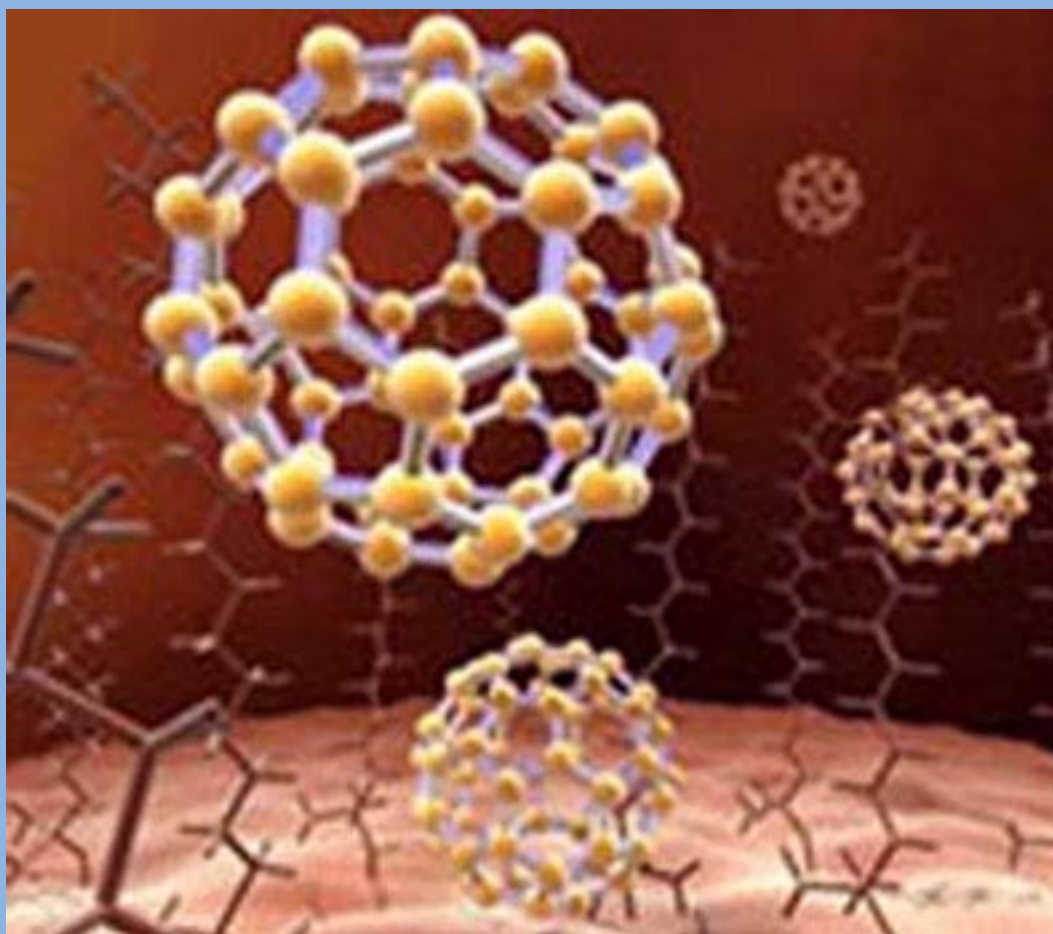


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΔΙΠΛΑΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
ΚΑΡΡΑΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΘΕΩΔΟΡΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2010

*ΕΥΧΑΡΙΣΤΟΥΜΕ ΘΕΡΜΑ ΤΗΝ
ΔΡ.ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΓΩΝΑ-ΜΑΡΙΑ ΚΑΤΑΡΧΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΘΕΣΗ
ΑΥΤΗΣ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΛΥΤΙΜΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΗΓΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΠΟΝΗΣΗ
ΤΗΣ*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στις θερμικές ιδιότητες των νανορευστών. Στις περισσότερες παραγωγικές διαδικασίες περιλαμβάνονται διεργασίες όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά θερμότητας με τη χρήση ρευστών. Τα ρευστά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα σε αυτές τις διεργασίες έχουν σχετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο, η αλματώδης τεχνολογική ανάπτυξη συνοδεύεται από την ανάγκη για επίτευξη υψηλότερων ρυθμών μεταφοράς θερμότητας. Ειδικότερα σε τομείς που συνδέονται με την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων ή σε εξειδικευμένες εφαρμογές της βιοτεχνολογίας, των νανοαντιδραστήρων, της νανοηλεκτρονικής, αλλά και γενικότερα σε ευρύτερες εφαρμογές ψύξης και θέρμανσης, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των παραδοσιακών ρευστών δρα ως τροχοπέδη. Είναι αναγκαίο, λοιπόν, να βρεθούν νέα ρευστά με βελτιωμένες ιδιότητες, που να επιτρέπουν την εξέλιξη των αντίστοιχων συσκευών, ώστε να ικανοποιούνται οι ανάγκες των νέων τεχνολογιών.

Στην αρχή γίνεται μια συνοπτική αναφορά στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Στην συνέχεια έχουμε μια εκτενή αναφορά στον τομέα των νανορευστών και των νανομορίων με τους διάφορους τρόπους παραγωγής τους. Αμέσως μετά έγινε μια συνοπτική μελέτη των κολλοειδών συστημάτων διασποράς, καθώς και στο ιξώδες και την θερμική αγωγιμότητα γενικά. Τέλος κλείνουμε μια συγκεκριμένη αναφορά στην θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών καθώς και με ένα πλήθος θεωρητικών μοντέλων και μελετών που έχουν γίνει μέχρι σήμερα.

Διπλάρης Δημήτριος, Καρράς Αναστάσιος

Σεπτέμβριος 2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στην μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των νανορευστών, με ουσιαστικό θέμα την θερμική αγωγιμότητα αυτών σύμφωνα με υπάρχουσες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες. Όπως αναφέρθηκε και στον πρόλογο, είναι αναγκαίο να βρεθούν νέα ρευστά με βελτιωμένες ιδιότητες, που να επιτρέπουν την εξέλιξη των αντίστοιχων συσκευών, ώστε να ικανοποιούνται οι ανάγκες των νέων τεχνολογιών. Μία προσέγγιση αντιμετώπισης του προβλήματος περιλαμβάνει τη διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρά, για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του προκύπτοντος μίγματος. Η θεώρηση αυτή δεν είναι νέα, αφού εμφανίστηκε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, αλλά μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν μόνο σωματίδια διαστάσεων της τάξης των χιλιοστών ή των μικρομέτρων. Η καινοτομία των μελετών που ξεκίνησαν την τελευταία δεκαετία έγκειται στην αιωρηματοποίηση σωματιδίων με διαστάσεις νανομέτρων (νανοσωματιδίων). Τα μίγματα μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων με κοινά ρευστά, με τη χρήση ή μη επιφανειοδραστικών ουσιών για τη σταθεροποίησή τους, καλούνται νανορευστά. Πρόσφατα ξεκίνησε η παρασκευή νανορευστών για τη μελέτη τους με σκοπό τη χρήση τους σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Είναι εντυπωσιακό ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας νανοδομών (<1% κ.ό.) προκαλεί μεγάλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του αρχικού υγρού μέσου. Οι ελάχιστες εργασίες στο συγκεκριμένο αντικείμενο έδωσαν το έναυσμα για τη διεξαγωγή της έρευνας αυτής. Όπως έγινε αντιληπτό, τα νανορευστά είναι συστήματα που αποτελούνται από μία συνεχή και μία διασπαρμένη φάση. Η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι σχεδόν σφαιρικά ή κυλινδρικά σωματίδια, ή ακόμη και νανοσωλήνες, με μία τουλάχιστον διάσταση να είναι της τάξης μεγέθους νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Η ανάπτυξη του θέματος γίνεται σε οχτώ Κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στον όρο της Νανοτεχνολογίας με τον ορισμό της καθώς και με λίγη ιστορία γύρω από το θέμα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια πρώτη αναφορά στις έννοιες των Νανομορίων και των Νανορευστών, αρχικά με γενικές αναφορές και με καθορισμό των δυο βασικών εννοιών. Στη συνέχεια αναλύουμε τις μεθόδους παρασκευής των νανομορίων, χωρισμένες σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα νανοσφαιρίδια και τους νανοσωλήνες. Ακολουθεί φωτογραφικό υλικό από μια πληθώρα νανομορίων. Κατόπιν παραθέτουμε τις μεθόδους παρασκευής των νανορευστών χωρισμένες σε παρασκευή αιωρημάτων νανοσφαιριδίων με και χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας με παρουσίαση χαρακτηριστικών παραδειγμάτων. Τέλος κλείνουμε με μια εκτενή αναφορά στην αναγκαιότητα και την φύση των νανορευστών.

Στο τρίτο κατά σειρά κεφάλαιο ασχολούμαστε με τα κολλοειδή συστήματα διασποράς, τα οποία μας ενδιαφέρουν άμεσα για την εύκολη κατανόηση στην συνέχεια των θερμικών ιδιοτήτων των νανορευστών. Ξεκινάμε με μερικά γενικά στοιχεία για τα κολλοειδή συστήματα διασποράς και γενικές μεθόδους παρασκευής τους. Συνεχίζουμε με ανάλυση των φυσικών, κινητικών ιδιοτήτων τους και του δυναμικού ροής τους. Τέλος κλείνουμε με την ενεργειακή τους κατάσταση και τις ενεργειακές ανταλλαγές κατά την δημιουργία τους.

Το τέταρτο κεφάλαιο ασχολείται με την έννοια του ιξώδους και τους μηχανισμούς μεταφοράς της ενέργειας. Γίνεται μια σύντομη αναφορά στο νόμο του Νεύτωνα για το ιξώδες, το νόμο του Νεύτωνα σε τρεις διαστάσεις και την εξάρτηση του ιξώδους από την θερμοκρασία και την πίεση. Τέλος κλείνουμε με περιγραφή της μοριακής θεωρίας για το ιξώδες στα υγρά και σε αιωρήματα και γαλακτώματα.

Το πέμπτο κεφάλαιο περιέχει θεωρητικά στοιχεία πάνω στην θερμική αγωγιμότητα και στους μηχανισμούς για την μεταφορά της ενέργειας. Παραθέτουμε γενικά στοιχεία για την θερμική αγωγιμότητα, τον νόμο του Fourier και την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία και την πίεση. Στην συνέχεια αναφερόμαστε στην θεωρία της θερμικής αγωγιμότητας συγκεκριμένα για τα υγρά, τα στερεά και τα πολυσύνθετα στερεά. Τέλος κλείνουμε το κεφάλαιο με τον συσχετισμό του έργου με μορικές κινήσεις και την μεταφορά της ενέργειας με συναγωγή.

Στο έκτο κεφάλαιο ασχοληθήκαμε με την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών ξεκινώντας με κάποια γενικά στοιχεία και κατόπιν με μια ανασκόπηση στις μεθόδους μέτρησης της. Τέλος γίνεται μια αναλυτική σύγκριση των μεθόδων μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Το έβδομο κεφάλαιο περιέχει αποκλειστικά πειραματικές μελέτες και θεωρητικά μοντέλα στον τομέα των θερμικών ιδιοτήτων των νανορευστών. Ξεκινάμε με πειραματικές μελέτες πάνω στην θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών και κάποια θεωρητικά μοντέλα που έχουν προκύψει. Στην συνέχεια έχουμε πειραματικές μελέτες πάνω στην μεταφορά της θερμότητας κατά την διάρκεια του φαινομένου του βρασμού. Τέλος παραθέτουμε πειραματικές μελέτες πάνω στην φυσική μετάδοση της θερμότητας.

Στο όγδοο και τελευταίο κεφάλαιο κλείνουμε την πτυχιακή εργασία με παράθεση των συμπερασμάτων που προκύπτουν από την μελέτη των πειραματικών μελετών και των θεωρητικών μοντέλων σε σχέση με τις θερμικές ιδιότητες των νανορευστών. Αξίζει να αναφερθεί ότι ακόμα δεν έχουν προκύψει ασφαλή συμπεράσματα πάνω στο θέμα που εξετάστηκε και χρειάζονται ακόμα περαιτέρω μελέτες και έρευνες για να έχουμε μια πιο σαφή και ξεκάθαρη εικόνα πάνω στις θερμικές ιδιότητες των νανορευστών.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

1.ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ-ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2 ΛΙΓΗ ΙΣΤΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	3

2.ΝΑΝΟΜΟΡΙΑ-ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ	5
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ	5
2.2.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσφαιριδίων	5
2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα	6
2.2.3 Χαρακτηριστικές εικόνες νανοσωματιδίων	8
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	13
2.3.1 Παρασκευή νανορευστών	13
2.3.2 Παρασκευή αιωρημάτων νανοσφαιριδίων χωρίς επιφανειοδραστικό ..	14
2.3.3 Παρασκευή αιωρημάτων νανοσφαιριδίων με επιφανειοδραστικό	15
2.4 Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ Η ΦΥΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	15

3.ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ	17
3.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	18
3.2.1 Μέθοδοι διασκόρπισης	18

3.2.2 Μέθοδοι συσσωμάτωσης	19
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	21
3.3.1 Φυσικές ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων διασποράς	21
3.3.2 Κινητικές ιδιότητες. Έμμεση θερμική κίνηση των μικηλίων : κίνηση Brown..	22
3.3.3 Δυναμικό Ροής	23
3.4 ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ	24
3.4.1 Ενεργειακή κατάσταση κολλοειδών συστημάτων και ενεργειακές ανταλλαγές κατά την δημιουργία τους	24

4.ΙΞΩΔΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

4.1 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΥΤΩΝΑ ΓΙΑ ΤΟ ΙΞΩΔΕΣ	26
4.2 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΥΤΩΝΑ ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	27
4.3 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗ	30
4.4 ΜΟΡΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΙΞΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΥΓΡΑ	31
4.5 ΙΞΩΔΕΣ ΓΙΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ	33

5.ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	35
5.2 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FOURIER	36
5.3 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗ	38
5.4 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΥΓΡΑ	39
5.5 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΣΤΕΡΕΑ	40
5.6 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΠΟΛΥΣΥΝΘΕΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	40
5.7 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΣΥΝΑΓΩΓΗ	41
5.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΚΙΝΗΣΕΙΣ	42

6.ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	44
6.2 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	45
6.2.1 Μέθοδος παράλληλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση	45
6.2.2 Μέθοδος θερμαντικών πλακών σε περίπου μόνιμη κατάσταση	47
6.2.3 Μέθοδος διακύμανσης θερμοκρασίας	48
6.2.4 Μέθοδος θερμαινόμενου σύρματος σε μη μόνιμη κατάσταση	49
6.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	51

7.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	53
7.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ-ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	55
7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΒΡΑΣΜΟ.....	58
7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	59

8.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑ	61
------------------------------------	-----------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	62
---------------------------	-----------

1.ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ-ΓΕΝΙΚΑ

Νανοτεχνολογία είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά. Κατά παρόμοιο τρόπο ορίζεται και ο όρος νανοεπιστήμη αναφερόμενος σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή.

Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman έδωσε το λόγο με τίτλο "There's Plenty of Room at the Bottom" μιλώντας για τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο.

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωρισθεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στο κοινωνικό βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας.

Δε θα πρέπει ωστόσο να φανταστεί κάποιος πως η νανοτεχνολογία πρόκειται για επιστημονική επανάσταση. Τα περισσότερα θέματα όπου αυτή περικλείει προκύπτουν σαν λογική συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα. Εξάλλου, η κατάλυση, ένα φαινόμενο που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από νανομετρικές διαστάσεις αποτελεί επιστημονικό κλάδο ο οποίος αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες. Επιπλέον, ολόκληρα επιστημονικά πεδία όπως η χημεία ή η βιολογία ανέκαθεν δούλευαν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη εισήχθη μόλις πρόσφατα.



Το μέγεθος ενός νάνο σε σχέση με μία μπάλα συγκρίνεται με αυτό του μεγέθους της μπάλας με την γη.

Στην ατομική κλίμακα χρησιμοποιείται για πάρα πολύ λεπτή επίστρωση, το Quantum-αποτέλεσμα (το Quantum αντιστοιχεί στην μικρότερη τιμή μίας φυσικής ποσότητας) ή η Quanto-μηχανική (μηχανική που βασίζεται στην θεωρία του Quantum) είναι υψηλής σπουδαιότητας. Το ίδιο ισχύει για το νοικοκυριό, την βιομηχανία αυτοκινήτων, την τεχνολογία αεροσκαφών, βιομηχανία ηλεκτρονικών υπολογιστών, τα νανοσωματίδια καθιστούν δυνατόν, να είναι οι επιφάνειες ανθεκτικές στα γδαρσίματα, να προστατεύονται από την διάβρωση και να παραμένουν λείες.

Όταν τα μόρια, τα οποία είναι χωρίς καμία δομή σε ένα υλικό, είναι δομημένα με ένα τρόπο που κάθε άτομο παραμένει σε ορισμένη θέση, τότε το αδύνατο γίνεται δυνατό. Τα υλικά αποκτούν καινούργιες δυνάμεις όταν τα άτομα τους είναι ελεγχόμενα και συντεταγμένα. Οι διαδικασίες παραγωγής γίνονται ευκολότερες, φθηνότερες και πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Η νανοτεχνολογία χειρίζεται τα μόρια διαμέσου του ρεύματος, του μαγνητισμού ή της χημείας, ώστε να οργανώνονται αυτόνομα. Η φύση λειτουργεί σαν πρότυπο: η κυψέλη και οι λειτουργίες της. Η νανοτεχνολογία βοηθάει τα μόρια να οργανώνονται αυτόνομα χωρίς την βοήθεια του ανθρώπου.

