

Диффузия перегретых и переохлажденных частиц как механизм теплопроводности в наножидкостях

А. П. Мейлахс¹⁾, А. Е. Алексенский

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.

После переработки 15 февраля 2020 г.

Принята к публикации 20 февраля 2020 г.

Предложен новый механизм переноса тепла в наножидкостях, основанный на двух физических принципах: броуновском движении частиц в жидкости и тепловом сопротивлении границы между частицами и жидкостью. Из-за наличия теплового сопротивления границ температура частиц может отличаться от температуры окружающей жидкости, они могут быть перегретыми или переохлажденными. Диффузия перегретых или переохлажденных частиц дает дополнительный вклад в тепловой поток. Оказывается, что для жидкости с включением наночастиц такой вклад пренебрежимо мал. В то же время, для газа с включением наночастиц вклад в теплоперенос по такому механизму велик и может быть доминирующим.

DOI: 10.31857/S0370274X20060077

Хорошо известно, что процессы переноса тепла являются одними из базовых процессов для многих современных технологий, в особенности относящихся к энергетике и транспорту. Также теплоотвод имеет большое значение и в электронной технике, в особенности в высокопроизводительных вычислительных системах. В настоящее время считается, что дальнейший подъем рабочих параметров теплообмена, относительно уже достигнутых, не имеет смысла – поскольку разработка новых материалов с улучшенными параметрами по рабочим температурам и давлениям идет крайне медленно. Таким образом, актуальным методом улучшения рабочих характеристик тепловых устройств становится модификация рабочих сред. Одним из возможных направлений исследований в этой области становится использование наножидкостей для процессов теплопереноса. Наножидкости представляют собой новый класс жидких теплоносителей на основе базовой жидкости с наномасштабными включениями (наночастицы, нановолокна и т.д. [1]). Было экспериментально показано, что такие среды обладают рядом привлекательных тепловых и гидродинамических характеристик [2, 3].

У наножидкостей обнаружено заметное изменение теплофизических характеристик по сравнению с базовой жидкостью даже при незначительных объемных долях нановключений. Показано значимое увеличение теплопроводности, существенный рост коэффициента теплоотдачи при конвективном теп-

лопереносе, значительный рост критического теплового потока при пузырьковом кипении и т.д. [4, 5]. Отметим, что особенно поразительные результаты в этой области получены для наноалмазных гидрозольей, для которых, например, обнаружено гигантское изменение вязкости при объемной концентрации чуть более 1% [6].

Вместе с тем существует понимание недостаточной обоснованности многих теоретических концепций относительно свойств наножидкостей [7, 8], и, таким образом, существенно необходимым является построение новых концепций и моделей в этой области. В области теплопроводности наножидкостей, достаточно давно было понято [9], что классическая теория Максвелла для теплопроводности композитных материалов не может объяснить все свойства теплопереноса в наножидкостях. В частности, приведенные экспериментальные данные показывали, что теплопроводность зависит от размеров частиц в растворе, а не только от их общей объемной доли. В [9] для объяснения этого эффекта предлагалось учитывать броуновское движение частиц в жидкости.

С другой стороны, в силу малого размера частиц, значительной величиной, ограничивающей теплопроводность системы, становится тепловое сопротивление границ между жидкостью и частицей [10]. Тепловое сопротивление границ или сопротивление Капицы – коэффициент пропорциональности между скачком температуры на границе сред и тепловым потоком [11–13]. Для границы двух твердых тел величина сопротивления Капицы варьиру-

¹⁾e-mail: mejlaxs@mail.ioffe.ru

ется от 200 Вт/смК на границе алмаз–медь [14] до 70 кВт/смК на границе сапфир-нитрид титана [15]. Типичная величина теплового сопротивления границы – несколько тысяч Вт/смК, что приблизительно соответствует тепловому сопротивлению стана нанометров однородного вещества, что является очень большой величиной для наноструктурированных материалов [10]. В работе [16] расхождение между рассчитанной и измеренной теплопроводностью наножидкости пытаются устранить за счет учета сопротивления Капицы. Мы предлагаем новую модель переноса тепла в наножидкости, учитывающую броуновское движение частиц и тепловое сопротивление на границе между частицей и жидкостью. В качестве примера мы будем рассматривать системы наноалмаз-вода и наноалмаз-воздух.

