

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Serafim', is written on a light blue rectangular piece of paper.

Морозова Марина Анатольевна

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Специальность 01.04.14 –

«теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Новопашин Сергей Андреевич

Новосибирск – 2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Теплопроводность и вязкость суспензий	8
1.1. Общая характеристика наножидкостей	8
1.2. Теоретические подходы для описания теплопроводности суспензий	16
1.3. Обзор экспериментальных данных, описывающих теплопроводность наножидкостей	21
1.4. Теоретические подходы для описания вязкости суспензий	23
1.5. Обзор экспериментальных данных, описывающих вязкость наножидкостей	26
1.6. Заключение по главе	30
ГЛАВА 2. Экспериментальные установки и методики измерений	32
2.1. Синтез и характеристика наночастиц	32
2.2. Синтез наножидкостей	41
2.3. Измерение вязкости	42
2.3.1. Капиллярный метод	42
2.3.2. Ротационный метод	48
2.4. Измерение теплопроводности	49
2.5. Заключение по главе	52
ГЛАВА 3. Экспериментальные измерения вязкости наножидкостей	53
3.1. Вязкость наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (Degussa)	54
3.2. Реологические свойства наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (Degussa).....	56
3.3. Вязкость наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО РАН)	61
3.4. Заключение по главе	62
ГЛАВА 4. Теоретический анализ влияния теплового контактного сопротивления Капицы на тепловые свойства наножидкостей	64
4.1. Теплопроводность наножидкостей	64
4.1.1. Подход Максвелла	64

4.1.2. Теплопроводность наножидкостей с учетом теплового сопротивления Капицы	67
4.1.3. Теплопроводность суспензий на основе сферических частиц в оболочке	71
4.1.4. Теплопроводность наножидкостей на основе полых частиц	77
4.2. Теплообмен между сферической частицей и жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы.....	78
4.3. Заключение по главе	81
ГЛАВА 5. Экспериментальные измерения теплопроводности наножидкостей	82
5.1. Теплопроводность наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 производства фирмы Degussa	82
5.2. Теплопроводность наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО РАН)	84
5.3. Теплопроводность наножидкостей на основе воды и одностенных углеродных нанотруб.....	90
5.4. Заключение по главе	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
Список литературы	95

ВВЕДЕНИЕ

С развитием высокоэнергичных технологий и ростом мощности электронных устройств возникает необходимость создания эффективных охлаждающих систем и управления большими тепловыми потоками. Один из способов провести интенсификацию теплообмена - улучшить теплофизические характеристики теплоносителя. Этого можно добиться, повысив теплопроводность жидкости путём добавления твёрдых частиц с высокой теплопроводностью. При этом наряду с теплопроводностью изменяются и другие теплофизические свойства жидкости. Важной характеристикой при использовании проточных систем охлаждения является вязкость.

Особый интерес при создании таких систем представляют наножидкости. В отличие от частиц микронного размера наночастицы медленнее осаждаются в жидкости и не приводят к засорению и износу каналов. Возможность их использования при создании эффективных материалов для отвода избыточного тепла в охлаждающих системах является одной из основных причин проведения многочисленных исследований в лабораториях по всему миру.

Целью настоящей работы является исследование вязкости и теплопроводности наножидкостей, в том числе исследование влияния теплового контактного сопротивления Капицы на процессы теплопереноса в наножидкостях.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Экспериментально исследовать теплопроводность и вязкость наножидкостей.
2. Провести теоретический анализ влияния эффекта Капицы на тепловые процессы в наножидкостях.

Научная новизна:

1. Экспериментально обнаружено, что зависимость теплопроводности наножидкостей на основе 10 нм частиц оксида алюминия лежит ниже значений, которые предсказывает теория Максвелла. Эксперименты проведены для трех базовых жидкостей: воды, этиленгликоля и изопропилового спирта.

2. Впервые предложен механизм для описания теплопроводности наножидкостей, связанный с уменьшением потоков тепла на границе частица – жидкость вследствие температурного скачка Капицы.

3. Впервые аналитически решена задача о теплопроводности суспензий на основе сферических частиц в оболочке. Также аналитически решены две задачи, связанные с теплообменом между сферической частицей и жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы с различными граничными условиями. Анализ показал, что определяющим параметром процессов теплообмена в наножидкостях является безразмерный, параметр, включающий в себя размер частицы, теплопроводность базовой жидкости и величину контактного сопротивления между жидкостью и материалом частицы.

4. Экспериментально зарегистрировано уменьшение вязкости наножидкости на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 с увеличением скорости сдвига. Обнаружено, что эффект увеличивается с ростом объемной концентрации наночастиц.

5. Результаты совместного исследования вязкости и теплопроводности показали, что применение исследованных в настоящей работе наножидкостей в качестве эффективного теплоносителя не является перспективным. Причина состоит в существенно более сильном возрастании вязкости наножидкостей по сравнению с их теплопроводностью при увеличении объемного содержания наночастиц.

Теоретическая и практическая значимость

Исследованные в настоящей работе наножидкости не могут быть использованы в качестве эффективных теплоносителей.

Решения тепловых задач и предложенный критерий подобия могут быть использованы для описания тепловых процессов в наножидкостях и интерпретации экспериментальных исследований других наножидкостей.

Результаты теоретического и экспериментального исследования влияния контактного теплового сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкостей могут быть использованы для исследования других

наножидкостей, имеющих перспективу использования в качестве эффективных теплоносителей.

Основные положения, выносимые на защиту

Результаты исследования теплопроводности, вязкости и реологических свойств наножидкостей.

Решения задач о теплопроводности наножидкостей на основе сферических частиц покрытых оболочкой и о теплообмене между сферической частицей и внешней средой с учетом теплового контактного сопротивления Капицы.

Обоснование нового критерия подобия, характеризующего вклад теплового контактного сопротивления Капицы при описании тепловых процессов в наножидкостях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных методов измерений, проведением калибровочных измерений, анализом погрешностей и воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов.

Личный вклад автора состоял в подготовке и проведении всех представленных в диссертации экспериментов, обработке, анализе и интерпретации результатов, подготовке статей для публикации в рецензируемых журналах и докладов на конференциях. Теоретический анализ был проведен в составе научного коллектива с непосредственным участием автора.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: XIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», Новосибирск, 22–25 ноября 2016 г.; Russia-Japan Conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures», Novosibirsk, Russia, October 30 – November 3, 2016; International Symposium and School for Young Scientists «Interfacial Phenomena And Heat Transfer», Novosibirsk, Russia, 2–4 of March 2016; 17th International Conference «Materials, methods & technologies», Elenite Holiday Village, Bulgaria 7–11 June 2015; XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и

физической гидрогазодинамики» Новосибирск, 20–23 ноября 2014 г.; 18-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Красноярск, 29 марта – 05 апреля 2012 г.; XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 16–20 апреля 2011 г.

Публикации. Основные научные результаты по теме диссертации изложены в 7 научных статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 103 страницы с 43 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 91 наименований.

ГЛАВА 1. Теплопроводность и вязкость суспензий

1.1. Общая характеристика наножидкостей

Наножидкостью называют двухфазную среду, состоящую из жидкости и равномерно распределенных в ней частиц твердой фазы нанометрового диапазона размеров. Впервые этот термин был введен Choi в Аргоннской национальной лаборатории (США) в 1995 году [1]. Характерной особенностью наножидкостей является значительное изменение теплофизических свойств базовой жидкости даже при небольшой концентрации наночастиц.

Использование наножидкостей в качестве эффективного теплоносителя в настоящее время рассматривается как перспективный метод для создания новых теплоэнергетических установок, установок по транспортировке тепловой энергии, различных МЭМС-систем. В качестве диспергирующей среды в таких наножидкостях могут использоваться распространенные жидкие теплоносители – вода, спирты, машинные масла; в качестве твердых включений - металлические частицы - медь, железо, серебро, золото и неметаллические - CuO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_3O_4 , углеродные нанотрубки. Отметим, что в настоящее время также активно развиваются технологии на основе наночастиц из phase-change материалов (этот материал представляет собой вещество с высокой теплотой плавления, которое, плавясь и затвердевая при определенной температуре, способно хранить и высвободить теплоту фазового перехода [2]).

Создание такого материала как core-shell частицы (частицы, состоящие из ядра и одной или нескольких оболочек) позволило существенно расширить области применения наножидкостей. Особое место наножидкости на основе таких материалов занимают в биологии и медицине, где они применяются в технологиях транспортной доставки лекарств и гипертермии [3-9].

Методы получения наножидкостей можно разделить на две группы - одностадийные и двухстадийные [10,11]. В первом случае в наночастицы получают и распределяют непосредственно в жидкости химическими методами

или методами испарения в жидкости. Во втором случае сначала различными методами получают наночастицы, затем диспергируют их в несущей жидкости при помощи ультразвука или магнитного поля. У каждого метода есть свои преимущества и недостатки, однако практический интерес представляют двухстадийные методы получения, так как их можно реализовать в промышленных масштабах.

Несмотря на многочисленные исследования в течение последних двух десятилетий, многие полученные к настоящему времени экспериментальные данные для теплофизических свойств наножидкостей имеют значительный разброс и зачастую противоречат друг другу. Это объясняется сложностью описания процессов, происходящих в наножидкостях. Например, в ходе эксперимента трудно сказать о степени однородности распределения частиц и количестве слипшихся или осевших частиц. Важно также учитывать реологию наножидкостей, так как большая концентрация частиц, несферическая форма или малый диаметр отдельно или в совокупности могут приводить к переходу от ньютоновского к неньютоновскому поведению жидкости.

Также трудности возникают при теоретическом описании теплофизических свойств наножидкостей. В исследованиях теплопроводности наножидкостей помимо классической теории Максвелла, были предложены теоретические модели, которые учитывают не только зависимость от объемной концентрации наночастиц, но множество других факторов: влияние Броуновского движения наночастиц, их форму, зависимость теплопроводности от температуры, поверхностного заряда и рН системы, вклад контактного теплового сопротивления Капицы и др. Для описания вязкости наножидкостей чаще всего используется теория Бэтчелора, основанная на классической теории вязкости суспензий, предложенной Эйнштейном, но с учётом явлений, возникающих в суспензиях на основе более мелких частиц. Несмотря на то, что наножидкости представляют собой двухфазную систему, изучение которых ведется не один десяток лет, на данный момент нет теории, приемлемо предсказывающей

экспериментальные данные, и не описаны механизмы столь сильного изменения теплофизических свойств наножидкостей.

Устойчивость наножидкостей

Устойчивость дисперсных систем характеризуется постоянством распределения частиц по размерам и концентрации дисперсной фазы. Различают седиментационную устойчивость и агрегативную устойчивость. Для наножидкостей седиментационную устойчивость определяет броуновское движение частиц, которое препятствует их оседанию. Агрегативная устойчивость – устойчивость к коагуляции. В наножидкостях частицы могут сближаться в процессе броуновского движения и необратимо соединяться, образуя агломераты, или скорость агрегации становится значительно больше скорости дезагрегации. Потеря агрегативной устойчивости приводит также к потере седиментационной устойчивости. Чтобы получить агрегативно устойчивую наножидкость на основе лиофобных частиц, чаще всего применяют стабилизаторы (поверхностно-активные вещества).

Двойной электрический слой.

В наножидкостях при контакте двух фаз на границе раздела твёрдой частицы и жидкости возникает двойной электрический слой. Поверхность частицы в зависимости от своей характеристики адсорбирует из жидкости ионы определенного знака. Этот слой ионов, в свою очередь, притягивает к себе ионы противоположного знака. Таким образом, на поверхности частицы образуется двойной слой ионов, называемый двойным электрическим слоем. Различная подвижность анионов и катионов приводит к появлению ненулевого заряда на поверхности частиц. Распределение электрического потенциала вблизи поверхности частицы оказывает большое влияние на устойчивость наножидкостей.

Слой потенциалопределяющих ионов, примыкающих к поверхности, называют адсорбционным или слоем Гельмгольца. Он имеет толщину δ (рис. 1.1). Второй слой составляют противоионы. Его называют диффузным слоем или

слоем Гуи. Диффузный слой имеет толщину λ , которая зависит от свойств системы.

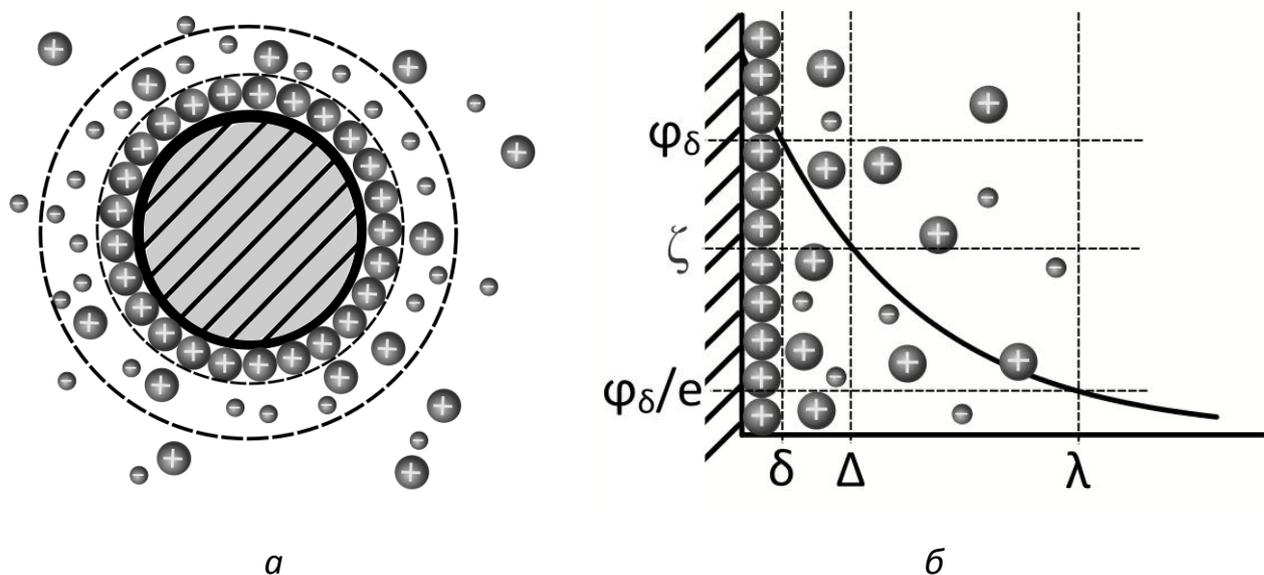


Рис. 1.1 Двойной электрический слой: а) Строение; б) Распределение потенциала на поверхности частицы.

Электрическая характеристика двойного электрического слоя – потенциал φ . Существует три характеристических потенциала. Первый – потенциал диффузного слоя φ_δ , соответствующий границе адсорбционного и диффузного слоёв. Второй – потенциал φ_λ , он меньше чем φ_δ в e раз и характеризует толщину диффузного слоя. И третий – электрокинетический потенциал или дзета-потенциал. Являясь частью потенциала диффузного слоя, он соответствует плоскости скольжения, которая образуется в результате того, что при движении дисперсных частиц наиболее удаленная часть диффузного слоя не участвует в движении, а остается неподвижной. Вследствие этого появляется нескомпенсированность поверхностного заряда частицы. Дзета-потенциал описывает электрокинетические явления и является одной из важнейших характеристик двойного электрического слоя.

Распределение зарядов в диффузном электрическом слое изменятся в зависимости от кислотности среды. Когда на поверхности адсорбируются ионы, противоположные по знаку потенциалобразующим, и изменяется рН жидкости, может произойти перезарядка поверхности, и дзета-потенциал меняет знак на

противоположный. Кислотность среды, при которой $\zeta=0$, называется изоэлектрической точкой.

Согласно теории устойчивости Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (теории ДЛФО) электростатическим отталкиванием диффузных частей двойного электрического слоя обеспечивается стабилизация наножидкостей [12, 13]. При некотором расстоянии между частицами отталкивание диффузных слоев обуславливает наличие дальнего, или вторичного, минимума на потенциальной кривой (рис. 1.2). Несмотря на то, что этот минимум относительно неглубок, он может служить препятствием дальнейшему сближению частиц, притягиваемых силами межмолекулярного взаимодействия. Ближний, или первичный, минимум соответствует прочному сцеплению частиц, при котором энергии теплового движения недостаточно для их разъединения. При сближении на расстояние, отвечающее этому минимуму, частицы объединяются в агрегаты, образование которых ведет к потере системой агрегативной устойчивости. Устойчивость системы к коагуляции определяется высотой энергетического барьера. Таким образом, электрокинетический потенциал характеризует силу отталкивания электрических слоев частиц.

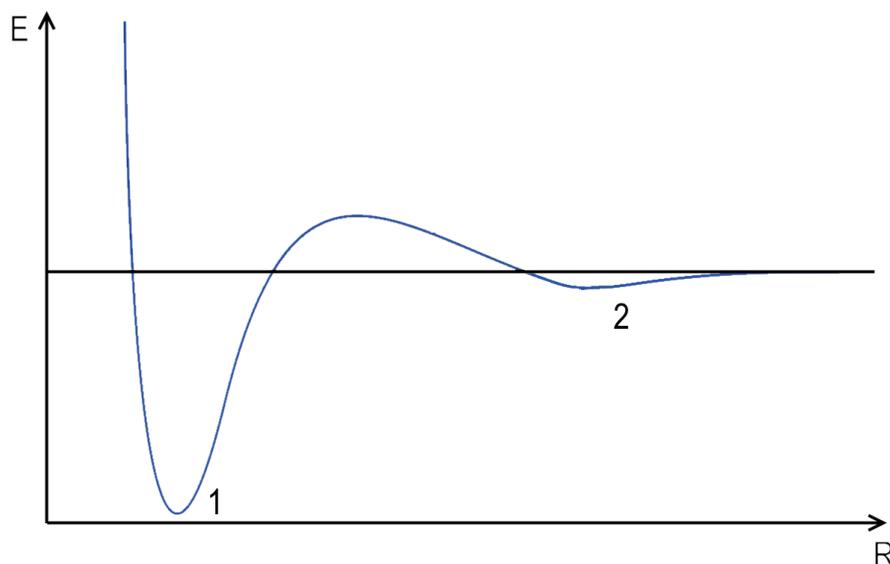


Рис. 1.2 Зависимость энергии взаимодействия E между частицами от расстояния R : 1 - ближний минимум, 2 - дальний минимум.

На дзета-потенциал, а соответственно и на силы отталкивания, можно повлиять несколькими способами. На поверхность частицы могут адсорбироваться поверхностно-активные вещества, образуя слой, уменьшающий силу притяжения между частицами. Так же распределение электростатического потенциала изменяется в присутствии на поверхности частицы гидроксильных групп, тогда дзета-потенциал поверхности становится отрицательным и большим по модулю. На этих двух механизмах основаны, например, методы стабилизации углеродных наножидкостей [14].

Двойной электрический слой может оказывать значительное влияние на вязкость наножидкостей. При движении частицы в жидкости диффузная часть слоя остается неподвижной и отрывается от частицы, оставляя на поверхности некомпенсированный заряд. Восстановление нейтральности заряда приводит к встречному движению ионов и как следствие торможению течения. Данный эффект увеличения вязкости называют электровязкостным.

Ультразвуковое диспергирование

В процессе приготовления взвеси обрабатываются ультразвуковыми волнами. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать высокодисперсные, однородные и химически чистые суспензии. Диспергирование суспензий осуществляется при воздействии ультразвука на агрегаты твердых частиц, связанных между собой силами слипания, спекания или спайности. При ультразвуковом диспергировании суспензий дисперсность продукта увеличивается на несколько порядков по сравнению с механическим измельчением [15].

Пьезоэлектрический осциллятор генерирует ультразвуковые волны с частотой, лежащей в диапазоне от 20 КГц до 1 ГГц. Они создают местные быстро сменяющиеся сжатия и растяжения, формирующие разрывающее усилие, что приводит к диспергированию взвешенных частиц. Но основной вклад даёт явление кавитации. При захлопывании кавитационных полостей местно развиваются очень высокие давления, и образуются ударные волны, под действием которых происходит диспергирование вещества [15]. Этот эффект

вызывает сильные механические разрушающие усилия, способные диспергировать куски слипнувшихся частиц на более мелкие [16].

Процесс диспергирования осуществляется при помощи диспергаторов. Обычно используются диспергаторы встроенного типа – ультразвуковые бани, куда помещаются пробирки с суспензиями, или диспергаторы погружного типа – ультразвуковые щупы, которые погружают во взвесь. В ультразвуковых банях воздействие оказывается на весь объем образца, увеличивая скорость обработки, а при использовании ультразвуковых щупов энергия ультразвуковых колебаний выделяется лишь в малой области вокруг щупа, при этом увеличивается эффективность разбиения. Время обработки в разных работах варьируется от нескольких минут до нескольких часов при мощности ультразвукового диспергатора ~ 100 Вт.

Для предотвращения коагуляции твердых частиц в конце процесса диспергирования суспензий чаще всего в жидкость вводят поверхностно-активное вещество (ПАВ).

Поверхностно-активные вещества

В двухфазной системе в поверхностном слое преимущественно концентрируются компоненты, понижающие поверхностную энергию. Это явление называется адсорбцией. В системах с жидкой дисперсионной средой адсорбционные слои на поверхности частиц могут изменять условия их взаимодействия, что влияет на устойчивость такой системы.

Адсорбционное уравнение Гиббса для плоского межфазного слоя:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i,$$

где μ_i - химический потенциал i -ой фазы. $\Gamma_i = \frac{n_i^{(s)}}{S}$ - адсорбция, $n_i^{(s)}$ - избыточная по отношению к объемной концентрация на поверхности раздела, S – площадь поверхности.

Для слабых растворов верно его следствие:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i},$$

где c_i - концентрация, T - температура.

Вещества, введение которых в растворитель снижает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Из следствия адсорбционного уравнения Гиббса видно, что для таких веществ адсорбция будет положительной, то есть концентрация ПАВ на поверхностном слое выше объёмной концентрации [17].

Способность адсорбироваться на межфазной поверхности определяет стабилизирующее действие ПАВ. Так как адсорбционные слои лиофилизуют (в водных растворах гидрофилизуют) поверхность, то при сближении частиц на достаточно малые расстояния, при которых существенную роль начинают играть силы межмолекулярного притяжения, развиваются силы отталкивания. При этом энергия отталкивания тем больше, чем выше концентрация адсорбтива в межфазном слое [18].

ПАВ имеет предел растворимости (так называемую критическую концентрацию мицеллообразования или ККМ), с достижением которого при добавлении ПАВ в раствор концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, но в то же время происходит самоорганизация ПАВ в объёмном растворе (мицеллообразование или агрегация). Для додецилсульфата натрия ККМ составляет ~ 1 г на 100мл [19].

Отдельно стоит отметить, что добавление ПАВ в наножидкость может значительно повлиять на её вязкость. Выше уже упоминалось, что ПАВ добавляют, чтобы получить стабильные суспензии на основе лиофобных частиц. Важным фактором, определяющим вязкость суспензий, является толщина прослоек свободной жидкости между частицами. Поверхность частиц с ПАВ связывает меньше жидкости, тем самым увеличивая толщину этих прослоек, и вязкость наножидкостей при добавлении ПАВ уменьшается. Например, частицы угля без ПАВ связывают значительно больше воды в суспензии, чем такие же по дисперсности угольные частицы с ПАВ, сорбированными в процессе механохимической их обработки. То есть ПАВ на поверхности частиц уменьшают

вязкость суспензий и практически предотвращает их загустевание (увеличение вязкости) [20].

1.2. Теоретические подходы для описания теплопроводности суспензий

Для описания теплопроводности наножидкостей в настоящее время предложено множество моделей, однако вопрос точного описания механизма теплопроводности до сих пор не решён. Для описания тепловых свойств суспензий на основе более крупных частиц применяют классическую теорию Максвелла [21]. Данная теория была предложена для суспензий на основе неподвижных сферических микро- и макрочастиц малой концентрации. Для наножидкостей существует ряд дополнительных факторов, влияющих на их теплопроводность, что ставит под сомнение возможность применения данной теории для их описания.

Теория Максвелла является классическим описанием теплопроводности суспензий. Максвелл разрешил уравнения Лапласа для полей температуры, пренебрегая взаимодействием между частицами, и предложил модель, которая предсказывает, что эффективная теплопроводность суспензий, содержащих неподвижные сферические частицы, возрастает с увеличением объемной концентрации твердых частиц [21].

В модели Максвелла предполагается, что температурное поле T описывается известным законом переноса тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T,$$

где T – температура, t - время, χ - температуропроводность, которая определяется как:

$$\chi = \frac{k}{\rho c_p},$$

где k - теплопроводность, ρ - плотность, c_p – теплоемкость.

Выражение для эффективной теплопроводности в этом подходе выражается следующим образом:

$$k_{nf} = k_f \left[\frac{k_p + 2k_f - 2\varphi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \varphi(k_f - k_p)} \right], \quad (1.1)$$

где k_{nf} – эффективная теплопроводность суспензии, k_f – теплопроводность жидкости, k_p – теплопроводность твердой частицы, φ – объемная доля частиц. Другие подходы дают близкие результаты для малой объемной концентрации. При $k_p \gg k_f$, выражение (1.1) упрощается:

$$k_{nf} = k_f \left(\frac{1 + 2\varphi}{1 - \varphi} \right) \approx k_f (1 + 3\varphi). \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) представляет собой верхний предел увеличения теплопроводности, которое дает макроскопическая теория. Отметим, что уже для $k_p = 10k_f$ формула (1.2) дает результаты, близкие к формуле (1.1).

Видно, что увеличение теплопроводности смеси должно составлять 3φ даже при бесконечно большой теплопроводности частиц.

Бруггеман предложил модель для суспензий на основе сферических частиц без ограничения объемной концентрации [22]:

$$\varphi \left(\frac{k_p - k_{nf}}{k_p + 2k_{nf}} \right) + (1 - \varphi) \left(\frac{k_f - k_{nf}}{k_f + 2k_{nf}} \right) = 0.$$

При малой объемной концентрации частиц модель Бруггемана совпадает с моделью Максвелла. Далее Гамильтон и Кроссер получили соотношение для суспензий на основе несферических частиц [23]:

$$k_{nf} = k_f \left[\frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)\varphi(k_f - k_p)}{k_p + (n-1)k_f + \varphi(k_f - k_p)} \right],$$

где n – фактор формы (подставив значение для сферических частиц $n = 3$, получим соотношение Максвелла). Модель Гамильтона-Кроссера является наиболее распространенной моделью для сравнения с экспериментальными данными, полученными для теплопроводности наножидкостей. Однако, данная модель, как и предыдущие, не учитывает целый ряд других факторов, влияющих на теплопроводность наножидкостей [24].

Одним из таких факторов является броуновское движение, которому подвержены наночастицы. Броуновское движение наночастиц может оказывать влияние на теплопроводность двумя способами: в результате диффузии наночастиц и в результате интенсификации микроконвекции жидкости, окружающей наночастицы [25]. Первый способ рассмотрен в работе Keglinski [26]. В ней сделаны теоретические оценки временного масштаба данного механизма переноса тепла и показано, что даже для наночастиц порядка 10 нм этот масштаб более чем на два порядка больше характерного времени переноса тепла теплопроводностью в базовой жидкости. На основании этого в работе сделан вывод, что вклад броуновского движения за счёт диффузии наночастиц в общий перенос тепла наножидкостью является пренебрежимо малым. В работе Li [27] рассмотрен второй способ влияния броуновского движения на теплопроводность наножидкости. Авторами предложена теоретическая модель основанная на визуализации течения, в которой каждая наночастица в результате взаимодействия с базовой жидкостью совершает локальные периодические движения помимо броуновского. В работе сделан вывод, что в рамках данной модели вклад микроконвекции и смещения за счёт колебания наночастиц в теплопроводность может быть значительным. В работе Shukla [28] была предложена ещё одна модель, учитывающая конвективный теплообмен, вызванный броуновским движением, и форму наночастиц:

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = (1 - \varphi) + \pi \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \varphi^{4/3} \left[\frac{1 + 0,5 \left(\frac{6\varphi}{\pi}\right)^{1/3}}{2} \left(\frac{k_f}{k_p}\right) + \frac{\psi}{Nu} \right]^{-1},$$

где ψ - сферичность, Nu - число Нуссельта.