Είναι δυνατόν τα μόρια αυτά να αναπαράγονται από μόνα τους, κάτι που σχεδόν ήδη έχουν πετύχει οι Ιάπωνες επιστήμονες.

Η νανοτεχνολογία θα είναι η βάση του μέλλοντος για τους επόμενους αιώνες και ανοίγει νέες αγορές. Σε επιστημονικούς κύκλους και μέσα ενημέρωσης χαρακτηρίζεται σαν το κλειδί της τεχνολογίας του 21ου αιώνα. Σε ολόκληρη την Γερμανία προωθείται η έρευνα σε αυτόν τον τομέα με σχέδια δημόσιων ερευνητικών κέντρων και οικονομικών επιχειρήσεων. Υπάρχουν αρμόδια κέντρα, τα οποία διακρίνονται βάση της ειδικότητάς τους. Αυτά τα κέντρα είναι δικτυωμένα με μεγάλες επιχειρήσεις, ανώτερες σχολές και πανεπιστήμια και ερευνητικά ινστιτούτα. Κεφαλαιούχοι καθώς και η κυβέρνηση χρηματοδοτούν τις έρευνες και τα έργα αυτά.

Κάποιος θα ρωτήσει, "ποιες είναι ακριβώς οι πιθανές χρήσεις της νανοτεχνολογίας;"

Στον περιορισμένο αριθμό ετών που γνωρίζουμε και μαθαίνουμε για την νανοτεχνολογία ένας μεγάλος αριθμός πιθανών απαντήσεων έχουν δοθεί σε αυτήν την ερώτηση .

Οι πιθανές απαντήσεις περιλαμβάνουν ,τους κβαντικούς υπολογιστές, τη μακροπρόθεσμη συντήρηση ζωής και ουσιαστικά όλα τα ενδιάμεσα προβλήματα της ανθρωπότητας .

Φαίνεται ότι η νανοτεχνολογία θα μπορούσε ενδεχομένως να λύσει ακριβώς, οποιοδήποτε πρόβλημα το οποίο θα μπορούσαμε να σκεφτούμε, κατά συνέπεια, μια πιο ενδιαφέρουσα ερώτηση είναι, "ποια πραγματικά προβλήματα θα λυθούν πρώτα από την νανοτεχνολογία ;" Από τώρα φαίνεται ότι οι πρώτες επαναστατικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας θα είναι στην πληροφορική και την ιατρική.

Πιθανότατα πρώτα θα επηρεαστούν αυτοί οι δύο τομείς ,δεδομένου ότι και οι δύο απαιτούν το μοριακό χειρισμό του θέματος στο εγγύς μέλλον.

1.2 ΛΙΓΗ ΙΣΤΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Υπό μερικές έννοιες, νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία δεν είναι κάτι νέο.

Πολλές χημικές ουσίες και διαδικασίες έχουν χαρακτηριστικά γνωρίσματα nanoscale (νανοεπιπέδου).

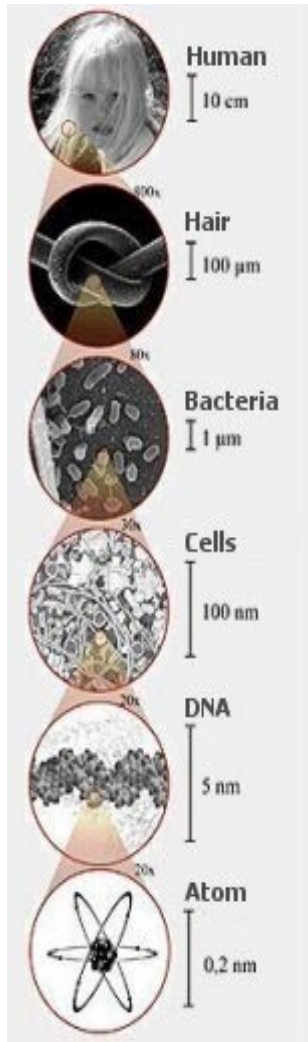
Παραδείγματος χάριν, οι βιομηχανίες έχουν κατασκευάσει τα πολυμερή , μεγάλα μόρια φτιαγμένα με μικροσκοπικές υπομονάδες.Ο φυσικός κόσμος περιέχει επίσης πολλά παραδείγματα που εμπίπτουν στην νανοκλίμακα.Δομές, όπως το γάλα (ένα κολλοειδές νανοκλίμακας) και οι πρωτεΐνες που έχουν τον έλεγχο σε ένα φάσμα βιολογικών δραστηριοτήτων, όπως το λύγισμα των μυών, η απελευθέρωση της ενέργειας και η επισκευή των κυττάρων.

Ο όρος "νανοτεχνολογία" δεν χρησιμοποιήθηκε μέχρι το 1974, όταν NorioTaniguchi, ένας ερευνητής του πανεπιστημίου του Τόκιο ,το χρησιμοποίησε για να αναφερθεί στη μηχανική δυνατότητα υλικών ακριβώς στο επίπεδο των νανομέτρων. (Taniguchi 1974).

Η αυγή της επιστήμης νανοκλίμακας έγινε από τον Richard Feynman, το 1959 στην ετήσια συνεδρίαση της αμερικανικής φυσικής κοινωνίας στο ίδρυμα τεχνολογίας της Καλιφόρνιας. Σε αυτήν την διάλεξη, Feynman πρότεινε ότι δεν υπάρχει κανένας θεμελιώδης λόγος να αποτραπεί ο ελεγχόμενος χειρισμός του θέματος στην κλίμακα των μεμονωμένων ατόμων και των μορίων. Είκοσι ένα έτη αργότερα, ο Eigler και οι συνάδελφοι του κατασκεύασαν το πρώτο προκαλούμενο από τον άνθρωπο αντικείμενο σε κλίμακα νανο με την ενίσχυση ενός ανοιγόμενου μικροσκοπίου αντίχτυσης. Η αρχική κατευθυντήρια δύναμη για τη μικρογράμμιση εκείνη την περίοδο, προήλθε από την ηλεκτρονική βιομηχανία, η οποία στόχευε να αναπτύξει τα εργαλεία για να δημιουργήσει μικρότερες και επομένως γρηγορότερες και πιο σύνθετες ηλεκτρονικές συσκευές με τσιπ πυριτίου.

Πράγματι, στην IBM στις ΗΠΑ η αποκαλούμενη τεχνική λιθογραφίας με δέσμη ηλεκτρονίων ,χρησιμοποιήθηκε για να δημιουργήσει τα nanostructures ,συσκευές τόσο μικρές όπως 40-70 NM στις αρχές της δεκαετίας του '70 Το 1990, οι ερευνητές της IBM έδειξαν ότι είναι δυνατό να χειριστούν τα ενιαία άτομα. Τοποθέτησαν 35 άτομα κηροη στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου νικελίου συλλαβίζοντας τα γράμματα IBM χρησιμοποιώντας ένα δυναμικό ατομικό μικροσκόπιο.

Οι πρόοδοι στον τομέα έχουν επιταχύνει μετά από την εφεύρεση, των Binnig και Rohrer το 1981, του αναγόμενου μικροσκοπίου αντίχτυσης. Αυτό το μικροσκόπιο και τα παράγωγά του, μας επιτρέπουν να έχουμε εικόνα και χειρίζομαστε άτομα, μόρια και συστάδες με ελεγχόμενο τρόπο. Είναι αυτό το εργαλείο που μας επιτρέπει μέσα σε ένα νανο-εργαστήριο, να δημιουργήσουμε και να χαρακτηρίσουμε μεμονωμένες δομές εκ των οποίων οι διαστάσεις είναι στην κλίμακα των νανομέτρων.



2. NANΟΜΟΡΙΑ-NΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

Τα νανορευστά ,είναι αιωρήματα νανοσωματιδίων σε διαφορά ρευστά. Τα νανοσωματίδια μπορεί να είναι σχεδόν σφαιρικά ή κυλινδρικά σωματίδια, ή ακόμη και νανοσωλήνες, με μία τουλάχιστον διάσταση να είναι της τάξης μεγέθους νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Τα στερεά σωματίδια είναι συνήθως νανοσφαιρίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων και νανοσωλήνες άνθρακα. Έχουν μελετηθεί συστήματα με Cu, CuO, Al_2O_3 , Au, Ag, Fe, SiC, νανοδιαμάντια και πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (C-MWNT). Η ασυνεχής φάση διασπείρεται σε ένα συνεχές υγρό μέσο, το οποίο μπορεί να είναι ένα οποιοδήποτε ρευστό που χρησιμοποιείται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Αξίζει να σημειωθεί η ιδιαιτερότητα των νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν διαμέτρους της τάξης των νανομέτρων και μήκη της τάξης των μικρομέτρων. Αυτά τα υλικά ανακαλύφθηκαν το 1991 και από τότε μελετάται ο μηχανισμός και η βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής τους, καθώς και οι μοναδικές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους. Κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν οι τρόποι με τους οποίους παρασκευάζονται τα νανοσφαιρίδια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ

2.2.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσφαιριδίων

Η παραγωγή σφαιρικών νανοσωματιδίων έχει τις ρίζες της σε τεχνικές που αναπτύχθηκαν από το 1930 ακόμη [Burger H.C. and van Cittert P.H. (1930), Harris L. *et al.* (1948a), Harris L. *et al.* (1948b), Harris L. *et al.* (1950), Harris L. *et al.* (1952), Pfund A.H. (1930a), Pfund A.H. (1930b), Pfund A.H. (1933)] και άρχισαν να εμφανίζονται πιο συχνές μελέτες μετά το 1975 [Akoh H. (1978), Granqvist C.G. and Buhrman R.A. (1976)]. Από το 1995 οι εφαρμογές εξειδικεύονται για νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανορευστών. Ουσιαστικά, υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι για την παραγωγή των σφαιρικών και ελλειψοειδών σωματιδίων με διαστάσεις νανομέτρων. Η πρώτη περιλαμβάνει τεχνικές διάσπασης της πρώτης ύλης σε μικρότερα κομμάτια με μηχανική, χημική ή άλλου είδους ενέργεια. Η δεύτερη αφορά στη σύνθεση των νανοσωματιδίων με χημικές μεθόδους. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές τεχνικών όπως:

1. Συμπύκνωση (gas-phase condensation, physical vapor synthesis), όπου το πρωτεύον υλικό θερμαίνεται υπό κενό, μέρος του εξατμίζεται και ο προκύπτων ατμός οδηγείται σε θάλαμο αδρανούς ή μη αερίου και ακολουθεί η απότομη ψύξη και συμπύκνωση των μορίων του αερίου σε νανοσωματίδια. Υπάρχει η δυνατότητα να ληφθούν τα στερεά σωματίδια και μετά να γίνει η αιωρηματοποίησή τους ή να γίνει η

απ' ευθείας συμπύκνωση των νανοσωματιδίων καθώς έρχονται σε επαφή με υγρό χαμηλής τάσης ατμών και παρασκευή των νανορευστών με την τεχνική ενός βήματος. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθούν υπερκρίσιμα ρευστά στο τελευταίο στάδιο [Akoh H. *et al.* (1978), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S. K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (2001), Granqvist C.G. and Buhman R.A. (1976), Lee S. *et al.* (1999), Putra N. *et al.* (2003), Takeuchi Y. *et al.* (1997)].

2. Διάσπαση των πρώτων υλών στα νανοσωματίδια με δυνατότητα δημιουργίας στιβάδας (π.χ. πολυμερούς ή θειόλης) γύρω από αυτά, για τη διευκόλυνση της αιωρηματοποίησης [Patel H.E. *et al.* (2003)]. Μία παραλλαγή της μεθόδου, που μετρά μόλις δύο χρόνια, αφορά στη διάσπαση του $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε αιθυλενογλυκόλη με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, για την παραγωγή νανορευστών με Cu με την τεχνική του ενός βήματος [Zhu H.T. *et al.* (2004a)].

3. Σύστημα ηλεκτροϋδροδυναμικού ψεκασμού ή ανάφλεξης με ηλεκτρική περιδίνηση (Electrohydrodynamic Spraying System (ESS), Electrospinning Combustion (EC)) [Goldstein R.J. *et al.* (2000)]. Μία αντλία χρησιμοποιείται για να οδηγήσει ένα αιώρημα σε τριχοειδή σωλήνα. Το υγρό εξέρχεται και εκτίθεται σε ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που αναγκάζει το μηνίσκο να πάρει κωνικό σχήμα. Στη συνέχεια δημιουργείται πίδακας υγρού σε διαστάσεις νανομέτρων, ο οποίος διασπάται. Τα ομώνυμα φορτία απωθούνται και παράγονται φορτισμένες πολυμερικές ίνες, από όπου προκύπτουν τα νανοσωματίδια που αποφορτίζονται και συλλέγονται ή αναμιγνύονται απ' ευθείας με τη συνεχή φάση του νανορευστού.

4. Σπινθηρισμός ηλεκτρικού τόξου (Arc Spark). Η παρασκευάστρια εταιρία, MER Corporation U.S.A., χρησιμοποιεί κάθοδο από βολφράμιο που ψύχεται με νερό και άνοδο από χαλκό. Αναπτύσσεται το τόξο και εξατμίζεται χαλκός υψηλής καθαρότητας, ενώ το βολφράμιο δε λιώνει σε αυτή τη θερμοκρασία και δεν εμφανίζεται ως πρόσμιξη στο τελικό προϊόν. Το εξατμισμένο μέταλλο συμπυκνώνεται σε κατάλληλο ρευστό υπόστρωμα [Granqvist C.G. and Buhman R.A. (1976)]. Τα νανοσωματίδια που παράχθηκαν με αυτή τη μέθοδο είχαν μέση διάμετρο 10 nm, αν και ήταν παρόντα συσσωματώματα της τάξης των 50 nm.

2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Αν και ο μηχανισμός της παραγωγής και της ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί, υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι για την παραγωγή τους. Τα τελευταία χρόνια βελτιώνονται συνεχώς τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων προϊόντων, καθώς οι διάφορες δοκιμές δίνουν στους επιστήμονες πληροφορίες για τις βέλτιστες συνθήκες παραγωγής. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι παρακάτω:

1. Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (Electric Arc Discharge). Εφαρμόζεται τάση στο τόξο για ορισμένο μικρό χρονικό διάστημα (λίγα min) και γίνεται εξάχνωση των γραφικών ηλεκτροδίων. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι περιέχουν προσμίξεις και είναι αναγκαίο να ακολουθήσει διαδικασία καθαρισμού. Σημειώνεται

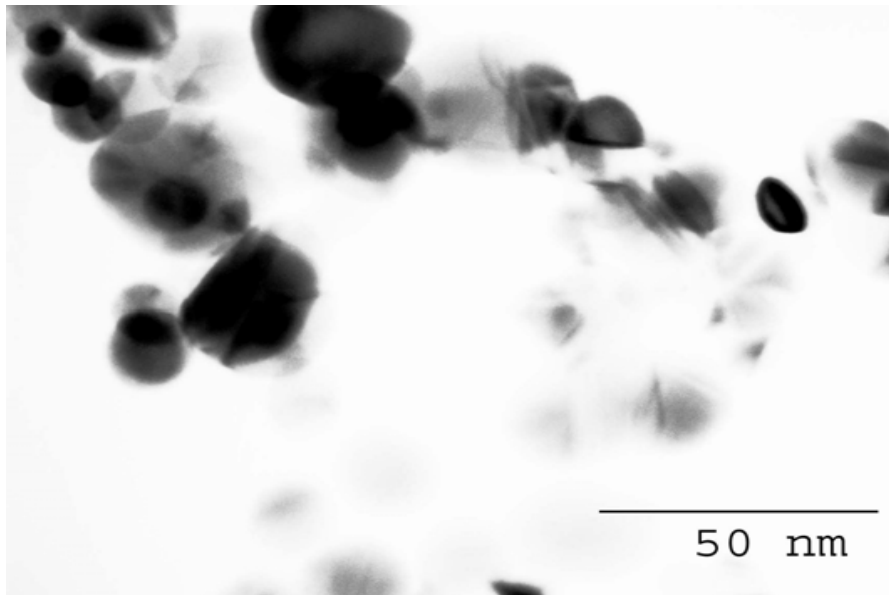
ότι υπάρχει ποικιλία ως προς την εφαρμογή της μεθόδου, σε ότι αφορά στην απόσταση των γραφικών ηλεκτροδίων και τις διαστάσεις τους, την ένταση και τη διάρκεια της επιβαλλόμενης τάσης στο τόξο. Επιπλέον, είναι δυνατές παραλλαγές των συνθηκών παραγωγής· με κενό, με υγρό άζωτο, χωρίς κενό αλλά με σύστημα ψύξης κτλ. Ακόμη, είναι δυνατό να απαιτείται χρήση καταλύτη για τη διευκόλυνση της παραγωγής που μπορεί να είναι Ni-Co, Co-Y, Ni-Y κ.ά. [Zhu H.W. *et al.* (2002), Jung S.H. *et al.* (2003), Journet C. *et al.* (1997)].