За счет теплового сопротивления границ температура частиц не обязательно равна температуре окружающей жидкости, так как теплообмен через границу происходит не мгновенно. Перегретая, т.е. имеющая температуру выше, чем температура жидкости в той же точке, частица, движущаяся в направлении градиента температуры жидкости, несет с собой тепловой поток, равный $v\Delta C_p$, где v – скорость частицы в направлении градиента, Δ – разность температур жидкости и частицы, C_p – теплоемкость частицы. Точно также, переохлажденная частица, движущаяся против градиента температуры, создает тепловой поток $v\Delta C_p$, так как и v , и Δ в этом случае отрицательны. Так как в области с большей температурой жидкости больше горячих частиц, а в области с меньшей температурой больше холодных, диффузия частиц приводит к тому, что большее количество перегретых частиц будет двигаться по направлению градиента, а большее количество переохлажденных – против градиента. Это создает дополнительный вклад в тепловой поток и, соответственно, в теплопроводность. Вычислим этот вклад.

Введем функцию распределения частиц в зависимости от координаты и температуры $f(\mathbf{r}, T)$. Из-за соотношения величин сопротивления Капицы и обычного теплосопротивления в частице и в жидкости на длине порядка размера частицы мы будем характеризовать температуру частицы одной величиной T и также температуру соприкасающейся с ней жидкости T_L .

Для описания изменения распределения частиц в пространстве используем обычное уравнение диффузии:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{diff}} = D\Delta_{\mathbf{r}}f, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии частиц в жидкости, $\Delta_{\mathbf{r}}$ – лапласиан.

Выведем изменение функции распределения частиц в малом интервале температур dT . Скорость остывания или нагрева частиц пропорциональна разности температур частицы и среды Δ . Поэтому мы можем записать скорость остывания одной частицы в таком виде:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta}{\tau}. \quad (2)$$

Поток частиц из области с температурой $T + dt$ в область с температурой T равен $(\Delta + dT)/\tau f(\Delta + dT)$, а из области с температурой T в область с температурой $T - dt$ соответственно $\Delta/\tau f(\Delta)$. Изменение количества частиц в интервале dT таким образом дается выражением:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T dT = \frac{\Delta + dT}{\tau} f(\Delta + dT) - \frac{\Delta}{\tau} f(\Delta). \quad (3)$$

Разложив $f(\Delta + dT)$ в ряд Тейлора, пренебрегая членами второго порядка малости, получаем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T = \frac{\Delta}{\tau} \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{f}{\tau}. \quad (4)$$

Рассмотрим стационарный тепловой поток в наножидкости. В этом случае

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{diff}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T = 0. \quad (5)$$

Подставив (1) и (4), получаем

$$D\Delta_{\mathbf{r}}f + \frac{\Delta}{\tau} \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{f}{\tau} = 0. \quad (6)$$

Рассмотрим перенос тепла вдалеке от границ жидкости. Тогда мы можем считать жидкость бесконечной и из-за трансляционной симметрии можем искать решение в виде

$$f(\mathbf{r}, T) = f(T - \mathbf{r} \text{ grad } T_L), \quad (7)$$

где T_L – температура жидкости.

Такая подстановка приводит уравнение в частных производных к обыкновенному дифференциальному уравнению на $f(\Delta)$:

$$D(\text{grad } T_L)^2 \frac{d^2 f}{d\Delta^2} + \frac{\Delta}{\tau} \frac{df}{d\Delta} + \frac{f}{\tau} = 0. \quad (8)$$

Общее решение такого уравнения имеет вид

$$f = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\Theta^2}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\Theta^2}\right) \text{Erfi}\left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}\Theta}\right), \quad (9)$$

здесь Erfi – мнимая функция ошибок, $\Theta = \sqrt{D\tau}(\text{grad } T_L)$ имеет смысл среднего отклонения температуры частиц от температуры жидкости.