Для малых объемных концентраций частиц данная модель совпадает с формулой Гамильтона-Кроссера. Однако экспериментальные работы показали, что для обоих способов влияние броуновского движения на теплопроводность сравнительно мало [24].

Отметим и несколько других факторов, на основе которых предложено множество моделей теплопроводности наножидкостей: агломерация наночастиц

[29, 30], баллистический теплоперенос [30, 31], возникновение структур из наночастиц (перколяционных цепей, сетевых структур) [32, 33], фононный механизм, отвечающий уравнению Больцмана [34-36] и наличие упорядоченного слоя жидкости на поверхности наночастицы [37, 38]. Последний фактор может вносить как положительный, так и отрицательный вклад в теплопроводность. Так в работе Yu [37] была предложена модифицированная модель Максвелла, учитывающая не только теплопроводность наночастиц и базовой жидкости, но и теплопроводность присоединенного слоя:

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_p^\delta + 2k_f + 2(k_p^\delta - k_f)(1 - \beta)^3 \varphi}{k_p^\delta + 2k_f - (k_p^\delta - k_f)(1 - \beta)^3 \varphi},$$

где $\beta = \delta/r$ - отношение толщины присоединенного слоя к радиусу наночастицы, k_p^δ - теплопроводность частицы с учётом присоединенного слоя:

$$k_p^\delta = \frac{2(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)\gamma}{-(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)},$$

где $\gamma = k_\delta/k_p$ (k_δ - теплопроводность присоединенного слоя).

В работе сделан вывод о том, что наличие тонкого присоединенного слоя на поверхности частиц может значительно увеличить объемную долю наночастиц и оказать существенное влияние на теплопроводность наножидкости, особенно для частиц, диаметр которых меньше 10 нм. Также в работе Yu [38] предложена модифицированная модель Гамильтона-Кроссера, учитывающая влияние присоединенного слоя жидкости:

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + \frac{n\varphi_{eff}A}{1 - \varphi_{eff}A}, \quad A = \frac{1}{3} \sum_{i=a,b,c} \left[\frac{k_{pi} - k_f}{k_{pi} - (n-1)k_f} \right],$$

где a, b, c - оси эллипсоида, φ_{eff} - эффективная концентрация эллипсоидаьных наночастиц с учётом нанослоя на поверхности:

$$\varphi_{eff} = \varphi \sqrt{(a^2 + \delta)(b^2 + \delta)(c^2 + \delta)} / \sqrt{abc}.$$

Данную модель можно использовать для вычисления теплопроводности наножидкостей на основе углеродных нанотрубок, если ввести эмпирический фактор формы $n = \Psi^\alpha$, где α - эмпирический параметр.

Однако, моделирование методом молекулярной динамики, проведённое в работе Хие [39], показало, что увеличение теплопроводности наножидкостей не может быть объяснено влиянием присоединенного слоя жидкости на поверхности наночастиц.

Также существенное влияние на теплопроводность наножидкостей может оказать граница раздела жидкость-частица. Так для ряда наножидкостей существенный отрицательный вклад в теплопроводность может внести тепловое сопротивление Капицы [40].

Тепловое сопротивление Капицы

В экспериментах Капицы по теплопроводности сверхтекучего гелия на границе раздела двух сред при наличии потока тепла через неё был обнаружен скачок температуры [40]. Это явление часто называется контактным тепловым сопротивлением Капицы. В связи с относительно малой величиной данного сопротивления его вклад сказывается для систем малого размера или обладающих высокой теплопроводностью. До недавнего времени считалось, что скачок температуры Капицы можно не учитывать при комнатных температурах [41]. Однако развитие нанотехнологий инициировало изучение этого явления в широком диапазоне температур и для различных пар твердых материалов [42-44]. Влияние теплового сопротивления Капицы на теплопроводность твердых композиционных материалов теоретически исследовано в работе [45]. Величина контактного сопротивления при комнатной температуре может варьироваться в пределах $G = (2 \cdot 10^{-10} \div 2 \cdot 10^{-7}) \text{ м}^2\text{К/Вт}$ [43]. Оценим характерный масштаб, для меди (теплопроводность $\kappa \approx 400 \text{ Вт/мК}$): $L = G\kappa \approx 10^{-7} \div 10^{-4} \text{ м}$. Исследование величины теплового сопротивления Капицы на границе раздела жидкость – твердое тело проведено в работе [46]. В зависимости от того является ли поверхность тела лиофильной, либо лиофобной по отношению к данной жидкости величина теплового сопротивления Капицы может изменяться от $3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\text{К/Вт}$ до $10^{-8} \text{ м}^2\text{К/Вт}$. Теплопроводность жидкостей значительно меньше, так для воды теплопроводность $\kappa \approx 0,6 \text{ Вт/мК}$. Оценка характерных масштабов, при которых

необходимо учитывать вклад теплового сопротивления Капицы, например, для воды дает $L = G\kappa \approx 2 \cdot 10^{-9} \div 6 \cdot 10^{-9}$ м. Таким образом, температурный скачок Капицы может оказать влияние на протекание тепловых процессов в наножидкостях.

1.3. Обзор экспериментальных данных, описывающих теплопроводность наножидкостей

В настоящее время проведено большое количество экспериментальных исследований, посвященных теплопроводности наножидкостей, однако многие полученные данные не только значительно разнятся у разных авторов (рис. 1.3), но и не согласуются с теорией Максвелла [47]. За последние пару десятилетий опубликовано много результатов, говорящих о значительном увеличении теплопроводности наножидкостей как в сравнении с базовой жидкостью, так и с теориями Максвелла и Гамильтона-Кроссера [48-56]. Часть экспериментов с наножидкостями, объемная концентрация частиц в которых лежала в диапазоне 0,5-4%, показали увеличение теплопроводности взвеси на 15-40% по сравнению с базовой жидкостью [14].

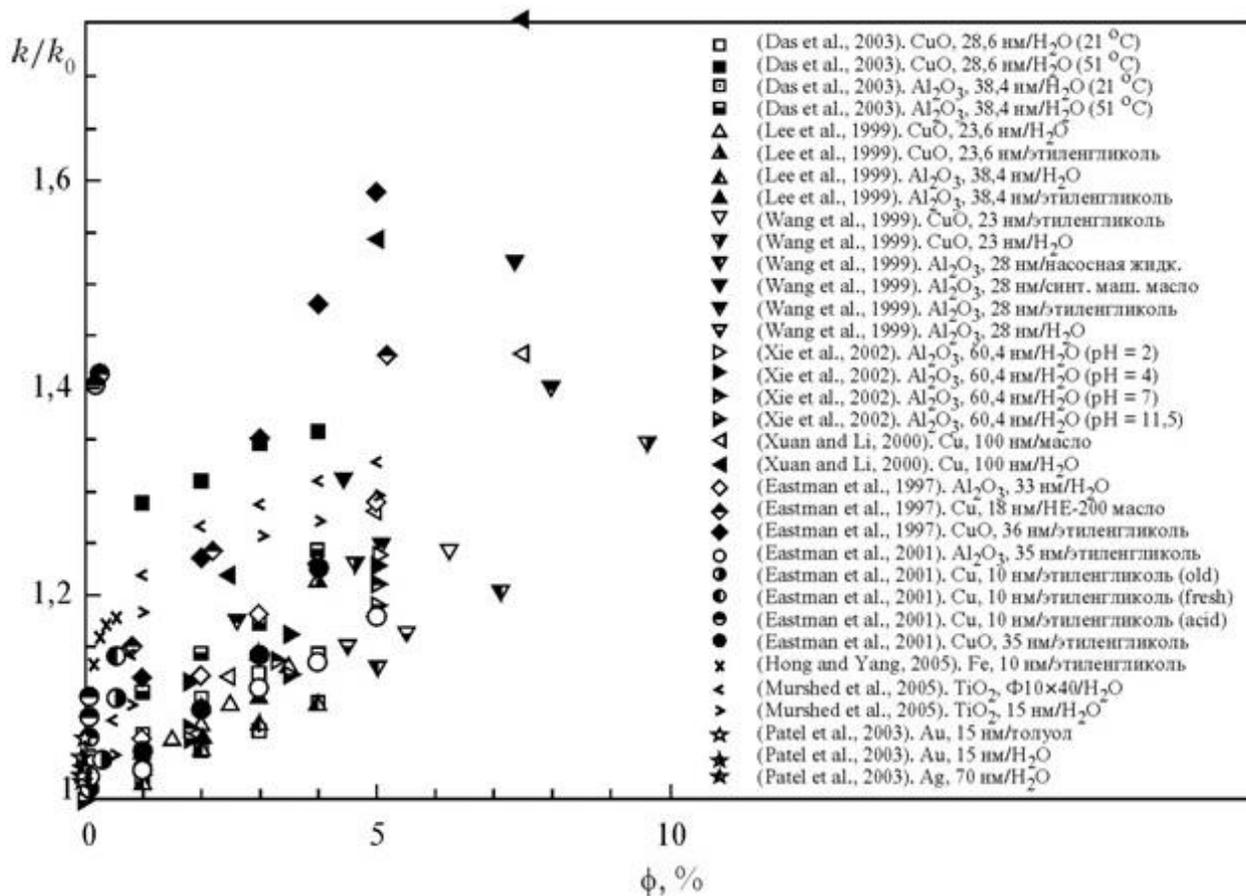


Рис. 1.3 Теплопроводность наножидкостей в зависимости от объёмной концентрации наночастиц [47].

Это ставит под сомнение возможность применения макроскопических теорий к описанию механизмов увеличения теплопроводности наножидкостей и определяет необходимость учёта других факторов, влияющих на теплопроводность, таких как броуновское движение, кластеризация частиц и образование перколяционных цепочек, фоновый механизм транспорта тепла в кристаллических наночастицах и проникновение фононов в жидкость. Также существует много причин, которые могут оказать влияние на теплофизические свойства наножидкостей: свойства исходных наночастиц, метод диспергирования, использование различных ПАВ и др.

Однако также существуют данные исследований, проведённых разными методами с идентичными образцами различных наножидкостей в 34 организациях по всему миру. Были сделаны выводы, что результаты хорошо согласуются с теорией Максвелла, наблюдаемые отклонения от теоретических значений не

превышали погрешностей измерений [57]. Также согласно исследованиям группы ученых из Массачусетского Технологического Института, эффекта аномального изменения теплопроводности не наблюдается [58].

Кроме того, следует учитывать и другие свойства наножидкостей, такие как сильная зависимость теплопроводности от температуры [59] и увеличенное значение критического теплового потока [60, 61].

Однако, не смотря на большое количество предложенных различными авторами теорий, они зачастую не описывают результаты экспериментальных исследований [62]. Это объясняется тем, что во время проведения экспериментов сложно достаточно хорошо описать исследуемую взвесь. Например, невозможно сказать о количестве частиц, выпавших в осадок, или о количестве слипшихся частиц. Это является существенным недостатком экспериментов.

1.4. Теоретические подходы для описания вязкости суспензий

Так как при использовании в качестве охлаждающих жидкостей наножидкости движутся по каналам, то важными для изучения свойством является их вязкость. На данный момент не предложено теории, точно описывающей вязкость наножидкостей. Бэтчелор обобщил формулу Эйнштейна, описывающую вязкость разреженных суспензий на основе сферических частиц, для более высоких концентраций частиц. Также он учёл гидродинамическое взаимодействие между частицами и влияние броуновского движения, которому подвержены наночастицы. Но сравнение экспериментальных данных для наножидкостей ставит под сомнение возможность применения данной теории для описания их вязкости. Кроме того, существует ряд факторов, влияющих на вязкость наножидкостей, что определяет необходимость дополнительных исследований.

Эйнштейн ещё в 1906 году впервые сформулировал зависимость вязкости суспензий, содержащих сферические частицы, от объемной концентрации этих частиц. Так как свойства наножидкостей отличаются от свойств суспензий на

основе более крупных частиц, то вопрос применимости к ним зависимости, полученной Эйнштейном и получение точного выражения, является актуальным.

Итак, зависимость эффективного коэффициента вязкости разреженных суспензий на основе сферических частиц от объёмной концентрации дисперсных частиц впервые была вычислена Эйнштейном [63]. Он учитывал влияние отдельных частиц на гидродинамическое поле скорости несущей жидкости, вычислял тензор напряжений и коэффициент вязкости. Из соотношения следует, что эффективный коэффициент вязкости суспензии всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости и возрастает пропорционально увеличению объёмной концентрации дисперсных частиц.

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\varphi), \quad (1.3)$$

где μ_0 – вязкость несущей жидкости, φ – объёмная концентрация дисперсных частиц

Для того чтобы уравнение Эйнштейна выполнялось, необходимо, чтобы система была несжимаема, течение жидкости носило ламинарный характер, между частицами и жидкостью отсутствовало скольжение и, наконец, чтобы частицы были велики по сравнению со свободным пробегом молекул среды, но малы по сравнению с пространством, в котором происходит течение. Также данное уравнение ограничено следующими условиями: взвешенные в жидкости частицы являются твердыми шарообразными телами, концентрация дисперсной фазы сравнительно невелика и между частицами отсутствуют взаимодействия [63].

Формула Эйнштейна применима только когда взаимодействие между частицами незначительно. Дальнейшие эксперименты показали, что для соблюдения данного условия объёмная концентрация частиц не должна превышать 0,03%.

С увеличением объёмной концентрации частиц, поток вокруг одной частицы начинает находиться под влиянием других частиц в окрестности и предположения теории Эйнштейна нарушаются. Твёрдые частицы начинают испытывать гидродинамические взаимодействия, и вязкость не только линейно

зависит от концентрации частиц, но и от членов более высоких порядков. Кроме того, наночастицы подвержены броуновскому движению, что также не согласуется с данной теорией.

Таким образом, вязкость суспензии сферических частиц с точностью до членов второго порядка малости по объемной концентрации частиц φ можно представить в виде

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\varphi + k\varphi^2), \quad (1.4)$$

где k – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие частиц.

Гидродинамическое взаимодействие между частицами в суспензии с учётом броуновского движения частиц подробно рассмотрены Бэтчелором [64]. Полученный им коэффициент гидродинамического взаимодействия равен $k = 6,2$ и формула для эффективного коэффициента вязкости выглядит следующим образом:

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\varphi + 6,2\varphi^2). \quad (1.5)$$

По мнению автора, данное выражение справедливо для объемных концентраций до 10%.

Смолуховским был учтён электровязкостный эффект [65]. Им был предложен добавочный член к уравнению Эйнштейна:

$$\mu / \mu_0 = 1 + 2,5\varphi + 2,5\varphi \left(\frac{\varepsilon \zeta / 2\pi r}{k\mu_0} \right),$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды, ζ - электрокинетический потенциал, r - радиус частиц, k - удельная электрическая проводимость среды.

Эффективный коэффициент вязкости суспензий также был получен другими методами. Felderhof вывел выражение (1.4) из уравнения Смолуховского [66]. Nagatani [67], используя формальный метод возмущений и методы грубого зернения, получил систему уравнений, описывающих макроскопическое поведение вязкого потока в суспензиях, и его уравнение для вязкости суспензий выглядит так:

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\varphi + 6,25\varphi^2).$$

Bedeaux et al., пользуясь методами неравновесной статистической механики, получили следующее выражение:

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\varphi + 4,8\varphi^2),$$

отметив, что значение коэффициента $k = 4,8$ близко к коэффициенту $k = 5,2 \pm 0,3$ в выражении, полученном Бэтчелором и Грином [68] при помощи другого метода [69].

Так как экспериментальная проверка уравнения (6) для наножидкостей показала, что значения вязкости должны быть на пару порядков выше наблюдаемых экспериментально, был предложен другой механизм возрастания вязкости наножидкостей также связанный с влиянием двойного электрического слоя на границе частица-жидкость [70]. Присоединенный слой может значительно изменять эффективный объем наночастицы и таким образом оказывать влияние на вязкость жидкости.

1.5. Обзор экспериментальных данных, описывающих вязкость наножидкостей

Экспериментальных данных по исследованию вязкости наножидкостей опубликовано немного в сравнении с количеством данных по исследованию других теплофизических свойств, в частности данных по изучению теплопроводности. Стоит отметить, что эти данные также достаточно противоречивы.

Рак и Cho впервые измерили зависимость вязкости наножидкостей на основе воды, наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 от объемной концентрации этих частиц [71]. Для наножидкостей на основе Al_2O_3 при объемной концентрации 10% они получили коэффициент вязкости, превышающий вязкость базовой жидкости в 200 раз. Также они привели сравнение полученных данных с кривой, отвечающей уравнению Бэтчелора, и отметили, что экспериментальные данные не согласуются с ней (рис. 1.4).

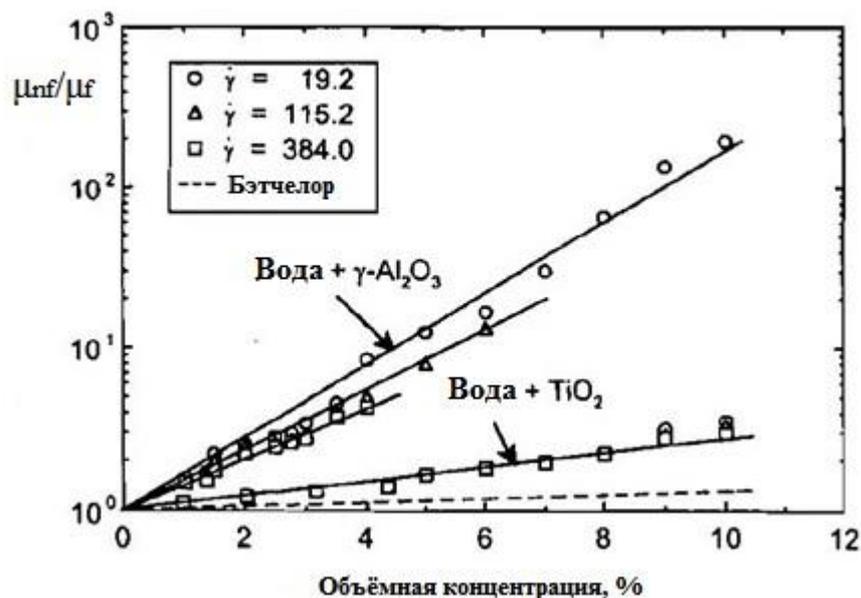


Рис. 1.4 Зависимость вязкости наножидкостей от объёмной концентрации наночастиц и теория Бэтчелора [71].

Wang et al. провели эксперимент с наножидкостями на основе воды и наночастиц Al_2O_3 и получили увеличение вязкости до 90%. [72]. Сравнив свои результаты с данными предыдущих авторов, они предположили, что такое большое различие может быть обусловлено разными способами приготовления суспензий и разными размерами наночастиц. Также ими был проведён эксперимент с наножидкостями на основе этиленгликоля и наночастиц Al_2O_3 . Прирост вязкости оказался таким же, как для наножидкостей на основе воды, и авторы отмечают, что у наножидкостей на основе этиленгликоля теплопроводность с увеличением объёмной концентрации наночастиц Al_2O_3 растёт быстрее, чем у наножидкостей на основе воды.

Во всех приведенных выше работах исследовалась зависимость коэффициента вязкости от объёмной концентрации. Позже появились работы, в которых авторы изучали зависимость коэффициента вязкости наножидкостей от других параметров: температуры, размера и материала частиц.

Namburu, Kulkarni et al. провели эксперименты с наножидкостями на основе наночастиц CuO , воды и этиленгликоля [73], а также SiO_2 , воды и этиленгликоля [74] и показал, что с увеличением температуры вязкость данных наножидкостей уменьшается экспоненциально:

$$\text{Log}(\mu) = Ae^{-BT},$$

где μ – вязкость наножидкости, T – температура, A и B – функции объёмной концентрации наночастиц. Kulkarni в другой работе отметил, что такая зависимость выполняется и для наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 , воды и этиленгликоля [75].

He et al. изучали не только зависимость коэффициента вязкости наножидкостей на основе наночастиц TiO_2 и воды от объёмной концентрации, но и зависимость от размера частиц [76]. Эксперименты показали, что вязкость растёт с увеличением размера частиц (рис. 1.5).

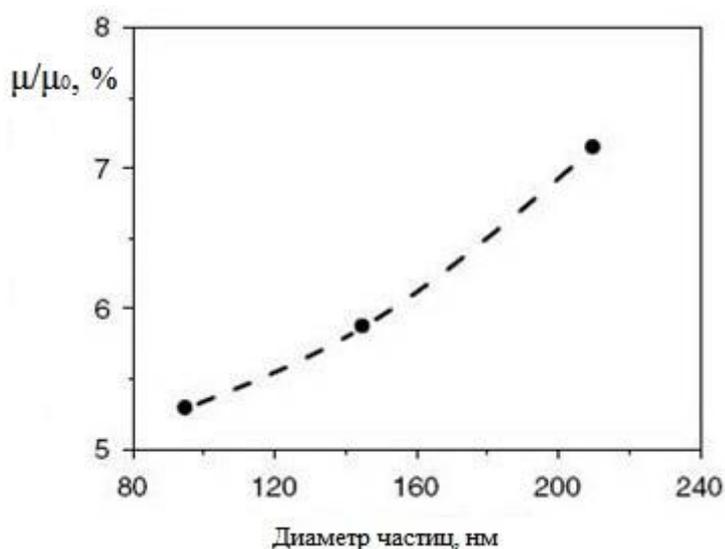


Рис. 1.5 Зависимость вязкости наножидкости от диаметра частиц [76].

Nguyen et al. исследовали зависимость вязкости наножидкостей на основе воды, наночастиц Al_2O_3 и CuO от объёмной концентрации, температуры и от размера частиц [77]. Как и предыдущие авторы, они получили, что вязкость увеличивается с ростом объёмной концентрации частиц и их размера и уменьшается с ростом температуры. Также они привели сравнение с теоретическими и экспериментальными данными, полученными другими авторами (рис. 1.6).

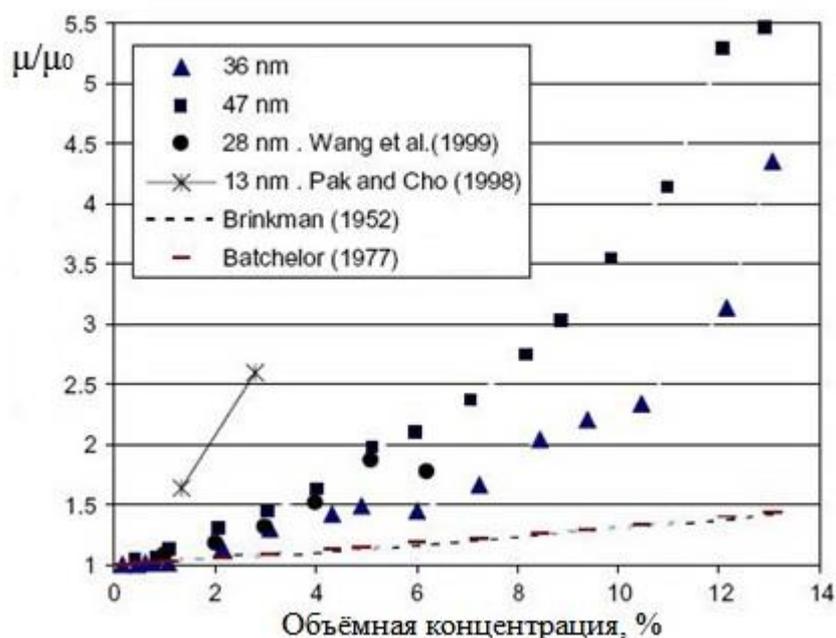


Рис. 1.6 Зависимость вязкости наножидкостей от объёмной концентрации наночастиц [77].

Timofeeva et al. изучали влияние размера частиц на свойства наножидкостей на основе воды и наночастиц SiC и получили, что вязкость наножидкости уменьшается с ростом размера наночастиц (рис. 1.7), что не совпадает с рассмотренными выше результатами других авторов [78].

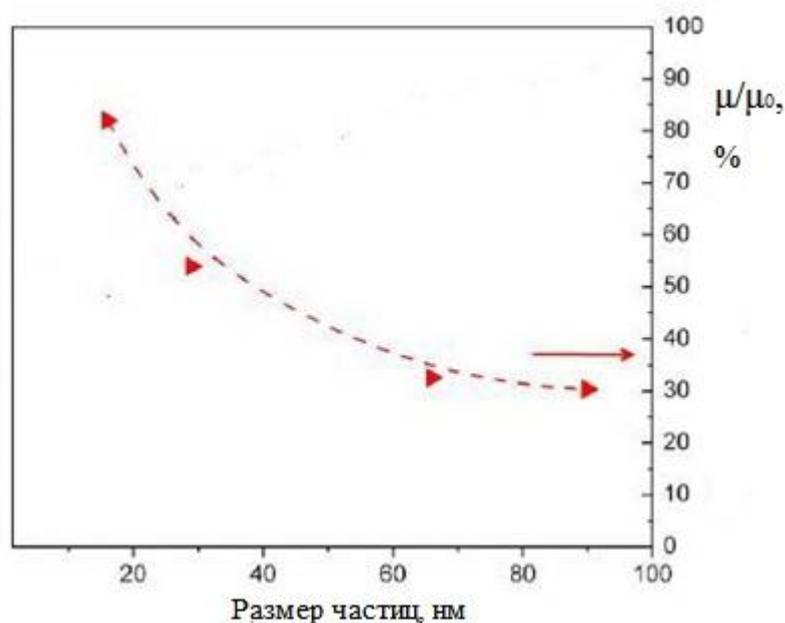


Рис. 1.7 Зависимость вязкости наножидкостей от размера наночастиц [78].

Рудяк и Белкин провели исследования методом молекулярной динамики и сделали вывод, что процессы переноса импульса не описываются классической

формулой Эйнштейна. Важными факторами, влияющими на вязкость наножидкостей, являются концентрация наночастиц, их характеристики и распределение по размерам [79]. Ниже представлена полученная ими зависимость нормированного коэффициента вязкости наножидкостей от объемной концентрации частиц при различных отношениях масс частицы и молекулы (рис. 1.8).

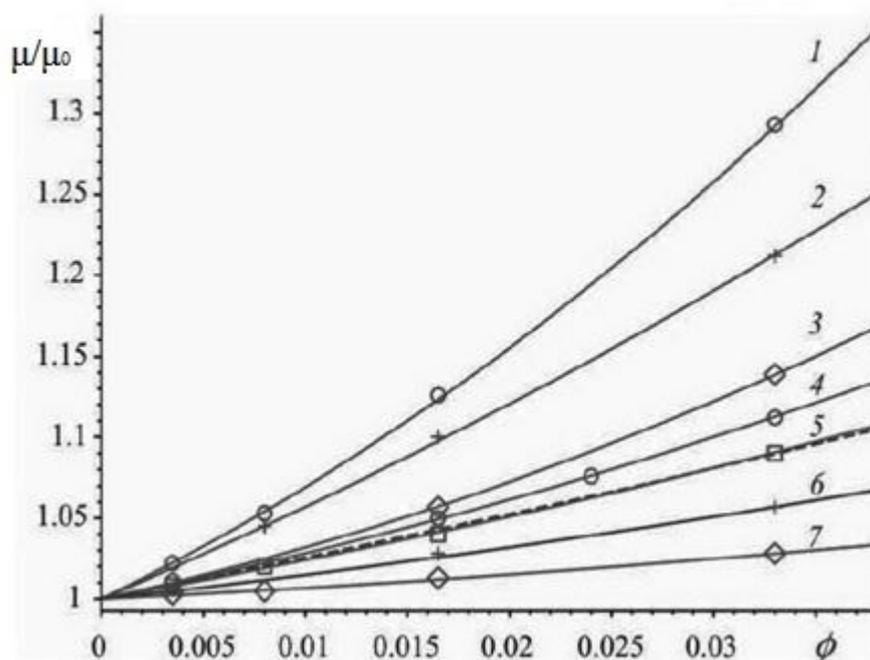


Рис. 1.8 Зависимость нормированного коэффициента вязкости наножидкостей от объемной концентрации частиц при различных отношениях масс частицы и молекулы $M/m = 500, 300, 150, 100, 50, 10, 0.5$ - кривые 1-7, отношение их радиусов $R/r = 3$ [79].