2. Φωτοδιάσπαση γραφίτη με ακτινοβολία laser (Laser Ablation ή Laser Evaporation). Στην τεχνική αυτή εφαρμόζεται ακτινοβολία laser σε κομμάτι υλικού που περιέχει άνθρακα (π.χ. C-Ni-Co) και αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως περίπου 1200 °C) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Ακολουθεί εξάτμιση και ο σχηματισμός των νανοσωληνών. Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα των “δύσκολων” πειραματικών συνθηκών, αλλά έχει το πλεονέκτημα ότι οι παραγόμενοι νανοσωληνες χαρακτηρίζονται από στενή κατανομή διαμέτρων [Thess A. *et al.* (1996)].

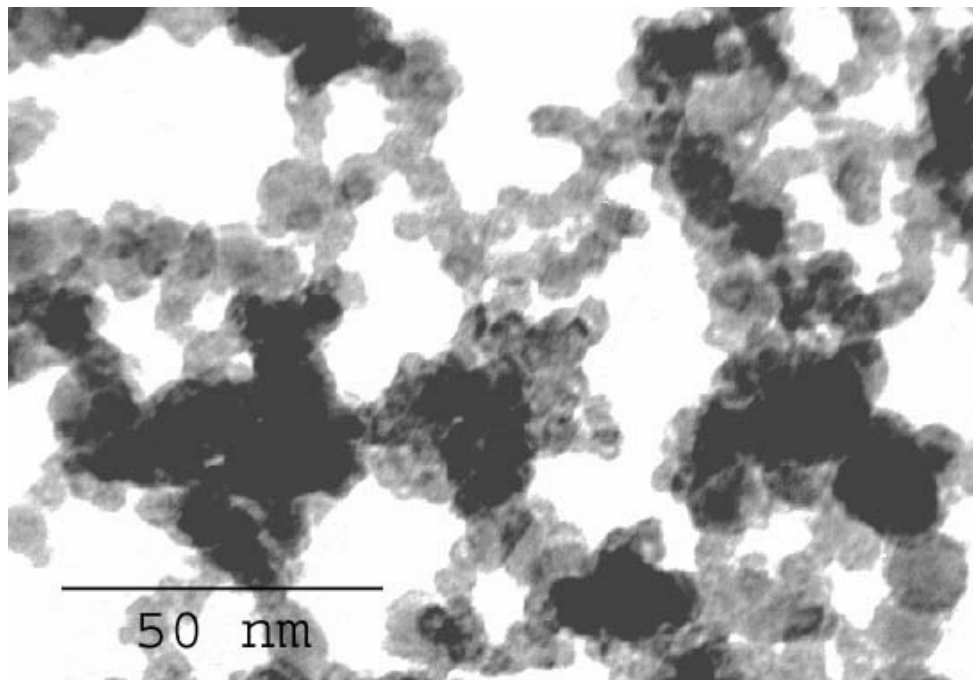
3. Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (Catalytical Chemical Vapor Deposition, CCVD ή CVD). Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα καταλυτική αποσύνθεση ενώσεων του άνθρακα (π.χ. υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα, μεθυλακετυλενίου) με χρήση καταλυτών. Οι καταλύτες (π.χ. Fe, Mg, Ni, Co) συγκρατούνται συνήθως σε υποστρώματα των οξειδίων των αντίστοιχων μετάλλων. Μία παραλλαγή αυτής της πολλά υποσχόμενης μεθόδου εφαρμόστηκε από τη MER Corporation για την παραγωγή των νανοσωληνών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανορευστών της παρούσας εργασίας. Γίνεται καταλυτική αποσύνθεση μίγματος φεροκενίου-ξυλολίου [ferrocene-xylene], χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος. Η ιδιαιτερότητα έγκειται στο γεγονός ότι η μέθοδος εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρική πίεση και σε όχι πολύ ψηλές θερμοκρασίες (700 °C). Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από υψηλή εκλεκτικότητα σε πολυ-στρωματικούς νανοσωληνες άνθρακα και είναι σχετικά απλή και οικονομικά συμφέρουσα. Μία τέτοια τεχνική θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα σε συνεχείς και ημι-συνεχείς διαδικασίες παραγωγής C-MWNT. [Campbell P.M. *et al.* (2002), Chen C.F. (2001), Coquay P. *et al.* (2002a), Coquay P. *et al.* (2002b), Endo M. *et al.* (1995), Hernadi K. (2002), Resasco D.E. *et al.* (2002)].

2.2.3 Χαρακτηριστικές εικόνες νανοσωματιδίων

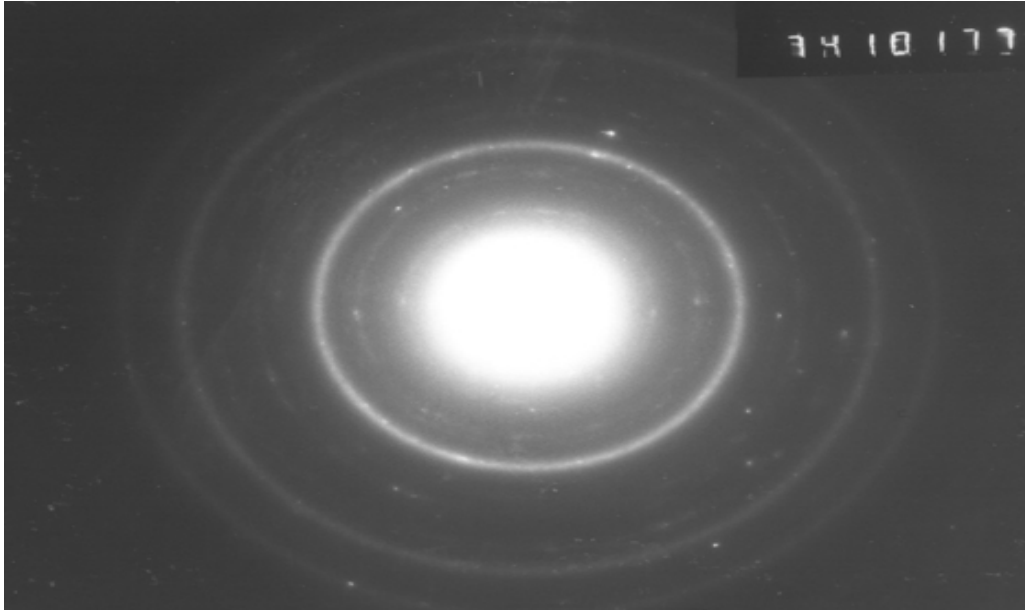
Παρατίθενται για κάθε μέθοδο χαρακτηριστικές εικόνες που λήφθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM, JEM Model 2010 at 200 kV).



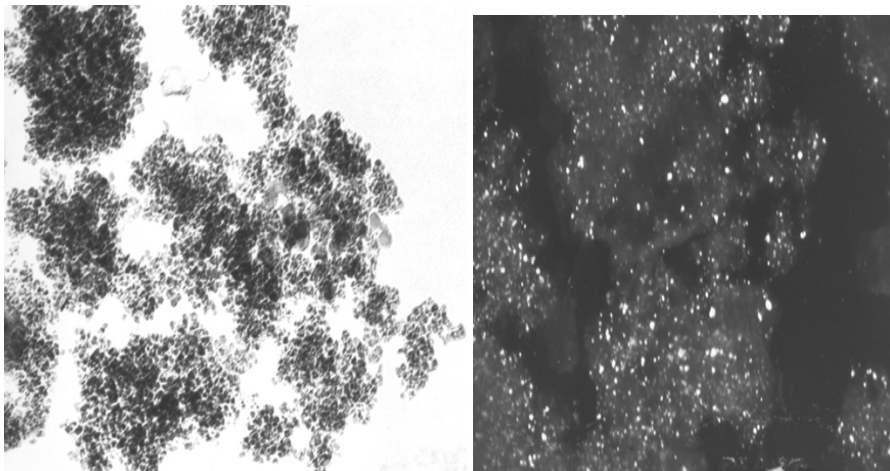
Εικόνα 2.1 Τυπική εικόνα HR-TEM νανοσωματιδίων Cu που παράχθηκαν με ανάφλεξη με ηλεκτρική περιδίνηση (Electro-Spinning Combustion).



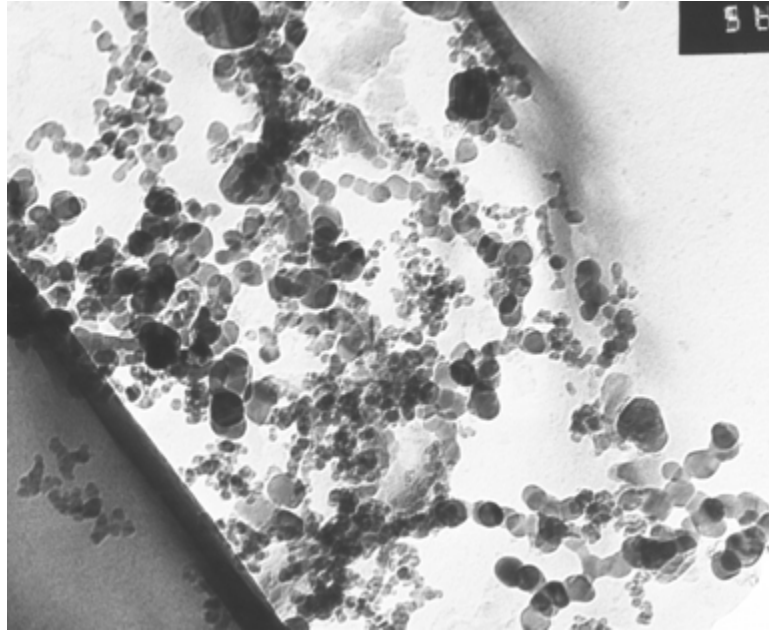
Εικόνα 2.2 Τυπική εικόνα HR-TEM νανοσωματιδίων Cu που παράχθηκαν με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου (Ark Spark).



Εικόνα 2.3 Τυπική εικόνα SAD νανοδιαμαντιών.[περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Diffraction, SAD)]

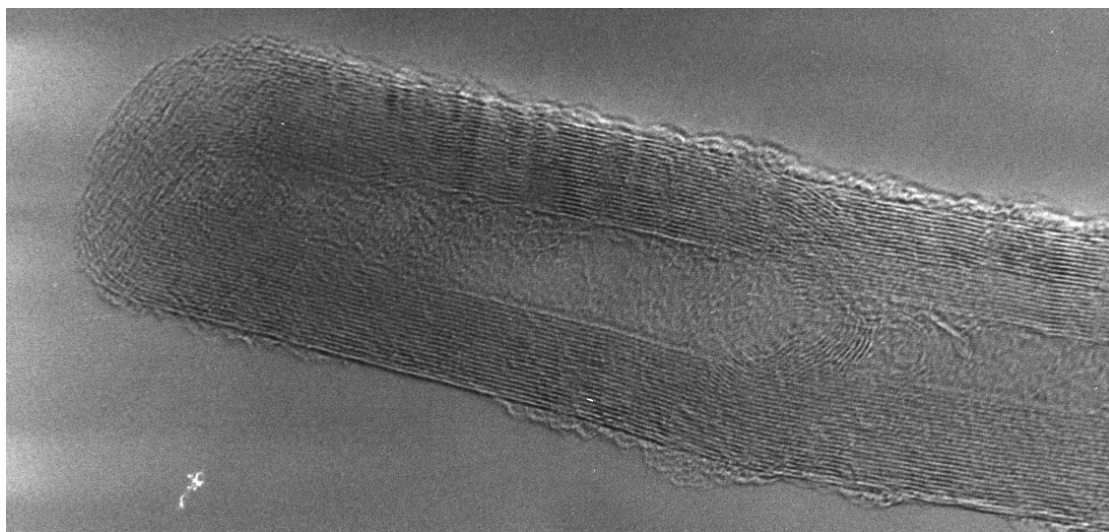


Εικόνα 2.4 Τυπικές εικόνες C-TEM νανοδιαμαντιών: α) φωτεινού πεδίου (BF), β) σκοτεινού πεδίου (DF).



Εικόνα 2.5 Τυπική εικόνα C-TEM νανοσωματιδίων SiC.

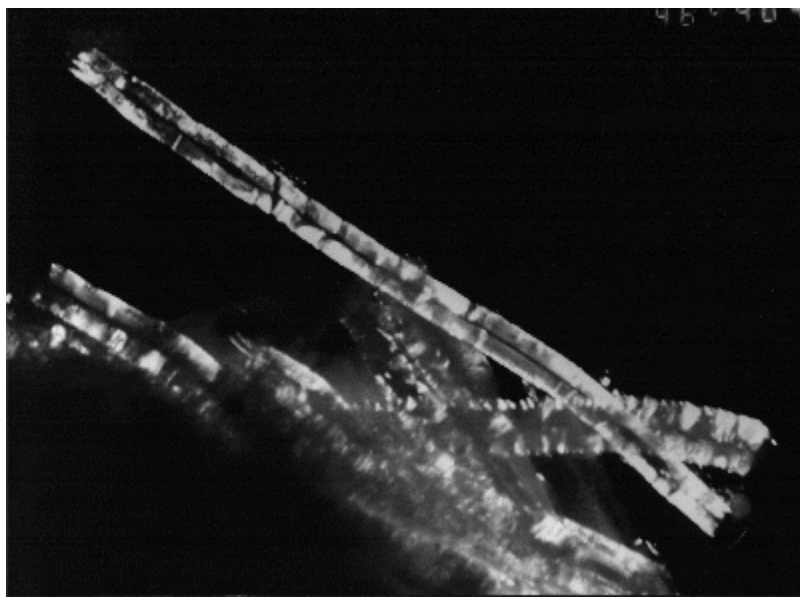
Τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Multi-Walled Nanotubes, C-MWNT) μελετήθηκαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM, JEM Model 2010 at 200 kV) και με τη συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία (C-TEM, JEOL Model 120CX at 100 kV).



Εικόνα 2.6 Τυπική εικόνα HR-TEM πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (κλειστό άκρο και περιβολή με ανθρακικά υπολείμματα).



Εικόνα 2.9 Τυπική εικόνα C-TEM (BF) πολυστρωματικών νανოსωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 2.10 Τυπική εικόνα C-TEM (DF) πολυστρωματικών νανοςωλήνων άνθρακα.

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

2.3.1 Παρασκευή νανορευστών

Τα μίγματα μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων με κοινά ρευστά, με τη χρήση ή μη επιφανειοδραστικών ουσιών για τη σταθεροποίησή τους, καλούνται νανορευστά.

Η στερεή φάση πρέπει να διαμεριστεί, να διασπαρθεί μέσα στο υγρό μέσο και να διατηρηθεί σε διασπορά. Για την παρασκευή και τη σταθεροποίηση των νανορευστών υπάρχουν διάφορες τεχνικές, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

Ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος παρασκευής και σταθεροποίησης, για τον οποίο δεν υπάρχουν διαθέσιμες αρκετές πληροφορίες ακόμη, είναι η μέθοδος ενός βήματος. Χρησιμοποιείται στο Argonne National Laboratory των ΗΠΑ [Choi S.U.S. and Eastman J.A. (2001)] και με αυτήν προκύπτουν ιδιαίτερα σταθερά συστήματα [Eastman J.A. *et al.* (2001)]. Πρόκειται για απευθείας συμπύκνωση των ατμών του μετάλλου σε σφαιρικά νανοσωματίδια με την επαφή με ένα ρέον υγρό χαμηλής τάσης ατμών. Μία παρόμοια μέθοδος παρουσιάστηκε πρόσφατα για την παρασκευή νανορευστών χαλκού σε ένα βήμα [Zhu H.T. *et al.* (2004a), Zhu H.T. *et al.* (2004b)]. Ωστόσο, οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή εφαρμόζουν τη μέθοδο δύο βημάτων [Assael M.J. *et al.* (2004a), Assael M.J. *et al.* (2004b), Choi S.U.S. *et al.* (2001), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S.K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (2001), Goldstein R.J. *et al.* (2000), Lee S. *et al.* (1999), Masuda H. *et al.* (1993), Patel H.E. *et al.* (2003), Putra N. *et al.* (2003), Qiang L. and Yimin X. (2002), Takeuchi Y. *et al.* (1997), Wang B.X. *et al.* (2003), Wang X. *et al.* (1999), Xie H. *et al.* (2000a), Xie H. *et al.* (2000b), Xie H. *et al.* (2003), Xuan Y. and Li Q. (2000), You S.M. *et al.* (2003)]. Σε αυτήν την περίπτωση πρώτα παράγονται οι νανοδομές (νανοσφαιρίδια ή νανοσωλήνες) και στη συνέχεια διασπείρονται στο συνεχές μέσο με διάφορες τεχνικές ή συνδυασμό τεχνικών.

Υπάρχει ποικιλία μεθόδων με τις οποίες μπορούν να διαμεριστούν και να σταθεροποιηθούν κολλοειδή συστήματα [Παναγιώτου Κ. (1998)]. Στην περίπτωση των νανορευστών, τρεις είναι οι δημοφιλέστεροι τρόποι που χρησιμοποιούνται. Ο πρώτος τρόπος είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας επιφανειοδραστικής ουσίας, συνήθως κάποιου ηλεκτρολύτη. Μία δεύτερη προσέγγιση είναι η υπερηχητική ανάδευση, κατά την οποία διασπώνται τα συσσωματώματα και διασπείρονται στο συνεχές μέσο. Άλλη εναλλακτική λύση είναι η σταθεροποίηση με ρύθμιση του pH.