Второе решение не удовлетворяет естественному условию нормируемости, для первого из нормировки на концентрацию частиц n находим $C_1 = n/(\sqrt{\pi}\Theta)$. Таким образом, окончательно находим, что

$$f = \frac{n}{\sqrt{\pi}\Theta} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\Theta^2}\right). \quad (10)$$

Зная распределение частиц по температуре, найдем поток частиц как

$$j = -D\nabla f = \frac{\Delta}{\sqrt{\pi}\Theta^3} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\Theta^2}\right) \text{grad } T_L, \quad (11)$$

а затем тепловой поток

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} j \Delta C_p d\Delta = n C_p D \text{grad } T_L. \quad (12)$$

И таким образом, искомая теплопроводность

$$\kappa = n C_p D. \quad (13)$$

Оказывается, что перенос тепла по такому механизму не зависит от характерного времени остывания частиц τ . Это связано с тем, что, с одной стороны, при больших значениях τ средняя разница температур частицы и воды больше и средний тепловой поток, связанный с одной частицей больше, но с другой стороны, функция распределения частиц по температуре (10) более плавная и диффузионное перемещение частиц (11) оказывается слабее.

Рассчитаем вклад в теплопроводность (13) для наножидкости вода-наноалмаз. Для вычисления коэффициента диффузии воспользуемся формулой Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (14)$$

где k_B – постоянная Больцмана, η – вязкость, R – средний радиус частиц.

Для нахождения характерной величины теплоемкости одной частицы запишем

$$C_p = V_p C_D \rho_D, \quad (15)$$

где V_p – объем алмазной частицы, C_D – удельная теплоемкость алмаза, ρ_D – плотность алмаза.

Также удобно выразить концентрацию частиц в воде через объемную долю алмаза в наножидкости F_V :

$$n = \frac{F_V}{V_p}. \quad (16)$$

Подставляя выражения (14)–(16) в формулу для теплопроводности (13), получаем:

$$\kappa = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} F_V C_D \rho_D. \quad (17)$$

Видно, что теплопроводность по рассматриваемому механизму обратно пропорциональна радиусу частиц, что совпадает с данными эксперимента, приведенными в [9].

Используя табличные значения параметров воды и алмаза при комнатной температуре $\eta = 0.79$ мПа с, $C_D = 502$ Дж/кг К, $\rho_D = 3.51$ г/см³, характерный радиус частиц наноалмаза детонационного синтеза $R = 2$ нм, для наножидкости с объемной долей наноалмаза 1% находим $\kappa \approx 3$ мкВт/м К. Для воды это ничтожно малый вклад в теплопроводность, добавление 1% наноалмаза в воду по такой схеме теплопроводности дает прибавку лишь в 0.001% от теплопроводности воды. Экспериментальные данные [17] для системы наноалмаз-вода дают прибавку к теплопроводности $\approx 1\%$ для увеличения концентрации наноалмазов на 1%.

С другой стороны, для взвеси наночастиц в газе, с малой вязкостью, например в воздухе $\eta = 18.6$ мкПа с, вклад при добавлении 1% объемной доли алмаза составляет $\kappa \approx 106$ мкВт/м К, т.е. 4% теплопроводности, что является очень существенным увеличением.

На рисунке 1 представлена зависимость теплопроводности систем наноалмаз-вода и наноалмаз-воздух от температуры в условных единицах (различных для двух систем). Видно, что из-за того, что вязкость воды сильно уменьшается с ростом температуры, теплопроводность наножидкости наноалмаз-вода по описываемому механизму существенно, приблизительно в 8.5 раз, увеличивается с возрастанием температуры. С другой стороны, вязкость воздуха в рассматриваемом диапазоне температур меняется слабо и увеличивается с ростом температуры. В хорошем приближении можно считать, что теплопроводность линейно зависит от температуры, за счет линейной зависимости от температуры коэффициента диффузии (14).

Распределение частиц по температуре в соответствии с формулой (10) происходит за некоторое характерное время τ , что означает, что описываемый механизм теплопроводности начинает работать с некоторой задержкой. Интересно вычислить время такой задержки. Мы можем найти τ как отношение теплоемкости частицы к скорости теплообмена частицы со средой