1.6. Заключение по главе

Проведённый обзор показал, что:

1. Для проведения исследований теплопроводности и вязкости наножидкостей оптимальным является двухстадийный метод приготовления без использования поверхностно-активных веществ.

2. К настоящему моменту времени предложено много теорий, описывающих теплопроводность и вязкость суспензий, в том числе наножидкостей, однако полностью механизм теплопроводности и вязкости наножидкостей не изучен.

3. Разброс экспериментальных данных по теплопроводности и вязкости наножидкостей составляет сотни процентов.

Отмеченные выше выводы определили необходимость проведения дополнительных исследований и постановку задачи настоящей работы, которая состоит в совместном экспериментальном исследовании вязкости и теплопроводности наножидкостей; проведении теоретического анализа влияния контактного теплового сопротивления Капицы на тепловые процессы в наножидкостях; экспериментальном исследовании влияния контактного теплового сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкостей.

ГЛАВА 2. Экспериментальные установки и методики измерений

Настоящая глава посвящена описанию исходных материалов и методов исследования теплопроводности и вязкости наножидкостей. В разделе 2.1 представлены характеристики наночастиц, на основе которых были получены наножидкости, и описаны способы их синтеза. Выбор наночастиц, прежде всего, был обусловлен возможностью получить устойчивые наножидкости на их основе. В разделе 2.2 описан процесс синтеза наножидкостей. Все наножидкости были получены двухстадийным методом. Раздел 2.3 посвящен методам исследования вязкости и описанию оборудования, использованного в экспериментах. Применение различных методов исследования вязкости позволило сопоставить полученные результаты в широком диапазоне скоростей сдвига. Раздел 2.4 посвящен описанию прибора для исследования теплопроводности. Также в данном разделе приведены результаты калибровочных измерений. В разделе 2.5 приведены результаты подготовки к экспериментальному исследованию теплопроводности и вязкости наножидкостей.

2.1. Синтез и характеристика наночастиц

Наночастицы фирмы Degussa (Германия)

В работе использовались наночастицы γ - Al_2O_3 производства фирмы Degussa (Германия). На рисунке 2.1 представлены фотографии наночастиц, сделанные при помощи просвечивающего электронного микроскопа. На данных фотографиях видно, что большинство частиц не является сферическими, а имеют вытянутую форму.

Чтобы вычислить теоретические значения теплопроводности наножидкостей на основе данных наночастиц, был проведён анализ их формы с помощью серии фотографий (рис. 2.1) и сделаны приблизительные оценки. Для тех наночастиц, форма которых хорошо видна на фотографиях, были измерены длина и ширина каждой частицы и вычислены отношения этих значений. Среднее отношение длины к ширине составило 1,5. Затем был определён фактор

сферичности Ψ , который определяется отношением площади поверхности сферы к её объёму, поделённому на отношение площади поверхности частицы к объёму частицы:

$$\Psi = \frac{S_{\text{сферы}}/V_{\text{сферы}}}{S_{\text{частицы}}/V_{\text{частицы}}}.$$

Для частиц сферической формы $\Psi = 1$, для наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства фирмы Degussa $\Psi = 0,87$. В формуле Гамильтона-Кроссера используется фактор формы частиц $n = 3/\Psi$ (для частиц сферической формы $n = 3$ и формулы Гамильтона-Кроссера преобразуется в формулу Максвелла). Для исследуемых в данной работе наночастиц фактор формы составил $n = 3,45$.

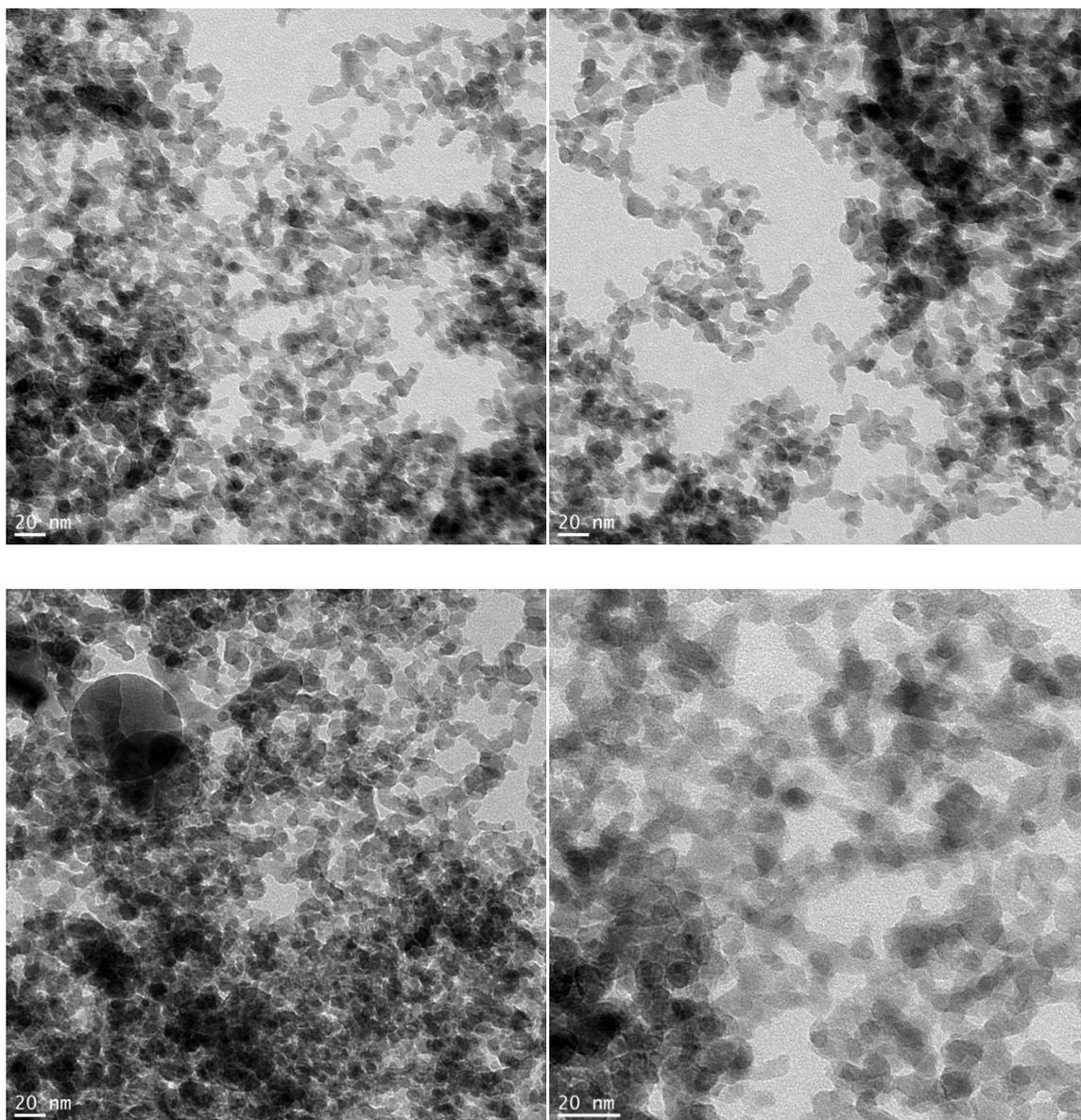


Рис. 2.1 Наночастицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства фирмы Degussa.

Согласно данным производителя удельная площадь поверхности для данных частиц составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$. При пересчёте на сферическую форму частиц их средний диаметр составляет 13 нм. Стоит также отметить, что поверхность данных наночастиц лиофильна по отношению к использованным в данной работе базовым жидкостям, что позволило создавать устойчивые наножидкости на их основе без применения дополнительных стабилизаторов.

Полые наночастицы Al_2O_3 (ИТ СО РАН)

Полые наночастицы Al_2O_3 , использованные в данной работе, были получены в Институте теплофизики СО РАН. Синтез полых наночастиц был осуществлен плазменно-дуговым методом при распылении алюминий – графитового электрода в среде гелия с последующим отжигом в воздухе при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [80]. XRD – анализ показал, что материал представляет собой Al_2O_3 , обладающий γ - модификацией кристаллической структуры [80]. Как показывают фотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, материал представляет собой полые наночастицы, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 2.2), с характерным диаметром 10 нм.

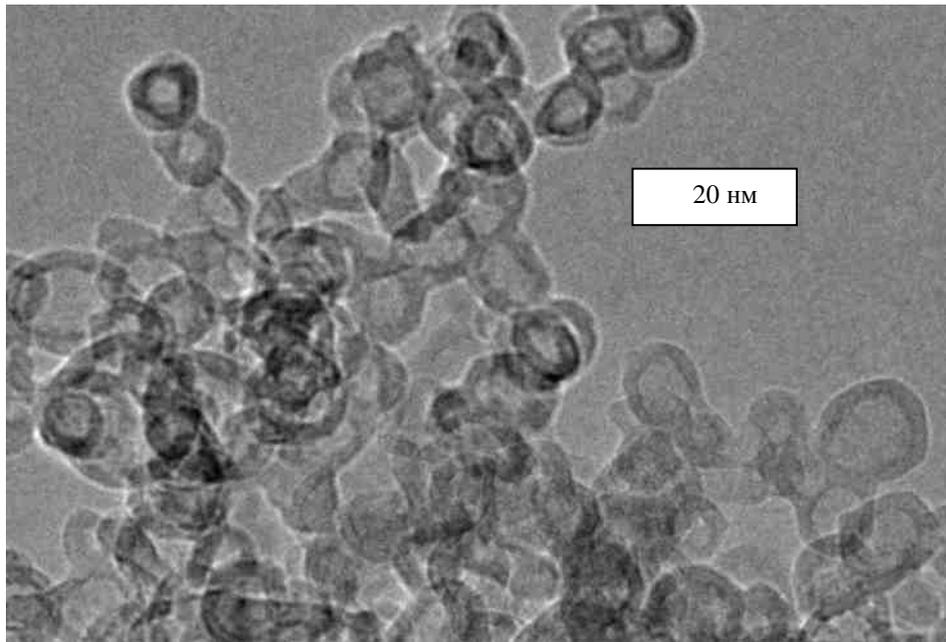


Рис.2.2 Полые наночастицы Al_2O_3 .

Функция распределения внешних диаметров наночастиц приведена на рисунке 2.3.

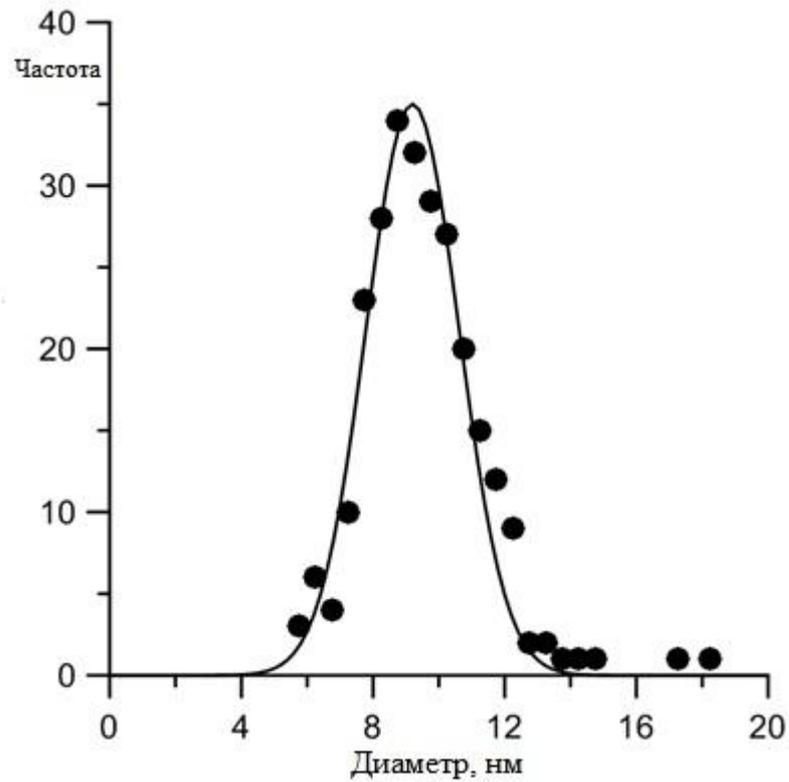


Рис. 2.3 Функция распределения наночастиц по размерам. Непрерывная кривая – аппроксимация (нормальное распределение).

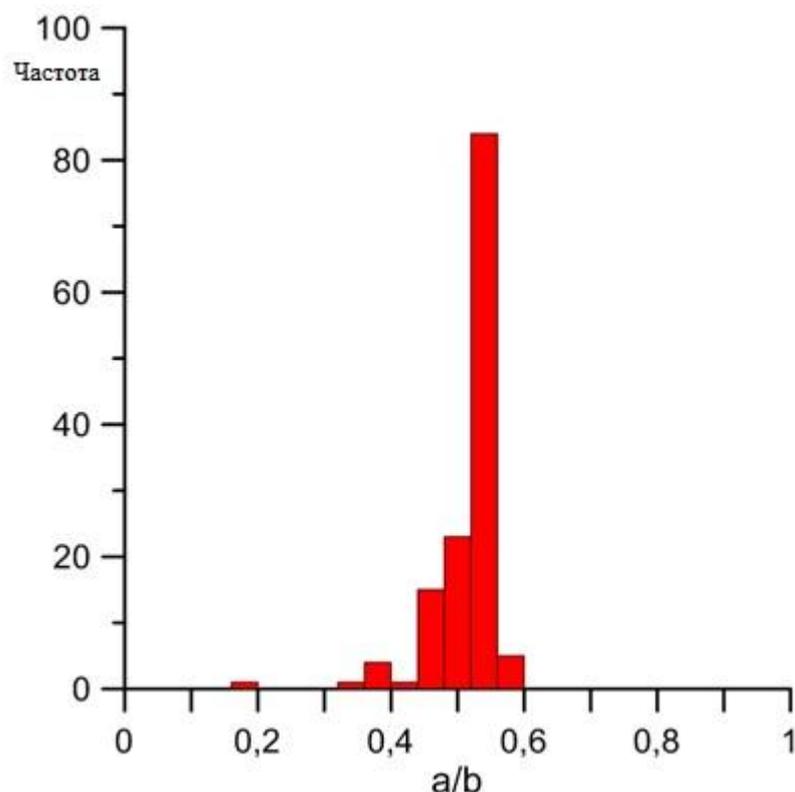


Рис. 2.4 Гистограмма распределения отношения a/b .

Важным параметром для анализа результатов исследований наножидкостей на основе таких частиц является величина a/b , где b – внешний радиус наночастиц, a – радиус полости наночастиц. Это отношение важно как для определения объемной доли наночастиц в жидкости, так и для сопоставления с теорией. Как оказалось, при данном методе синтеза наночастиц, толщина стенки зависит от диаметра. Функция распределения величины a/b оказалась более узкой, чем функция распределения наночастиц по размерам. На рисунке 2.4 представлена гистограмма распределения отношения a/b . Среднее значение составляет 0,54.

Также отметим, что поверхность данных наночастиц лиофильна по отношению к использованным в данной работе базовым жидкостям, что позволило создавать устойчивые наножидкости на их основе без применения дополнительных стабилизаторов.

Одностенные углеродные нанотрубки

В работе также использовались химически модифицированные одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), полученные плазменно-дуговым

методом (ИНХ СО РАН). Принцип синтеза ОУНТ основан на распылении до атомарного состояния композитного графитового электрода, содержащего катализатор (Ni/Co), в инертной атмосфере пониженного давления с последующей конденсацией продуктов распыления. Образованные в процессе конденсации паров металлические наночастицы служат катализатором для роста углеродных нанотрубок.

Принцип очистки полученного данным методом исходного материала основан на особенностях строения углеродных нанотрубок и их химических свойствах. ОУНТ являются более инертными по отношению к окислению в азотной кислоте, чем аморфный углерод. Обработка исходной, полученной в дуге, сажи кипящей азотной кислотой HNO_3 позволила избавиться от аморфного углерода, металлических наночастиц и окислить поверхность нанотрубок для придания им гидрофильных свойств и устойчивости в водном растворе. Дальнейшая фильтрация раствора приводит к выделению ОУНТ из сажи. Образцы, полученные на этой стадии, характеризуются высоким содержанием окисленных ОУНТ и наличием некоторого количества наночастиц металла, которые находятся в графитовых оболочках и поэтому недоступны воздействию азотной кислоты. Дополнительный отжиг на воздухе приводит к очистке ОУНТ от наночастиц сажи, прилипших к поверхности труб при очистке азотной кислотой. Заключительной стадией очистки является отжиг образца ОУНТ в вакууме при температуре ~ 1000 °С, что позволяет очистить поверхность ОУНТ от функциональных групп и уменьшить количество дефектов. На рисунке 2.5 приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) и изображения синтезированного материала до и после очистки, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Как показывает рисунок 2.5, после очистки синтезированного материала произошло возрастание интенсивности радиальных колебаний ОУНТ («дышащей» моды) по сравнению с модами D и G, что свидетельствует о существенном возрастании доли ОУНТ. Фотографии ПЭМ наглядно подтверждают сделанное утверждение. Учитывая соотношение интенсивности линий КР и визуальный подсчет количества аморфного углерода

на снимках ПЭМ, содержание ОУНТ после очистки может быть оценено на уровне 95 %.

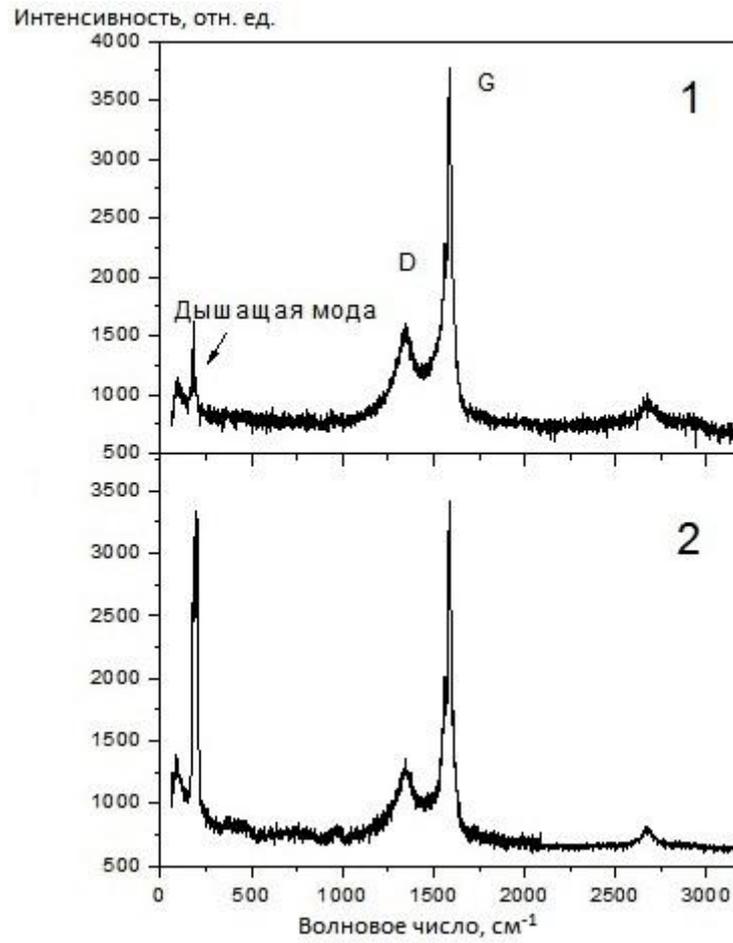


Рис. 5 Спектры КР исходного (1) и очищенного (2) образцов.

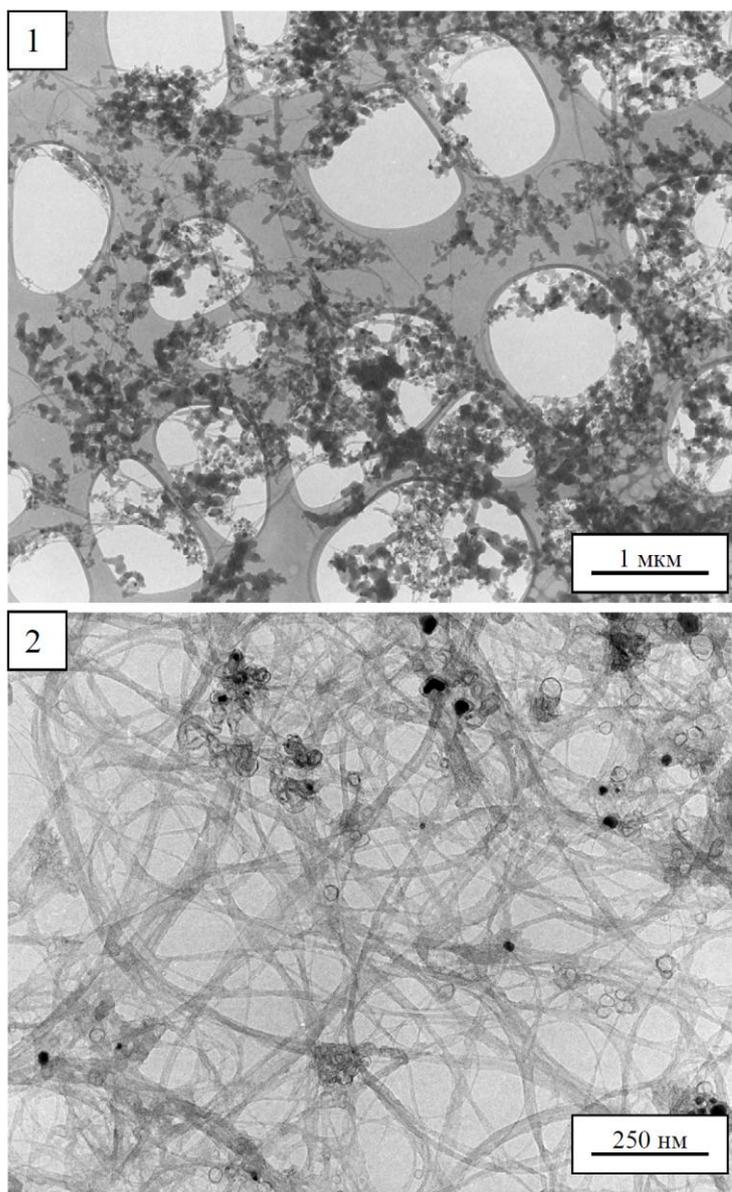


Рис. 2.6 ПЭМ изображения ОУНТ до (1) и после (2) очистки.

Отметим интересный эффект, связанный с устойчивостью химически модифицированных ОУНТ. В данной работе измерения теплопроводности наножидкости производились сразу после изготовления образцов очищенных, химически модифицированных нанотруб. Эксперименты, включающие синтез наножидкости по одной и той же методике, проводились многократно в течение двух недель и показывали повторяемость результатов. Однако, после второй недели эффект увеличения теплопроводности, описанный в разделе 5.3, начал снижаться, а примерно через месяц наножидкость начала терять устойчивость по отношению к агломерации углеродных нанотруб. Анализ материала, проведенный через 6 месяцев после его получения и модификации, показал

практически полное отсутствие углеродных нанотрубок, что свидетельствует о деградации исходного материала со временем (рис. 2.7).

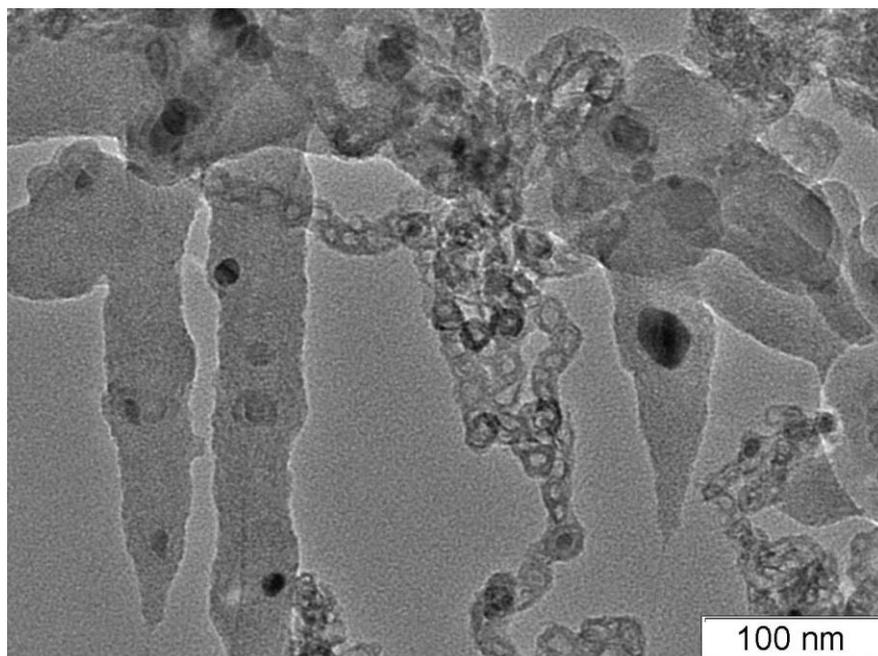


Рис. 2.7 Морфология углеродного материала через 6 месяцев после его получения, очистки и модификации.

Спектры КР, зарегистрированные через 6 месяцев после синтеза материала, приведены на рисунке 2.8. Практически полное отсутствие «дышащей» моды в спектре КР подтверждает предположение о деградации углеродных нанотрубок со временем. Возможной причиной такой деградации является продольное «расстегивание», которое уже наблюдалось для модифицированных углеродных нанотрубок [81].

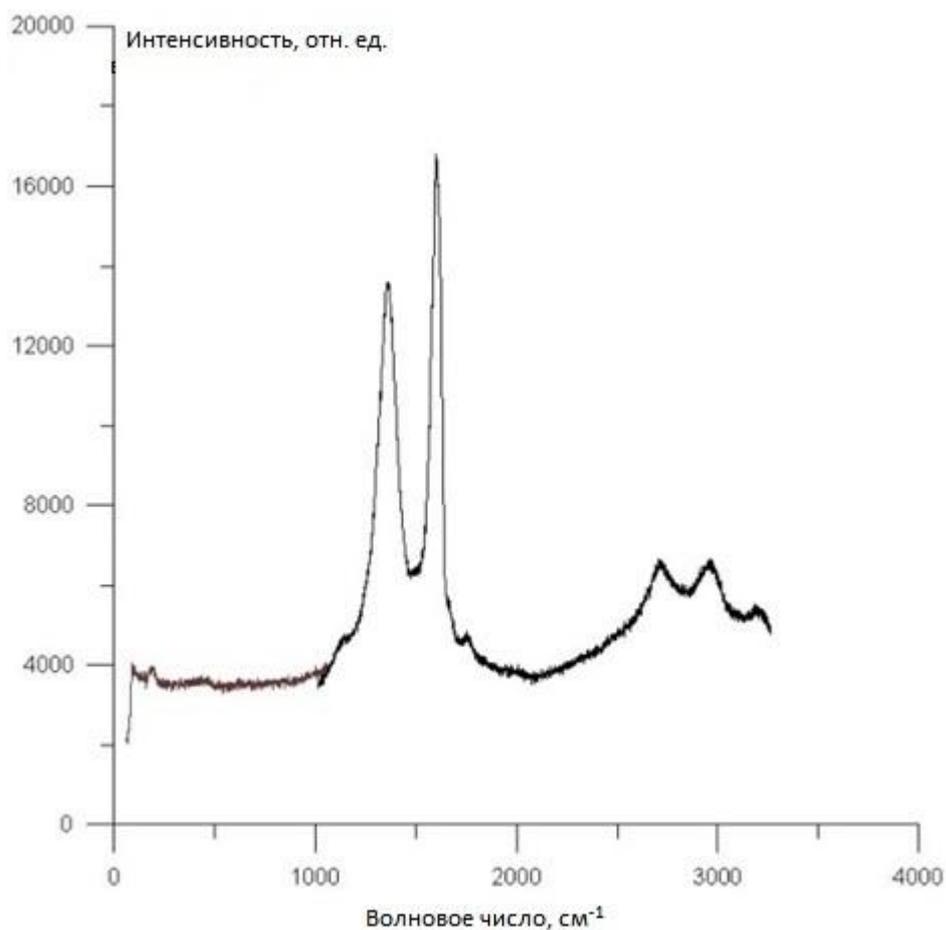


Рис. 2.8 Спектр КР углеродного материала через 6 месяцев после очистки и модификации.