Στη μέθοδο του ενός βήματος γίνεται απευθείας συμπύκνωση των μεταλλικών ατμών σε νανοσωματίδια, όταν αυτοί έρχονται σε επαφή με τη ρέουσα συνεχή φάση. Εναλλακτικά παράγονται νανορευστά από πιο πολύπλοκες ενώσεις, οι οποίες με ακτινοβολία μικροκυμάτων οδηγούνται στην παραγωγή νανοσωματιδίων και τη διασπορά τους σε συνεχές μέσο. Η μέθοδος των δύο βημάτων περιλαμβάνει αρχικά την παραγωγή των σφαιρικών νανοσωματιδίων και έπειτα τη διασπορά και τη σταθεροποίησή τους στο συνεχές μέσο. Για τη διατήρηση των νανοσωματιδίων σε αιώρηση μπορεί να γίνει: 1) προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας (αιωρηματοποιητή), 2) ομοιογενοποίηση με υπερηχητική ανάδευση ή, 3) ρύθμιση του pH.

2.3.2 Παρασκευή αιωρημάτων νανοσφαιριδίων χωρίς επιφανειοδραστικό

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν νανορευστά, τα οποία παρασκευάζονται προσθέτοντας τα νανοσφαιρίδια στη συνεχή φάση, χωρίς την προσθήκη κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας.

2.3.2.1 Αιωρήματα νανοσφαιριδίων Cu χωρίς επιφανειοδραστικό

Όπως αναφέρθηκε, ο χαλκός προτιμάται να χρησιμοποιείται ως διασπαρμένη φάση για την παρασκευή νανορευστών, λόγω της συχνής χρήσης του σε βιομηχανικές εφαρμογές και της υψηλής θερμικής του αγωγιμότητας. Επόμενο βήμα είναι η επιλογή της συνεχούς φάσης, όπου θα αιωρούνται τα νανοσφαιρίδια. Σημειώνεται ότι η αιθυλενογλυκόλη βρίσκει εφαρμογές σε διεργασίες όπου απαιτείται μεταφορά θερμότητας, αλλά και ως αντιψυκτικό μέσο. Έτσι συνήθως γίνονται δοκιμές, με ένα ένα λάδι που απαντάται σε βιομηχανικές εφαρμογές (TKO-19 Ultra).

Στη συνέχεια, τα νανοσφαιρίδια πρέπει να διασπαρθούν στο συνεχές μέσο και να διατηρηθούν σε αιώρηση, τουλάχιστον για όσο χρόνο διαρκούν οι πειραματικές μετρήσεις. Για το σκοπό αυτό, μετά την ανάμιξη των συστατικών των νανορευστών, τα δείγματα υποβάλλονται σε ομοιογενοποίηση με υπερήχους (Bandelin Electronics, Model HD 2200). Τα δείγματα αιθυλενογλυκόλης με Cu ομοιογενοποιούνται για 60 min, όπως και αυτά του TKO-19 Ultra με τον Cu. Μετά από την κατεργασία αυτή παραμένουν σταθερά και έτσι είναι δυνατό να μετρηθεί η θερμική τους αγωγιμότητα.

2.3.2.2 Αιωρήματα νανοδιαμαντιών χωρίς επιφανειοδραστικό

Ένα ακόμη ρευστό που βρίσκει εφαρμογές σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας, αλλά και ως αντιψυκτικό είναι η προπανοδιόλη-1,2. Η παραπάνω ένωση, καθαρότητας 99% (GPR, BDH Ltd. U.K), έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανορευστών. Το ζητούμενο είναι να διασπαρθούν νανοσφαιρίδια με μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή του χαλκού.

Επισημαίνεται ότι τα νανοδιαμάντια που χρησιμοποιούνται, προέρχονται από ανάκτηση από ένα δείγμα με επιφανειοδραστική ουσία. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής στάδια. Αρχικά τρεις διαδοχικές φυγοκεντρήσεις για 20 min στις 4500 rpm σε θερμοκρασία 16 °C με ενδιάμεσες ξηράσεις και αιωρήσεις σε αιθανόλη (>98%). Ακολουθούν 9 υπερφυγοκεντρήσεις στις 9500 rpm για 10 min με διαδοχική επαναδιασπορά με υπερήχους σε αιθανόλη. Το δείγμα ξηραίνεται στους 60 °C για 12 h. Μετά προστίθεται απεσταγμένο νερό στα νανοδιαμάντια και γίνεται μηχανική ανάμιξη. Το μίγμα αφήνεται μέχρι να σχηματιστεί ίζημα και αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 12 φορές και το στερεό που απέμεινε ξηραίνεται στους 60 °C για 12 h.

Μετά την ανάκτηση των νανοσωματιδίων και την ανάμιξη με την προπανοδιόλη-1,2, το μίγμα με τα νανοδιαμάντια (0.4 vol %) δονείται με υπερήχους επί 30 min, χωρίς όμως να προκύψει σταθερό αιώρημα. Σημειώνεται ότι κατά την υπερηχητική

ομοιογενοποίηση το δείγμα ψύχεται συνεχώς εξωτερικά, με μανδύα νερού. Ωστόσο, η θερμοκρασία του μπορεί να ανέβει μέχρι τους 50 °C. Στη θερμοκρασία αυτή η προπτανодиόλη-1,2 εξατμίζεται με γρήγορο ρυθμό, μεταβάλλοντας τη σύσταση του δείγματος με το χρόνο. Έτσι, το συγκεκριμένο αιώρημα δεν υποβάλλεται σε περαιτέρω υπερηχητική δόνηση, για να σταθεροποιηθεί και δε μπορεί να μετρηθεί η θερμική του αγωγιμότητα.

Όπως περιγράφηκε, τα αιωρήματα αυτής της κατηγορίας παρασκευάζονται αναμιγνύοντας τα νανοσφαιρίδια με το συνεχές μέσο και αναδεύοντας με υπερήχους το δείγμα που προκύπτει. Τα νανορευστά που προετοιμάζονται με αυτόν τον τρόπο έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε Cu (< 0.5 vol %) και παρουσιάζουν αντίστοιχα μικρή αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τη συνεχή φάση.

2.3.3 Παρασκευή αιωρημάτων νανοσφαιριδίων με επιφανειοδραστικό

Στη δεύτερη κατηγορία αιωρημάτων νανοσφαιριδίων ανήκουν μίγματα, στα οποία έχει προστεθεί επιφανειοδραστική ουσία. Ανάμεσα στα δείγματα που μελετούνται είναι αιωρήματα νανοσωματιδίων Cu σε αιθυλενογλυκόλη με προσθήκη θειογλυκολικού οξέος καθαρότητας >98 % (Fluka). Επιπλέον, παρασκευάζονται υδάτινες διασπορές νανοδιαμαντιών με δωδέκυλο-θειικό νάτριο (SDS), καθώς και νανοδιαμαντιών με το εμπορικά διαθέσιμο επιφανειοδραστικό Nanospense AQ της NanoLab, U.S.A και της Meliorum Technologies, U.S.A. Το νερό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δειγμάτων πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας (Riedel de Haën, CHROMASOLV[®] Plus, for HPLC). Τέλος, έγιναν δοκιμές με αιωρήματα SiC σε νερό, παρουσία δωδέκυλο-θειικού νατρίου.

2.4 Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ Η ΦΥΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Η ιδέα της διασποράς στερεών σωματιδίων σε υγρά, για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μίγματος που προκύπτει, δεν είναι νέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι αιωρήματα σωματιδίων με διαστάσεις χιλιοστών ($1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$) και μικρομέτρων ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) έχουν βρει εφαρμογές μέχρι σήμερα, με μειονεκτήματα που σχετίζονται με τις διαστάσεις των στερεών σωματιδίων. Τα σωματίδια τείνουν να καθιζάνουν γρήγορα, προκαλώντας προβλήματα, φράσσοντας σωληνώσεις και κανάλια. Από την εποχή του Maxwell ακόμη [Maxwell Garnett J.C. (1904)] άρχισε να αναπτύσσεται ενδιαφέρον για αιωρήματα στερεών σε υγρά για ποικίλες χρήσεις. Σκοπός είναι η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των στερεών και η εξασφάλιση επιθυμητών ιδιοτήτων και ρεολογικών χαρακτηριστικών για το μίγμα της ασυνεχούς φάσης με το συνεχές μέσο που προκύπτει. Ωστόσο, η διασπορά σωματιδίων που έχουν τουλάχιστον μία διάσταση τάξης μεγέθους μερικών νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) είναι σχετικά νέα. Τα νέα αυτά ρευστά, τα οποία στο εξής θα καλούνται νανορευστά, αποτελούν μία νέα κατηγορία.

Στο σημείο αυτό είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι η εξέλιξη των διεργασιών μεταφοράς θερμότητας και των αντίστοιχων συσκευών εμποδίζεται μέχρι σήμερα από τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των ρευστών που χρησιμοποιούνται. Είναι απαραίτητο, λοιπόν,

να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς ενέργειας, ώστε να αναπτυχθούν εφαρμογές σε τομείς όπως η μικροηλεκτρονική, η νανοηλεκτρονική, η ψύξη και η θέρμανση. Επιπλέον, συστήματα στερεών σε ρευστά με κατάλληλες ιδιότητες μπορούν να βρουν χρήσεις σε νέες περιοχές όπως η βιοτεχνολογία, η βιοϊατρική, οι νανοαντιδραστήρες, η μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων μέσα στον οργανισμό και αλλού.

Μόνο την τελευταία δεκαετία άρχισαν να παρασκευάζονται νανορευστά (αιωρήματα στερεών νανοσωματιδίων σε ρευστά), για να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας και αλλού [Assael M.J. *et al.* (2004a), Assael M.J. *et al.* (2004b), Choi S.U.S. *et al.* (2001), Das S.K. *et al.* (2003a), Das S.K. *et al.* (2003b), Eastman J.A. *et al.* (1997), Eastman J.A. *et al.* (2001), Goldstein R.J. *et al.* (2000), Hong T.K. *et al.* (2005), Lee S. *et al.* (1999), Masuda H. *et al.* (1993), Patel H.E. *et al.* (2003), Putra N. *et al.* (2003), Qiang L. and Yimin X. (2002), Takeuchi Y. *et al.* (1997), Wang B.X. *et al.* (2003), Wang X. *et al.* (1999), Xie H. *et al.* (2002a), Xie H. *et al.* (2002b), Xie H. *et al.* (2003), Xuan Y., Li Q. (2000), You S.M. *et al.* (2003)]. Το εντυπωσιακό είναι ότι η προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας νανοδομών (<1 % κ.ό.) προκαλεί δυσανάλογα μεγάλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή του αρχικού υγρού μέσου. Η μικρή ποσότητα νανοδομών που απαιτείται σε συνδυασμό με το ολόένα και μικρότερο κόστος τους, κάνει τα καινοτόμα αυτά υλικά πολύ ελκυστικά για ποικίλες χρήσεις.

Τα νανορευστά είναι συστήματα τα οποία αποτελούνται από μία συνεχή και μία διασπαρμένη φάση. Η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι σχεδόν σφαιρικά ή κυλινδρικά σωματίδια, αλλά μία τουλάχιστον διάσταση είναι της τάξης μεγέθους μερικών νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Πρόκειται, συνεπώς, για κολλοειδή συστήματα. Τα στερεά σωματίδια είναι συνήθως νανοσφαιρίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων και νανοσωλήνες άνθρακα. Έχουν μελετηθεί συστήματα με Cu, CuO, Al_2O_3 , Au, Ag, Fe, SiC, νανοδιαμάντια και πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (C-MWNT). Η ασυνεχής φάση διασπείρεται σε ένα συνεχές υγρό μέσο, το οποίο μπορεί να είναι ένα οποιοδήποτε ρευστό που χρησιμοποιείται σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Έχουν παρασκευαστεί νανορευστά με συνεχή φάση το νερό, την αιθυλενογλυκόλη, τη γλυκερόλη, καθώς και διάφορα συνθετικά λάδια.

3.ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Η κατηγορία των νανορευστών που αναλύθηκε στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, ανήκουν σε μια ευρύτερη κατηγορία αυτή των κολλοειδών συστημάτων διασποράς και ακολουθούν τις ιδιότητες αυτών. Επομένως κρίνεται σκόπιμο η ανάλυση των κολλοειδών συστημάτων διασποράς στην διάρκεια αυτού του κεφαλαίου για την ορθότερη κατανόηση της συμπεριφοράς των νανορευστών.

Για να δημιουργηθεί κολλοειδές σύστημα, πρέπει η ύλη κολλοειδών διαστάσεων να βρεθεί διασκορπισμένη σε μέσο διασποράς. Επειδή η ύλη αυτή μπορεί να βρίσκεται σε μία απ' τις τέσσερες φυσικές καταστάσεις και το μέσο διασποράς μπορεί επίσης να βρίσκεται σε μία απ' τις τέσσερες φυσικές καταστάσεις, είναι δυνατή θεωρητικά η παρασκευή εννέα ειδών κολλοειδών συστημάτων (τα μεσόμορφα παίρνονται ή σαν υγρά ή σαν στερεά). Αυτό είναι δυνατό και στην πραγματικότητα, εκτός απ' την περίπτωση αερίου σε αέριο, που η ύπαρξή του είναι δυνατή σε μεγάλη κλίμακα: στη Φύση.

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα είδη αυτά των κολλοειδών συστημάτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1
Είδη κολλοειδών συστημάτων

Διασκορπισμένη ουσία	Μέσο διασποράς	Ονομασία	Παραδείγματα
I.	1. Αέριο	Αερόλυμα	Ατμόσφαιρα* Σύννεφα, ομίχλη Καπνός, σκόνη**
	2. Υγρό	» ή αιώρημα	
	3. Στερεό	» » »	
II.	4. Αέριο	Υδρόλυμα	Κρέμα Chantilly { λ.χ. νερό σε λάδι, χρωματισμένο γυαλί AS ₂ S ₃ σε νερό
	5. Υγρό	Αφρός	
	6. Στερεό	Γαλάκτωμα Αιώρημα	
III,	7. Αέριο	Στερεόλυμα	H ₂ σε Pd Ζελέ, εγκλείσεις
	8. Υγρό	Στερεός αφρός	
	9. Στερεό	Λύμα ή πηκτή Στερεό λύμα	

3.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Οι μέθοδοι παρασκευής κολλοειδών συστημάτων ανήκουν σε δύο κατηγορίες:

- Μέθοδοι διασκόρπισης
- Μέθοδοι συσσωμάτωσης

Κοινό χαρακτηριστικό των μεθόδων της πρώτης κατηγορίας είναι ότι αυτές ξεκινούν από αδρομερή ύλη (διαστάσεων πάνω από 500 nm) και των μεθόδων της δεύτερης κατηγορίας ότι ξεκινούν από ύλη διαστάσεων μικρότερων του 1nm , δηλ. από διαλύματα. Η πράξη της παρασκευής κολλοειδών συστημάτων από «ύλη κολλοειδών διαστάσεων» ή από χονδροειδή ύλη λέγεται «πέψη».

3.2.1 Μέθοδοι διασκόρπισης

1. Μηχανική πέψη

Το συστατικό [στερεό, άμορφο ή μεσόμορφο (πλαστικοί κρύσταλλοι)] κατανέμεται πρώτα σε κολλοειδείς διαστάσεις, και διασκορπίζεται, με την προϋπόθεση βέβαια ότι για υγρό μέσο διασποράς, η ύλη, που διασκορπίζεται, είναι αδιάλυτη σ' αυτό ή το μέσο είναι κορεσμένο σ' αυτή. Μετά τη διασπορά, πολύ σπάνια μετατρέπεται αυτόματα σε κολλοειδές σύστημα με το μέσο διασποράς.

Οι κολλοειδείς μονάδες έχουν έμμεση θερμική κίνηση, με ορισμένη συχνότητα που οδηγεί σε συγκρούσεις μεταξύ τους και με τα τοιχώματα των δοχείων, που περιέχουν το κολλοειδές σύστημα. Τη συχνότητα αυτή ακριβώς πρέπει να δώσουμε με μηχανικά μέσα, για να γίνει η πέψη και να δημιουργηθεί κολλοειδές σύστημα. Αυτό πετυχαίνεται μερικές φορές με απλή ανάδευση ή κατά τη λειοτρίβη της ουσίας, στον κολλοειδόμυλο, αν θέλομε ο υγρός φορέας, που χρησιμοποιούμε, να είναι και το μέσο διασποράς. Χρησιμοποιούνται ακόμη υπέρηχοι ή υψίσυχνα ρεύματα. Ο χρόνος εφαρμογής του παλμού πρέπει να είναι μικρός, γιατί ο μεγαλύτερος χρόνος αποτελεί και αίτιο καταστροφής των κολλοειδών συστημάτων.