$$\tau = \frac{V_p C_D \rho_D}{G S_p}, \quad (18)$$

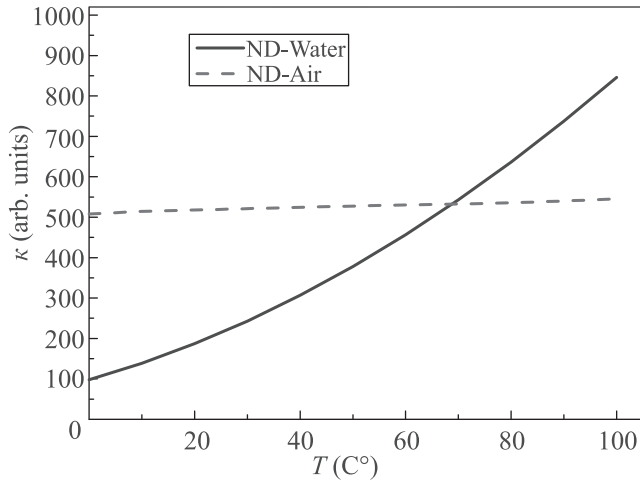


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость теплопроводности систем наноалмаз-вода и наноалмаз-воздух от температуры в условных единицах. Представлен интервал температур, при котором вода при атмосферном давлении находится в жидком агрегатном состоянии. Из-за того, что вязкость воды сильно уменьшается с ростом температуры, теплопроводность системы наноалмаз-вода существенно увеличивается с возрастанием температуры. С другой стороны, вязкость воздуха, а следовательно, и теплопроводность, в рассматриваемом диапазоне температур меняется слабо

где S_p – площадь частицы, G – проводимость Капицы, обратная к сопротивлению Капицы величина. Для вычисления отношения объема к площади предположим, что частица приближенно имеет форму сферы, тогда $V_p/S_p = R/3$. Для оценки теплопроводности частицы воспользуемся наиболее распространенной в литературе моделью диффузионного рассогласования [18]. Согласно этой модели, тепло через границу передается фононами. Описание спектра колебаний наноалмазов с помощью фононов с успехом применялось для объяснения рамановских спектров наноалмаза [19, 20]. Нам также придется рассматривать воду или воздух как упругий континуум, с некоторой предельной (дебаевской) частотой колебаний.

Введем дебаевскую частоту по формуле [21]

$$\omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2}vn, \quad (19)$$

где v – скорость звука, n – концентрация. Используя справочные величины, найдем, что для воздуха $T_D = 2.6$ К, для воды $T_D = 187$ К (можно сравнить с дебаевской частотой для льда – 192 К). Как критерий применимости фононной модели для воздуха, сравним длину звуковой волны с дебаевской частотой в воздухе и среднее расстояние между молекулами в воздухе. Длина оказывается приблизительно равна 3 нм – таким же, как среднее расстояние меж-

ду молекулами. Таким образом, приведенный метод оценки оказывается на самой границе применимости. Конечно, такое вычисление может рассматриваться лишь как оценка по порядку величины.

Теперь воспользуемся основной формулой модели диффузионного рассогласования [22]

$$G = \frac{k_B^4}{8\pi^2\hbar^3(v_F^2 + v_D^2)} \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (20)$$

где v_F, v_D – скорости звука в жидкости и в алмазе соответственно, T_D – температура Дебая в той среде, в которой она меньше, т.е. в данном случае, в жидкости. Здесь учитывается, что в жидкости, в отличие от твердого тела, могут распространяться только продольные волны, из-за чего в формуле нет суммирования по различным направлениям поляризации упругих колебаний.

Подставляя в выражение (20), найдем, что при комнатной температуре проводимость Капицы G на границе вода-алмаз составляет 501 Вт/К м², а для границы алмаз-воздух – 0.00129 Вт/К м². Подставляя в выражение (18), находим, что время задержки для данного механизма теплопроводности для системы наноалмаз-вода и наноалмаз-воздух составляют соответственно 0.23 нс и 90 мкс.

Сравним вычисленные проводимости Капицы на границах алмаз-вода и алмаз-воздух с теплопроводностью четырехнанометровых (диаметр наноалмаза) слоев воды и воздуха соответственно. Для воды при комнатной температуре это значение составляет 155 МВт/К м², для воздуха 6.5 МВт/К м², что на много порядков превышает вычисленные проводимости Капицы. Прделанные вычисления оправдывают сделанные ранее предположения о возможности характеризовать температуру частицы T и также температуру соприкасающейся с ней жидкости T_L одним значением.

Рассматривая перенос тепла по предложенному механизму, мы предполагали температуру внутри частицы и снаружи, вблизи поверхности частицы, постоянной, так как на $G^{-1} \gg \kappa^{-1}R$.