2.2. Синтез наножидкостей

Для синтеза наножидкостей герметично закрытые кюветы со смесями необходимого количества базовой жидкости и порошка наночастиц обрабатывались в ультразвуковой ванне с контролируемым прогревом Sonogex Super RK 100H с частотой ультразвукового диспергатора 35 КГц и мощностью 80 Вт. Наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 обрабатывались в ванне в течение часа при комнатной температуре. Для приготовления наножидкости на основе углеродных нанотрубок использовалась дважды дистиллированная обезгаженная вода, и диспергация наноматериала осуществлялась в течение 4 часов при температуре 50 °С. После обработки в ультразвуковой ванне пробирки с наножидкостями были помещены в водяной термостат при температуре 25 °С для дальнейшего измерения теплопроводности.

2.3. Измерение вязкости

2.3.1. Капиллярный метод

Течение Хагена-Пуазейля

Ламинарное течение вязкой несжимаемой жидкости в тонкой цилиндрической трубке круглого сечения называют течением Пуазейля. Оно описывается законом Хагена-Пуазейля и является одним из самых простых точных решений системы уравнений Навье-Стокса. Система состоит из двух уравнений: уравнения движения и уравнения непрерывности. Для несжимаемой жидкости эти уравнения в векторной форме записываются следующим образом:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \vec{f}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (2.2)$$

где \vec{v} - векторное поле скоростей, t - время, ν - коэффициент кинематической вязкости, ρ - плотность, p - давление, \vec{f} - векторное поле массовых сил.

Рассмотрим стационарное течение жидкости по трубе произвольного и одинакового вдоль всей длины трубы сечения. Ось трубы выберем в качестве оси x . Скорость v жидкости направлена везде вдоль оси x и является функцией только от y и z . Уравнение непрерывности удовлетворяется тождественно, а y - и z -компоненты уравнения Навье-Стокса дают $\partial p / \partial y = \partial p / \partial z = 0$, т.е. давление постоянно вдоль сечения трубы. x -компонента уравнения даёт

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Отсюда заключаем, что $\frac{\partial p}{\partial x} = const$, поэтому градиент давления можно записать в виде $\Delta p / l$, где Δp - разность давлений на концах трубы, а l - её длина.

Таким образом, распределение скоростей в потоке жидкости в трубе определяется двухмерным уравнением типа $\Delta v = const$. Это уравнение должно

быть решено при граничном условии $U = 0$ на контуре сечения трубы. Решим это уравнение для трубы кругового сечения. Выбирая начало координат в центре кругового сечения и вводя полярные координаты, имеем в силу симметрии $U = U(r)$. Воспользовавшись выражением для оператора Лапласа в полярных координатах, имеем:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dU}{dr} \right) = -\frac{\Delta p}{\mu l}. \quad (2.4)$$

Интегрируя, находим:

$$U = -\frac{\Delta p}{4\mu l} r^2 + a \ln r + b. \quad (2.5)$$

Постоянную a надо положить равной нулю, поскольку скорость должна оставаться конечной во всем сечении трубы, включая его центр. Постоянную b определяем из требования $U = 0$ при $r = R$, где R - радиус трубы и получаем:

$$U = \frac{\Delta p}{4\mu l} (R^2 - r^2). \quad (2.6)$$

Таким образом, скорость распределена по сечению трубы по параболическому закону.

Можно определить количество жидкости Q , протекающей в 1 секунду через поперечное сечение трубы - расход жидкости в трубе. Через кольцевой элемент $2\pi r dr$ площади сечения трубы проходит в 1 секунду количество жидкости $\rho * 2\pi r dr$. Поэтому

$$Q = 2\pi\rho \int_0^R r U dr. \quad (2.7)$$

С помощью (2.6) для ламинарного режима течения получаем, что объемный расход пропорционален четвертой степени радиуса трубы [82]:

$$Q = \frac{\pi \Delta p}{8 \mu l} R^4. \quad (2.8)$$

Экспериментальная установка для измерения вязкости капиллярным методом

Измерения вязкости капиллярным методом были проведены на установке, показанной на рисунке 2.9.

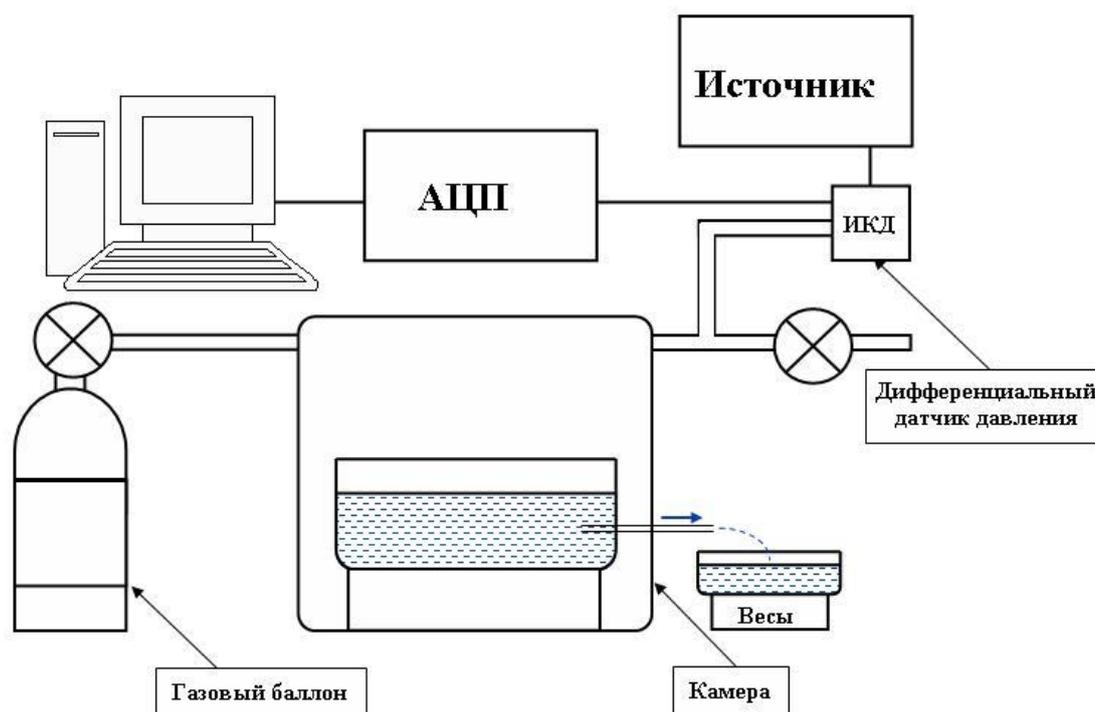


Рис. 2.9 Схема установки для измерения вязкости наножидкостей.

Для проведения эксперимента на данной установке необходимо заполнить исследуемой жидкостью находящуюся в камере кювету. В стенке кюветы закреплён капилляр, проходящий также через стенку камеры, так, чтобы жидкость могла вытекать из кюветы наружу. Создавая в камере избыточное давление при помощи баллона с газом можно регистрировать массу вытекающей через капилляр жидкости. В данной работе для различных величин избыточного давления была измерена масса вытекающей за одинаковые промежутки времени жидкости. Разницу давлений на установке регистрирует дифференциальный датчик давления ИКД-0.25, соединенный с источником питания. Данные с

приборов были измерены АЦП и отображены на компьютере. Температура во всех экспериментах была измерена термометром.

Таким образом, при помощи полученных экспериментальных данных с учётом параметров установки можно рассчитать объемный расход жидкости, вытекающей через капилляр, и вычислить коэффициенты вязкости согласно закону Пуазейля. Также можно рассчитать коэффициент сопротивления λ и число Рейнольдса.

Исследование вязкости

В эксперименте для различных величин избыточного давления (ΔP) в камере была измерена масса вытекающей через капилляр за одинаковые промежутки времени жидкости. При расчёте величины ΔP учитывалась поправка для столба жидкости, находящейся над уровнем капилляра в кювете.

Параметры эксперимента: длина капилляра $L = 300$ мм, его эффективный диаметр $d = 1,2$ мм, числа Рейнольдса $Re = 3-12$, время $t = 60$ с, температура $T = 25$ °С. При таких числах Рейнольдса течение в капилляре ламинарное, а отношение $L/d = 250$ показывает, что в капилляре формируется пуазейлевский профиль скоростей.

Скорость вытекающей жидкости можно вычислить по формуле:

$$v = \frac{m}{\rho S t}, \quad (2.9)$$

где ρ - плотность жидкости, S - площадь поперечного сечения капилляра.

Зная скорость, можно рассчитать объемный расход вытекающей жидкости:

$$\frac{Q}{t} = v \frac{\pi d^2}{4}. \quad (2.10)$$

Таким образом, можно рассчитать коэффициент вязкости, выразив его из закона Хагена-Пуазейля (2.8):

$$\mu = k \frac{\Delta P}{Q}, \quad (2.11)$$

где $k = \frac{\rho \pi d^4}{128L}$.

Если подставим формулу для объёмного расхода вытекающей жидкости и выделим из этого выражения коэффициент сопротивления

$$\lambda = \frac{\Delta P}{\rho v^2} \cdot \frac{2d}{L} \quad (2.12)$$

и число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\rho v d}{\mu}, \quad (2.13)$$

то получим известную зависимость между ними:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}}. \quad (2.14)$$

Согласование экспериментальных данных с этой зависимостью говорит о том, что течение в канале ламинарное.

Погрешность измерений капиллярным методом определялась случайным разбросом измеряемых величин. Для уменьшения погрешности проводилась серия из 10 - 15 измерений, для которой вычислялась средняя величина и дисперсия значений. Результаты измерений представлены как среднее значение с диапазоном доверительного интервала, соответствующим достоверности 67%.

Калибровочные измерения

Первым шагом в измерениях была выполнена калибровка дифференциального датчика давления ИКД-0.25. При помощи баротрона были измерены значения атмосферного давления и значения избыточных давлений в камере. Из значений давления в камере вычиталось значение атмосферного, а затем полученные значения сопоставлялись со значениями напряжений, полученных датчиком. Данные калибровки, аппроксимирующая прямая и описывающее её уравнение показаны на рисунке 2.10.

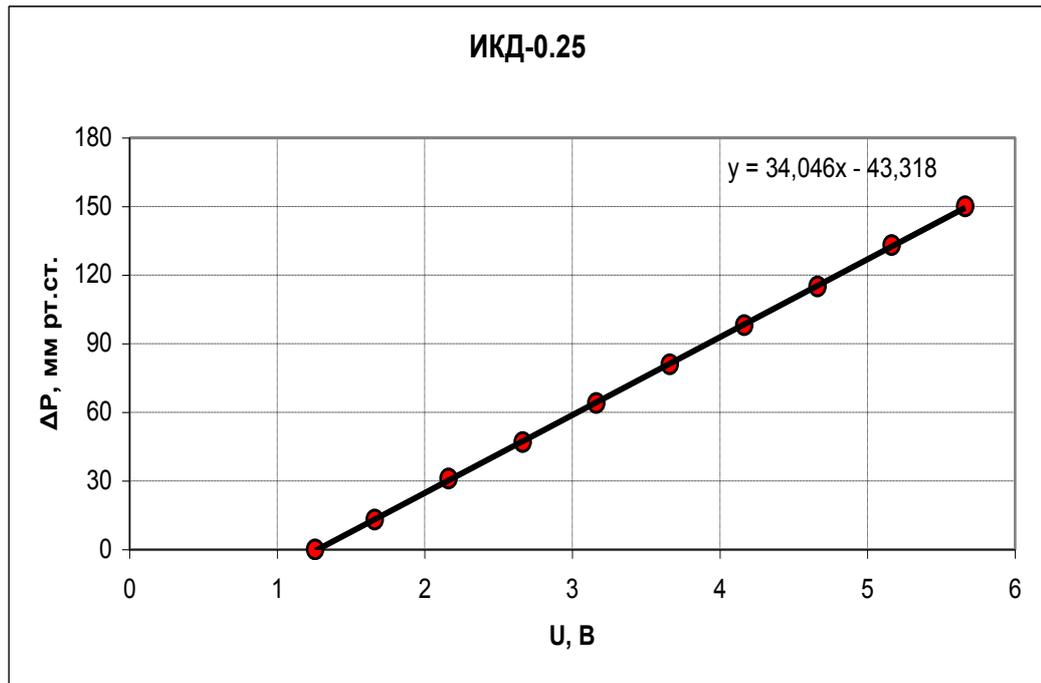


Рис. 2.10 Калибровка дифференциального датчика давления ИКД-0.25.

Вследствие конечной точности изготовления капилляра его эффективный диаметр определялся экспериментально. Для этого измерена зависимость коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса для течения воды при температуре 25 °С (рис. 2.11).

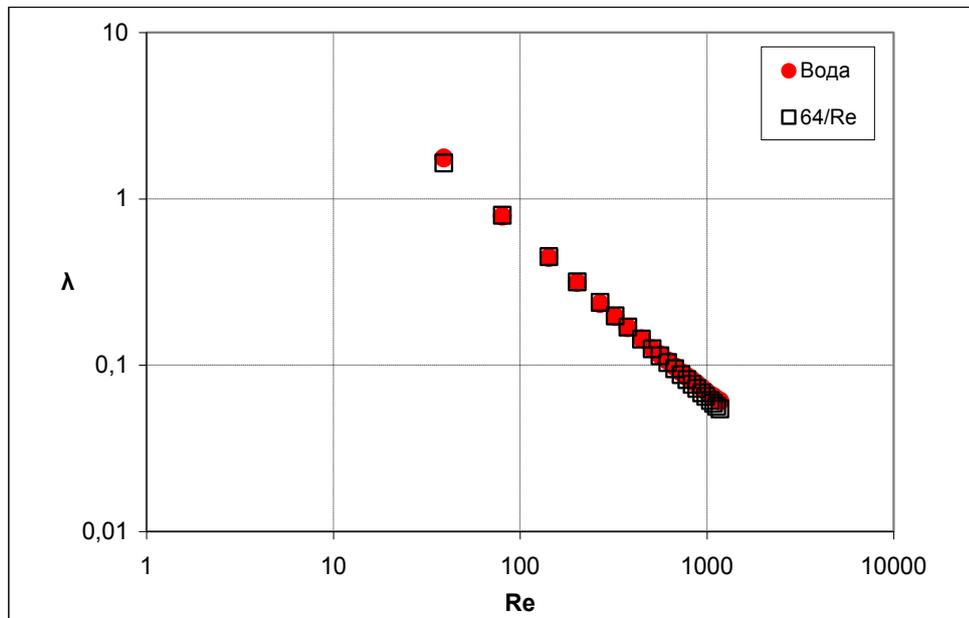


Рис. 2.11 Зависимость коэффициента сопротивления λ от чисел Рейнольдса.

Согласование экспериментальных данных с теорией (формула 2.14) достигается при значении диаметра 1,2 мм. Это значение использовалось при расчетах в последующих экспериментах.

2.3.2. Ротационный метод

Для сравнения с полученными капиллярным методом данными были проведены измерения при помощи ротационных вискозиметров Brookfield DV-II+ Pro и Fungilab Expert L.

В ротационных вискозиметрах два тела вращения совмещаются по осям так, что одно из них находится внутри другого. Пространство между телами заполняют исследуемым веществом, и к одному из тел подаётся крутящий момент, тело начинает вращаться с угловой скоростью, зависящей от вязкости вещества. Как правило, в таких устройствах стабилизируется скорость вращения и измеряется крутящий момент.

В основе принципа работы ротационных вискозиметров Brookfield DV-II+ Pro и Fungilab Expert L – вращение специального измерительного шпинделя, погружённого в тестируемую жидкость, посредством калиброванной спиральной пружины. Вязкое трение жидкости о шпиндель определяется по закручиванию приводной пружины, которое измеряется датчиком угла вращения. Для получения точных и воспроизводимых результатов при помощи термостата осуществляется контроль температуры в процессе измерений. Диапазон измерения вязкости жидкости зависит от скорости вращения шпинделя, его размера и формы, а также размеров и формы контейнера с жидкостью, в которой вращается шпиндель, и линейного диапазона момента кручения калибровочной пружины. Чем выше предельный момент кручения пружины, тем шире диапазон измерения вязкости жидкости.

Погрешность измерения вязкости ротационным вискозиметром зависела от скорости сдвига и определялась программой вискозиметра. Для достоверности каждая точка была измерена несколько раз.

2.4. Измерение теплопроводности

Нестационарный метод нагретой проволоочки

Измерения теплопроводности наножидкостей проводились при помощи мобильного прибора для экспрессного сопоставления теплового сопротивления наножидкостей [83]. В основу прибора положен нестационарный метод нагретой проволоочки. Прибор позволяет измерить относительную величину теплопроводности различных жидкостей. Для получения количественных данных необходимо проведение калибровочных измерений. Нагревателем и датчиком полезного сигнала служит зонд – платиновая проволоочка для термометра сопротивления диаметром 20 мкм и длиной 3 мм, закрепленная между двумя электрическими выводами.

Метод импульсного теплового тестирования

Схема устройства осуществляет нагрев зонда в два последовательных этапа с различной мощностью (рис. 2.12).

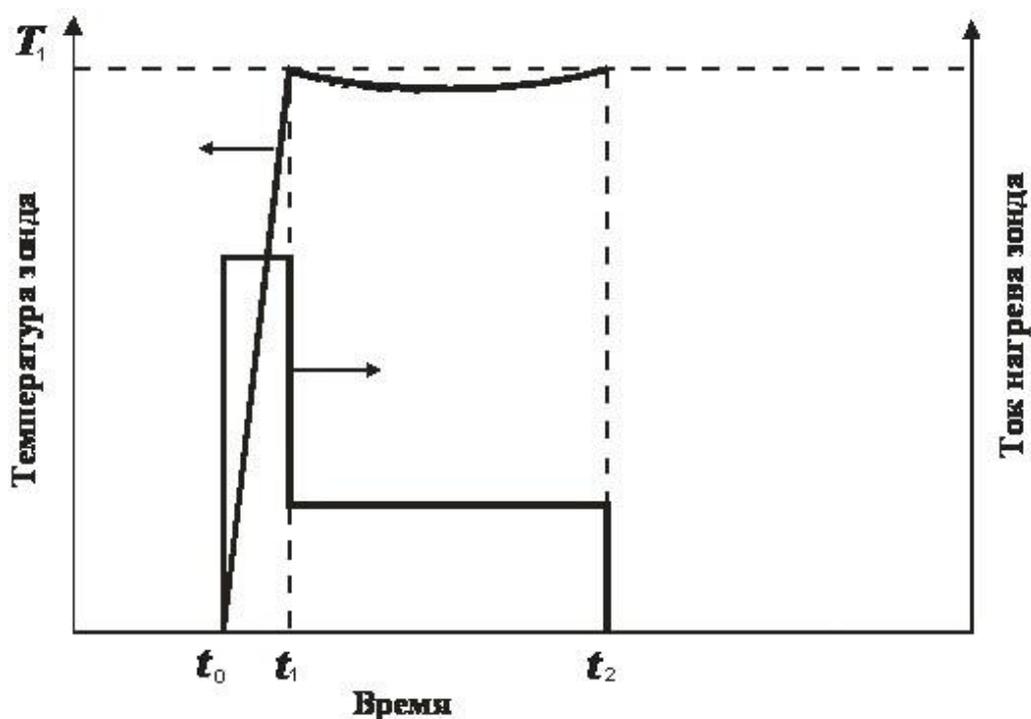


Рис. 2.12 Схема опыта. Длительность участков нагрева ($t_0 \div t_1$) и измерения $\Delta t = t_2 - t_1$ составляет 10^{-4} с и 10^{-3} с по порядку величины, соответственно.

На первом этапе измерений осуществляется перевод жидкости в выбранную область температуры. За отрезок времени $t_0 \div t_1$ температура зонда, а, следовательно, и температура пристеночного слоя жидкости, возрастают от исходного значения T_0 до заданного значения температуры T_1 . На втором этапе происходит остывание и повторный нагрев жидкости до значения T_1 с отклонением температуры зонда $T(t_1 \div t_2)$ от значения T_1 на единицы градусов. Длина отрезка $\Delta t = t_2 - t_1$ при заданной функции нагрева выбрана в качестве измеряемого параметра, так как она определяется значением теплопроводности образца. Значение Δt чувствительно к содержанию примесей в базовой жидкости, их типу и термодинамическому средству.

Технические характеристики прибора:

1. Длительность теплового воздействия – от 0,1 мс до 0,1 с.
2. Диапазон температур в импульсе – от 300 К до 700 К.

Обработка результатов

Прием и обработка данных проводится с помощью специально написанной программы. Она позволяет сохранять результаты измерений в виде файлов с информацией о значениях функции отклика по времени измерительного интервала ($t_2 - t_1$). Измеряемым в опыте эквивалентом значений температуры зонда являются значения напряжения. Полученные графики несут информацию о тепловом сопротивлении образцов (рис. 2.13).

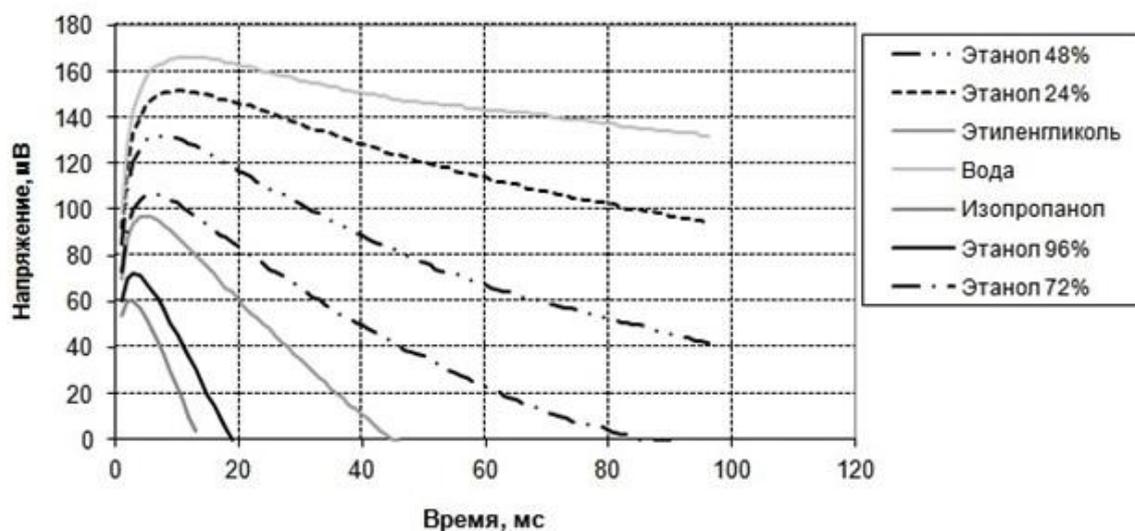


Рис. 2.13 Результаты тестовых измерений теплопроводности.

Калибровочные измерения

Первым шагом в измерениях теплопроводности наножидкостей была сделана калибровка зонда. Эксперимент был проведён с жидкостями с известным коэффициентом теплопроводности: смесями воды и этанола, этиленгликолем, изопропанолом, которые находились в термостате при температуре 25 °С. Площадь под полученными кривыми зависит от теплопроводности исследуемых жидкостей. Значения интеграла сопоставлялось с известными значениями теплопроводности жидкостей, затем по точкам строилась калибровочная кривая, и рассчитывалось уравнение аппроксимации. Пример калибровочной кривой с нанесенным на нее уравнением аппроксимирующей кривой можно видеть на рисунке 2.14.

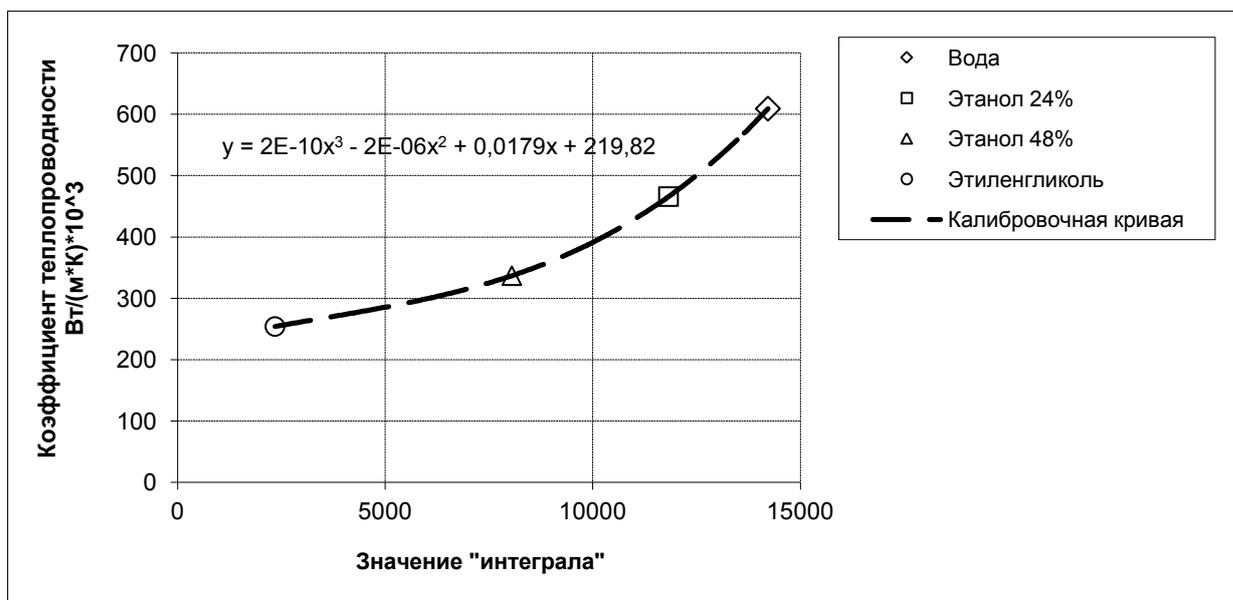


Рис. 2.14 Пример калибровочной кривой.

При подстановке полученных с прибора данных в уравнения аппроксимации для калибровочных кривых рассчитывались значения реальной теплопроводности образцов. Погрешность измерений определялась случайным разбросом измеряемых величин. Для уменьшения погрешности проводилась серия из 20 - 40 измерений, для которой вычислялась средняя величина и дисперсия значений. Результат измерений представлен как среднее значение с диапазоном доверительного интервала, соответствующим достоверности 67%. Для всех проведенных экспериментов погрешность не превышала 0,5%.

2.5. Заключение по главе

В рамках проведённой в настоящей главе подготовке к экспериментальным исследованиям вязкости и теплопроводности наножидкостей получены следующие результаты:

1. Исследована морфология наночастиц, на основе которых были приготовлены исследуемые наножидкости.
2. Обнаружена деградация одностенных углеродных нанотрубок.
3. Проведены калибровочные эксперименты для выбранных методик измерения вязкости и теплопроводности.