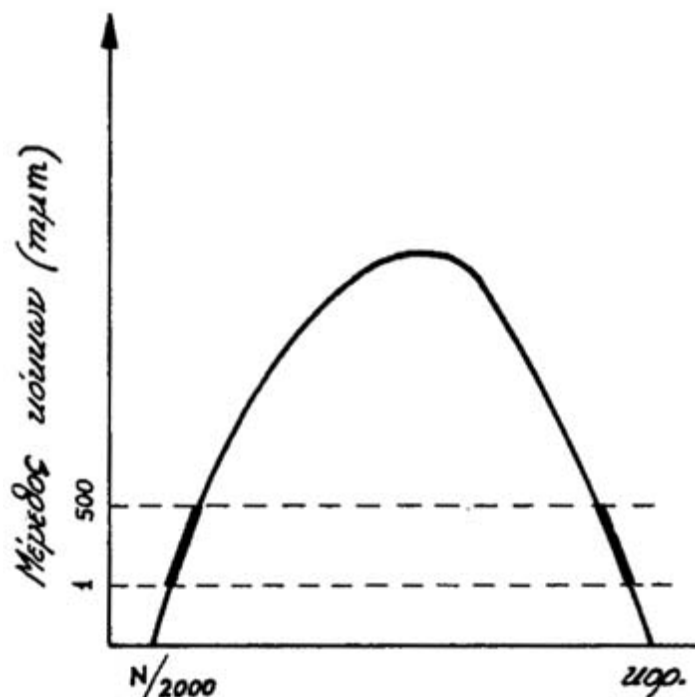
2. Πέψη με ιόντα

Επειδή οι κολλοειδείς μονάδες πρέπει σύγχρονα να φορτιστούν, η πέψη βοηθείται και με προσθήκη μικρών ποσών ηλεκτρολυτών, που ιόντα τους ορισμένου είδους φορτίου συγκρατούνται από τις κολλοειδείς μονάδες. Τα μικρά αυτά ποσά ηλεκτρολυτών λέγονται: «μέσα πέψης» ή «αιωρηματικές ουσίες».

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για την παρασκευή κολλοειδών συστημάτων στερεών, άμορφων ή υγρών σε ρευστά μέσα διασποράς. Τα ποσά ηλεκτρολύτη, που προσθέτονται πρέπει να είναι μικρά, γιατί μεγαλύτερα ποσά αποτελούν παράγοντα καταστροφής των κολλοειδών συστημάτων.

Για τον παραπάνω λόγο, αν απομακρυνθεί η περίσσεια των ιόντων από ίζημα, που χρειάστηκαν για την παρασκευή του, και το κολλοειδές ανήκει στην κατηγορία των αντιστρεπτών, το ίζημα παθαίνει πέψη.

Απομάκρυνση της περίσσειας των ιόντων γίνεται με πλύση ή με διαπίδυση και ηλεκτροδιαπίδυση.



Σχ. 3.1. Σχηματική παράσταση της καμπύλης Von Weimarn

3.2.2 Μέθοδοι συσσωμάτωσης

1. Διπλή αντικατάσταση

Πρόκειται για αντίδραση διπλής αντικατάστασης, που οδηγεί σε ίζημα κολλοειδών διαστάσεων, αν τηρηθούν ορισμένες αρχικές συνθήκες. Τα αρχικά διαλύματα, που αντιδρούν, πρέπει να είναι πολύ αραιά ή πολύ πυκνά. Αυτά φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 3.1, που λέγεται καμπύλη von Weimarn. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται κολλοειδή συστήματα σχεδόν όλων των ιζημάτων, που μπορούν να δημιουργηθούν με διπλή αντικατάσταση.

2. Αναγωγή

Αν σε διάλυμα μεταλλικού άλατος επιδράσει αναγωγικό μέσο, το μέταλλο, που αποβάλλεται, είναι συνήθως κολλοειδών διαστάσεων, αν η αντίδραση είναι αρκετά γρήγορη, δηλ. το αναγωγικό μέσο αρκετά έντονο. Ως αναγωγικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως υδρογόνο, μονοξειδίο του άνθρακα, φώσφορος φορμαδεύδη, υδραζίνη, διχλωριούχος κασσίτερος κ.α.

3. Οξειδωση

Γρήγορες οξειδώσεις διαλυμάτων διαφόρων ουσιών οδηγούν κι' αυτές σε κολλοειδή συστήματα. Έτσι, διαλύματα με έντονη οξειδωση με οξυγόνο, κ.τ.λ., σχηματίζουν κολλοειδή συστήματα θείου, σεληνίου και τελλούριου αντίστοιχα. $2\text{HS}, 2\text{HSe}, 2\text{HTe}_3\text{π. HNO}$

4. Υδρόλυση

Η υδρόλυση των ιόντων διαφόρων αλάτων, που προήλθαν από αλληλεπιδράσεις ισχυρού ή ασθενούς οξέος με ασθενή βάση ή ισχυρής βάσης με ασθενές οξύ οδηγεί σε κολλοειδές σύστημα. Η υδρόλυση ευνοείται με αραιώση και θέρμανση, γι' αυτό βράζουμε αραιό διάλυμα της ουσίας (Εργ. Ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.).

5. Αλλαγή διαλυτικού

Αν σε διάλυμα μιας ουσίας προστεθεί υγρό μέσο, όπου είναι αδιάλυτη, δημιουργείται κολλοειδές σύστημα στο νέο μέσο διασποράς .

6. Ηλεκτρικό τόξο (Bredig-Svedberg)

Αν σε νερό δημιουργηθεί τόξο (με τάση 110120V-) με ηλεκτρόδια από το ίδιο μέταλλο, το μέταλλο με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας, που δημιουργείται, λιώνει και εξατμίζεται (ή εξαχνώνεται). Οι ατμοί ψύχονται απότομα στο νερό, μακριά απ' το σημείο της υψηλής θερμοκρασίας και συμπυκνώνονται σε κολλοειδείς διαστάσεις, σχηματίζοντας κολλοειδές σύστημα σε νερό.

Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων

A Πολυμοριακά (Πολλά μόρια στο μικρήλο)	A ₁ Λυόφιλα (Υδροφιλα) ή αντιστρεπτά	Μόρια του μέσου διασποράς βρίσκονται στα μικρήλια και δεν καθορίζεται από πριν το είδος του φορτίου τους. Κροκιδώνονται δύσκολα. Ξαναγυρίζουν στην πέψη, με την εξάλειψη του αίτιου, που προκάλεσε την κροκιδωσή τους. Αλλάζουν αισθητά τις φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς. Το φαινόμενο Tyndall, όχι έντονο μέχρι ασήμαντο.
	A ₂ Λυόφοβα (Υδροφοβα) ή αναντίστρεπτα	Δεν βρίσκονται μόρια του μέσου διασποράς στα μικρήλια. Το φορτίο του καθορίζεται. Κροκιδώνονται εύκολα. Δεν επανέρχονται στην πέψη. Δεν αλλάζουν τις φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς. Το φαινόμενο Tyndall έντονο.
B Μοριακά ή μονομοριακά (Ένα μόριο στο μικρήλο)	B ₁ Λυόφιλα (Υδροφιλα) ή αναντίστρεπτα	Όπως το A ₁
	B ₂ Λυόφοβα (Υδροφοβα) ή αναντίστρεπτα	Όπως το A ₂

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Όπως αναφέρθηκε, οι μοναδικές ιδιότητες, που αποκτά η ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις, είναι οι εξαιρετικά έντονες απορροφητικές ικανότητές της. Όμως ύλη κολλοειδών διαστάσεων, διασκορπισμένη σε μέσο διασποράς, που αποτελεί μ' αυτό κολλοειδές σύστημα, αποκτά και νέες ιδιότητες, που οφείλονται κατά βάση στο μέγεθος, το φορτίο και την έμμεση θερμική κίνηση των μυκηλίων. Οι ιδιότητες αυτές είναι φυσικές, ομαδικές, οπτικές, κινητικές και ηλεκτρικές.

3.3.1 Φυσικές ιδιότητες κολλοειδών συστημάτων διασποράς

3.3.1.1 Λυόφιλα κολλοειδή

Γενικά, τα λυόφιλα κολλοειδή αλλοιώνουν σημαντικά ορισμένες φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς, γιατί οι ιδιότητες (πυκνότητα, παραμόρφωση) των μορίων του, που αποτελούν δομικά στοιχεία του μυκηλίου, διαφέρουν σημαντικά, από εκείνες των ελεύθερων μορίων του μέσου διασποράς, εξαιτίας των έντονων ροφητικών δυνάμεων, που ασκούνται σ' αυτά από τις κολλοειδείς μονάδες.

Έτσι, συνήθως, λυόφιλο κολλοειδές σύστημα σε υγρό μέσο διασποράς έχει μεγαλύτερο ειδικό

βάρος από το μέσο διασποράς, μερικές όμως φορές και μικρότερο. Η επιφανειακή τάση μικραίνει και το ιξώδες του μέσου διασποράς μεγαλώνει, μόλις δημιουργηθεί το λυόφιλο κολλοειδές σύστημα.

Η εξάρτηση του ιξώδους απ' τη θερμοκρασία δίνεται από τον ίδιο τύπο, που δίνεται και η εξάρτηση του ιξώδους ενός καθαρού υγρού.

Η τιμή του δείκτη διάθλασης των μυκηλίων αλλάζει σημαντικά, εξαιτίας της συγκράτησης απ' αυτά μορίων του μέσου διασποράς, και πλησιάζει προς την τιμή του δείκτη διάθλασης του μέσου διασποράς.

3.3.1.2 Λυόφοβα κολλοειδή

Επειδή σ' αυτά δεν συγκρατούνται από τα μυκήλια μόρια του μέσου διασποράς, η παρουσία των μυκηλίων δεν αλλάζει τις φυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς. Οι ιδιότητες, εξαρτιούνται απ' τον αριθμό των σωματιδίων σε διασπορά και όχι απ' τη φύση τους.

3.3.1.3 Λυόφιλα και λυόφοβα κολλοειδή

Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ λυόφιλων και λυόφοβων κολλοειδών.

Γενικά οι ομαδικές ιδιότητες του μέσου διασποράς πολύ λίγο επηρεάζονται απ' την παρουσία της ύλης σε διασπορά, εξαιτίας του μικρού αριθμού σωματιδίων. Έτσι η ταπείνωση της τάσης ατμών είναι ελάχιστη, επόμενα και η ανύψωση του σημείου βρασμού και η ταπείνωση (ή ανύψωση) του σημείου πήξης.

Η μοναδική μεταβολή ομαδικής ιδιότητας, που είναι μετρήσιμη εδώ, είναι η ωσμική πίεση.

3.3.2 Κινητικές ιδιότητες. Έμμεση θερμική κίνηση των μυκηλίων: κίνηση Brown

Για τους ίδιους λόγους που παρατηρείται έμμεση θερμική κίνηση των μορίων ή ιόντων σε διάλυση, τα μυκήλια των κολλοειδών βρίσκονται σε συνεχή άτακτη κίνηση προς τις τρεις διευθύνσεις του χώρου και σε περιστροφή. Η τελευταία μπορεί να παρατηρηθεί (όπως και η πρώτη) στο μικροσκόπιο, για όχι σφαιρικά μυκήλια. Η έμμεση θερμική κίνηση των μυκηλίων ονομάστηκε: «κίνηση Brown».

Στην κίνηση αυτή οφείλεται το γεγονός ότι τα μυκήλια διαχέονται προς αραιότερο κολλοειδές σύστημα ή προς καθαρό μέσο διασποράς και ισχύουν οι ίδιοι νόμοι της διάχυσης.

Έτσι, ισχύει ο πρώτος και ο δεύτερος νόμος του Fick (τύποι 128 και 130). Ο Einstein διερεύνησε παραπέρα τη φυσική έννοια του συντελεστή διάχυσης των κολλοειδών και βρήκε τον ακόλουθο τύπο:

$$D = \frac{RT}{N_L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

N_L : αριθμός Loschmidt, η: ιξώδες του μέσου διασποράς σε poise, r : ακτίνα μυκηλίων ή μορίων ή ιόντων σε διάλυση.

Η αντίδραση δηλ. που προβάλλεται από το μέσο διασποράς στη διάχυση είναι η ίδια, που προβάλλεται από υγρό κατά την πτώση μέσα σ' αυτό σφαίρας.

Έτσι, ο πρώτος νόμος του Fick, γίνεται:

$$dn = -\frac{RT}{N_L \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \cdot q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dt$$

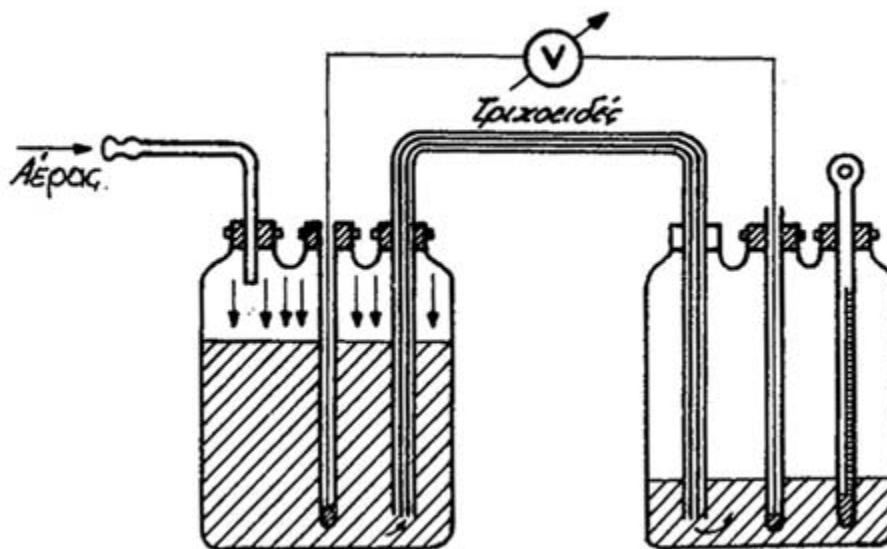
Ο Einstein απόδειξε ότι ο συντελεστής διάχυσης (D) εξαρτάται απ' την προβολή (Δ), πάνω σε άξονα συντεταγμένων, της μετατόπισης ενός μυκηλίου σε χρόνο (t) με την παραβολική σχέση $\Delta^2 = 2Dt$.

$$D = \frac{RT}{W} = \frac{RT}{N_L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{\Delta^2}{2t}$$

Με τη βοήθεια των τύπων (168), (169) και (168α) είναι δυνατό να βρεθεί το ιξώδες του μέσου διασποράς, η μετατόπιση των μυκηλίων σε ορισμένο χρόνο, ο συντελεστής διάχυσης, ο αριθμός Loschmidt και η ακτίνα των μυκηλίων.

3.3.3 Δυναμικό ροής

Αν υγρό αναγκαστεί να περάσει με πίεση μέσα από τριχοειδή σωλήνα με χρησιμοποίηση της διάταξης του σχήματος 157, μεταξύ υγρού, που βρίσκεται στο χώρο, όπου ασκείται η πίεση και χώρου ροής του υγρού απ' τον τριχοειδή παρουσιάζεται διαφορά δυναμικού, δημιουργείται δηλ. ένα είδος γαλβανικού στοιχείου. Αυτό οφείλεται στην έντονη τριβή μεταξύ του υγρού και του σωλήνα, οπότε φορτίζονται και τα δύο με αντίθετα φορτία, και τα δύο με αντίθετα φορτία, και το φορτισμένο υγρό, που ρέει (ροή φορτίων), αποτελεί ηλεκτρικό ρεύμα, που στα άκρα ροής του αναπτύσσεται η διαφορά δυναμικού. Το δυναμικό, που αναπτύσσεται έτσι, λέγεται: «δυναμικό ροής».



Σχ. 3.2. Συσκευή παραγωγής δυναμικού ροής

Το φαινόμενο είναι ακόμη εντονότερο (μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού), αν αντί καθαρού υγρού, χρησιμοποιηθεί κολλοειδές σύστημα.

Ο τύπος, που ισχύει για ροή κολλοειδών, είναι ο ακόλουθος:

$$V = \frac{P \cdot \zeta \cdot \varepsilon}{2\pi\eta \cdot l'}$$

Όπου V : δυναμικό, που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων, P : πίεση για τον εξαναγκασμό του

υγρού για ροή ζ : ηλεκτροκινητικό δυναμικό, ϵ : διηλεκτρική σταθερή του μέσου διασποράς, η : ιξώδες του μέσου διασποράς και l : μήκος τριχοειδούς. Με αύξηση της πίεσης κατά μία ατμόσφαιρα το δυναμικό ροής δε βρήκε ακόμη εφαρμογή· επειδή όμως για μεγάλο P αναπτύσσεται και όχι σε τριχοειδείς σωλήνες, το παίρνομε σοβαρά υπόψη κατά τη ροή υγρών σε μεταλλικούς σωλήνες, κύρια όταν αυτά είναι καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη, κ.τ.λ.), και γειώνεται ο σωλήνας για να μη γίνει έκρηξη.

3.4 ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

3.4.1 Ενεργειακή κατάσταση κολλοειδών συστημάτων και ενεργειακές ανταλλαγές κατά τη δημιουργία τους

Όπως αναφέρθηκε, η κατανομή της ύλης σε κολλοειδείς διαστάσεις έχει ως συνέπεια την εξαιρετικά μεγάλη αύξηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειάς της και σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, η ύλη αυτή τείνει αυθόρμητα να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Αυτό συμβαίνει σε στερεά πολύ αργά με τη στερεή γήρανση και πολύ γρήγορα με συγκράτηση απ' αυτά ουσιών (ρόφηση). Έτσι, στερεή ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις σταθεροποιείται μερικά, χωρίς ρόφηση να σταματάει τη γήρανση.

