heat conduction in micro- and nano-core-shell structures with cylindrical and spherical geometries. *J Appl Phys*, 2003, 93: 4163–4168
- 63 Han Y F, Xia X L, Tan H P, et al. Modeling of phonon heat transfer in spherical segment of silica aerogel grains. *Phys B-Condens Matter*, 2013, 420: 58–63
- 64 Tan H P, Xia X L, Liu L H, et al. Numerical calculation of the infrared radiation characteristics and transmission: Computational thermal radiation (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2006 [谈和平, 夏新林, 刘林华, 等. 红外辐射特性与传输的数值计算: 计算热辐射学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006]
- 65 Siegel R, Howell J R. Thermal Radiation Heat Transfer. New York: Taylor & Francis, 2002
- 66 Yu Q Z. Principle of Radiation Heat Transfer (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2000 [余其铮. 辐射换热原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000]
- 67 Chandrasekhar S. Radiative Transfer. New York: Dover Publications Inc, 1960
- 68 Zeng S Q, Hunt A J, Greif R, et al. Approximate formulation for coupled conduction and radiation through a medium with arbitrary optical thickness. *J Heat Trans*, 1995, 117: 797–799
- 69 Lu X, Arduini-Schuster M C, Kuhn J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science*, 1992, 255: 971–972
- 70 Lu X, Caps R, Fricke J, et al. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 188: 226–234
- 71 Lee S C, Cunnington G R. Conduction and radiation heat transfer in high-porosity fiber thermal insulation. *J Thermophys Heat Transfer*, 2000, 14: 121–136
- 72 Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures. *J Phys D-Appl Phys*, 2013, 46: 015304
- 73 Wang X D, Sun D, Duan Y Y, et al. Radiative characteristics of opacifier-loaded silica aerogel composites. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 375: 31–39
- 74 Yu H T, Liu D, Duan Y Y, et al. Theoretical model of radiative transfer in opacified aerogel based on realistic microstructures. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 70: 478–485
- 75 Xie T, He Y L, Tao W Q. Numerical calculation of effective thermal conductivity for complex multiphase materials (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2012, 33: 1197–1200 [谢涛, 何雅玲, 陶文铨. 随机结构多孔介质等效热导率数值计算. 工程热物理学报, 2012, 33: 1197–1200]
- 76 Howell J R. The Monte Carlo method in radiative heat transfer. *J Heat Trans*, 1998, 120: 547–560
- 77 Lu X, Wang P, Arduini-Schuster M C, et al. Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 145: 207–210
- 78 Hümmer E, Lu X, Rettelbach T, et al. Heat transfer in opacified aerogel powders. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 145: 211–216
- 79 Zhang H X. Synthesis and insulating properties of SiO_2 xerogel doped with TiO_2 and $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers materials (in Chinese). Doctoral Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008 [张贺新. TiO_2 和六钛酸钾晶须掺杂 SiO_2 凝胶的制备及隔热性能研究. 博士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008]
- 80 Hayase G, Kugimiya K, Ogawa M, et al. The thermal conductivity of polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels with varied pore sizes for practical application as thermal superinsulators. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6525–6531
- 81 Spagnol S, Lartigue B, Trombe A, et al. Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media. *Europhys Lett*, 2007, 78: 46005
- 82 Spagnol S, Lartigue B, Trombe A, et al. Modeling of thermal conduction in granular silica aerogels. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, 48: 40–46
- 83 Ma H S, Roberts A P, Prévost J H, et al. Mechanical structure—Property relationship of aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 277: 127–141
- 84 Primera J, Hasmy A, Woignier T. Numerical study of pore sizes distribution in gels. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2003, 26: 671–675
- 85 Pierce F, Sorensen C M, Chakrabarti A. Computer simulation of diffusion-limited cluster-cluster aggregation with an Epstein drag force. *Phys Rev E*, 2006, 74: 021411
- 86 He C, He Y L, Xie T, et al. Predictions of the effective thermal conductivity for aerogel-fiber composite insulation materials using lattice Boltzmann method (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2013, 34: 742–745 [何超, 何雅玲, 谢涛, 等. 基于格子 Boltzmann 方法的纤维增强气凝胶复合材料等效热导率求解. 工程热物理学报, 2013, 34: 742–745]
- 87 Wang M, Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials. *Mater Sci Eng R*, 2008, 63: 1–30
- 88 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley-VCH, 1983
- 89 Cunnington G R, Lee S C. Radiative properties of fibrous insulations: Theory versus experiment. *J Thermophys Heat Transfer*, 1996, 10: 460–466
- 90 Rapaport D. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge: Cambridge University Press, 2004