ГЛАВА 3. Экспериментальные измерения вязкости наножидкостей

При добавлении твёрдых частиц в жидкий теплоноситель наряду с теплопроводностью изменяются все теплофизические свойства исходной жидкости. Важной характеристикой среды при использовании проточных систем охлаждения является ее вязкость, т.к. существенное изменение вязкости может привести к необходимости увеличения затрат энергии на прокачку рабочей жидкости. В диссертации представлены результаты измерения как вязкости, так и теплопроводности ряда наножидкостей с использованием различных наночастиц оксида алюминия. В настоящей главе представлены результаты экспериментального исследования вязкости этих наножидкостей. Данные по теплопроводности представлены в главе 5. Выбор исходных материалов обусловлен рядом факторов: в качестве базовых жидкостей выбраны жидкости с высокой теплопроводностью, используемые в качестве эффективных теплоносителей и представляющие практический интерес для улучшения их теплофизических характеристик; для наночастиц оксида алюминия важным является отсутствие необходимости использовать дополнительные стабилизаторы для получения устойчивой наножидкости.

В разделе 3.1 представлены результаты экспериментального исследования вязкости наножидкости на основе наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Degussa) и смеси 90% этиленгликоля и 10% воды в качестве базовой жидкости. В разделе 3.2 представлены результаты экспериментального исследования реологических свойств наножидкости на основе наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и смеси 90% этиленгликоля и 10% воды в качестве базовой жидкости. В разделе 3.3 представлены результаты экспериментального исследования вязкости наножидкости на основе полых наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с внешним радиусом 5 нм и радиусом полости около 2,5 нм и воды. В разделе 3.4 обобщены результаты экспериментального исследования вязкости наножидкостей.

3.1. Вязкость наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (Degussa)

Для проведения исследований был использован промышленный этиленгликоль. Вследствие его высокой гигроскопичности, т.е. эффективного поглощения воды из окружающей атмосферы, сначала были проведены измерения вязкости без добавления наночастиц. Оказалось, что вязкость, измеренная как капиллярным методом, так и ротационным вискозиметром дали близкие результаты, но не совпадающие с табличным значением для чистого этиленгликоля.

При измерениях вязкости капиллярным методом сначала была построена зависимость коэффициента λ от числа Re (рис. 3.1). Для сравнения показана зависимость коэффициента сопротивления от чисел Рейнольдса, построенная при помощи табличного значения вязкости этиленгликоля. Полученное в измерениях значение вязкости отличается от табличного на 5 %: $\mu_{\text{табл}} = 1,61 \cdot 10^{-2}$ Па·с, $\mu_{\text{эксп}} = 1,69 \cdot 10^{-2}$ Па·с.

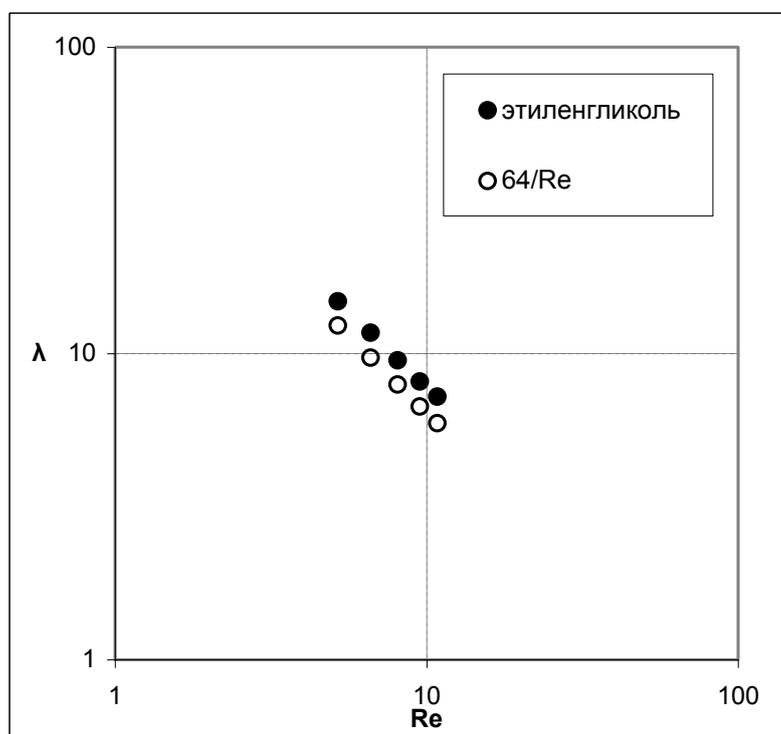


Рис. 3.1 Зависимость коэффициента сопротивления от чисел Рейнольдса для этиленгликоля.

Сопоставление измеренного значения с табличными данными для вязкости смесей этиленгликоля и воды (Рис. 3.2) показало, что объемное содержание воды составляет 8,4 %.

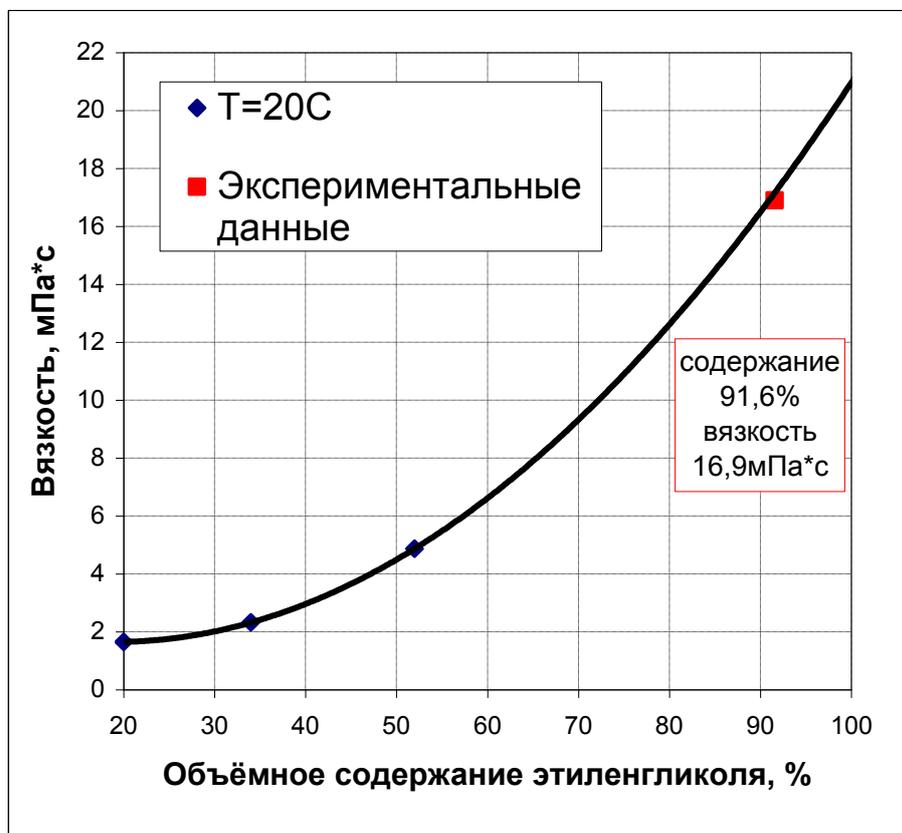


Рис. 3.2 Определение объемного содержания воды в этиленгликоле.

Далее для измерений вязкости наножидкостей было приготовлено пять образцов на основе наночастиц оксида алюминия (Degussa) с объемными концентрациями: 0,3, 0,6, 0,9, 1,21 и 1,51 %. Результаты сопоставления измерений капиллярным методом и ротационным вискозиметром с теорией Бэтчелора приведены на рисунке 3.3. Дополнительно на рисунке 3.3 представлены результаты для вязкости наножидкости на основе этиленгликоля и наночастиц оксида алюминия большего диаметра [50].

Как показывает рисунок 3.3, полученные в настоящей работе и полученные ранее экспериментальные данные [50] не согласуются с теорией Бэтчелора, не смотря на то, что в ней учтены гидродинамическое взаимодействие между частицами и их броуновское движение. Это свидетельствует о том, что для

описания вязкости наножидкостей зависит не только от объёмной концентрации частиц, но и от других параметров.

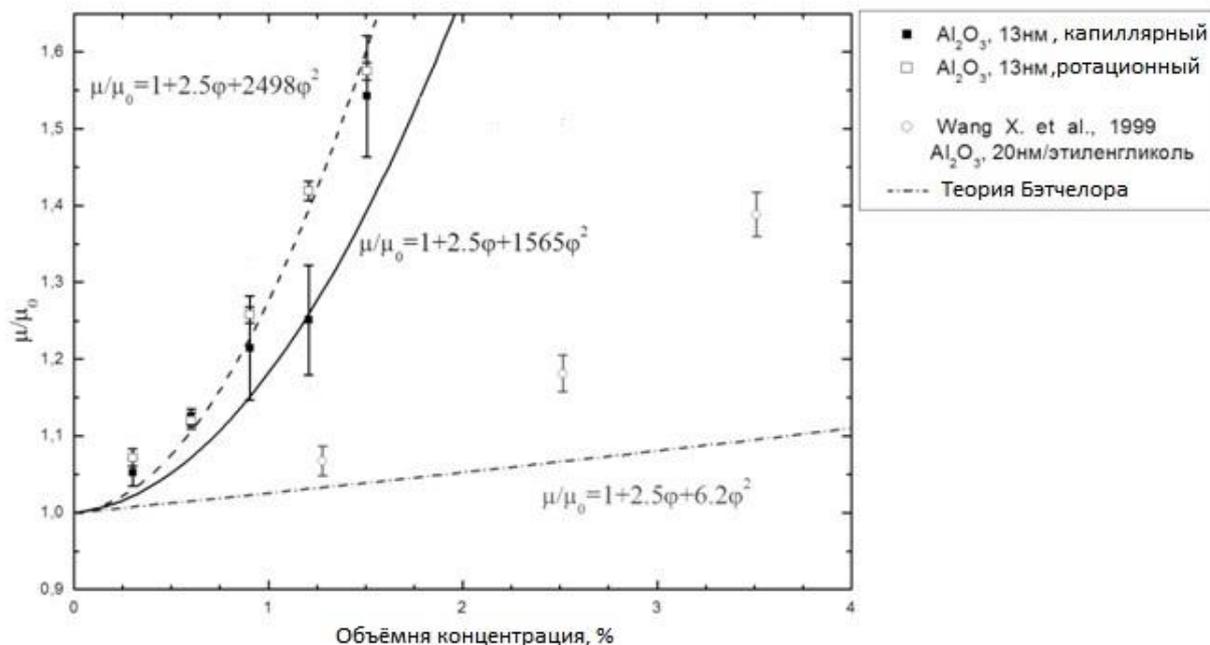


Рис. 3.3 Зависимость вязкости наножидкостей от объёмной концентрации наночастиц.

Отметим два исследования, которые могут объяснить отличие экспериментальных данных от предсказаний теории Бэтчелора. В работе [70] предложен механизм возрастания вязкости, связанный с влиянием двойного электрического слоя на границе частица-жидкость. Присоединенный слой базовой жидкости может значительно увеличивать эффективный объем наночастиц и таким образом оказывать влияние на вязкость наножидкости. Результаты математического моделирования методом молекулярной динамики, приведенные ранее в литературном обзоре, показали, что с ростом объёмной концентрации наночастиц вязкость наножидкостей с меньшим диаметром частиц оказывается существенно выше, чем у наножидкостей с более крупными частицами [79].

3.2. Реологические свойства наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3

(Degussa)

Эксперименты по измерению вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+ Pro проведены при скоростях сдвига от 25 до 250 c^{-1} . На

рисунках 3.4 и 3.5 показаны примеры зависимостей вязкости от скорости сдвига для базовой жидкости и для наножидкости с объемной концентрацией наночастиц 0,3 % соответственно.

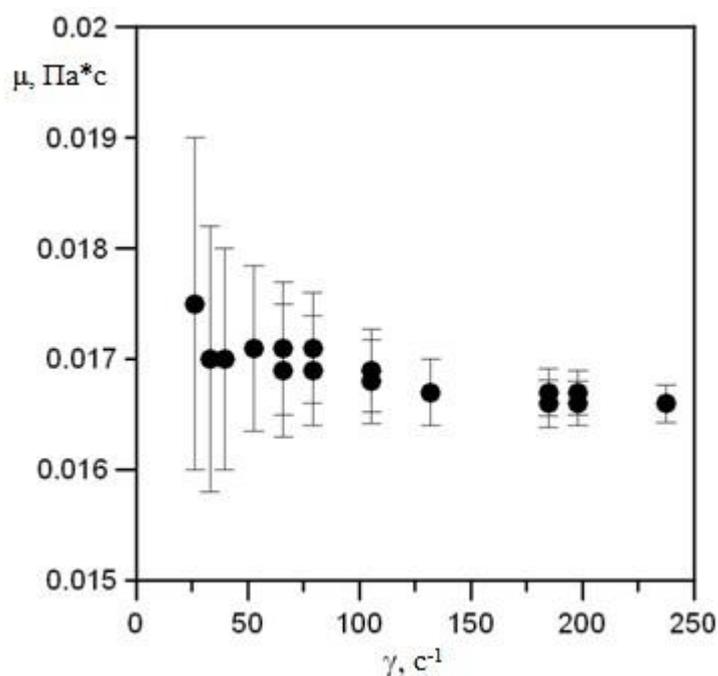


Рис. 3.4 Влияние скорости сдвига на вязкость базовой жидкости - смеси 90% этиленгликоля и 10% воды.

Среднее значение вязкости имеет тенденцию к увеличению при малых скоростях сдвига, особенно для наножидкости (рис. 3.5). Отметим, что погрешность измерений также возрастает с уменьшением скорости сдвига.

Для улучшения точности измерений при малых скоростях сдвига проведены измерения капиллярным методом. Был измерен расход жидкости при течении в капилляре при заданном перепаде давлений. Калибровка измерений проведена при течении дважды дистиллированной воды в диапазоне чисел Рейнольдса 30 – 1000. На рисунке 3.6 приведено сопоставление экспериментальных значений с теоретической зависимостью коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса. Как показал анализ данных, для чисел Рейнольдса менее 300, что соответствует проведённым экспериментам, отличие не превышает 2%. Отличие же при бóльших числах Рейнольдса связано с увеличением вклада начального участка течения, в котором происходит формирование пуазейлевского профиля скорости.

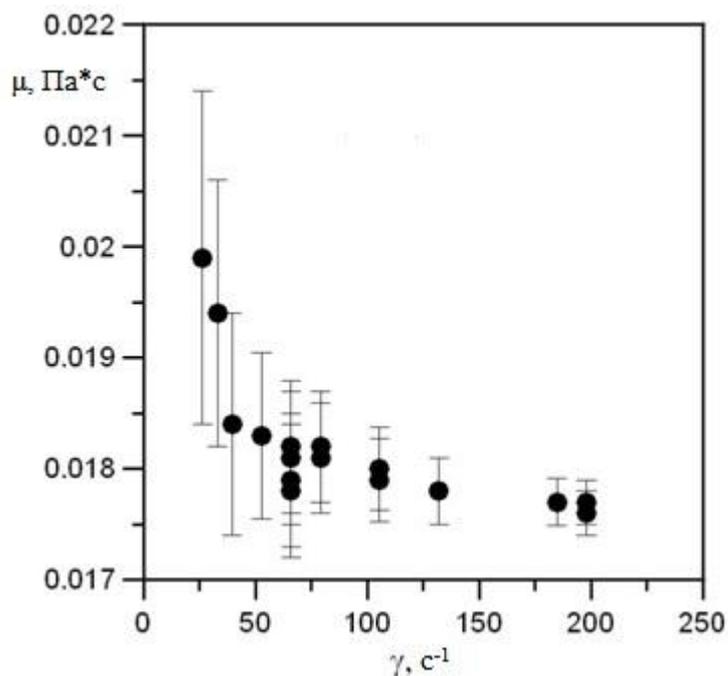


Рис. 3.5 Влияние скорости сдвига на вязкость наножидкости на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 (0,3%).

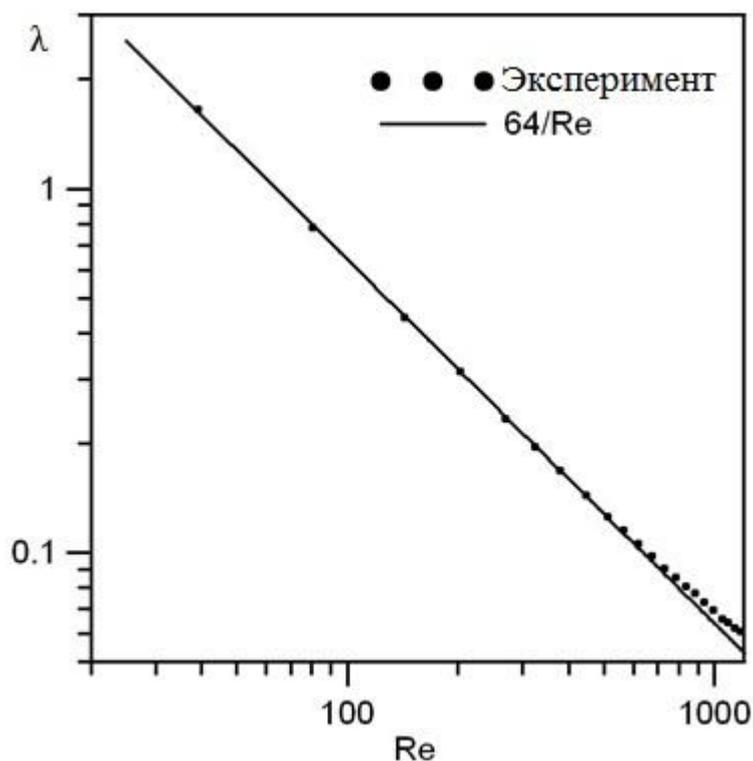


Рис. 3.6 Зависимость коэффициентов сопротивления от чисел Рейнольдса.

На рисунке 3.7 приведена зависимость скорости потока от перепада давления при различных концентрациях наночастиц в наножидкости. Ньютоновское поведение жидкостей определяют линейные зависимости. В

текущих экспериментах линейная зависимость наблюдалась только для базовой жидкости. Линейные функции, проведённые от нуля до последних экспериментальных точек, соответствующих наибольшему перепаду давления, показали, что экспериментальные данные для наножидкостей расположены регулярно ниже. Причём, отклонение от линейной зависимости возрастает с увеличением объёмной концентрации наночастиц, что свидетельствует о неньютоновском поведении исследуемых наножидкостей.

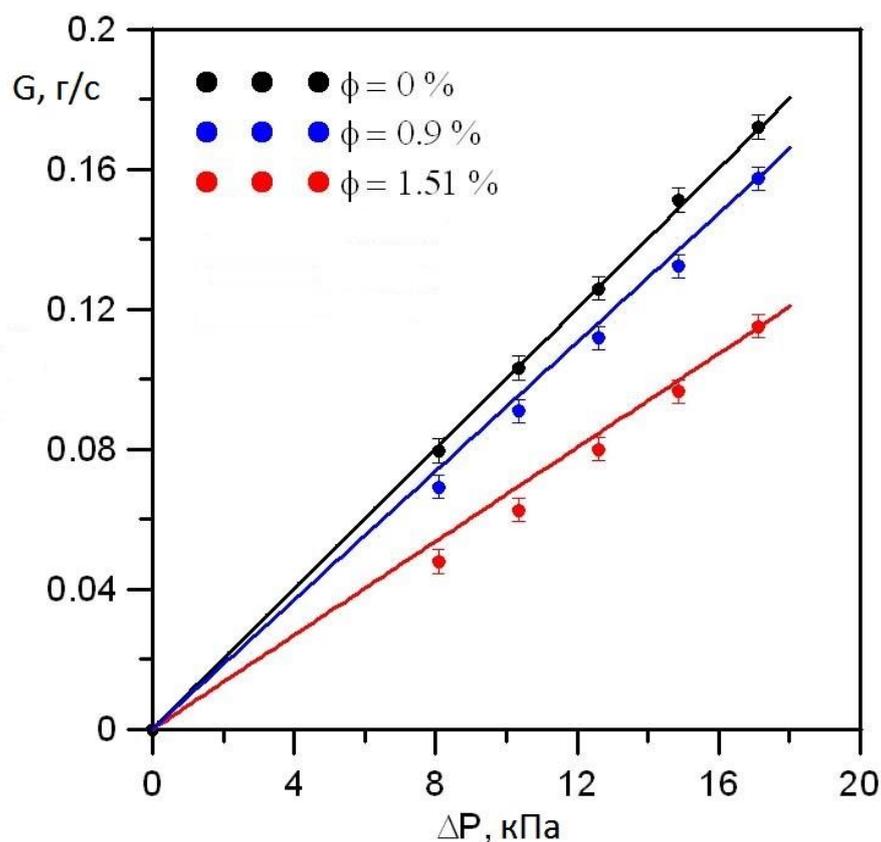


Рис. 3.7 Зависимость скорости потока от перепада давлений.

Зависимость вязкости наножидкостей, измеренной ротационным и капиллярным методами, от скоростей сдвига представлена на рисунке 3.8. В измерениях капиллярным методом вязкость была рассчитана по закону Хагена - Пуазейля. Величина скорости сдвига была рассчитана как расходная скорость, отнесенная к радиусу трубы. Чтобы количественно охарактеризовать влияние реологических свойств на вязкость, были использованы средние значения вязкости для каждой объёмной концентрации наночастиц. На рисунке 3.9 видно,

что с ростом объёмной концентрации наночастиц растёт и отклонение от ньютоновского поведения наножидкостей.

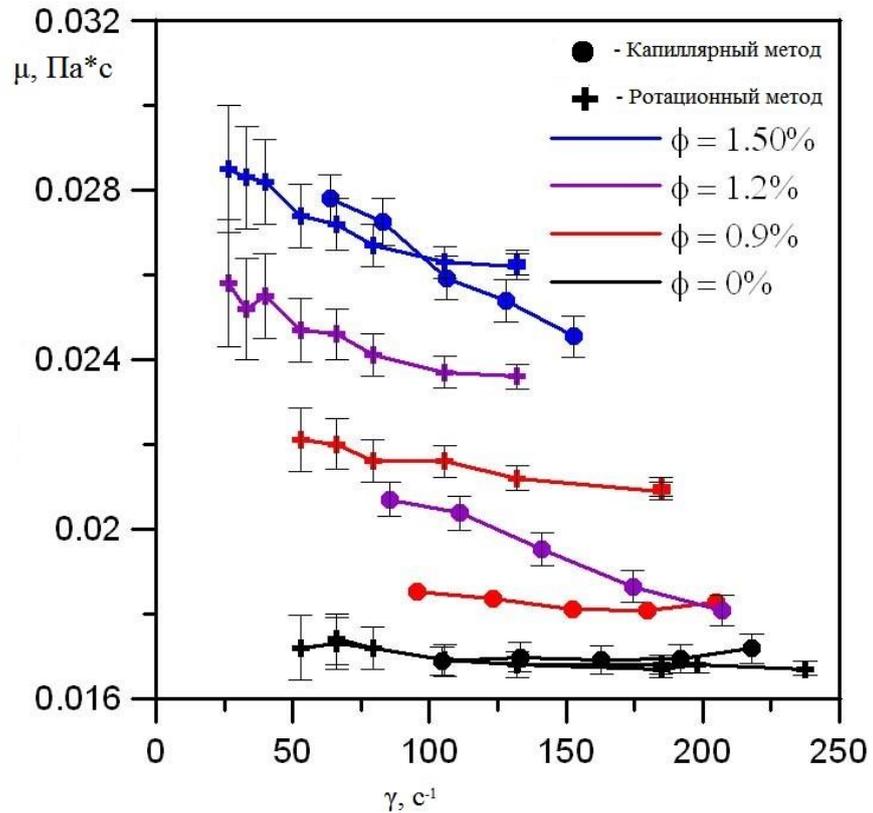


Рис. 3.8 Зависимость вязкости наножидкостей от скорости сдвига.

При использовании наножидкостей в качестве эффективных теплоносителей предполагается течение данных жидкостей по каналам. При выборе такого теплоносителя следует учитывать его реологические свойства, так как течение неньютоновских жидкостей имеет свои характерные особенности. Полученные зависимости для наножидкости на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 свидетельствуют о её неньютоновском поведении, что в совокупности со значительным возрастанием вязкости с ростом объёмной концентрации наночастиц ограничивает возможности применения данной наножидкости в качестве эффективного теплоносителя.

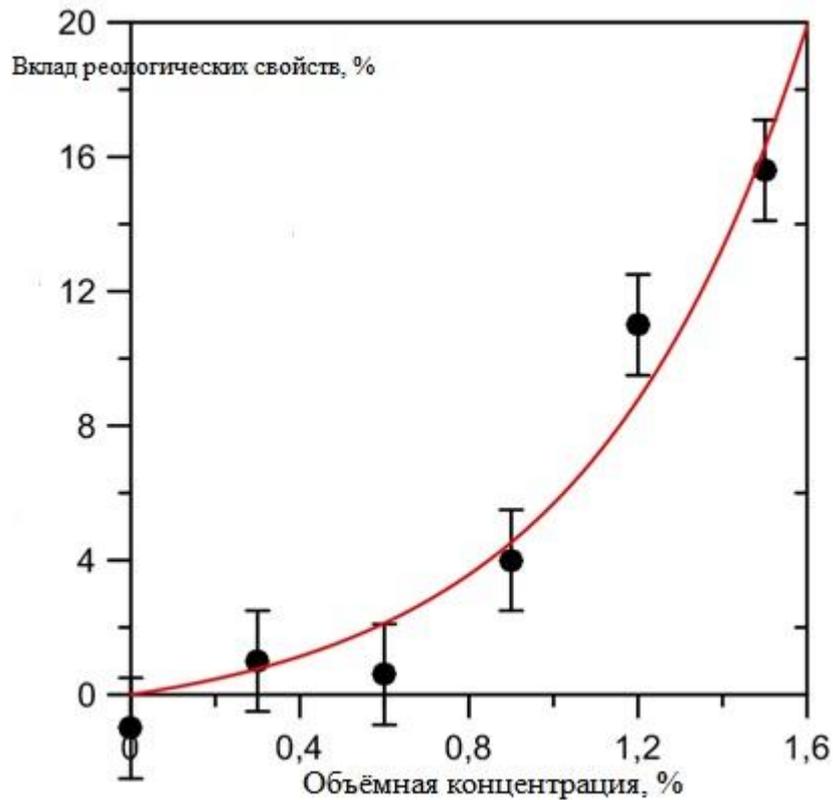


Рис. 3.9 Влияние объёмной концентрации наночастиц на реологические свойства наножидкостей.

3.3. Вязкость наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО РАН)

Для измерений вязкости наножидкостей на основе полых наночастиц Al_2O_3 было приготовлено пять образцов на основе воды с объёмными концентрациями наночастиц: 0,6, 1,21, 1,81, 2,41 и 3 %. Измерения проведены на ротационном вискозиметре Fungilab Expert L. На рисунке 3.10 для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные в данной работе, и данные, полученные ранее другими авторами для наножидкостей на основе воды и наночастиц оксида алюминия со средним диаметром частиц 28 нм [49], а также приведена зависимость, соответствующая теории Бэтчелора.

