

03

Роль взаимодействия частиц в кластерной модели теплопроводности наножидкостей

© Б.В. Бошенятов

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики
Томского государственного университета, Томск, Россия
E-mail: bosbosh@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2017 г.

На основе классических уравнений механики сплошных сред с учетом взаимодействия температурных полей сферических частиц внутри кластера получены аналитические зависимости эффективного коэффициента теплопроводности отдельного кластера и кластерной наножидкости. Расчетные зависимости коэффициента теплопроводности кластерной наножидкости согласуются с соответствующими экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45574.16864

Совсем недавно [1–3] были получены убедительные экспериментальные доказательства того, что в качестве одной из главных причин, влияющих на аномальную теплопроводность наножидкостей (суспензий, имеющих размер частиц менее 100 nm), следует рассматривать процесс объединения первичных дисперсных частиц в агрегаты, в результате чего образуются кластеры, имеющие различную плотность, в том числе с рыхлой структурой. Попытки теоретически описать влияние кластеризации частиц на теплопроводность наножидкостей на основе различных модификаций классической теории эффективной среды неминуемо приводят к различным дополнительным предположениям (образование на границе фаз высокотеплопроводной пленки, скачка температуры и др.) и появлению скрытых подгоночных параметров, что в конечном итоге и обеспечивало совпадение с экспериментом [4,5]. В рамках такого подхода отдать предпочтение той или иной теоретической модели не представляется возможным. В настоящей работе показано, что учет взаимодействия полей тепловых возмущений от дисперсных частиц внутри кластера позволяет замкнуть систему макроскопических

уравнений и получить решение, не прибегая к дополнительным предположениям.

Для вычисления эффективных параметров дисперсной среды обычно используют процедуру усреднения физических полей по объемам Ω , намного бóльшим масштаба структурных неоднородностей [6]. По отношению к такому среднему температурному полю дисперсная среда является однородной и изотропной и как таковая может характеризоваться эффективным коэффициентом теплопроводности: $\langle \mathbf{q} \rangle = \lambda^* \langle \nabla T \rangle$, где $\langle \mathbf{q} \rangle$ — усредненный вектор теплового потока, $\langle \nabla T \rangle$ — усредненный градиент температуры. В проекции на усредненное внешнее поле $\langle \nabla T \rangle$ уравнения для вычисления эффективной теплопроводности двухфазной среды имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \langle \nabla T \rangle &= \langle \nabla T_1 \rangle (1 - \varphi) + \langle \nabla T_2 \rangle \varphi, \\ \frac{\lambda^*}{\lambda_1} &= 1 + \frac{\langle \nabla T_2 \rangle}{\langle \nabla T \rangle} (\alpha - 1) \varphi, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\varphi = \frac{4}{3} \pi a^3 n$ — объемная концентрация дисперсных частиц, n — число частиц в единице объема, $\alpha = \lambda_2 / \lambda_1$. Здесь и далее нижний индекс 1 относится к величинам, характеризующим дисперсионную жидкость, индекс 2 — к дисперсным частицам, индекс c — к параметрам кластера. Из уравнений (1) видно, что макроскопические свойства дисперсных сред определяются свойствами составляющих ее компонентов — λ_1 , λ_2 — и их межфазным взаимодействием — $\langle \nabla T_2 \rangle / \langle \nabla T_1 \rangle$. Чтобы замкнуть систему уравнений (1), необходимо решить задачу о межфазном взаимодействии, которая в общем случае может быть решена только на более детальном уровне с учетом геометрической формы частиц и структурных характеристик среды. Для достаточно разреженной дисперсной среды ($\varphi \ll 1$) взаимным влиянием частиц можно пренебречь. В этом случае для сферических дисперсных частиц, используя точное решение задачи для одиночной сферы [6], имеем

$$\frac{\langle \nabla T_2 \rangle}{\langle \nabla T_1 \rangle} = \frac{3}{\alpha + 2}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим знаменитую эвристическую формулу Максвелла, которую часто называют формулой Клаузиуса–Моссоти

(Clausius–Mossotti):

$$\beta^* = \frac{\lambda^* - \lambda_1}{\lambda^* + 2\lambda_1} = \beta\varphi, \quad (3)$$

где $\beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2}$.