Αν ύλη διασπαρεί με κολλοειδείς διαστάσεις σε ρευστό μέσο διασποράς και αποτελέσει κολλοειδές σύστημα, το κολλοειδές αυτό σύστημα είναι ενεργειακά αναβαθμισμένο ως προς το άθροισμα της ενέργειας του μέσου διασποράς και της ενέργειας της καταμερισμένης ύλης απ' όπου προήλθε. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ενέργεια που είχε το μέσο διασποράς αναβαθμίστηκε, εξαιτίας της φόρτισής του και η ύλη των κολλοειδών διαστάσεων, αναβαθμίστηκε εξαιτίας και της φόρτισής της και της κίνησης Brown, που απόκτησε απορροφώντας κινητική ενέργεια απ' το μέσο διασποράς (ψύχεται), που στη συνέχεια την αποκτά ξανά απ' το περιβάλλον, έτσι που να διατηρήσει τη θερμοκρασία του. Αυτά συμβαίνουν στα λυόφοβα κολλοειδή.

Στα λυόφιλα κολλοειδή η ψύξη, η θέρμανση ή η θερμική αδιαφορία του μέσου διασποράς εξαρτάται απ' το ποσό της ενέργειας, που χρειάζεται για την κίνηση Brown, και το ποσό, που παράγεται κατά την προσκόλληση μορίων του μέσου διασποράς στα μηκύλια. Αν το τελευταίο αυτό ποσό είναι μικρότερο από το πρώτο, το μέσο διασποράς ψύχεται (πάντως λιγότερο απ' ότι κατά τη δημιουργία λυόφοβου κολλοειδούς). Αν είναι ίσο με το πρώτο, δεν παρατηρείται μεταβολή θερμοκρασίας και, τελικά η θερμοκρασία του γίνεται ίση με του περιβάλλοντος.

Απ' τα παραπάνω φαίνεται ότι γενικά τα κολλοειδή συστήματα είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα, ως προς το άθροισμα της ενέργειας των ουσιών, απ' όπου προήλθαν χωριστά και θα καταστρεφόταν γρήγορα (διαχωρισμός μέσου διασποράς και ύλης σε διασπορά), αν δεν αυτοαμυνόταν.

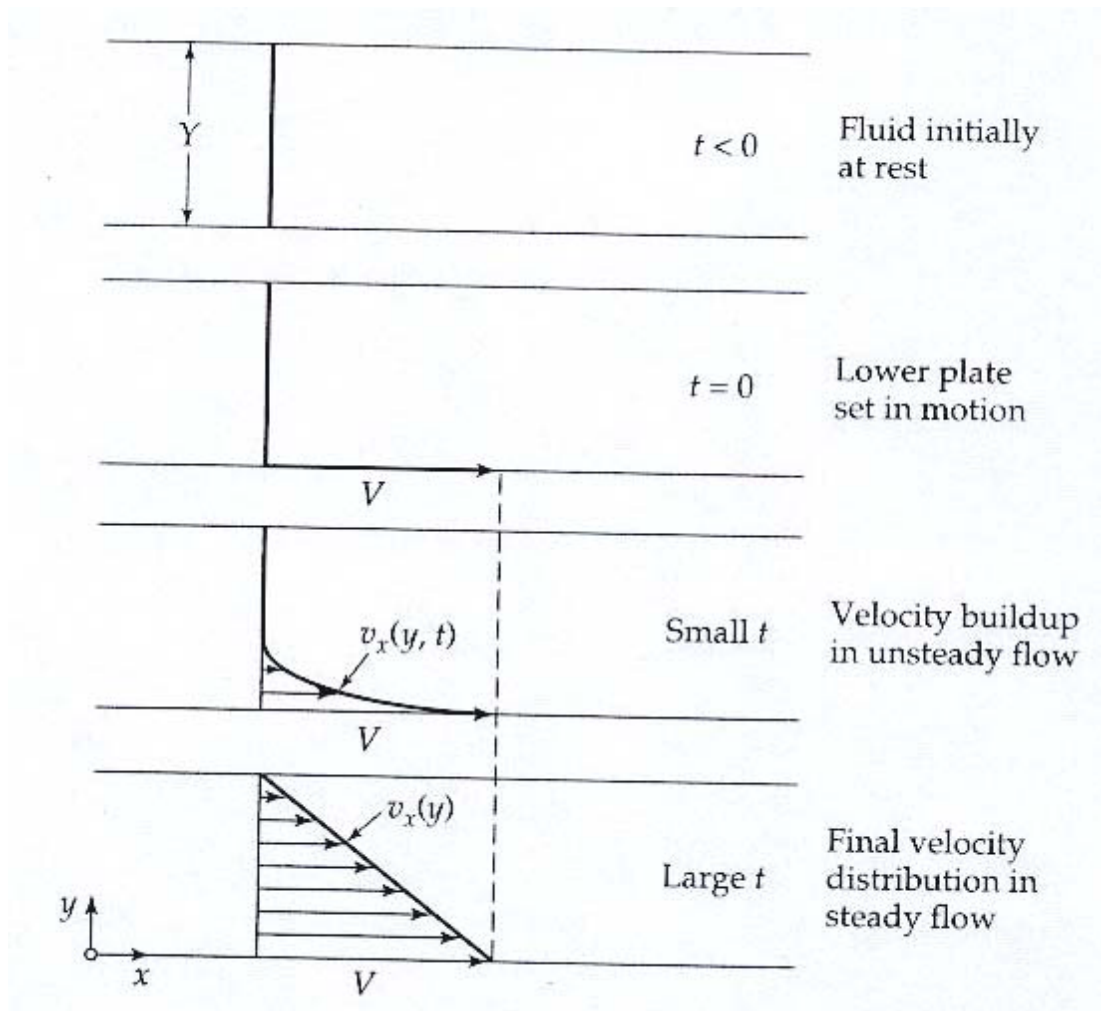
Η αυτοάμυνα των λυόφοβων κολλοειδών οφείλεται στην ομώνυμη φόρτιση των μηκυλίων τους και την κινητικότητά τους. Η πρώτη έχει ως συνέπεια την άπωση των μηκυλίων μεταξύ τους και η δεύτερη δεν επιτρέπει την άσκηση των δυνάμεων

συνοχής της ύλης για μακρύ χρονικό διάστημα, που θα οδηγούσε σε γρήγορη συσσωμάτωση και καταστροφή του συστήματος.

Η αυτοάμυνα των λυόφιλων κολλοειδών είναι μεγαλύτερη, γιατί οφείλεται και στην προσκόλληση στα μυκήλια μορίων του μέσου διασποράς, πράγμα που κατά τις συγκρούσεις των μυκηλίων μεγαλώνει την απόσταση των κέντρων, όπου εφαρμόζονται οι δυνάμεις συνοχής της ύλης, και ελαττώνει τις δυνάμεις van der Waals, κύρια για μέσο διασποράς, που έχει μεγάλη διηλεκτρική σταθερή.

4.ΙΞΩΔΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

4.1 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΥΤΩΝΑ ΓΙΑ ΤΟ ΙΞΩΔΕΣ (NEWTON'S LAW OF VISCOSITY)



$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad \text{or} \quad \tau_{yx} = -\mu \frac{du_x}{dy} \quad (\text{Newton's law of viscosity})$$

Ρευστά που υπακούουν τον νόμο του Νεύτωνα λέγονται Νευτώνια ρευστά (*Newtonian fluids*). Πολυμερή (polymeric liquids), αιωρήματα (suspensions), γαλακτώματα (slurries), πάστες (pastes) και άλλα ρευστά που δεν περιγράφονται ρεολογικά από τον νόμο του Νεύτωνα λέγονται μή-Νευτώνια ρευστά (*non-Newtonian fluids*).

Συχνά το κινηματικό ιξώδες χρησιμοποιείται που ορίζεται: $\nu = \mu/\rho$

Τυπικές μονάδες για το ιξώδες είναι Pa.s και τυπικές τιμές για τον αέρα στους

20°C, 1.8×10^{-5} Pa.s, 1 Pa.s για την γλυκερόλη (glycerol) ή ακόμα μεγαλύτερες τιμές για τα τηγμένα πολυμερή (molten polymers).

4.2 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΥΤΩΝΑ ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ

Θεωρούμε ροή όπου οι συνιστώσες της ταχύτητας είναι:

$$u_x = u_x(x, y, z, t); \quad u_y = u_y(x, y, z, t); \quad u_z = u_z(x, y, z, t)$$

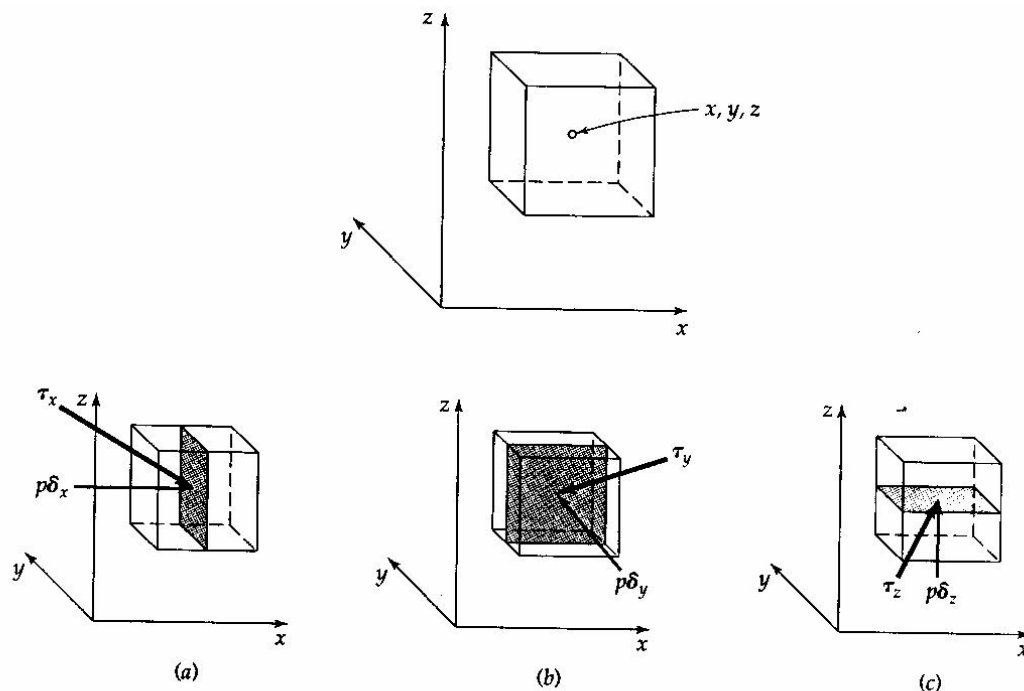


Fig. 1.2-1 Pressure and viscous forces acting on planes in the fluid perpendicular to the three coordinate systems. The shaded planes have unit area.

Σε οποιαδήποτε στιγμή το κυβικό στοιχείο μπορεί να διατμηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε το μισό ρευστό να απομακρυνθεί από μέσα του. Σε μία τέτοια περίπτωση, ποιά είναι η δύναμη που πρέπει να εξασκηθεί ώστε να αντικαταστήσει το απομακρυνθέν ρευστό; Υπάρχουν δύο συνιστώσες/συνεισφορές:

1. Η δύναμη της πίεσης που είναι πάντα κάθετη και συμπιεστική (compressive) στην επιφάνεια. Αυτές είναι $\rho \delta_x$, $\rho \delta_y$, $\rho \delta_z$ στις τρεις κατευθύνσεις.

2. Ιξωδική δύναμη (Viscous force) όταν υπάρχουν κλίσεις ταχύτητας. Ας υποθέτουμε γενικά ότι μία δύναμη τ_x εξασκείται όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2-1a. Αυτή μπορεί να αναλυθεί σε τρεις συνιστώσες, μία κάθετη και δύο διατμητικές (στις τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες). Όταν αυτές διαιρεθούν με την επιφάνεια τότε τρία στοιχεία του τανυστή τάσης, τ , προκύπτουν

τ_{xx} , τ_{xy} , τ_{xz} . Κάνοντας το ίδιο σε όλες τις άλλες κατευθύνσεις, όλα τα εννέα στοιχεία του τανυστή τάσης (stress tensor) μπορούν να οριστούν (τρία κάθετα και έξι διατμητικά στοιχεία (elements)).

Η κάθετη τάση στην επιφάνεια μπορεί τώρα να οριστεί:

$\pi_{ij} = p\delta_{ij} + \tau_{ij}$ όπου i and j μπορεί να είναι x , y , ή z .

δ_{ij} είναι ο δείκτης του *Kronecker delta*, ο οποίος ορίζεται να είναι ίσος με 1 εάν $i=j$ και μηδέν εάν $i \neq j$. “ i ” δείχνει το επίπεδο πάνω στο οποίο η δύναμη εξασκείται, και “ j ” την δι(κατ)εύθυνση της δύναμης. Για παράδειγμα τ_{xy} είναι η διατμητική τάση που εξασκείται στην κατεύθυνση y πάνω σε ένα επίπεδο κάθετο στην κατεύθυνση “ x ”.

Table 1.2-1 Summary of the Components of the Molecular Stress Tensor (or Molecular Momentum-Flux Tensor)^a

Direction normal to the shaded face	Vector force per unit area on the shaded face (momentum flux through shaded face)	Components of the forces (per unit area) acting on the shaded face (components of the momentum flux through the shaded face)		
		x -component	y -component	z -component
x	$\pi_x = p\delta_x + \tau_x$	$\pi_{xx} = p + \tau_{xx}$	$\pi_{xy} = \tau_{xy}$	$\pi_{xz} = \tau_{xz}$
y	$\pi_y = p\delta_y + \tau_y$	$\pi_{yx} = \tau_{yx}$	$\pi_{yy} = p + \tau_{yy}$	$\pi_{yz} = \tau_{yz}$
z	$\pi_z = p\delta_z + \tau_z$	$\pi_{zx} = \tau_{zx}$	$\pi_{zy} = \tau_{zy}$	$\pi_{zz} = p + \tau_{zz}$

^a These are referred to as components of the “molecular momentum flux tensor” because they are associated with the molecular motions, as discussed in §1.4 and Appendix D. The additional “convective momentum flux tensor” components, associated with bulk movement of the fluid, are discussed in §1.7.

Γενικεύοντας το νόμο του Νεύτωνα για το ιξώδες πρέπει να λάβουμε υπ’ όψη:

Οι ιξωδικές τάσεις μπορεί να είναι γραμμικοί συνδιασμοί των κλίσεων ταχύτητας.

Οι παράγωγοι χρόνου δεν πρέπει να υπάρχουν (some n-Newtonian fluids are excluded – shear thickening).

Οι ιξωδικές τάσεις για ρευστά σε ισοροπία (at a rest or under purely rotation) είναι μηδέν.

Το ρευστό είναι ισοτροπικό (isotropic).

Η συμπιεστικότητα του ρευστού (compressibility) πρέπει να ληφθεί υπ’ όψη.