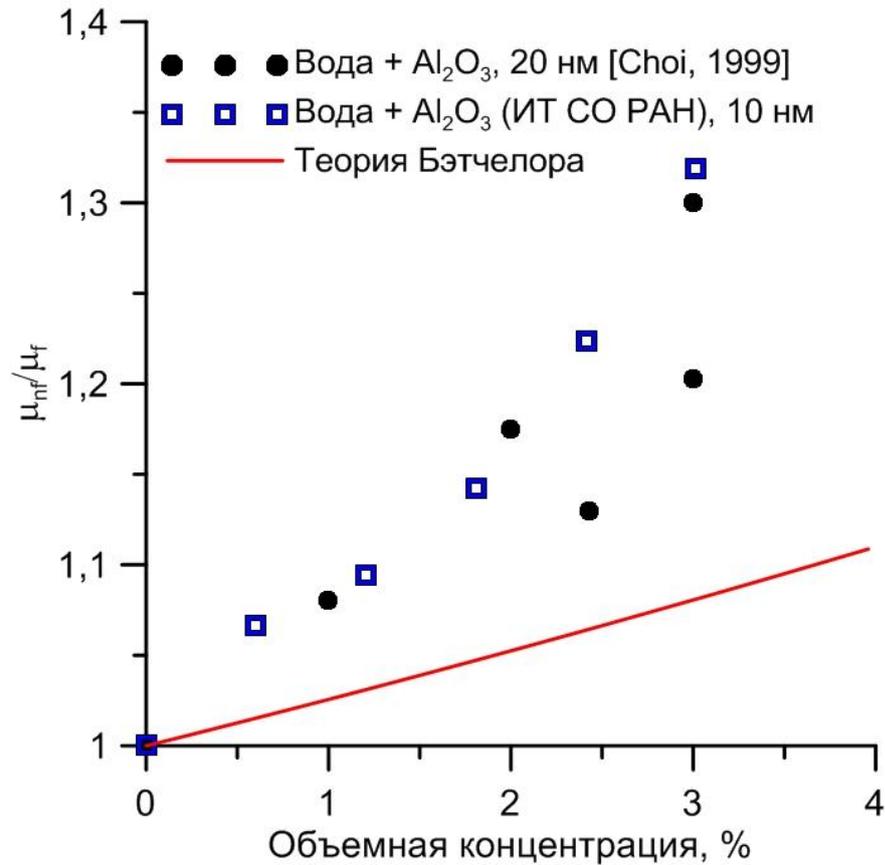


Рис. 3.10 Зависимость вязкости наножидкостей от объемной концентрации наночастиц.

Несмотря на то, что теория Бэтчелора учитывает броуновское движение частиц и их гидродинамическое взаимодействие, полученные разными методами экспериментальные данные с теорией не согласуются. Однако эти данные достаточно хорошо согласуются между собой. Вязкость частиц с меньшим диаметром в целом выше вязкости более крупных частиц. Это свидетельствует о том, что помимо объемной концентрации частиц при расчёте вязкости необходимо учитывать их диаметр.

3.4. Заключение по главе

В рамках проведённого в настоящей главе экспериментального исследования вязкости наножидкостей получены следующие результаты:

1. Для наножидкости на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 (Degussa) при максимальной объемной доле наночастиц (1,5%) увеличение вязкости составило 55 %.

2. Для наножидкости на основе воды и наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО РАН) при максимальной объемной доле наночастиц (3%) увеличение вязкости составило 33 %.

3. Для наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (Degussa) обнаружено неньютоновское поведение.

Полученные данные свидетельствуют о том, что возможность использования исследованных наножидкостей в качестве эффективных теплоносителей имеет ограничения, связанные с реологией и существенным возрастанием вязкости.

ГЛАВА 4. Теоретический анализ влияния теплового контактного сопротивления Капицы на тепловые свойства наножидкостей

В настоящей главе представлены результаты теоретического анализа влияния теплового контактного сопротивления на тепловые свойства наножидкостей. При рассмотрении теплопроводности наножидкостей использован подход Максвелла [21]. В разделе 4.1.1. повторен вывод Максвелла о теплопроводности суспензий при использовании равенства температур на границе частица–жидкость. В разделе 4.1.2 решена задача о теплопроводности наножидкостей с учетом температурного скачка Капицы на границе раздела: температурный скачок пропорционален потоку тепла через границу. Разделы 4.1.3 и 4.1.4 посвящены решению задачи о теплопроводности суспензий на основе core-shell частиц и полых частиц соответственно. В разделе 4.2 рассмотрена задача о теплообмене между сферической частицей и окружающей жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы при двух различных граничных условиях. Во-первых, температура частицы и температура жидкости на бесконечности постоянны. Этот случай соответствует тепловой задаче с использованием теплоты фазового перехода в материале частицы (phase-change material [84, 85]). Во втором случае в частице происходит постоянное выделение энергии, а температура жидкости на бесконечности постоянна. Этот случай соответствует нагреву магнитных частиц в переменном магнитном поле, что используется в ряде медицинских приложений [86, 87]. В разделе 4.3 представлены основные результаты теоретического анализа.

4.1. Теплопроводность наножидкостей

4.1.1. Подход Максвелла

Классическим описанием теплопроводности суспензий является теория Максвелла. Теория основана на следующих предположениях:

1. Частицы имеют сферическую форму;
2. Концентрация частиц мала;
3. Частицы неподвижны;
4. Справедливо макроскопическое уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T,$$

где T – температура, t - время, χ - температуропроводность, которая определяется как:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho c_p},$$

где κ - теплопроводность, ρ - плотность, c_p – теплоемкость.

Чтобы описать теплопроводность суспензии на основе сферических частиц, решим сначала задачу об одиночной сферической частице радиуса a в бесконечной неподвижной жидкости [82]. Теплопроводность базовой жидкости обозначим κ_f , теплопроводность частицы κ_p . Распределение температуры во всём пространстве определяется уравнением $\Delta T = 0$. Распределение температуры на бесконечности будет определяться уравнением $\vec{\nabla} T = \vec{A}$ с граничными условиями равенства температур и непрерывности потока тепла через границу раздела:

$$T_f = T_p; \kappa_p \left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=a} = \kappa_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial r} \right|_{r=a} \quad (4.1)$$

Для этого случая решение будет определено вектором \vec{A} . Учитывая, что решение должно оставаться конечным в центре частицы, распределение температуры в частице и в окружающей жидкости могут быть записаны следующим образом [82]:

$$T_p(\vec{r}) = C_p (\vec{A} \cdot \vec{r}); \quad (4.2)$$

$$T_f(\vec{r}) = (\vec{A} \cdot \vec{r}) + C_f \frac{(\vec{A} \cdot \vec{r})}{r^3}. \quad (4.3)$$

Где неизвестные коэффициенты C_p и C_f могут быть найдены из граничных условий (4.1). Подставляя в граничные условия, получаем систему уравнений:

$$C_p = 1 + \frac{C_f}{a^3}; \quad (4.4)$$

$$C_p \kappa_p = \kappa_f \left(1 - \frac{2C_f}{a^3}\right); \quad (4.5)$$

Подставляя (4.4) в (4.5) получаем

$$C_p \kappa_p = \kappa_f [1 - 2(C_p - 1)] = 3\kappa_f - 2C_p \kappa_f;$$

$$C_p (\kappa_p + 2\kappa_f) = 3\kappa_f.$$

Имеем решения для неизвестных коэффициентов:

$$C_p = \frac{3\kappa_f}{\kappa_p + 2\kappa_f};$$

$$\frac{C_f}{a^3} = C_p - 1 = \frac{3\kappa_f}{\kappa_p + 2\kappa_f} - 1 = \frac{\kappa_f - \kappa_p}{\kappa_p + 2\kappa_f}.$$

Подставляя в (4.2) и (4.3), получаем окончательное решение:

$$T_p(\vec{r}) = C_p (\vec{A} \cdot \vec{r}) = \frac{3\kappa_f}{(\kappa_p + 2\kappa_f)} (\vec{A} \cdot \vec{r}); \quad (4.6)$$

$$T_f(\vec{r}) = (\vec{A} \cdot \vec{r}) + C_f \frac{(\vec{A} \cdot \vec{r})}{r^3} = \left(1 + \frac{\kappa_f - \kappa_p}{\kappa_p + 2\kappa_f} \cdot \frac{a^3}{r^3}\right) (\vec{A} \cdot \vec{r}). \quad (4.7)$$

Следуя подходу Максвелла, рассмотрим аналогичную задачу и вычислим теплопроводность κ_{nf} гетерогенной среды состоящей из базовой жидкости и n твердых шаров радиуса a с объемной концентрацией φ . Пусть гетерогенная среда занимает сферическую область радиуса R . С одной стороны, распределение температур в окружающем пространстве будет определяться в соответствии с формулой (4.7):

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + \frac{\kappa_f - \kappa_{nf}}{(\kappa_{nf} + 2\kappa_f)} \cdot \frac{R^3}{r^3}\right) (\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad (4.8)$$

где κ_{nf} - искомая теплопроводность. С другой стороны, распределение температур на больших по сравнению с R расстояниях, может быть найдена как сумма вкладов n шаров:

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + n \cdot \frac{\kappa_f - \kappa_p}{\kappa_p + 2\kappa_f} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}). \quad (4.9)$$

Подставляя в (4.9) $na^3 = \varphi R^3$ и сопоставляя с (4.8), получим:

$$\varphi \left(\frac{\kappa_f - \kappa_p}{\kappa_p + 2\kappa_f} \right) = \frac{\kappa_f - \kappa_{nf}}{\kappa_{nf} + 2\kappa_f}.$$

Тогда выражение для эффективной теплопроводности в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\kappa_{nf} = \kappa_f \left[\frac{\kappa_p + 2\kappa_f - 2\varphi(\kappa_f - \kappa_p)}{\kappa_p + 2\kappa_f + \varphi(\kappa_f - \kappa_p)} \right]. \quad (4.10)$$

Полученное выражение - известная формула Максвелла для случая сферических частиц малой объемной концентрации. При условии, что $\kappa_p \gg \kappa_f$, выражение (4.10) упрощается:

$$\kappa_{nf} = \kappa_f \left(\frac{1 + 2\varphi}{1 - \varphi} \right) \approx \kappa_f (1 + 3\varphi). \quad (4.11)$$

4.1.2. Теплопроводность наножидкостей с учетом теплового сопротивления

Капицы

Задачу о влиянии теплового сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкостей к настоящему времени можно считать решенной [88]. Для решения задачи о теплопроводности суспензии на основе базовой жидкости теплопроводности κ_f и сферических частиц радиуса a , случайно расположенных в жидкости, имеющих теплопроводность κ_p , воспользуемся приведённым в предыдущем разделе решением о стационарном распределении температур для одного шара при линейном распределении температур на бесконечности. Решение внутри и вне шара:

$$T_p(\vec{r}) = c_p (\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad T_f(\vec{r}) = \left(1 + c_f \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r})$$

с коэффициентами c_p и c_f , определяемыми из граничных условий.

При наличии теплового сопротивления Капицы на границе раздела ($r = a$) возникнет скачок температуры пропорциональный тепловому потоку через границу и величине контактного теплового сопротивления G :

$$T_f(a) - T_p(a) = -G\kappa_p \left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=a} = -G\kappa_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (4.12)$$

Второе условие равенства потоков тепла через границу не изменяется:

$$-\kappa_p \left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=a} = -\kappa_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial r} \right|_{r=a}. \quad (4.13)$$

В результате получаем решение:

$$T_p(\vec{r}) = \frac{3\kappa_f}{[\kappa_p + 2\kappa_f(1 + \kappa_p G/a)]} (\vec{A} \cdot \vec{r}) = \frac{3\kappa_f}{[\kappa_p(1 + 2\gamma) + 2\kappa_f]} (\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad r < a;$$

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + \frac{\kappa_f(1 + \kappa_p G/a) - \kappa_p}{[\kappa_p + 2\kappa_f(1 + \kappa_p G/a)]} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}) = \left(1 + \frac{\kappa_f + \kappa_p(\gamma - 1)}{[\kappa_p(1 + 2\gamma) + 2\kappa_f]} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad r > a, \quad (4.14)$$

где введен безразмерный параметр $\gamma = \kappa_f G/a$, характеризующий роль поверхностного теплового сопротивления Капицы в теплопроводности наножидкостей на основе сферических наночастиц радиуса a , находящихся в жидкости с коэффициентом теплопроводности κ_f .

Для вычисления теплопроводности κ_{nf} гетерогенной среды состоящей из базовой жидкости и твердых шаров, радиуса a , с объемной концентрацией φ , при учете поверхностного теплового сопротивления на границе раздела, воспользуемся приемом, предложенным Максвеллом [21]. Пусть гетерогенная среда занимает сферическую область радиуса R . Распределение температур в окружающем пространстве будет определяться в соответствии с формулой (4.1):

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + \frac{\kappa_f - \kappa_{nf}}{(\kappa_{nf} + 2\kappa_f)} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}). \quad (4.15)$$

С другой стороны, распределение температур на больших по сравнению с R расстояниях, может быть найдена как сумма вкладов n шаров. Заменяя $na^3 = \varphi R^3$, формула (4.14) может быть переписана в виде:

$$\begin{aligned}
T_f(\vec{r}) &= \left(1 + \varphi \frac{\kappa_f(1 + \kappa_p G/a) - \kappa_p}{[\kappa_p + 2\kappa_f(1 + \kappa_p G/a)]} \cdot \frac{R^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}) \\
&= \left(1 + \varphi \frac{\kappa_f + \kappa_p(\gamma - 1)}{[\kappa_p(1 + 2\gamma) + 2\kappa_f]} \cdot \frac{R^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}),
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Сопоставляя формулы (4.15) и (4.16) получаем выражение для искомой теплопроводности суспензии с учетом теплового сопротивления Капицы:

$$\begin{aligned}
\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} &= \frac{[\kappa_p(1 + 2\gamma) + 2\kappa_f] - 2\varphi[\kappa_f + \kappa_p(\gamma - 1)]}{[\kappa_p(1 + 2\gamma) + 2\kappa_f] + \varphi[\kappa_f + \kappa_p(\gamma - 1)]} = \\
&= \frac{[(1 + 2\gamma) + 2\varepsilon_{fp}] - 2\varphi[\varepsilon_{fp} + (\gamma - 1)]}{[(1 + 2\gamma) + 2\varepsilon_{fp}] + \varphi[\varepsilon_{fp} + (\gamma - 1)]}, \quad \varepsilon_{fp} = \kappa_f / \kappa_p
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Рассмотрим предельные случаи:

1. $G = 0$, температурный скачок Капицы отсутствует и формула (4.17) переходит в формулу Максвелла при условии, что $\kappa_p \gg \kappa_f$ [21]:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{(\kappa_p + 2\kappa_f) - 2\varphi(\kappa_f - \kappa_p)}{(\kappa_p + 2\kappa_f) + \varphi(\kappa_f - \kappa_p)} \approx 1 + 3\varphi. \tag{4.18}$$

2. Для практически важного случая $\kappa_p \gg \kappa_f$ и $\varphi \ll 1$. Получаем формулу:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{(1 + 2\kappa_f G/a) - 2\varphi(\kappa_f G/a - 1)}{(1 + 2\kappa_f G/a) + \varphi(\kappa_f G/a - 1)} = \frac{(1 + 2\gamma) - 2\varphi(\gamma - 1)}{(1 + 2\gamma) + \varphi(\gamma - 1)} \approx 1 - 3\varphi \frac{(\gamma - 1)}{(2\gamma + 1)}. \tag{4.19}$$

3. Скачок Капицы велик, $\gamma = \kappa_f G/a \gg 1$, $\varphi \ll 1$, то

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} \approx 1 - 3\varphi \frac{(\gamma - 1)}{(2\gamma + 1)} \approx 1 - \frac{3}{2}\varphi, \tag{4.20}$$

что совпадает с теорией Максвелла для случая $\kappa_p \ll \kappa_f$, $\varphi \ll 1$.

Для количественной оценки влияния поверхностного теплового сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкости возьмем практически важный случай наночастиц оксида алюминия (теплопроводность $30 \text{ В*м}^{-1}\text{К}^{-1}$) диаметром 10 нм в воде (теплопроводность $0,6 \text{ В*м}^{-1}\text{К}^{-1}$). Условия соответствуют приближению $\kappa_p \gg \kappa_f$.

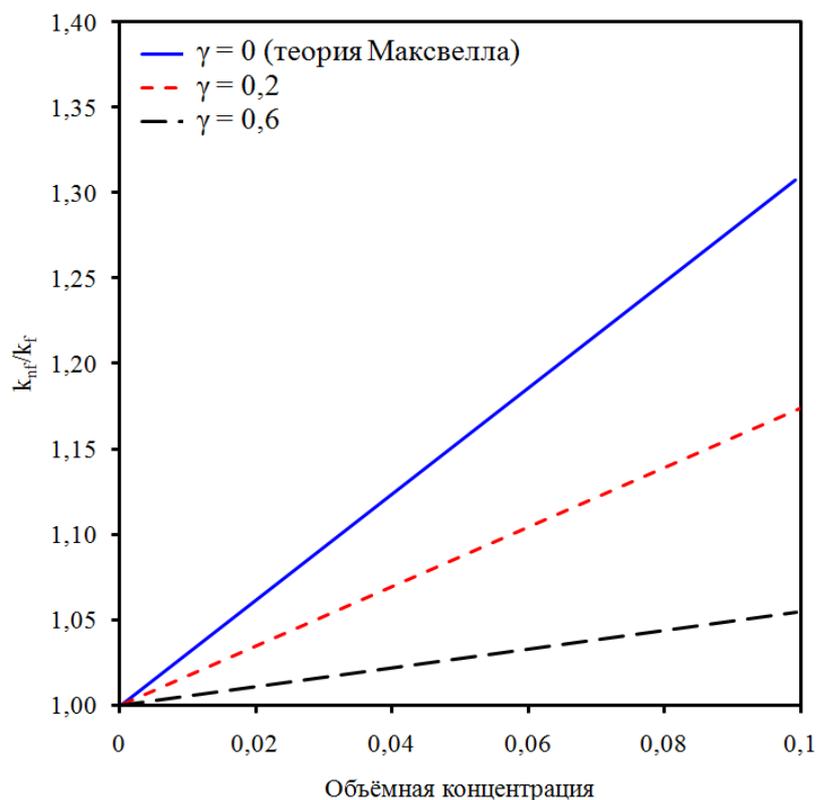


Рис. 4.1 Влияние контактного сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкости на основе наночастиц оксида алюминия и воды.

Поверхность оксида алюминия является гидрофильной. Для оценки примем, что величина теплового сопротивления Капицы изменяется в диапазоне от $3 \cdot 10^{-9}$ до $10^{-8} \text{ W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$ для гидрофильных поверхностей [89]. Вычисления показывают, что значение параметра γ варьируется в пределах $0,2 \div 0,6$. На рисунке 4.1 представлено сопоставление теплопроводности наножидкости с учетом теплового сопротивления Капицы ($\gamma = 0,2; 0,6$) с теорией Максвелла как функция объемного содержания наночастиц.

В рамках данной работы исследования стабильности наножидкостей на основе смеси этиленгликоля и воды показали, что объемное содержание, при котором можно реализовать устойчивую наножидкость на основе воды и наночастиц оксида алюминия составляет 2-3 %. Для объемной концентрации $\phi = 0,03$ получим отличие от значений, предсказываемых теорией Максвелла 3,5% и 6,5% для $\gamma = 0,2$ и $0,6$ соответственно. Данные оценки показали, что полученные значения могут быть проверены экспериментально.

4.1.3. Теплопроводность суспензий на основе сферических частиц в оболочке

Рассмотрим теперь теплопроводность суспензий на основе сферических частиц, покрытых оболочкой (core-shell частиц). Для этого решим задачу о теплопроводности суспензии на основе базовой жидкости теплопроводности κ_f и сферических частиц радиуса a , окруженных оболочкой с внешним радиусом b . Теплопроводность центрального ядра обозначим κ_p , а теплопроводность оболочки κ_s . Как и в предыдущем случае сначала решим задачу об одиночной частице в бесконечной среде. При линейном распределении температур на бесконечности: $\vec{\nabla}T = \vec{A}$ с граничными условиями равенства температур и непрерывности потока тепла через границы раздела:

$$T_p = T_s; \kappa_p \frac{\partial T_p}{\partial r} = \kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial r}, (r = a);$$

$$T_s = T_f; \kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = \kappa_f \frac{\partial T_f}{\partial r}, (r = b).$$

Ищем решение внутри шара:

$$T_p(\vec{r}) = C_p (\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad r \leq a,$$

Внутри оболочки:

$$T_s(\vec{r}) = (C_{s1} + \frac{C_{s2}}{r^3})(\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad a \leq r \leq b,$$

Во внешней среде:

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + \frac{C_f}{r^3}\right)(\vec{A} \cdot \vec{r}), \quad b \leq r. \quad (4.21)$$

Чтобы выразить неизвестные коэффициенты, введём обозначения отношений теплопроводностей $\alpha = \kappa_p / \kappa_f$ и $\beta = \kappa_s / \kappa_f$. Отметим, что параметр α много больше единицы, так как теплопроводность твёрдых тел много больше теплопроводности жидкостей, в то время как параметр β может быть

произвольным. Используя граничные условия, найдём неизвестные коэффициенты:

$$\begin{aligned}
 C_p &= \frac{3\beta}{(\alpha + 2\beta)(2 + \beta) + 2\frac{a^3}{b^3}(\beta - \alpha)(1 - \beta)}, \\
 C_{s1} &= \frac{3(\alpha + 2\beta)}{(\alpha + 2\beta)(2 + \beta) + 2\frac{a^3}{b^3}(\beta - \alpha)(1 - \beta)}, \\
 \frac{C_{s2}}{a^3} &= \frac{3(\beta - \alpha)}{(\alpha + 2\beta)(2 + \beta) + 2\frac{a^3}{b^3}(\beta - \alpha)(1 - \beta)}, \\
 \frac{C_f}{b^3} &= \frac{(1 - \beta)(\alpha + 2\beta) + \frac{a^3}{b^3}(\beta - \alpha)(1 + 2\beta)}{(\alpha + 2\beta)(2 + \beta) + 2\frac{a^3}{b^3}(\beta - \alpha)(1 - \beta)}. \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

Для вычисления теплопроводности κ_{nf} гетерогенной среды состоящей из базовой жидкости и твердых шаров радиуса a с объемной концентрацией φ , воспользуемся рассмотренным ранее приемом, предложенным Максвеллом. Пусть гетерогенная среда занимает сферическую область радиуса R . Распределение температур в окружающем пространстве будет определяться в соответствии с формулой (4.21):

$$T_f(\vec{r}) = \left(1 + \frac{\kappa_f - \kappa_{nf}}{(\kappa_{nf} + 2\kappa_f)} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right) (\vec{A} \cdot \vec{r}), \tag{4.23}$$

где κ_{nf} - искомая теплопроводность. С другой стороны, распределение температур на больших по сравнению с R расстояниях, может быть найдена как сумма вкладов n шаров.

Подставляя $n = \varphi R^3/b^3$, получим:

$$C_f \varphi / b^3 = \frac{\kappa_f - \kappa_{nf}}{(\kappa_{nf} + 2\kappa_f)}, \quad \frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{1 - 2\varphi \frac{C_f}{b^3}}{1 + \varphi \frac{C_f}{b^3}}. \tag{4.24}$$

Подставив значение C_f/b^3 из формулы (4.22) в формулу (4.24), мы получим необходимое решение. Таким образом, теплопроводность суспензии, состоящей из core-shell частиц, зависит от четырех параметров: φ , (a/b) , $\alpha = \kappa_p/\kappa_f$ и $\beta = \kappa_s/\kappa_f$. Прямыми вычислениями нетрудно проверить, что предельные случаи, соответствующие отсутствию оболочки ($a = b$, $a = 0$, $\alpha\beta = 1$, $\beta = 1$), дают решение Максвелла [21]:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{2\kappa_f + \kappa_p - 2\varphi(\kappa_f - \kappa_p)}{2\kappa_f + \kappa_p + \varphi(\kappa_f - \kappa_p)}, \quad (4.25)$$

Для наглядности рассмотрим несколько графиков для зависимости коэффициента теплопроводности суспензии с core-shell частицами при их объемной концентрации $\varphi = 0,1$.

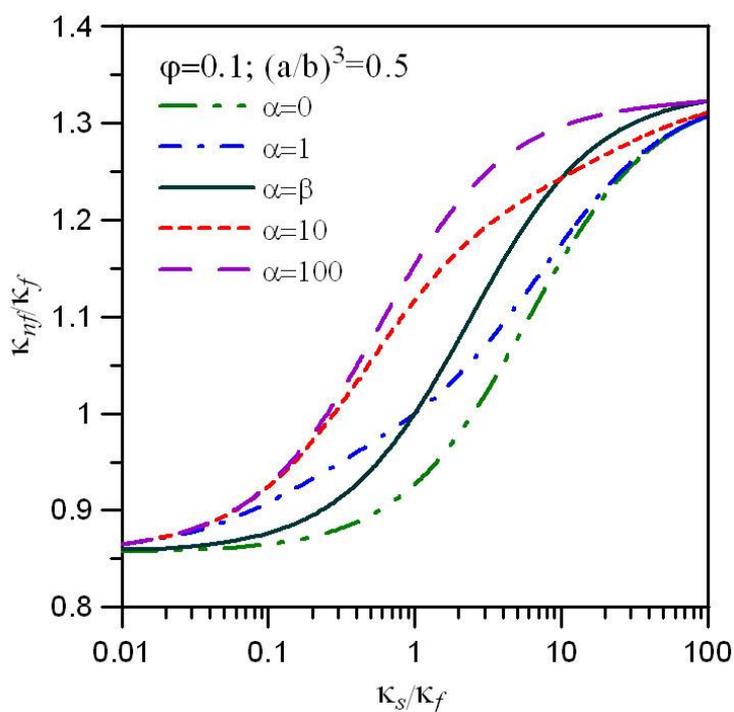


Рис. 4.2 Влияние теплопроводности оболочки при $\varphi = 0,1$.

На Рис. 4.2 представлены зависимости теплопроводности суспензии на основе core-shell частиц с объемным содержанием $\varphi = 0,1$ для следующих случаев: ($\alpha = 0$) - полая оболочка; ($\alpha = 1$) - теплопроводность частиц равна теплопроводности жидкости; ($\alpha = \beta$) - частицы без оболочки; теплопроводность ядра в 10 раз превышает теплопроводность жидкости; теплопроводность ядра в

100 раз превышает теплопроводность жидкости. Видно, что при теплопроводности оболочки стремящейся к нулю (например, оболочка из полиэтилена) теплопроводность наножидкости уменьшается, $\kappa_{nf} / \kappa_f \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} (1 - \varphi) / (1 + \varphi / 2)$. Для высокотеплопроводных оболочек (например, из золота), наоборот, теплопроводность наножидкости увеличивается, $\kappa_{nf} / \kappa_f \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} (1 + 2\varphi) / (1 - \varphi)$.

Влияние толщины оболочки приведено на рисунке 4.3. Видно, что при малой теплопроводности оболочки ее влияние начинает падать с уменьшением толщины оболочки. Именно этот случай частиц, покрытых тонкими оболочками $\delta = b - a \ll a$, представляет особый интерес. Из выражений (4.22) и (4.24), учитывая соотношение $a^3 / b^3 \approx 1 - 3\delta / a$, получаем

$$\frac{C_f}{b^3} \approx \frac{(1 - \alpha) - (1 - \alpha / \beta)(1 + 2\beta)\delta / a}{(2 + \alpha) - 2(1 - \alpha / \beta)(1 - \beta)\delta / a} = \frac{(1 - \alpha) - H_1(\alpha, \beta)\delta / a}{(2 + \alpha) - 2H_2(\alpha, \beta)\delta / a}, \quad (4.26)$$

где введены функции $H_1(\alpha, \beta) = (1 - \alpha / \beta)(1 + 2\beta)$; $H_2(\alpha, \beta) = (1 - \alpha / \beta)(1 - \beta)$, зависящие от отношений теплопроводностей. При заданном (конечном) отношении коэффициентов теплопроводности частицы и жидкости ($\alpha \geq 1$), параметр β может меняться в очень широких пределах от $\beta \ll 1$ (покрытие - например, полиэтилен), до $\beta \gg 1$ (покрытие - золото). Рассмотрим эти два предельных случая.