Для сред с повышенной концентрацией дисперсных частиц необходимо учитывать дистанционное взаимодействие частиц, которое осуществляется через взаимодействие соответствующих физических полей дисперсных частиц друг с другом. Природа этих физических полей зависит от характера решаемой задачи: для задач гидродинамики идеальной жидкости это поля скоростей [8], для задач электропроводности или диэлектрической проницаемости — электростатические поля [9], для задач о теплопроводности — поля температур [7].

Рассмотрим однородную жидкость, имеющую коэффициент теплопроводности λ_1 , в которой диспергированы однородные сферические дисперсные частицы, имеющие радиус a и коэффициент теплопроводности λ_2 , объединенные в сферические кластеры радиуса b . Дисперсные частицы внутри кластеров и кластеры в несущей жидкости в среднем распределены случайным образом статистически однородно и изотропно. Объемную концентрацию частиц внутри кластера обозначим через $c = N_c a^3 / b^3$, где N_c — число частиц внутри кластера, а объемную концентрацию кластеров — через φ_c , тогда объемная концентрация дисперсных частиц в суспензии в случае полного разрушения кластеров и сохранения числа частиц будет $\varphi = c\varphi_c$ [5]. Необходимо определить эффективный коэффициент теплопроводности отдельного кластера λ_c и кластерной суспензии λ^* .

Если предположить, что частицы объединяются в группы (типа флокул), но внутри этих групп свободно перемещаются и не взаимодействуют друг с другом, то эффективная теплопроводность такой флокулы с достаточной точностью (погрешность при $c < 0.45$ не превышает 2.5% [10]) определяется по формуле (3): $\beta_c = \beta c$. Эффективную теплопроводность кластерной жидкости ($\varphi_c < 0.1$) во всех случаях будем вычислять по формуле Максвелла, тогда $\beta^* = \beta_c \varphi_c = \beta c \varphi_c = \beta \varphi$. Отметим, что учет дистанционного взаимодействия таких частиц внутри флокулы приведет к увеличению β^* не более чем на 3% [10]. Таким образом, если дисперсные частицы внутри флокулы свободно перемещаются, то такая ассоциация дисперсных частиц практически не изменяет величину эффективной теплопроводности суспензии.

Положение дел существенно меняется, если дисперсные частицы внутри кластеров соединены жесткими связями. Для определения эффективного коэффициента теплопроводности такого кластера воспользуемся методом физической аналогии с задачей о потенциальном движении кластера в идеальной несжимаемой жидкости. Теория метода дана в работе [7], там же получены условия соответствия для данной физической аналогии

$$v_1 \rightarrow \langle \nabla T_1 \rangle, \quad v_c \rightarrow \langle \nabla T_c \rangle, \quad \gamma = \frac{\rho_2}{\rho_1} \rightarrow \frac{\alpha + 1}{2}, \quad (4)$$

где v_1 — усредненная локальная скорость жидкости, v_c — усредненная скорость движения кластера, ρ_2 — плотность однородных дисперсных частиц, из которых состоит кластер, ρ_1 — плотность дисперсионной жидкости. Формулы соответствия (4) получены для граничных условий идеального теплового контакта фаз ($T_1 = T_2$).

Задача о взаимодействии фаз в гидродинамической постановке с учетом дистанционного взаимодействия дисперсных частиц внутри кластера решена в работе [11], в которой получена аналитическая зависимость

$$\frac{v_c}{v_1} = \frac{3}{1 + 2\gamma} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1 - \gamma}{1 + 2\gamma} 0.323kc \right]. \quad (5)$$

Величина коэффициента k меньше единицы и зависит от соотношения размеров кластера и дисперсной частицы: при $b/a \geq 100$ величина $k \approx 1$. Подставляя в решение гидродинамической задачи (5) формулы соответствия (4), получим решение проблемы взаимодействия фаз в задаче о теплопроводности наножидкости с учетом взаимодействия температурных полей дисперсных частиц

$$\frac{\langle \nabla T_c \rangle}{\langle \nabla T_1 \rangle} = \frac{3}{\alpha + 2} (1 + k_c c), \quad k_c = \frac{0.323}{3} \beta. \quad (6)$$

С другой стороны, если кластер заменить однородной сферой, имеющей эффективный коэффициент теплопроводности λ_c , имеем точное решение (2)

$$\frac{\langle \nabla T_c \rangle}{\langle \nabla T_1 \rangle} = \frac{3}{\alpha_c + 2}, \quad \alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_1}. \quad (7)$$

Приравняв правые части (6) и (7), получим формулу для вычисления λ_c

$$\beta_c = \frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + 2} = \beta - \frac{3k_c c}{\alpha + 2} = \beta \left(1 - \frac{0.323c}{\alpha + 2} \right). \quad (8)$$

При $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ($\alpha \gg 1$), что характерно для наножидкостей, из (8) имеем $\beta_c \approx \beta$ ($\lambda_c \approx \lambda_2$). Этот результат является достаточно неожиданным, так как по условию задачи дисперсные частицы внутри кластера расположены хаотично и в общем случае не имеют физического контакта друг с другом (эффект перколяции отсутствует).