- 91 Feng XL, Li Z X, Guo Z Y. Molecular dynamics study on thermal conductivity and discussion on some related topics (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2001, 22: 195–198 [冯晓利, 李志信, 过增元. 导热系数的分子动力学模拟研究及相关问题的探讨. *工程热物理学报*, 2001, 22: 195–198]
- 92 Coquil T, Fang J, Pilon L. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica. *Int J Heat Mass Transf*, 2011, 54: 4540–4548
- 93 Mahajan S S, Subbarayan G, Sammakia B G. Estimating thermal conductivity of amorphous silica nanoparticles and nanowires using molecular dynamics simulations. *Phys Rev E*, 2007, 76: 056701
- 94 Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *J Chem Phys*, 1997, 106: 6082–6085
- 95 Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys Rev B*, 2002, 65: 144306
- 96 Volz S G, Chen G. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals. *Phys Rev B*, 2000, 61: 2651–2656
- 97 Yoon Y G, Car R, Srolovitz D J, et al. Thermal conductivity of crystalline quartz from classical simulations. *Phys Rev B*, 2004, 70: 012302
- 98 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 Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 1350–1355
- 99 Bhattacharya S, Kieffer J. Molecular dynamics simulation study of growth regimes during polycondensation of silicic acid: From silica nanoparticles to porous gels. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1764–1771
- 100 Rivas Murillo 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 Non-Cryst Solids*, 2010, 356: 1325–1331
- 101 Nakano A, Bi L, Kalia R K, et al. Structural correlations in porous silica: Molecular dynamics simulation on a parallel computer. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 85–88
- 102 Nakano A, Bi L, Kalia R K, et al. Molecular-dynamics study of the structural correlation of porous silica with use of a parallel computer. *Phys Rev B*, 1994, 49: 9441–9452
- 103 Pohl P I, Faulon J L, Smith D M. Molecular dynamics computer simulations of silica aerogels. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 186: 349–355
- 104 Beckers J V L, de Leeuw S W. Molecular dynamics simulation of nanoporous silica. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 261: 87–100

A review of heat transfer models of nanoporous silica aerogel insulation material

HE YaLing & XIE Tao

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

In this paper, the development of effective thermal conductivity models for nanoporous silica aerogel insulation materials is summarized. In the first part, heat transfer characteristics of nanoscale gaseous/solid/radiative heat transfer inside aerogel insulation material are introduced. Then, the existing theoretical models, empirical models, and numerical methods for the thermal conductivity of each heat transfer mode are reviewed and analyzed. After that, the advances in effective thermal conductivity models for the nanoporous silica aerogel materials as well as their composite insulation materials after the addition of opacifiers and reinforced fibers are presented. Next, the authors' previous work is taken as an illustration of a procedure for establishing an effective thermal conductivity model of an aerogel insulation material from nano- to macro-scale. A brief introduction to the application of molecular dynamics in the simulation of aerogel materials is also given. In the end, further research needs are indicated for the nanoporous silica aerogel insulation materials. These include: the coupled heat transfer behavior at the gas–solid contact interface, the influence of scale/interfacial effects on the thermal conductivity of nanoscale solid particles, and the effect of different influencing factors on the total heat transfer performance. Such studies could provide help in accurately predicting the thermal conductivity as well as optimizing the insulation performance for the aerogel material and could provide guide for the design of new type aerogel insulation material which can be used in industry such as aeronautics and astronautics, thermal insulation, building, chemical industry and so on.

nanoporous silica aerogel insulation material, effective thermal conductivity, gaseous heat transfer, solid heat transfer, radiative heat transfer

doi: 10.1360/N972014-00948