Если теплопроводность оболочки также падает, то результат будет зависеть от предела $G = \lim_{\delta \rightarrow 0, \beta \rightarrow 0} (\delta / \kappa_s)$, где $\delta = b - a$. Введем безразмерный параметр $\gamma = \kappa_f G / a = \delta / a\beta$. После вычислений получаем:

$$\frac{C_f}{b^3} \approx \frac{1 + \alpha\gamma - \alpha}{2(1 + \alpha\gamma) + \alpha} = \frac{(\kappa_f + \gamma\kappa_p) - \kappa_p}{2(\kappa_f + \gamma\kappa_p) + \kappa_p}, \quad (4.27)$$

Переходя к теплопроводности суспензии в соответствии с формулой (4.24) имеем:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{2(1 + \gamma\alpha) + \alpha - 2\varphi((1 + \gamma\alpha) - \alpha)}{2(1 + \gamma\alpha) + \alpha + \varphi((1 + \gamma\alpha) - \alpha)}. \quad (4.28)$$

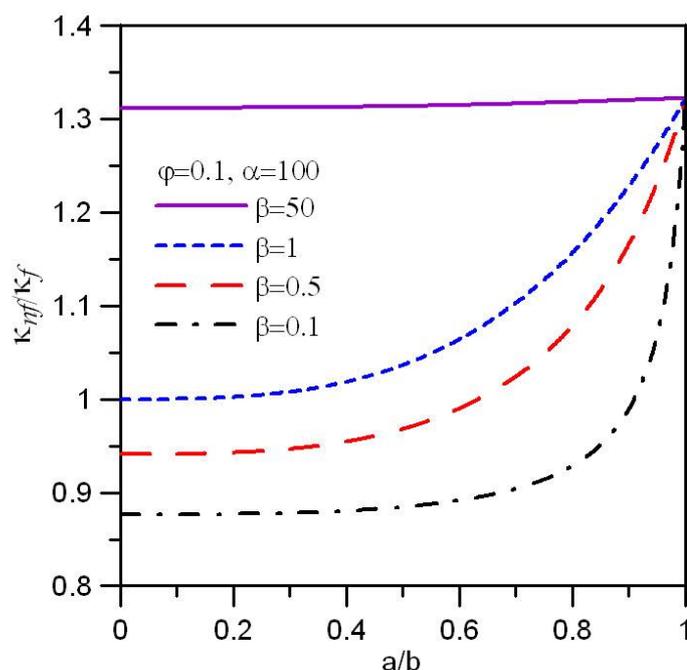


Рис. 4.3 Влияние теплопроводности и толщины оболочки на теплопроводность наножидкости при $\varphi = 0,1$, $\alpha = 100$.

Величина G имеет размерность теплового сопротивления. Полученная формула совпадает с данными работ [42,43,45, 89-91] по учету теплового сопротивления Капицы [40] в композиционных материалах со сферическими частицами. Поэтому, можно сказать, что наряду с реальным контактным сопротивлением Капицы на границе частицы наличие тонкой оболочки с малой теплопроводностью (присоединенного слоя, оксидной пленки и др.) также приводит к дополнительному тепловому сопротивлению на границе жидкость – частица. Отметим, что учет теплового сопротивления Капицы производится при изменении граничных условий на поверхности частицы: $T_f - T_p = -G\kappa_f \frac{\partial T_f}{\partial r}$ и будет рассмотрен далее.

В случае если теплопроводность оболочки превышает теплопроводность частицы, даже тонкие слои могут оказать заметное влияние на теплопроводность суспензии. Рассмотрим предел $H = \lim \delta \kappa_s$, при $\beta \rightarrow \infty$, $\delta/a \rightarrow 0$, где $\delta = b - a \ll a$.

Вводя безразмерный параметр $h = \frac{H}{a\kappa_p} = \frac{\delta \kappa_s}{a \kappa_p} = \frac{\delta\beta}{a}$, из (4.26) получим.

$$\frac{C_f}{b^3} = \frac{1 - \alpha(1+2h)}{2 + \alpha(1+2h)} = \frac{\kappa_f - \kappa_p(1+2h)}{\kappa_f + \kappa_p(1+2h)} \quad (4.29)$$

Величина h характеризует вклад теплового потока по оболочке в сравнении с потоком тепла собственно по частице. Переходя к теплопроводности суспензии в соответствии с формулой (4.24) имеем:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{2 + \alpha(1+2h) - 2\varphi(1 - \alpha(1+2h))}{2 + \alpha(1+2h) + \varphi(1 - \alpha(1+2h))} \quad (4.30)$$

Безразмерные параметры γ и h могут изменяться в широких пределах, поэтому на рисунке 4.4 представлена зависимость относительной теплопроводности суспензии как от γ , так и от h .

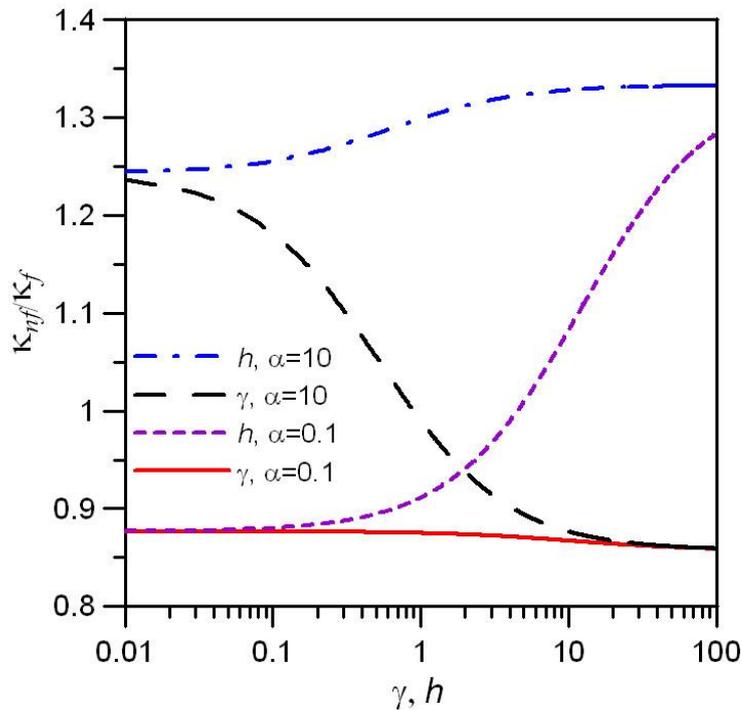


Рис. 4.4 Влияние параметров γ и h на теплопроводность суспензии при объемном содержании $\varphi = 0,1$, и двух значениях α : 0,1 и 10.

Как видно из рисунка 4.4, наличие теплового контактного сопротивления всегда уменьшает, а наличие тонкого слоя с высокой теплопроводностью всегда увеличивает теплопроводность суспензии. Интересно отметить, что в первом случае уменьшение теплопроводности формально, в соответствии с формулой (4.28), связано с изменением теплопроводности базовой жидкости. В то же время, для случая высокотеплопроводной оболочки, возрастание теплопроводности, в

соответствии с выражением (4.30), связано с увеличением теплопроводности частиц в $(1+2h)$ раз.

4.1.4. Теплопроводность наножидкостей на основе полых частиц

Полые частицы являются частным случаем core-shell частиц. Так как в данной работе экспериментально исследовались наножидкости на основе полых наночастиц, то запишем решение для этого случая отдельно. Для полых частиц $\alpha = \kappa_p / \kappa_f = 0$. Тогда неизвестные коэффициенты будут выглядеть следующим образом:

$$C_p = \frac{3}{2 \left[(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta) \right]},$$

$$C_{s1} = \frac{3}{(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta)},$$

$$\frac{C_{s2}}{a^3} = \frac{3}{2 \left[(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta) \right]},$$

$$\frac{C_f}{b^3} = \frac{(1 - \beta) + \frac{1}{2} \frac{a^3}{b^3} (1 + 2\beta)}{(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta)}.$$

Подставляя новое значение C_f/b^3 в формулу (4.24) из раздела 4.1.2 получим решение для полых частиц:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = \frac{1 - 2\varphi \frac{(1 - \beta) + \frac{a^3}{2b^3} (1 + 2\beta)}{(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta)}}{1 + \varphi \frac{(1 - \beta) + \frac{a^3}{2b^3} (1 + 2\beta)}{(2 + \beta) + \frac{a^3}{b^3} (1 - \beta)}}.$$

Подробный анализ влияния полости на теплопроводность исследуемых в данной работе наножидкостей приведён в главе 5.2.

4.2. Теплообмен между сферической частицей и жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы

Данная задача связана с теплообменом между частицей и средой при выделении тепла в частицах, например, при гипертермии с нагревом магнитных наночастиц переменным магнитным полем [86, 87], либо при фазовом переходе в материале наночастицы, используемом для интенсификации теплообмена [84, 85]. Оценим характерные времена установления теплового равновесия ($\tau = L^2/\chi$, где χ - температуропроводность материалов) в медной наночастице для $L = 10$ нм и в воде для $L = 100$ нм, получим 10^{-12} с и 10^{-7} с соответственно. Для макроскопических процессов, связанных с процессом теплопереноса эти времена малы, что позволяет для оценки влияния теплового сопротивления Капицы на процесс теплообмена между частицей и окружающей средой использовать стационарное уравнение теплопроводности. Решаем стационарное неоднородное уравнение теплопроводности с источником тепла $q = \text{const}$ внутри шара радиуса a находящегося в бесконечной жидкости с учетом температурного скачка Капицы на границе шара. Граничные условия на границе $r = a$:

$$T_p(a) - T_f(a) = GQ = -G \frac{\partial T_p}{\partial r} \kappa_p = -G \frac{\partial T_f}{\partial r} \kappa_f, T_f(\infty) = T_\infty,$$

здесь G – величина теплового сопротивления Капицы, $Q = \frac{aq}{3}$ – поток тепла через единицу площади поверхности шара, T_∞ - температура на бесконечности, индексы f и p относятся соответственно к жидкости и частице.

Уравнение теплопроводности внутри шара:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa_p}{\rho c_p} \Delta T + q = 0, r < a.$$

Уравнение теплопроводности вне шара:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T = 0, r > a.$$

С учетом граничных условий решение легко получается аналитически:

$$T_p(r) - T_\infty = \frac{1}{6} \frac{q}{\kappa_p} (a^2 - r^2) + \frac{a^2 q}{3\kappa_f} \left(1 + \frac{G\kappa_f}{a}\right), r < a;$$

$$T_f(r) - T_\infty = \frac{1}{r} \frac{a^3 q}{3\kappa_f}, r > a.$$

В случае если заданы температура шара и температура на бесконечности получаем решение:

$$T_f(r) - T_\infty = \frac{a}{r} \frac{(T_p - T_\infty)}{\left(\frac{G\kappa_f}{a} + 1\right)}.$$

При этом реализуется поток тепла:

$$q = \frac{a\kappa_f (T_p - T_\infty)}{r^2 \left(\frac{G\kappa_f}{a} + 1\right)}.$$

Как и для задачи, рассмотренной в 4.1.2, безразмерной величиной, характеризующей влияние теплового сопротивления Капицы, является параметр, основанный на величине контактного сопротивления, радиусе наночастицы и теплопроводности жидкости: $\gamma = \frac{G\kappa_f}{a}$.

На рисунке 4.5 представлено влияние параметра γ на температуру частицы при заданном потоке тепла и на поток тепла при заданном перепаде между температурой частицы и температурой на бесконечности. Температура и тепловой поток нормированы на значения при отсутствии температурного скачка Капицы (обозначение на рисунке $\Delta T = T_p(a) - T_\infty$). Из рисунка видно, что температурный скачок Капицы начинает оказывать существенное влияние на тепловые процессы в наножидкостях при значениях $\gamma > 1$.

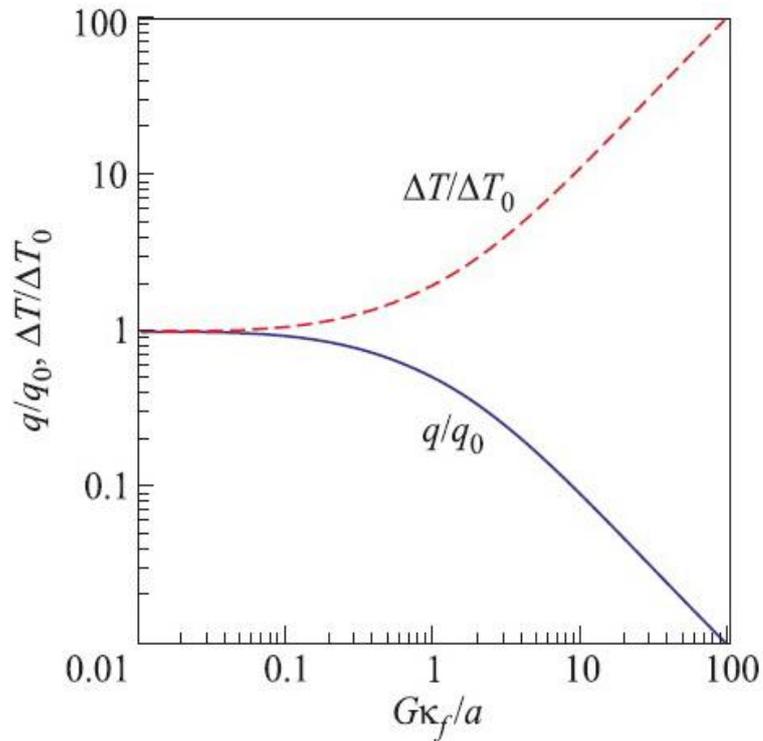


Рис. 4.5 Влияние температурного скачка Капицы на тепловой поток (при заданных температурах) и температуры на границе частицы при заданном тепловом потоке.

Отметим, что на практике при интенсификации теплообмена за счёт теплоты фазового перехода и при гипертермии используются рассмотренные ранее core-shell частицы. В этом случае частицы имеют две контактные поверхности и, соответственно, два температурных скачка Капицы, а конечная величина оболочки вносит дополнительный вклад в тепловое сопротивление. Таким образом, вклад теплового сопротивления при решении подобных задач может оказаться существенным.

Полученный в настоящей главе для описания теплообмена между сферической частицей и жидкостью параметр $\gamma = \frac{G\kappa_f}{a}$ совпадает с параметром, полученным в разделе 4.1.2 и характеризующим изменение теплопроводности суспензий с учётом теплового сопротивления Капицы. Общий характер этого безразмерного параметра позволяет отнести его к параметрам подобия при описании тепловых процессов в наножидкостях при учете температурного скачка Капицы.

4.3. Заключение по главе

В рамках проведённого в настоящей главе теоретического анализа влияния теплового контактного сопротивления на тепловые свойства наножидкостей получены следующие результаты:

1. С использованием подхода Максвелла аналитически решена задача о теплопроводности суспензий на основе core-shell частиц. Показано, что для случая тонкой оболочки с малой теплопроводностью полученное решение эквивалентно решению с учетом теплового сопротивления Капицы.

2. С использованием подхода Максвелла аналитически решена задача о теплопроводности суспензий на основе полых частиц.

3. Показано, что тепловое сопротивление Капицы уменьшает теплопроводность наножидкости по сравнению с теорией Максвелла. Поведены оценки условий, в которых влияние теплового сопротивления Капицы может быть зарегистрировано экспериментально.

4. Аналитически решена задача, связанная с теплообменом между сферической частицей и жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы при выделении тепла в частицах и при фазовом переходе в материале частицы.

5. Для описания тепловых процессов в наножидкостях предложен безразмерный критерий подобия $\gamma = \frac{G_{kf}}{a}$, характеризующий влияние температурного скачка Капицы.

ГЛАВА 5. Экспериментальные измерения теплопроводности наножидкостей

В настоящей главе представлены результаты экспериментального исследования теплопроводности ряда наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия и наножидкости на основе одностенных углеродных нанотрубок. В качестве базовых жидкостей использовались вода, этиленгликоль и изопропиловый спирт. Выбор исходных материалов был обусловлен рядом факторов: практический интерес; отсутствие необходимости использовать дополнительные стабилизаторы для получения устойчивой наножидкости; маленький размер наночастиц и высокая теплопроводность базовых жидкостей могут позволить экспериментально зарегистрировать влияние теплового сопротивления Капицы на теплопроводность наножидкостей. В разделе 5.1 представлены результаты экспериментального исследования теплопроводности наножидкости на основе наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Degussa) и смеси 90% этиленгликоля и 10% воды в качестве базовой жидкости. В разделе 5.2 представлены результаты экспериментального исследования теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ИТ СО РАН) с внешним радиусом 5 нм и радиусом полости около 2.5 нм. В качестве базовых жидкостей были использованы вода, этиленгликоль и изопропиловый спирт. В разделе 5.3 представлены результаты экспериментальных измерений теплопроводности наножидкости на основе одностенных углеродных нанотрубок и воды.

5.1. Теплопроводность наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3

производства фирмы Degussa

В данных экспериментах были использованы наночастицы Al_2O_3 несферической формы (сферичность $\Psi = 0,87$, см. главу 2.1). Для измерений было приготовлено пять наножидкостей на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц оксида алюминия с объёмными концентрациями наночастиц: 0,28, 0,56, 0,84, 1,12 и 1,40 %. Так как метод измерений относительный, в качестве

этало́на использовалась базовая жидкость – смесь 90% этиленгликоля и 10% воды. Для обработки результатов использовалось значение плотности оксида алюминия $3,68 \text{ г/см}^3$. Результаты измерений и прямая, соответствующая теории Максвелла с поправками на фактор формы наночастиц $n = 3,45$ (см. раздел 2.1), показаны на рисунке 5.1. Значения теплопроводности получены в результате усреднения по 20-40 измерениям, что даёт ошибку для среднего значения ниже 0,5 %. Полученные экспериментальные данные не согласуются с теорией и лежат преимущественно ниже теоретической прямой, что свидетельствует о том, что теплопроводность наножидкостей зависит не только от концентрации наночастиц в базовой жидкости и их формы.

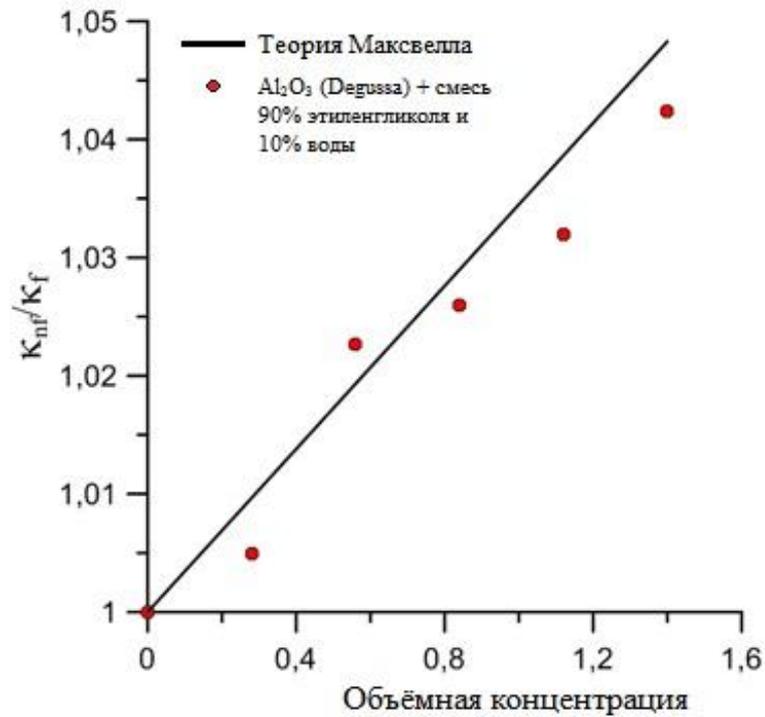


Рис. 5.1 Зависимость теплопроводности наножидкостей на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 (Degussa) от объёмной концентрации наночастиц.

Рассмотрим возможные причины того, что экспериментальные значения находятся преимущественно ниже теоретических предсказаний. Во-первых, материал наночастиц представляет собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эта модификация является устойчивой только для нанометрового (менее 50 нм) диапазона размеров [46], и теплопроводность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может отличаться от теплопроводности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

значение которой хорошо известно. Однако, теплопроводность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на два порядка больше теплопроводности используемой в экспериментах базовой жидкости, и ролью этого фактора можно пренебречь, так как уже при отличии теплопроводностей на порядок формула дает хорошее приближение.

Во-вторых, в экспериментах использовались наночастицы несферической формы с удельной площадью поверхности $100 \text{ м}^2/\text{г}$, для которых влияние температурного скачка на границе частицы может оказаться существенным. Отметим, что в большинстве экспериментальных исследований результаты сравнивают с теорией Максвелла для сферических частиц и её модификацией для несферических частиц - теорией Гамильтона-Кроссера [23]. При этом не рассматривается явление межфазного теплового сопротивления Капицы [28], вклад которого может оказаться существенным при рассмотрении теплопереноса на межфазной границе частиц нанометрового размера. Сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретическим анализом позволяет приблизительно оценить величину теплового сопротивления для поверхности раздела $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со смесью 90% этиленгликоля и 10% воды. В текущих экспериментах теплопроводность базовой жидкости составляет $0,3 \text{ Вт/м}^*\text{К}$, теплопроводность оксида алюминия составляет приблизительно $30 \text{ Вт/м}^*\text{К}$. Значение параметра $\gamma = \frac{G\kappa_f}{b}$ составляет 0,97. Подставляя $b = 6,5 \text{ нм}$, получаем следующую оценку величины поверхностного контактного сопротивления:

$$G \approx 21 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2\text{К}}{\text{Втм}}.$$

5.2. Теплопроводность наножидкости на основе наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО

РАН)

В данных измерениях использованы полые сферические частицы (см. раздел 2). Измерения проведены для наножидкостей на основе трех базовых жидкостей: вода, этиленгликоль и изопропиловый спирт. Для воды и изопропилового спирта измерения проведены до объемного содержания

наночастиц 1,5 %, а для этиленгликоля – до 2,5%. Это связано с тем, что устойчивость первых двух жидкостей нарушалась при дальнейшем увеличении объемного содержания наночастиц. Это явление также проявляется в величине различной погрешности измерений для различных базовых жидкостей. Не смотря на то, что каждая точка получена при усреднении по 40 измерениям, наблюдается заметный разброс значений. Отметим, что наножидкость на основе этиленгликоля оказалась наиболее устойчивой и при этом измерения обладали наименьшей погрешностью. Результаты измерений представлены на сводном графике (рис. 5.2).

На рисунке 5.2 также представлена зависимость по теории Максвелла для малой величины объемного содержания наночастиц, что соответствует условиям настоящих экспериментов. Все экспериментальные данные лежат существенно ниже теоретической зависимости. Соответствующий наклон составляет в сравнении теорией Максвелла 0,37, 0,27 и 0,17 для наножидкостей на основе этиленгликоля, изопропилового спирта и воды соответственно.

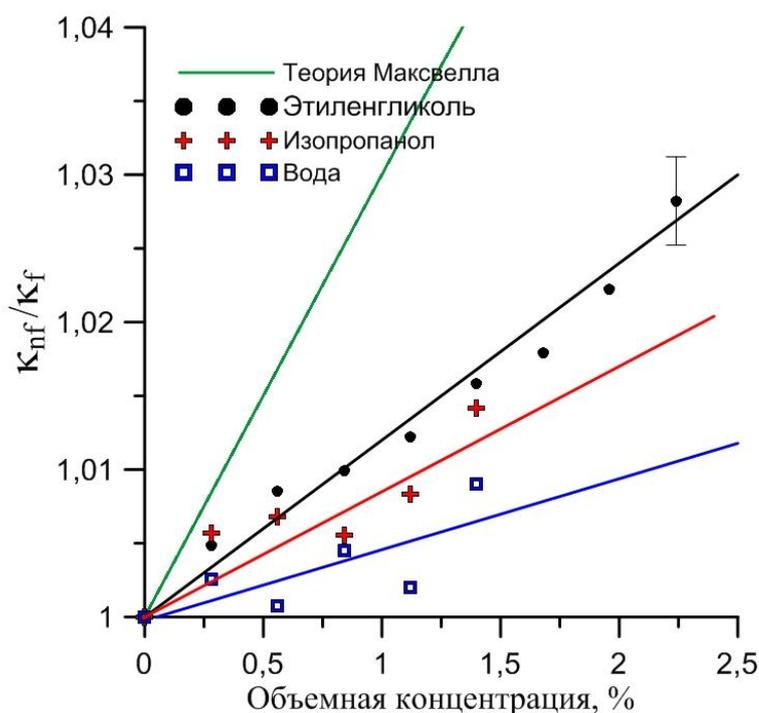


Рис. 5.2 Зависимость теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц Al_2O_3 (ИТ СО РАН) и базовых жидкостей: этиленгликоль, изопропанол, вода от объёмной концентрации наночастиц.

Можно выделить три возможные причины того, что экспериментальные значения находятся ниже теоретических предсказаний. Во-первых, материал наночастиц представляет собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эта модификация является устойчивой только для нанометрового (менее 50 нм) диапазона размеров [46], и теплопроводность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может отличаться от теплопроводности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой хорошо известно. Однако, теплопроводность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на два порядка больше теплопроводности используемой в экспериментах базовой жидкости, и ролью этого фактора можно пренебречь, так как уже при отличии теплопроводностей на порядок формула дает хорошее приближение. Во-вторых, в экспериментах использовались полые частицы, что естественно уменьшило поток тепла внутри частицы и повлияло на теплопроводность наножидкостей. В-третьих, в экспериментах использовались наночастицы радиусом менее 5 нм, для которых влияние температурного скачка на границе частицы может оказаться существенным.

Ниже приведем анализ возможного влияния полости на полученные результаты и сделаем несколько замечаний общего вида. Из формулы (4.22) видно, что величина C_f/b^3 характеризует возрастание теплопроводности для определенного объемного содержания наночастиц. Для условий настоящих экспериментов ($\varphi \ll 1$) формула (4.22) может быть переписана в виде:

$$\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = 1 - 3\varphi \frac{C_f}{b^3}.$$

Отметим также, что из формулы (4.23) видно, что величина $(-C_f/b^3)$ может изменяться от -1 до 0,5. В частности, величина $(-C_f/b^3)=1$ соответствует случаю, когда теплопроводность материала наночастиц велика по сравнению с теплопроводностью жидкости, а температурный скачок на границе частицы не учитывается. В другом предельном случае плохо теплопроводных наночастиц, либо большой величины скачка Капицы, теплопроводность наножидкости уменьшается по сравнению с теплопроводностью базовой жидкости в соответствии с выражением: $\frac{\kappa_{nf}}{\kappa_f} = 1 - \frac{3}{2}\varphi$.

Проанализируем влияние полости на теплопроводность наножидкости без учёта контактного теплового сопротивления ($\gamma = 0$). На рисунке 5.3 представлена зависимость величины $(-C_f/b^3)$ от отношения теплопроводностей материала частицы и жидкости ($\beta = \kappa_s/\kappa_f$) для трех значений величины $(a/b)^3$: $(a/b)^3 = 0$ – соответствует сплошным частицам; $(a/b)^3 = 0,16$ – соответствует условиям настоящих экспериментов; $(a/b)^3 = 0,5$ – соответствует частицам, у которых радиус полости составляет примерно 0,8 от радиуса частицы. Если использовать табличное значение теплопроводности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, величина $\beta = \kappa_s/\kappa_f$ составляет примерно 70, 100 и 150 для воды, изопропилового спирта и этиленгликоля, соответственно. Из графика видно, что даже с увеличением β роль полости сказывается все меньше и меньше. Этот эффект, очевидно, связан с высокой теплопроводностью материала частицы и сильной зависимостью от отношения радиусов $(a/b)^3$. Даже отношение $(a/b) = 0,8$ ($(a/b)^3 \approx 0,5$) не могло бы оказать такое сильное влияние на теплопроводность наножидкости, которое наблюдалось в экспериментах.