Затем, используя (8) и формулу Максвелла (3), находим аналитическую зависимость для вычисления эффективного коэффициента теплопроводности кластерной суспензии

$$\beta^* = \beta \varphi_c \left(1 - \frac{0.323c}{\alpha + 2} \right). \quad (9)$$

Для типичных параметров наножидкостей $\alpha > 10$, $c < c_m = 0.637$ (c_m — максимальная концентрация сферических частиц при хаотичной упаковке) формулу (9) с погрешностью менее 1.7% можно представить в виде $\beta^* = \beta \varphi_c$. Напомним, что $\varphi_c = \varphi/c$ и при достаточно малых концентрациях частиц внутри кластера может существенно превышать объемную концентрацию φ , что и объясняет повышенную теплопроводность наножидкости.

Известно, что фрактальные кластеры в зависимости от условий роста могут иметь весьма разреженную структуру. По определению $c = N_c(a/b)^3$, где N_c — число частиц внутри кластера. Учитывая связь между фрактальной размерностью кластера d_f , его радиусом и числом частиц N_c [5], получим $c = (b/a)^{d_f-3}$. Поскольку в трехмерном пространстве $d_f < 3$, теоретически с ростом фрактального кластера усредненная объемная концентрация частиц в нем может быть любой в диапазоне $c_m > c > \varphi$.

Для сравнения формулы (9) с экспериментом необходимо иметь сведения не только о теплопроводности наножидкости, объемной концентрации и начальных размерах дисперсных частиц, но и о фрактальной размерности и размерах кластеров, которые образуются в конкретном эксперименте. Наиболее достоверные и полные сведения по экспериментальному исследованию влияния кластеризации частиц на эффективный коэффициент теплопроводности наножидкости (Al + H₂O + 1% HCl, $\beta = 0.996$) содержатся в работах [2,3]. На рис. 1

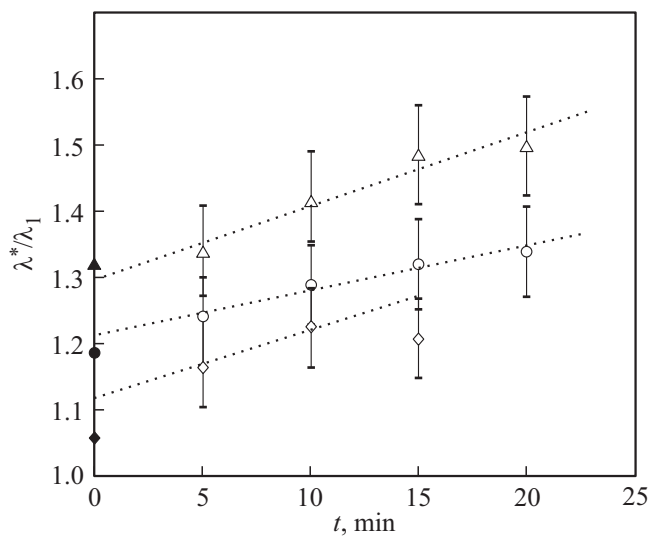


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности наножидкости ($\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{HCl}$, $\beta = 0.996$) от времени [2]: ромбы — $\varphi = 1\%$, кружки — $\varphi = 3\%$, треугольники — $\varphi = 5\%$. Светлые символы — эксперимент, темные — расчет по формуле (9) при $t = 0$.