Из-за того, что дебаевская температура как воды, так и воздуха существенно меньше нуля по Цельсию, интеграл в формуле (20) практически равен константе, можно с хорошей точностью считать, что время задержки для рассматриваемого механизма теплопроводности не зависит от температуры, в том диапазоне температур, когда вода находится в жидком агрегатном состоянии.

Таким образом, мы рассмотрели новый подход к известной идее о том, что для расчета теплопроводностей в наножидкостях необходимо учитывать бро-

уновское движение наночастиц в жидкости. Мы обнаружили, что из-за слишком малого коэффициента диффузии в системе наноалмаз-вода рассмотренный вклад является не существенным. Напротив, вклад по рассмотренному механизму в теплопроводность системы наноалмаз-воздух велик, и, с другой стороны, из-за чрезвычайно малой интенсивности теплообмена между частицами наноалмаза и воздухом максвелловский механизм увеличения теплопроводности подавлен. Таким образом, рассмотренный механизм может быть доминирующим механизмом увеличения теплопроводности газовой фазы при добавлении в нее твердых частиц малого размера. Также отличительной чертой переноса тепла по описанному механизму является существенная задержка по времени между подачей теплового потока и появлением увеличенной (по сравнению с чистым воздухом) теплопроводности, которая для системы наноалмаз-воздух составляет порядка ста микросекунд.

Авторы благодарят А. Я. Вуля за внимание к работе. А. П. Мейлахс выражает благодарность фонду Российскому научному фонду (грант # 18-72-00131) за поддержку. А. Е. Алексенский благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 17-03-01217).

1. S. U. S. Choi, *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*, in *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, ed. by D. A. Siginer and H. P. Wang, ASME, N.Y. (1995), FED-Vol. 231/MD-Vol. 66, p. 99.
2. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 718 (2001).
3. M. E. Poniewski and J. R. Thome, *Nucleate boiling on micro-structured surfaces*, College Station, Heat Transfer Research (2008).
4. S. Sh. Hosseini, A. Shahrjerdi, and Y. Vazifeshenas, *Austr. J. Basic Appl. Sci.* **5**, 417 (2011).
5. I. M. Mahbubul, R. Saidur, and M. A. Amalina, *Int. J. Heat Mass Transf.* **55**, 874 (2012).
6. A. Ya. Vul, E. D. Eidelman, A. E. Aleksenskiy, A. V. Shvidchenko, A. T. Dideikin, V. S. Yuferev, V. T. Lebedev, Yu. V. Kul'velis, and M. V. Avdeev, *Carbon* **7**, 114 (2017).
7. V. Ya. Rudyak, *Advances in Nanoparticles* **2**, 266 (2013).
8. В. И. Терехов, С. В. Калинина, В. В. Леманов, *Теплофизика и аэромеханика* **17**, 173 (2010) [V. I. Terekhov, S. V. Kalinina, and V. V. Lemanov, *Thermophysics and Aeromechanics* **17**, 157 (2010)].
9. S. P. Jang and S. U. S. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4316 (2004).
10. F. M. Shakhov, A. P. Meilakhs, and E. D. Eidelman, *Tech. Phys. Lett.* **42**, 252 (2016).
11. G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **79**, 075408 (2009).
12. A. P. Meilakhs, *Phys. Solid State* **57**, 148 (2015).
13. K. Bi, Y. Liu, C. Zhang, J. Li, M. Chen, and Y. Chen, *Appl. Phys. A* **122**, 883 (2016).
14. R. J. Stoner and H. J. Maris, *Phys. Rev. B* **48**, 16373 (1993).
15. R. M. Costescu, M. A. Wall, and D. G. Cahill, *Phys. Rev. B* **67**, 054302 (2003).
16. M. A. Serebryakova, A. V. Zaikovskii, S. Z. Sakhapov, D. V. Smovzh, G. I. Sukhinin, and S. A. Novopashin, *Int. J. Heat and Mass Transf.* **108**, 1314 (2017).
17. O. Usoltseva, D. S. Volkov, N. V. Avramenko, M. V. Korobov, and M. A. Proskurnin, *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* **9**, 17 (2018).
18. E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 200 (1987).
19. S. Osswald, V. N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, and Y. Gogotsi, *Phys. Rev. B* **80**, 075419 (2009).
20. A. P. Meilakhs and S. V. Koniakhin, *Superlattices and Microstructures* **110**, 319 (2017).
21. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Лань, М. (1978).
22. E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989).