Χρησιμοποιώντας όλες τις παραδοχές ο γενικός νόμος του Νεύτωνα μπορεί να γραφεί:

$$\tau_{ij} = -\mu \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) \left(\sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \delta_{ij}$$

όπου κ είναι το διασταλτικό ιξώδες (dilatational viscosity) το οποίο είναι μηδέν για μονοατομικά αέρια σε χαμηλές πυκνότητες. Αυτός είναι:

$$\tau = -\mu (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \delta$$

όπου δ είναι ο μοναδιαίος ταυστής με στοιχεία δ_{ij} , $\nabla \mathbf{v}$ είναι ο ταυστής της κλίσης της ταχύτητα (velocity gradient tensor), $(\nabla \mathbf{v})^T$ είναι ο ανάστροφος ταυστής, and $\nabla \cdot \mathbf{v}$ είναι η απόκλιση της ταχύτητας (divergence of the velocity vector) που είναι μηδέν για ασυμπίεστα ρευστά. Ως εκ τούτου το διασταλτικό

Ιξώδες (dilatational viscosity) έχει σημασία μόνο για τα συμπιεστά ρευστά και μάλιστα σε εφαρμογές απορρόφησης ήχου (sound absorption) και σε ρευστά που περιέχουν φυσαλίδες. Για ασυμπιεστά ρευστά και ως εκ τούτου ο γενικός νόμος του Νεύτωνα μπορεί να απλοποιηθεί:

$$\tau = -\mu(\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^T) \quad \text{or} \quad \tau_{ij} = -\mu\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right)$$

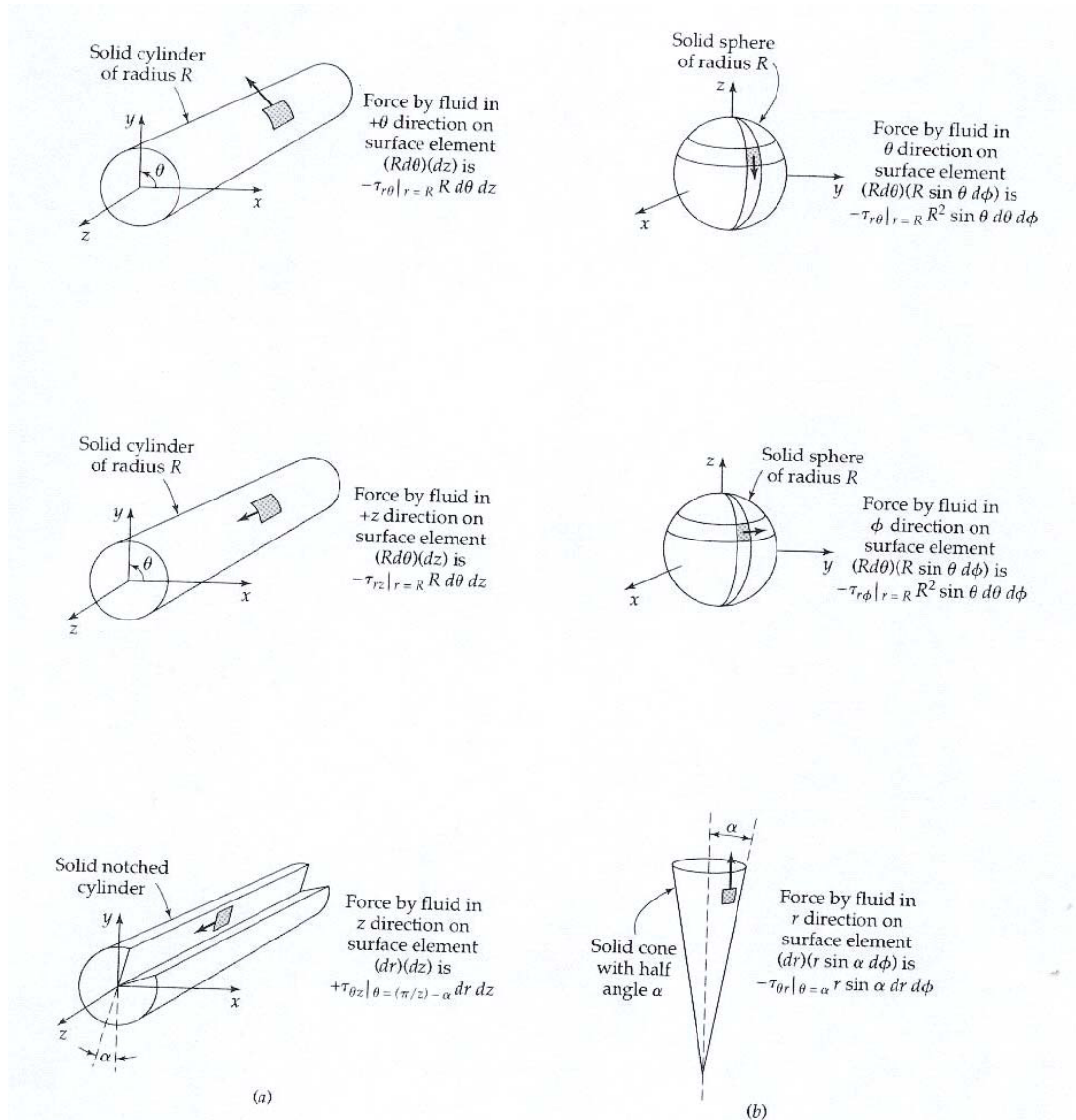


Fig. 1.2-2 (a) Some typical surface elements and shear stresses in the cylindrical coordinate system. (b) Some typical surface elements and shear stresses in the spherical coordinate system.

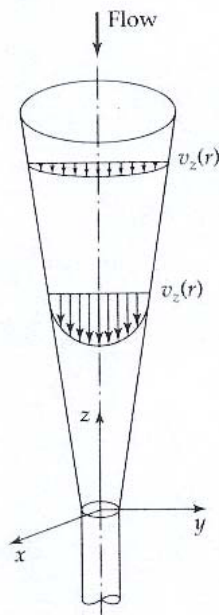


Fig. 1.2-3 The flow in a converging duct is an example of a situation in which the normal stresses are not zero. Since v_z is a function of r and z , the normal-stress component $\tau_{zz} = -2\mu(\partial v_z/\partial z)$ is nonzero. Also, since v_r depends on r and z , the normal-stress component $\tau_{rr} = -2\mu(\partial v_r/\partial r)$ is not equal to zero. At the wall, however, the normal stresses all vanish for fluids described by Eq. 1.2-7 provided that the density is constant (see Example 3.1-1 and Problem 3C.2).

4.3 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗ

Το ιξώδες είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και πίεσης. Το σχήμα 1.3-1 δίνει μία ολική εικόνα της εξάρτησης του ιξώδους από την θερμοκρασία και πίεση. Το μειωμένο ιξώδες (reduced viscosity) $\mu_r = \mu/\mu_c$ απεικονίζεται σαν συνάρτηση της μειωμένης θερμοκρασίας (reduced temperature) $T_r = T/T_c$ και της μειωμένης πίεσης (reduced pressure) $p_r = p/p_c$.

Το μειωμένο ιξώδες είτε πρέπει να είναι διαθέσιμο για να χρησιμοποιήσουμε το σχήμα 1.3-1 ή μπορεί να υπολογισθεί εάν μία τιμή του είναι γνωστή σε μία θερμοκρασία και πίεση (given T and p). Εάν critical p - V - T στοιχεία είναι διαθέσιμα τότε:

$$\mu_c = 61.6(MT_c)^{1/2} (\tilde{V}_c)^{-2/3} \quad \text{and} \quad \mu_c = 7.70M^{1/2} p_c^{2/2} T_c^{-1/6}$$

όπου p_c σε atm, T_c σε K, και V_c σε $\text{cm}^3\text{g-mole}$.

Για μείγματα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε:

$$p'_c = \sum_{a=1}^N x_a p_{ca} \quad T'_c = \sum_{a=1}^N x_a T_{ca} \quad \mu'_c = \sum_{a=1}^N x_a \mu_{ca}$$

Παρατηρείται ότι το ιξώδες των υγρών ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για τα αέρια συμβαίνει το αντίθετο. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό για την μεταφορά ορμής στα αέρια (συγκρούσεις μορίων - molecular collisions) και τα υγρά (ελεύθερος όγκος - free volume).

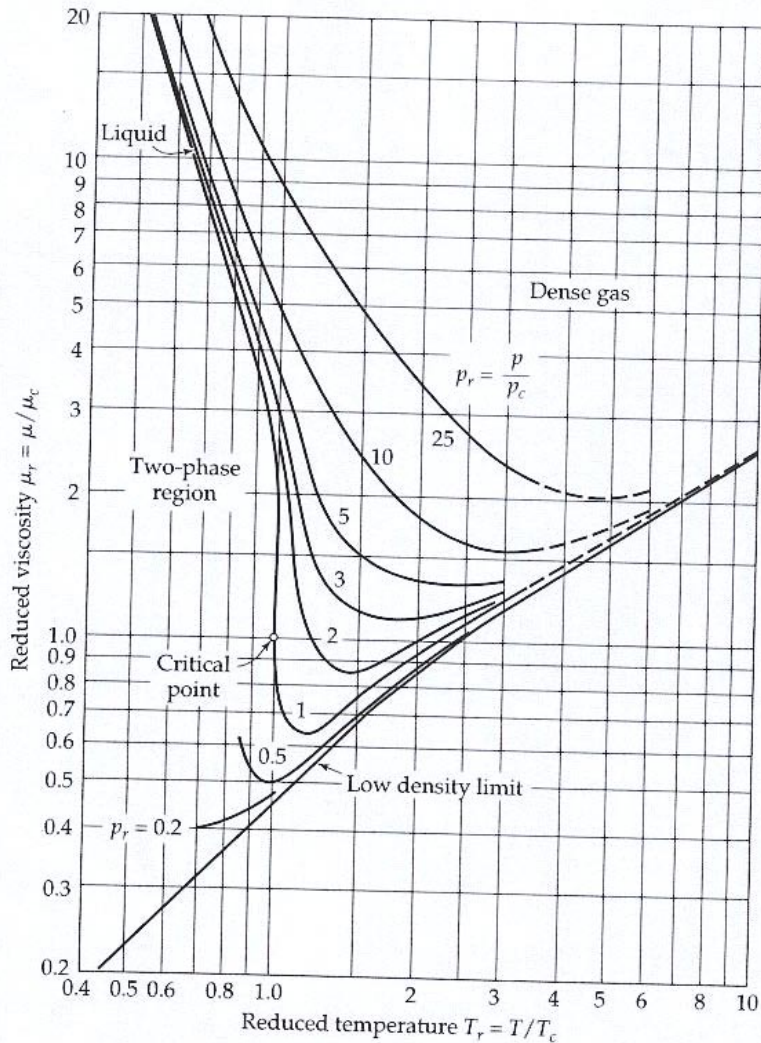


Fig. 1.3-1 Reduced viscosity $\mu_r = \mu/\mu_c$ as a function of reduced temperature for several values of the reduced pressure. [O. A. Uyehara and K. M. Watson, *Nat. Petroleum News, Tech. Section*, **36**, 764 (Oct. 4, 1944); revised by K. M. Watson (1960). A large-scale version of this graph is available in O. A. Hougen, K. M. Watson, and R. A. Ragatz, *C. P. P. Charts*, Wiley, New York, 2nd edition (1960)].

4.4 ΜΟΡΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΙΞΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΥΓΡΑ MOLECULAR THEORY OF VISCOSITY OF LIQUIDS

Ο Eyring υπέθεσε ότι σε ένα καθαρό υγρό σε ισορροπία, τα μόρια βρίσκονται σε συνεχή κίνηση. Ομως, επειδή είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, το καθένα βρίσκεται μέσα σε ένα «κλουβί» (cage) που σχηματίζεται από τα άλλα γειτονικά μόρια. Το «κλουβί» (cage) παριστάνει ένα φράγμα ενέργειας

(energy barrier) ύψους $\Delta\tilde{G}_o^+ / \tilde{N}$, στο οποίο $\Delta\tilde{G}_o^+$ είναι η ελεύθερη μοριακή ενέργεια (molar free energy of activation) για διαφυγή (escape) από το «κλουβί» (cage) για να καλύψει μία κενή θέση (adjoine a vacant site) (βλ. Σχήμα 1.5-1).

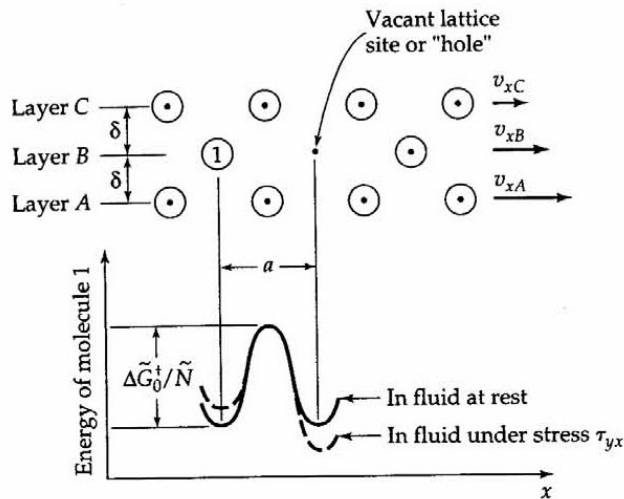


Fig. 1.5-1 Illustration of an escape process in the flow of a liquid. Molecule 1 must pass through a "bottleneck" to reach the vacant site.

Τα πηδήματα για διαφυγή (jumps for escapes) είναι α και η συχνότητά τους (frequency) ν , ανά μόριο δίνεται από:

$$\nu = \frac{KT}{h} \exp(-\Delta \tilde{G}_o^+ / RT)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck. Σε ένα ρευστό που ρέει στην x -κατεύθυνση με κλίση ταχύτητας du_x/dy , η συχνότητα των μοριακών αναδιατάξεων αυξάνει (επειδή το φράγμα της δυναμική ενέργειας έχει παραμορφωθεί) (βλέπε Fig.1.5-1)

$$-\Delta \tilde{G}^+ = \Delta \tilde{G}_o^+ \pm \left(\frac{\alpha}{\delta} \right) \left(\frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2} \right)$$

όπου \tilde{V} είναι ο όγκος ενός μόλου υγρού και

$$\pm \left(\frac{\alpha}{\delta} \right) \left(\tau_{yx} \tilde{V} / 2 \right)$$

είναι το έργο πάνω στα μόρια (work done on the molecules) για να ανέλθουν στο υψηλότερο σημείο του φράγματος ενέργειας. Η συχνότητα των πηδημάτων προς τα εμπρός (frequency of the forward jumps) ορίζεται να είναι ν_+ και των αντιστοίχων προς τα πίσω, ν_- .

Αυτές οι συχνότητες είναι:

$$\nu_{\pm} = \frac{KT}{h} \exp(-\Delta \tilde{G}_o^+ / RT) \exp(\pm \alpha \tau_{yx} \tilde{V} / 2\delta RT)$$

Η ταχύτητα (net velocity) με την οποία μόρια στο στρώμα A ολισθαίνουν προς τα εμπρός στο στρώμα B είναι:

$$u_{xA} - u_{xB} = \alpha (\nu_+ - \nu_-)$$

Το προφίλ της ταχύτητας είναι:

$$-\frac{du_x}{dy} = \left(\frac{\alpha}{\delta} \right) (\nu_+ - \nu_-)$$

Συνδιάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις

$$-\frac{du_x}{dy} = \left(\frac{\alpha}{\delta}\right) \left(\frac{KT}{h} \exp(-\Delta\tilde{G}_o^+ / RT)\right) (\exp(+\alpha\tau_{yx}\tilde{V} / 2\delta RT) - \exp(-\alpha\tau_{yx}\tilde{V} / 2\delta RT))$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\delta}\right) \left(\frac{KT}{h} \exp(-\Delta\tilde{G}_o^+ / RT)\right) (2\sinh(\alpha\tau_{yx}\tilde{V} / 2\delta RT))$$

Αυτή η εξίσωση ορίζει μη-γραμμική συμπεριφορά την οποία μη-Νευτώνια υγρά ακολουθούν. Όμως, μπορεί να γραμμικοποιηθεί χρησιμοποιώντας

$$\sinh x = x + \left(\frac{1}{3!}\right)x^3 + \left(\frac{1}{5!}\right)x^5 + \dots$$

και κρατώντας μόνο τον πρώτο όρο μπορούμε να γράψουμε:

$$\mu = \left(\frac{\delta}{\alpha}\right) \frac{\tilde{N}h}{\tilde{V}} \exp(\Delta\tilde{G}_o^+ / RT)$$

Εχει βρεθεί ότι το $\Delta\tilde{G}_o^+$ συσχετίζεται με την εσωτερική ενέργεια ατμοποίησης/εξάτμησης (internal energy of vaporization):

$$\Delta\tilde{G}_o^+ \approx 0.408\Delta\tilde{U}_{vap}$$

Χρησιμοποιώντας αυτό και $\alpha/\delta = 1$ τότε

$$\mu = \left(\frac{\delta}{\alpha}\right) \frac{\tilde{N}h}{\tilde{V}} \exp(0.408\Delta\tilde{U}_{vap} / RT)$$

Επίσης,

$$\Delta\tilde{U}_{vap} \approx \Delta\tilde{H}_{vap} - RT_b$$

όπου T_b είναι το σημείο βρασμού, τότε

$$\mu = \left(\frac{\delta}{\alpha}\right) \frac{\tilde{N}h}{\tilde{V}} \exp(3.8T_b / T)$$

Η τελευταία σχέση δείχνει ότι το ιξώδες μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας εκθετικά το οποίο είναι μια πολλή καλή προσέγγιση ακόμη και για σύνθετα υγρά (complex liquids).

4.5 ΙΞΩΔΕΣ ΓΙΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ (SUSPENSIONS) ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ (EMULSIONS)

Η πρώτη έκφραση για το ιξώδες αιωρημάτων προήλθε από τον *Einstein*. Θεώρησε ένα αιώρημα σφαιρικών σωματιδίων τόσο αραιό, ώστε η κίνηση ενός σωματιδίου να μην επηρεάζει την κίνηση των άλλων σφαιρικών σωματιδίων και έτσι του όλου αιωρήματος. Υπολόγισε το ιξώδες ενός αιωρήματος σαν:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi$$

όπου μ_0 είναι το ιξώδες του υγρού του αιωρήματος (suspending medium) και ϕ είναι το κλάσμα όγκου των σφαιρικών σωματιδίων. Για αιωρήματα με κλάσματα όγκου μεγαλύτερο από 5%, αλληλεπιδράσεις (interactions) γίνονται εμφανείς και για αυτές τις περιπτώσεις διάφορες άλλες σχέσεις έχουν αναπτυχθεί. Μια τέτοια είναι η εξίσωση του *Mooney*:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = \exp\left(\frac{\frac{5}{2}\phi}{1 - (\phi/\phi_0)}\right)$$

όπου ϕ_0 είναι μία εμπειρική σταθερά περίπου ίση με 0.74 to 0.52. Μια άλλη προσέγγιση είναι η «cell theory» που αναπτύχθηκε από τον *Graham*,

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi + \frac{9}{4}\left(\frac{1}{\psi(1 + \frac{1}{2}\psi)(1 + \psi^2)}\right)$$

όπου

$$\psi = 2[(1 - \sqrt[3]{\phi/\phi_{max}}) / \sqrt[3]{\phi/\phi_{max}}]$$

και ϕ_{max} είναι το κλάσμα όγκου που αντιστοιχεί πειραματικά στο μεγαλύτερο δυνατό «πακετάρισμα» (closest packing of the spheres).

Για πυκνά αιωρήματα (concentrated suspensions) μη σφαιρικών σωματιδίων, η εξίσωση *Krieger-Dougherty* ισχύει:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-A\phi_{max}}$$

Οι τιμές του A και ϕ_{max} έχουν καταχωρηθεί στον πίνακα 1.6-1.