приведены результаты измерений (светлые символы) коэффициента теплопроводности наножидкости в процессе кластеризации наночастиц, через 5 min после их полного диспергирования путем длительной акустической обработки [2]. В работе [3] в результате анализа большого числа микрофотографий наночастиц, полученных с помощью электронного микроскопа, показано, что исходные наночастицы (при $t = 0$), используемые в работе [2], представляли собой кластеры размером $b_p = 40 \text{ nm}$, с фрактальной размерностью $d_f^p = 2.5 \pm 0.1$, при этом объемная концентрация более мелких (10.5 nm) частиц внутри наночастицы-кластера составляет $c = 0.51$. Имея эти данные и используя формулу (9), можно вычислить теплопроводность наножидкости в начальный ($t = 0$) момент времени. В результате получим, что при $\varphi = 1\%$ величина $\lambda^*/\lambda_1 = 1.06$, при $\varphi = 3\%$ — $\lambda^*/\lambda_1 = 1.187$, а при $\varphi = 5\%$ — $\lambda^*/\lambda_1 = 1.325$. На рис. 2 представлены экспериментальная (данные рис. 1) и расчетная зависимости от концентрации φ эффек-

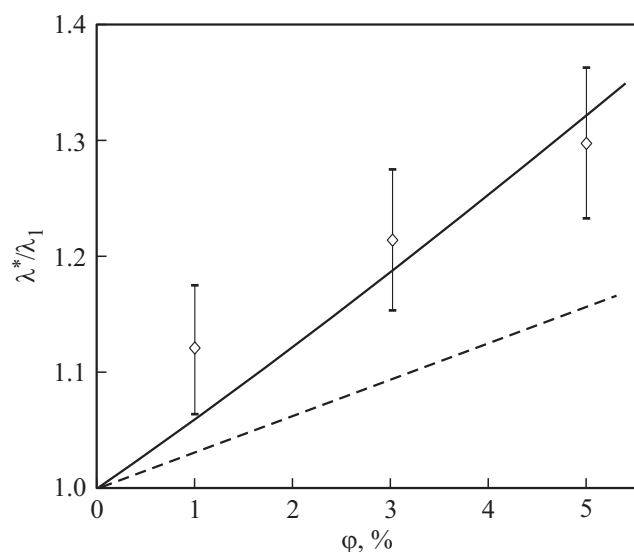


Рис. 2. Эффективный коэффициент теплопроводности наножидкости ($\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{HCl}$, $\beta = 0.996$) при $t = 0$ в зависимости от объемной доли дисперсных частиц: точки — экстраполяция данных экспериментов, представленных на рис. 1, сплошная линия — расчет по формуле (9), штриховая линия — расчет по формуле Максвелла (3).

тивного коэффициента теплопроводности наножидкости в начальный момент времени, когда фрактальные наночастицы размером $b_p = 40 \text{ nm}$ ($a = 10.5 \text{ nm}$) еще не успели объединиться в более крупные кластеры.

Из рис. 1 и 2 видно, что рассчитанные по формуле (9) величины в пределах точности измерений (5%) согласуются с экспериментальными данными. Для сравнения на рис. 2 штриховой линией показаны результаты расчета по формуле Максвелла (3), которая не учитывает взаимодействие частиц. Видно, что объединение частиц в виде фрактальных кластеров даже при достаточно плотной упаковке $c = 0.51$ приводит к существенному увеличению эффективной теплопроводности наножидкости.

Работа выполнена при частичной поддержке в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

- [1] *Gao J.W., Zheng R.T., Ohtani H., Zhu D.S., Chen G.* // Nano Lett. 2009. V. 9. N 12. P. 4128–4132.
- [2] *Gharagozlooa P.E., Eaton J.K., Goodson K.E.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 10. P. 103110.
- [3] *Gharagozlooa P.E., Goodson K.E.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 7. P. 074309.
- [4] *Wang B.-X., Zhou L.-P., Peng X.-F.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. N 14. P. 2665–2672.
- [5] *Prasher R., Phelan P.E., Bhattacharya P.* // Nano Lett. 2006. V. 6. N 7. P. 1529–1534.
- [6] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. Т. 8. Теоретическая физика. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [7] *Бошнятов Б.В.* // ДАН. 2014. Т. 459. № 6. С. 693–695.
- [8] *Гуськов О.Б., Бошнятов Б.В.* // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4. Ч. 3. С. 740–741.
- [9] *Бошнятов Б.В.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 3. С. 67–73.
- [10] *Бошнятов Б.В.* // XI Всерос. съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Сб. докладов / Сост. Д.Ю. Ахметов, А.Н. Герасимов, Ш.М. Хайдаров. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2015. С. 569–571.
- [11] *Гуськов О.Б.* // Прикл. математика и механика. 2014. Т. 78. № 2. С. 186–193.