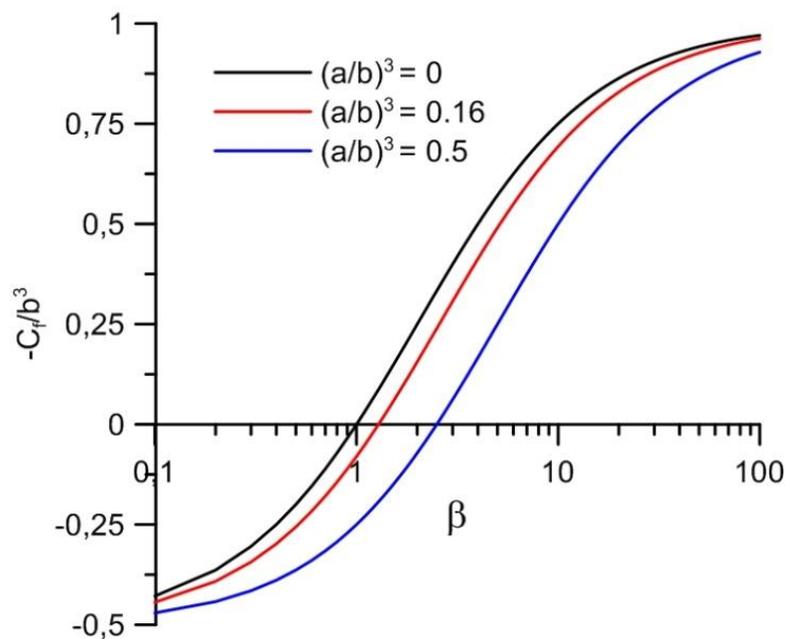


Рис. 5.3 Зависимость коэффициента $(-C_f/b^3)$ от $\beta = \kappa_s/\kappa_f$

Проведенный выше анализ позволяет исключить влияние наличия полости на наблюдаемый в экспериментах эффект.

Для анализа влияния теплопроводности частицы и температурного скачка на ее границе на рисунке 5.4 представлены зависимости $(-C_f/b^3)$ от параметра $\gamma = \frac{G\kappa_f}{b}$ для трех значений β при отношении $(a/b)^3 = 0,16$: $\beta = \infty$ - случай бесконечной теплопроводности материала наночастиц; $\beta = 66$ - соответствует отношению теплопроводностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и воды; кривая с $\beta = 30$ приведена для наглядности влияния параметра β для меньших теплопроводностей наночастицы. График показывает, что теплопроводность материала наночастицы даже в два раза меньше, чем теплопроводность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не позволяет объяснить наблюдаемые результаты для малой величины γ . Это связано с тем, что теплопроводность оболочки существенно превышает теплопроводность воды. Для экспериментального наблюдения влияния полости потребовалось бы использовать толщину оболочки порядка 0,02, что более чем в десять раз меньше реального значения. С другой стороны видно, что конечное значение γ может объяснить наблюдаемое уменьшение теплопроводности наножидкостей в сопоставлении с теорией Максвелла. Сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретическим анализом позволяет оценить величину теплового сопротивления для поверхности раздела $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с водой, этиленгликолем и изопропиловым спиртом. Значение параметра $\gamma = \frac{G\kappa_f}{b}$ составляет 0,34, 0,46 и 0,6 для воды, изопропилового спирта и этиленгликоля соответственно. Подставляя $b = 5$ нм, значения теплопроводности для воды – 0,6 Вт/мК, для этиленгликоля – 0,25 Вт/мК и для изопропилового спирта – 0,14 Вт/мК, получаем следующие оценки величин поверхностного контактного сопротивления:

$$G_{H_2O} \approx 2,8 \cdot 10^{-9} \frac{M^2 K}{Bm}; G_{IPA} \approx 16 \cdot 10^{-9} \frac{M^2 K}{Bm}; G_{EG} \approx 24 \cdot 10^{-9} \frac{M^2 K}{Bm}.$$

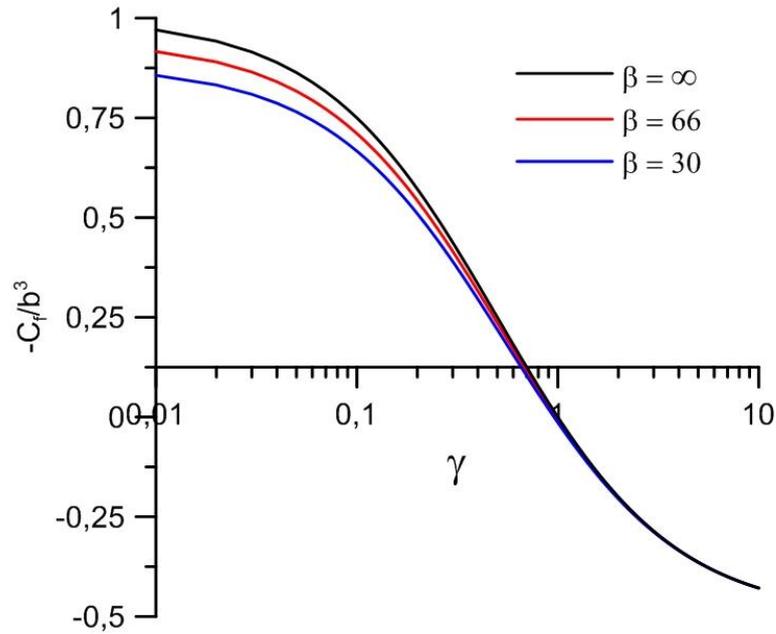


Рис. 5.4 Зависимость коэффициента $(-C_f/b^3)$ от параметра $\gamma = \frac{Gk_f}{b}$.

Следует отметить, что уменьшение теплопроводности наножидкости, наблюдалось ранее в экспериментальной работе для наножидкостей на основе трех размеров наночастиц оксида алюминия и воды [29]. Сопоставление с данными этой работы приведено на рисунке 5.5, где Θ – угол наклона зависимости теплопроводности от объёмной концентрации наночастиц. Так как зависимость теплопроводности наножидкостей от объёмной доли наночастиц линейная, то все данные нормированы на теорию Максвелла (3ф). Дополнительно на рисунке 5.5 представлены данные расчета работы [37]. Теория, предложенная в работе [37], основана на предположении о влиянии на теплопроводность наножидкости присоединённого слоя базовой жидкости. На рисунке приведены данные, полученные для толщины присоединённого слоя 1 нм. Следует отметить, что теоретическая зависимость возрастает с уменьшением размера частиц и лежит выше зависимости, предсказываемой теорией Максвелла. В то же время экспериментальные данные, полученные в данной работе и в работе [29] лежат ниже. Основной результат работы [29] состоит в том, что увеличение теплопроводности связано с агломерацией наночастиц. Авторы также полагают, что уменьшение теплопроводности наножидкостей можно объяснить влиянием

теплового контактного сопротивления. Отметим, что в данной работе влияние агломерации наночастиц пренебрежимо мало из-за низкой концентрации наночастиц и устойчивости исследуемых наножидкостей к седиментации.

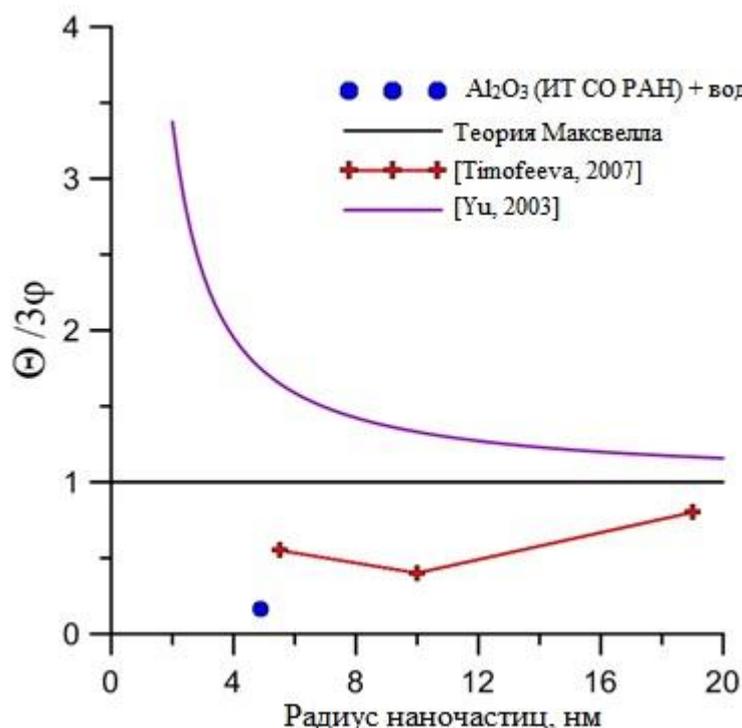


Рис. 5.5 Сопоставление данных настоящей работы с работой [29] и теоретической работой [37].

5.3. Теплопроводность наножидкостей на основе воды и одностенных углеродных нанотруб

Измерения проведены для наножидкости на основе химически модифицированных одностенных углеродных нанотруб и воды. Измерения проведены для наножидкостей с объемным содержанием наночастиц до 0,2 %. Для перевода данных из массовой в объемную долю было использовано значение плотности 2 г/см^3 .

На рисунке 5.6 представлена зависимость относительного увеличения теплопроводности наножидкости от объемной концентрации одностенных углеродных нанотруб. Из рисунка видно, что до объемной концентрации 0,2 % теплопроводность растет по близкой к линейной зависимости и достигает значения, превышающего теплопроводность воды на 17 %. Так как у

использованных в работе нанотруб отношение длины нанотрубки к её диаметру достаточно высокое, а сами нанотрубки не прямые (рис. 2.6), определить их фактор формы невозможно, что не позволяет сравнить полученные экспериментальные данные с теорией Гамильтона-Кроссера [23].

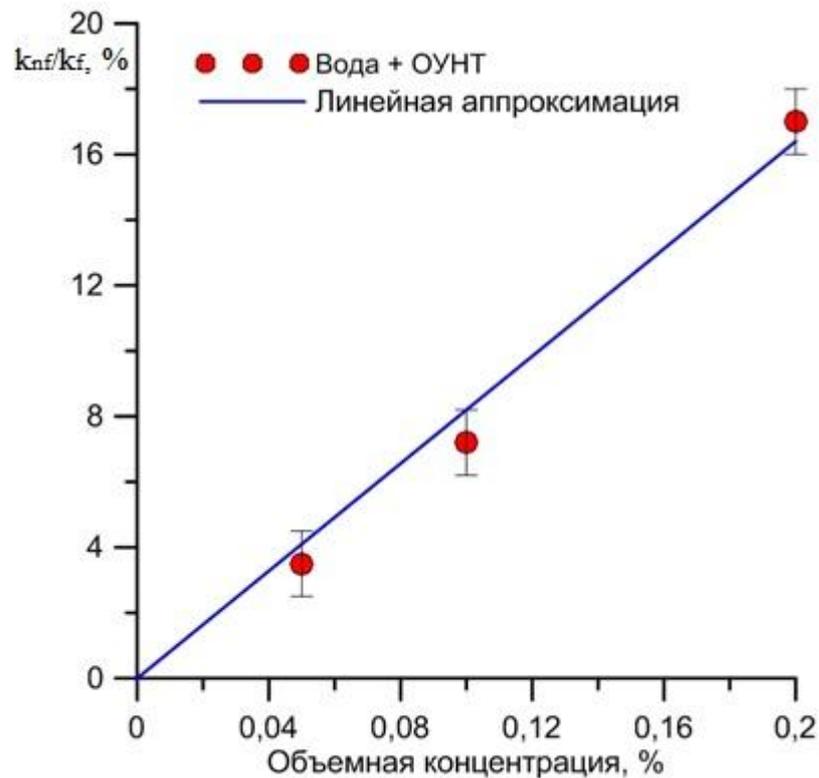


Рис. 5.6 Зависимость увеличения теплопроводности наножидкости на основе воды и одностенных углеродных нанотруб от их объемной концентрации.

Отметим, что эксперименты, включающие синтез наножидкости по одной и той же методике, проводились многократно в течение двух недель и показывали повторяемость результатов. После второй недели эффект увеличения теплопроводности начал снижаться, а примерно через месяц новые образцы данной наножидкости начали терять устойчивость по отношению к агломерации. Анализ углеродных нанотруб, представленный в разделе 2.1, показал, что исходный материал деградировал со временем.

5.4. Заключение по главе

В рамках проведённого в настоящей главе экспериментального исследования теплопроводности наножидкостей получены следующие результаты:

1. Экспериментальные значения теплопроводности для всех исследуемых наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия находятся преимущественно ниже теоретических предсказаний. Сделан вывод о том, что наличие контактного сопротивления Капицы определяет наблюдаемое явление. Проведена оценка величины контактного сопротивления Капицы для всех исследуемых наножидкостей.

2. Для наножидкости на основе воды и одностенных углеродных нанотрубок обнаружено увеличение теплопроводности на 17% по сравнению с базовой жидкостью при объемной концентрации 0,2 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию теплопроводности и вязкости суспензий на основе частиц нанометрового диапазона размеров. Основные результаты работы:

1. Экспериментально обнаружено, что зависимость теплопроводности наножидкостей на основе 10 нм частиц оксида алюминия лежит ниже значений, которые предсказывает теория Максвелла. Эксперименты проведены для трех базовых жидкостей: воды, этиленгликоля и изопропилового спирта. Отличие экспериментальных значений от предсказаний теории возрастает с ростом теплопроводности базовой жидкости.

2. Впервые предложен механизм для описания теплопроводности наножидкостей, связанный с уменьшением потоков тепла на границе частица – жидкость вследствие температурного скачка Капицы. Обоснованием для этого механизма являются: анализ теоретических зависимостей влияния размера частиц и теплопроводности базовой жидкости; анализ характерных величин контактных сопротивлений различных материалов, полученные экспериментальные данные.

3. Впервые решена задача о теплопроводности суспензий на основе сферических частиц в оболочке. Задача решена аналитически на основе подхода Максвелла. Показано, что при стремлении толщины оболочки к нулю выражение для теплопроводности суспензии совпадает с выражением для теплопроводности суспензий, полученном с учетом температурного скачка Капицы на границе частица – жидкость. Дополнительно аналитически решены две задачи, связанные с теплообменом между сферической частицей и жидкостью с учетом теплового сопротивления Капицы с различными граничными условиями. Анализ показал, что определяющим параметром процессов теплообмена в наножидкостях является безразмерный, параметр, включающий в себя размер частицы, теплопроводность базовой жидкости и величину контактного сопротивления между жидкостью и материалом частицы.

4. Экспериментально зарегистрировано уменьшение вязкости наножидкости на основе смеси 90% этиленгликоля и 10% воды и наночастиц Al_2O_3 с увеличением скорости сдвига. Обнаружено, что эффект увеличивается с ростом объёмной концентрации наночастиц.

5. Результаты совместного исследования вязкости и теплопроводности показали, что использование исследованных в настоящей работе наножидкостей в качестве эффективного теплоносителя не является перспективным. Причина состоит в существенно более сильном возрастании вязкости по сравнению с теплопроводностью при увеличении объёмного содержания наночастиц.

Автор выражает благодарность за постоянную поддержку и помощь в работе научному руководителю д.ф.-м.н. Новопащину С. А.

Автор признателен д.ф.-м.н. Сухину Г. И., Мальцеву В. А., к.ф.-м.н. Смовжу Д. В. к.ф.-м.н. Зайковскому А. В. за помощь и консультации в ходе выполнения работы.

Список литературы

1. Chol S. U. S., Estman J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles //ASME-Publications-Fed. – 1995. – Т. 231. – С. 99-106.
2. Hasenöhrl T. An Introduction to Phase Change Materials as Heat Storage Mediums //Project Report. – 2009. – Т. 160.
3. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications //Chemical reviews. – 2011. – Т. 112. – №. 4. – С. 2373-2433.
4. McGill S. L. et al. Magnetically responsive nanoparticles for drug delivery applications using low magnetic field strengths //IEEE transactions on nanobioscience. – 2009. – Т. 8. – №. 1. – С. 33-42.
5. Salgueiriño-Maceira V., Correa-Duarte M. A. Increasing the complexity of magnetic core/shell structured nanocomposites for biological applications //Advanced Materials. – 2007. – Т. 19. – №. 23. – С. 4131-4144.
6. Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – Т. 324. – №. 6. – С. 903-915.
7. Mahmoudi M. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy //Advanced drug delivery reviews. – 2011. – Т. 63. – №. 1-2. – С. 24-46.
8. Guchhait A., Rath A. K., Pal A. J. Hybrid Core– Shell Nanoparticles: Photoinduced Electron-Transfer for Charge Separation and Solar Cell Applications //Chemistry of Materials. – 2009. – Т. 21. – №. 21. – С. 5292-5299.
9. Hayes R. et al. Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography //Journal of chromatography A. – 2014. – Т. 1357. – С. 36-52.
10. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications //Journal of nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. – С. 1.

11. Ramesh G., Prabhu N. K. Review of thermo-physical properties, wetting and heat transfer characteristics of nanofluids and their applicability in industrial quench heat treatment //Nanoscale research letters. – 2011. – Т. 6. – №. 1. – С. 334.
12. Derjaguin B. V., Landau L. D. Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes //Acta Physicochimica URSS. – 1941. – Т. 14. – С. 633-652.
13. Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids' Elsevier Publishing" Co. – 1948.
14. Yu W. et al. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements //Heat transfer engineering. – 2008. – Т. 29. – №. 5. – С. 432-460.
15. Голямина И. П. Ультразвук //Рипол Классик. – 1979.
16. Kim B. H., Peterson G. P. Effect of morphology of carbon nanotubes on thermal conductivity enhancement of nanofluids //Journal of thermophysics and heat transfer. – 2007. – Т. 21. – №. 3. – С. 451-459.
17. Щукин Е., Перцов А., Амелина Е. Коллоидная химия //М.: Высшая школа. – 1992.
18. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. –2-е изд. //М.: Химия. – 1975.
19. Vigolo B. et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes //Science. – 2000. – Т. 290. – №. 5495. – С. 1331-1334.
20. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование //Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – №. 2. – С. 33-44.
21. Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism. – Clarendon press, 1881. – Т. 1.
22. Bruggeman V. D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen //Annalen der physik. – 1935. – Т. 416. – №. 7. – С. 636-664.

23. Hamilton R. L., Crosser O. K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems //Industrial & Engineering chemistry fundamentals. – 1962. – Т. 1. – №. 3. – С. 187-191.
24. Дмитриев А. С. Введение в нанотеплофизику //М.: БИНОМ. Лабораториязнаний. – 2015.
25. Terekhov V. I., Kalinina S. V., Lemanov V. V. The mechanism of heat transfer in nanofluids: state of the art (review). Part 1. Synthesis and properties of nanofluids //Thermophysics and Aeromechanics. – 2010. – Т. 17. – №. 1. – С. 1-14.
26. Keblinski P. et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) //International journal of heat and mass transfer. – 2002. – Т. 45. – №. 4. – С. 855-863.
27. Li C. H., Peterson G. P. Mixing effect on the enhancement of the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids) //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – Т. 50. – №. 23-24. – С. 4668-4677.
28. Shukla K. N. et al. Effective thermal conductivity of nanofluids—a new model taking into consideration Brownian motion //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2016. – Т. 99. – С. 532-540.
29. Timofeeva E. V. et al. Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids: experiment and theory //Physical Review E. – 2007. – Т. 76. – №. 6. – С. 061203.
30. Fan J., Wang L. Effective thermal conductivity of nanofluids: the effects of microstructure //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Т. 43. – №. 16. – С. 165501.
31. Chen G. Nanoscale Energy Transfer and Conversion //Oxford University Press. – 2005.
32. Xu J. et al. A new model for heat conduction of nanofluids based on fractal distributions of nanoparticles //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Т. 39. – №. 20. – С. 4486.

33. Wang B. X., Zhou L. P., Peng X. F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2003. – Т. 46. – №. 14. – С. 2665-2672.
34. Fletcher L. S. Recent developments in contact conductance heat transfer //Journal of Heat Transfer. – 1988. – Т. 110. – №. 4b. – С. 1059-1070.
35. Dmitriev A. S. Fluctuation hydrodynamics, thermophoresis of nanoparticles and heat transfer in nanofluids //ASME 2012 Third International Conference on Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer. – American Society of Mechanical Engineers, 2012. – С. 871-874.
36. Cahill D. G. et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 //Applied physics reviews. – 2014. – Т. 1. – №. 1. – С. 011305.
37. Yu W., Choi S. U. S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model //Journal of nanoparticle research. – 2003. – Т. 5. – №. 1-2. – С. 167-171.
38. Yu W. et al. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements //Heat transfer engineering. – 2008. – Т. 29. – №. 5. – С. 432-460.
39. Xue L. et al. Effect of liquid layering at the liquid–solid interface on thermal transport //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2004. – Т. 47. – №. 19-20. – С. 4277-4284.
40. Капица П. Л. Исследование механизма теплопередачи в гелии-II //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1941. – Т. 11. – №. 1. – С. 1.
41. Халатников И. М. Теория сверхтекучести. – М.: Наука. – 1971.
42. Cahill D. G. et al. Nanoscale thermal transport //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 2. – С. 793-818.
43. Lyeo H. K., Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials //Physical Review B. – 2006. – Т. 73. – №. 14. – С. 144301.
44. Aubry S. et al. Comparison of theoretical and simulation-based predictions of grain-boundary Kapitza conductance in silicon //Physical Review B. – 2008. – Т. 78. – №. 6. – С. 064112.

45. Nan C. W. et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance //Journal of Applied Physics. – 1997. – T. 81. – №. 10. – C. 6692-6699.
46. Ge Z., Cahill D. G., Braun P. V. Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces //Physical review letters. – 2006. – T. 96. – №. 18. – C. 186101.
47. Wang X. Q., Mujumdar A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review //International journal of thermal sciences. – 2007. – T. 46. – №. 1. – C. 1-19.
48. Eastman J. A. et al. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles //Applied physics letters. – 2001. – T. 78. – №. 6. – C. 718-720.
49. Lee S. et al. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles //Journal of Heat transfer. – 1999. – T. 121. – №. 2. – C. 280-289.
50. Wang X., Xu X., S. Choi S. U. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture //Journal of thermophysics and heat transfer. – 1999. – T. 13. – №. 4. – C. 474-480.
51. Xuan Y., Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids //International Journal of heat and fluid flow. – 2000. – T. 21. – №. 1. – C. 58-64.
52. Das S. K. et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids //Journal of heat transfer. – 2003. – T. 125. – №. 4. – C. 567-574.
53. Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO_2 —water based nanofluids //International Journal of thermal sciences. – 2005. – T. 44. – №. 4. – C. 367-373.
54. Hong T. K., Yang H. S., Choi C. J. Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids //Journal of Applied Physics. – 2005. – T. 97. – №. 6. – C. 064311.
55. Li C. H., Peterson G. P. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle

- suspensions (nanofluids) //Journal of Applied Physics. – 2006. – Т. 99. – №. 8. – C. 084314.
56. Eastman J. A. et al. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1996. – Т. 457.
57. Buongiorno J. et al. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – №. 9. – C. 094312.
58. Eapen J. et al. Mean-field versus microconvection effects in nanofluid thermal conduction //Physical review letters. – 2007. – Т. 99. – №. 9. – C. 095901.
59. Das S. K. et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids //Journal of heat transfer. – 2003. – Т. 125. – №. 4. – C. 567-574.
60. You S. M., Kim J. H., Kim K. H. Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer //Applied physics letters. – 2003. – Т. 83. – №. 16. – C. 3374-3376.
61. Milanova D., Kumar R. Role of ions in pool boiling heat transfer of pure and silica nanofluids //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 87. – №. 23. – C. 233107.
62. Murshed S. M. S., Leong K. C., Yang C. Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids—a critical review //Applied Thermal Engineering. – 2008. – Т. 28. – №. 17-18. – C. 2109-2125.
63. Einstein A. A new determination of molecular dimensions //Annalen der Physik. – 1906. – №.19. – C. 289-306.
64. Batchelor G. K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction //Journal of Fluid Mechanics. – 1976. – Т. 74. – №. 1. – C. 1-29.
65. Смолуховский М. Теория быстрой коагуляции //Москва. – 1916. – Т. 7.
66. Felderhof B. U. The effect of Brownian motion on the transport properties of a suspension of spherical particles //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1983. – Т. 118. – №. 1-3. – C. 69-78.
67. Nagatani T. Statistical theory of effective viscosity in a random suspension //Journal of the Physical Society of Japan. – 1979. – Т. 47. – №. 1. – C. 320-326.

68. Batchelor G. K., Green J. T. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 //Journal of Fluid Mechanics. – 1972. – T. 56. – №. 3. – C. 401-427.
69. Bedeaux D., Kapral R., Mazur P. The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1977. – T. 88. – №. 1. – C. 88-121.
70. Syzrantsev V. V. et al. The associated layer and viscosity of nanoliquids //Doklady physics. – Pleiades Publishing, 2015. – T. 60. – №. 1. – C. 46-48.
71. Pak B. C., Cho Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles //Experimental Heat Transfer an International Journal. – 1998. – T. 11. – №. 2. – C. 151-170.
72. Wang X., Xu X., S. Choi S. U. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture //Journal of thermophysics and heat transfer. – 1999. – T. 13. – №. 4. – C. 474-480.
73. Namburu P. K. et al. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture //Experimental Thermal and Fluid Science. – 2007. – T. 32. – №. 2. – C. 397-402.
74. Namburu P. K. et al. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids //Micro & Nano Letters. – 2007. – T. 2. – №. 3. – C. 67-71.
75. Kulkarni D. P., Das D. K., Vajjha R. S. Application of nanofluids in heating buildings and reducing pollution //Applied Energy. – 2009. – T. 86. – №. 12. – C. 2566-2573.
76. He Y. et al. Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO_2 nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe //International journal of heat and mass transfer. – 2007. – T. 50. – №. 11-12. – C. 2272-2281.
77. Nguyen C. T. et al. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids–hysteresis phenomenon //International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2007. – T. 28. – №. 6. – C. 1492-1506.

78. Timofeeva E. V. et al. Particle size and interfacial effects on thermo-physical and heat transfer characteristics of water-based α -SiC nanofluids //Nanotechnology. – 2010. – Т. 21. – №. 21. – С. 215703.
79. Рудяк В. Я., Белкин А. А., Егоров В. В. Об эффективной вязкости наносuspензий //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 8. – С. 18-25.
80. Smovzh D. V. et al. Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al-C soot //Ceramics international. – 2015. – Т. 41. – №. 7. – С. 8814-8819.
81. Kosynkin D. V. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons //Nature. – 2009. – Т. 458. – №. 7240. – С. 872.
82. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. том VI. Гидродинамика //М: Наука. – 1986.
83. Skripov P. V. et al. A method of controlled pulse heating: applications //Journal of Engineering Thermophysics. – 2007. – Т. 16. – №. 3. – С. 155.
84. Scott D. A., Lamoureux A., Baliga B. R. Modeling and simulations of laminar mixed convection in a vertical pipe conveying slurries of a microencapsulated phase-change material in distilled water //Journal of Heat Transfer. – 2013. – Т. 135. – №. 1. – С. 011013.
85. Wu W. et al. Jet impingement heat transfer using air-laden nanoparticles with encapsulated phase change materials //Journal of Heat Transfer. – 2013. – Т. 135. – №. 5. – С. 052202.
86. Laurent S. et al. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles //Advances in colloid and interface science. – 2011. – Т. 166. – №. 1-2. – С. 8-23.
87. Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – Т. 324. – №. 6. – С. 903-915.

88. Benveniste Y. Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents: Nondilute case //Journal of Applied Physics. – 1987. – T. 61. – №. 8. – C. 2840-2843.
89. Keblinski P., Prasher R., Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? //Journal of Nanoparticle research. – 2008. – T. 10. – №. 7. – C. 1089-1097.
90. Eapen J. et al. The classical nature of thermal conduction in nanofluids //Journal of heat transfer. – 2010. – T. 132. – №. 10. – C. 102402.
91. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences //Journal of the american ceramic society. – 1998. – T. 81. – №. 8. – C. 1995-2012.