Για γαλακτώματα ή αιωρήματα πολύ μικρών σωματιδίων στα οποία υπάρχει εσωτερική ροή (σταγονίδια) (internal circulation), η εξίσωση του *Taylor* μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \left(\frac{\mu_0 + \frac{5}{2}\mu_1}{\mu_0 + \mu_1}\right)\phi$$

όπου

μ_1 είναι το ιξώδες της διασκορπισμένης φάσης (dispersed phase).

Τέλος για αραιά αιωρήματα (dilute suspensions) φορτισμένων σωματιδίων (charged spheres) η εξίσωση του *Smoluchowski* μπορεί να χρησιμοποιηθεί,

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \left(\frac{\mu_0 + \frac{5}{2}\mu_1}{\mu_0 + \mu_1}\right)\phi$$

όπου D είναι η διηλεκτρική σταθερά (dielectric constant) του υγρού, ke είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του αιωρήματος (specific electrical conductivity), ζ είναι η ηλεκτροκινητική δυναμική (electrokinetic potential) των σωματιδίων, και R είναι η ακτίνα του σωματιδίου.

5. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (THERMAL CONDUCTIVITY) ΚΑΙ ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Είναι γνωστό ότι μερικά υλικά μεταφέρουν ενέργεια πιο εύκολα από άλλα (μέταλλα σε σχέση με το ξύλο). Η φυσική ιδιότητα που έχει σχετίζεται με την μεταφορά

της ενέργειας λέγεται θερμική αγωγιμότητα (*thermal conductivity*), k .

Οι μηχανισμοί για την μεταφορά θερμότητας είναι:

- Αγωγή θερμότητας (heat conduction): μοριακός μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας (molecular energy transport)

- Μεταφορά ενέργειας με συναγωγή (convective energy transport): εξαρτάται από την ροή του ρευστού (bulk fluid motion) και έχει νόημα μόνο όταν υπάρχει ροή.

- Μεταφορά ενέργειας με διάχυση (diffusive energy transport): Ισχύει για μείγματα που αλληλοδιαχέονται (interdiffusion or interdiffusing mixtures)

- Μεταφορά ενέργειας με ακτινοβολία (radiative energy transport): δεν χρειάζεται μέσον για να μεταδοθεί όπως για μετάδοση με αγωγή (conduction) και συναγωγή (convection). Η ακτινοβολία μπορεί να μεταδοθεί και στο κενό.

Ως συνήθως θα αρχίσουμε με τον μοριακό μηχανισμό μετάδοσης της θερμότητας που

είναι η αγωγή.

Μετά θα συνεχίσουμε με την εξέταση της μετάδοσης της θερμότητας από μικροσκοπική σκοπιά, αναπτύσσοντας τα μικροσκοπικά ισοζύγια ενέργειας (microscopic

description of energy transport)

Τέλος θα μελετήσουμε τη μετάδοση της θερμότητας μακροσκοπικά, αναπτύσσοντας τα μακροσκοπικά ισοζύγια ενέργειας (macroscopic description of energy transport).

5.2 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FOURIER (FOURIER'S LAW)

Θεωρούμε μία πλάκα υλικού με επιφάνεια A , μεταξύ δύο μεγάλων παράλληλων πλακών.

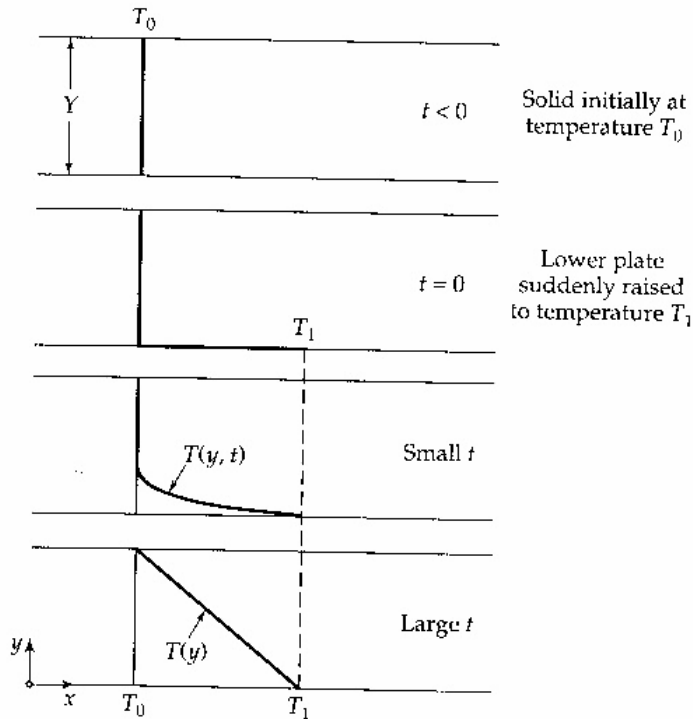


Fig. 9.1-1. Development of the steady-state temperature profile for a solid slab between two parallel plates. See Fig. 1.1-1 for the analogous situation for momentum transport.

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι:

$$\frac{Q}{A} = k \frac{T_1 - T_0}{Y} = k \frac{\Delta T}{Y} \quad \text{or} \quad q_y = -k \frac{dT}{dy} \quad (\text{Fourier's law in 1-D})$$

όπου q_y είναι ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας (heat flux) στην κατεύθυνση y . Το αρνητικό πρόσημο “-” σημαίνει ότι η θερμότητα μεταφέρεται στην κατεύθυνση που η θερμοκρασία μειώνεται “η θερμότητα ολισθαίνει κατηφορικά (heat slides downhill) σε ένα διάγραμμα απόστασης-θερμοκρασίας (x - y)”.

Ο νόμος του Fourier μπορεί να γραφεί σε τρεις διαστάσεις:

$$q_x = -k \frac{dT}{dx} \quad q_y = -k \frac{dT}{dy} \quad q_z = -k \frac{dT}{dz}$$

Γενικεύοντας

$$\mathbf{q} = -k \nabla T$$

Μερικά στερεά (μή κυβικά κρύσταλλα (non-cubic crystals), ινώδη υλικά (fibrous materials) και αντικολλητικά φυλλώδη υλικά (laminates)) είναι ανισότροπα (anisotropic) έτσι ώστε η θερμική αγωγιμότητα τους εξαρτάται από την προσανατολισμό π.χ. προσανατολισμό των ινών (orientation of fibres), $\mathbf{q} = -\mathbf{\kappa} \cdot \nabla T$. Σε αυτή την περίπτωση $\mathbf{\kappa}$ είναι ένας συμμετρικός τανυστής που λέγεται τανυστής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity tensor). Σε περιπτώσεις ανισότροπων υλικών, ο ρυθμός θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας (heat flux) δεν μεταδίδεται απαραίτητα στην ίδια κατεύθυνση με την κλίση θερμοκρασίας. Συχνά η θερμική διαχυτικότητα (thermal diffusivity) χρησιμοποιείται:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \hat{C}_p}$$

όπου C_p είναι η θερμική χωρητικότητα (heat capacity) σε σταθερή πίεση Η περισπωμένη (circulflex) (^) πάνω από το σύμβολο δείχνει μία ποσότητα ανά μονάδα μάζας.

Περιστσιακά το σύμβολο χρησιμοποιείται στην οποία η ισπανική περισπωμένη (tilde) (~) πάνω από το σύμβολο δείχνει μία ποσότητα ανά μονάδα mole "per mole".

Ο ορισμός του συντελεστή θερμικής διαχυσης (ή θερμικής διαχυτικότητας) (thermal diffusivity) οδηγεί στους εξής άλλο ορισμό:

Prandtl number $Pr = \nu / \alpha = \hat{C}_p \mu / k$

(δείχνει το λόγο της ευκολίας μετάδοσης ορμής

σε σχέση με την αντίστοιχη μετάδοση θερμότητας - relative ease of momentum and thermal vtransport)

5.3 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (THERMAL CONDUCTIVITY) ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗ

Το σχήμα 9.2-1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε τιμές k σαν συνάρτηση της T and p . Αυτό μπορεί να γίνει με αναφορά στις μειωμένες ποσότητες (reduced quantities) όπως είδαμε και στην περίπτωση του ιξώδους.

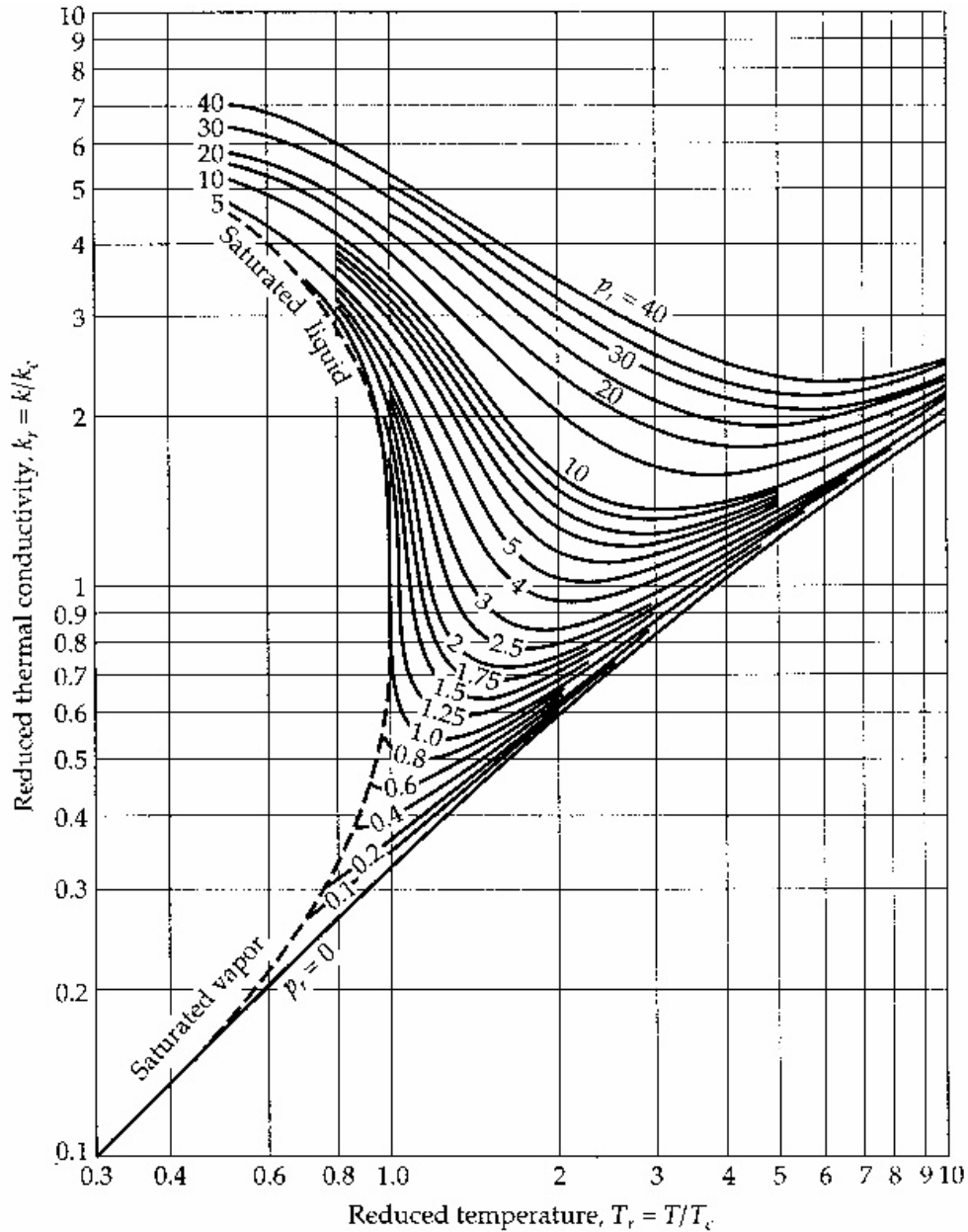


Fig. 9.2-1. Reduced thermal conductivity for monatomic substances as a function of the reduced temperature and pressure [E. J. Owens and G. Thodos, *AIChE Journal*, 3, 454–461 (1957)]. A large-scale version of this chart may be found in O. A. Hougen, K. M. Watson, and R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles Charts*, 2nd edition, Wiley, New York (1960).

5.4 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΥΓΡΑ

Μια λεπτομερής κινητική θεωρία για την θερμική αγωγιμότητα υγρών έχει αναπτυχθεί, αλλά δεν έχει γίνει δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές. Έτσι θα συζητήσουμε πιο απλές θεωρίες.

Ο Bridgman ανέπτυξε μία θεωρία για μεταφορά ενέργειας σε υγρά. Υπέθεσε ότι τα μόρια είναι διευθετημένα σε μία κυβική κρυσταλλική δομή (cubic lattice) με την απόσταση τους (center-to-center) να είναι $(V/M)^{1/3}$ στην οποία (V/M) είναι ο όγκος ανά μόριο. Επίσης υπέθεσε ότι η ενέργεια μεταφέρεται από ένα επίπεδο της κρυσταλλικής δομής σε ένα άλλο, με την ταχύτητα του ήχου (sonic velocity), v_s . Η θεωρητική ανάπτυξη έδωσε την εξής εξίσωση:

$$k = \frac{1}{3} \rho \hat{C}_v \bar{u} \lambda = \rho \hat{C}_v \left| \bar{u}_y \right| \alpha$$

C_v δίνεται από την σχέση DuLong Petit (ίδια όπως στα μονοατομικά αέρια και υγρά

$$\hat{C}_v = 3(K/m)$$

Η μέση μοριακή ταχύτητα στην y -κατεύθυνση μπορεί να αντικατασταθεί από την ταχύτητα του ήχου. Κάνοντας αυτές τις αντικαταστάσεις:

$$k = 3(\tilde{N}/\tilde{V})^{2/3} K v_s$$

Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ο παράγοντας 3 μπορεί να αντικατασταθεί με 2.8, έτσι ώστε η εξίσωση να δώσει καλύτερα αποτελέσματα,

$$k = 2.80(\tilde{N}/\tilde{V})^{2/3} K v_s$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολυατομικά υγρά, παρ' ότι χρησιμοποιεί

$$\hat{C}_v = 3(K/m)$$

που ισχύει μόνο για μονοατομικά υγρά (αυτό επειδή οι συγκρούσεις πολυατομικών μορίων είναι ατελής).

Η ταχύτητα του ήχου είναι,

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T}$$

Όπου

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

μπορεί να υπολογισθεί από μετρήσεις ισόθερμης συμπιεστικότητας ή από κάποια καταστατική εξίσωση, με τον λόγο C_p/C_v να είναι πολύ κοντά στο 1 για υγρά.

5.5 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΣΤΕΡΕΑ

Η θερμική αγωγιμότητα στερεών μετρείται πειραματικά (δεν υπάρχει ικανοποιητική θεωρία) επειδή πολλοί παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο.

- Σε κρυσταλλικά υλικά (crystalline materials) το μέγεθος και η έκταση των κρυστάλλων αποτελούν πολύ σημαντικούς παράγοντες.
- Σε άμορφα στερεά (amorphous solids) ο προσανατολισμός των μορίων παίζει σημαντικό ρόλο.
- Σε πορώδη υλικά (porous materials) το κλάσμα κενού (void fraction) είναι σημαντικό, όπως επίσης και το μέγεθος του πόρου (pore size).

Τα μέταλλα είναι καλύτεροι αγωγοί θερμότητας από τα αμέταλλα.

Τα κρυσταλλικά υλικά μεταφέρουν την θερμότητα πιο εύκολα από τα αντίστοιχα άμορφα.

Τα ξηρά υλικά (dry solids) είναι πολύ καλοί αγωγοί.

Το k των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το k των αμετάλλων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τα κράματα (alloys) δείχνουν κάποια μέση συμπεριφορά μεταξύ αυτής των μετάλλων και αμετάλλων.

Για καθαρά μέταλλα (pure metals) η *Wiedemann-Franz-Lorenz* εξίσωση ισχύει:

$$\frac{k}{k_e T} = L = \text{constant}$$

Που σημαίνει ότι: η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά. Στην παραπάνω εξίσωση, k_e είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα και L είναι ο

αριθμός του Lorenz ο οποίος είναι περίπου $2.2 \times 10^{-9} \text{ volt}^2/\text{K}^2$ για καθαρά μέταλλα στους 0°C και αλλάζει πολύ λίγο με την θερμοκρασία.

5.6 ΘΕΩΡΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΠΟΛΥΣΥΝΘΕΤΑ ΣΤΕΡΕΑ (COMPOSITE SOLIDS)

Είναι εφικτό να υπολογίσουμε τις θερμικές αγωγιμότητες πολυσύνθετων υλικών (διφασικά στερεά) όπου ένα στερεό είναι διασκορπισμένο μέσα σε ένα άλλο. Υπάρχουν πολλές χρήσιμες εξισώσεις για τέτοιες περιπτώσεις, που στην παρούσα εργασία δεν μας απασχολεί η περαιτέρω αναλύσή τους.

5.7 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΣΥΝΑΓΩΓΗ (CONVECTIVE TRANSPORT OF ENERGY)

Η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί και με την ροή ρευστών και αυτός ο μηχανισμός αναφέρεται σαν μεταφορά ενέργειας με συναγωγή (convective transport of energy) (βλέπε σχήμα 9.7-1)

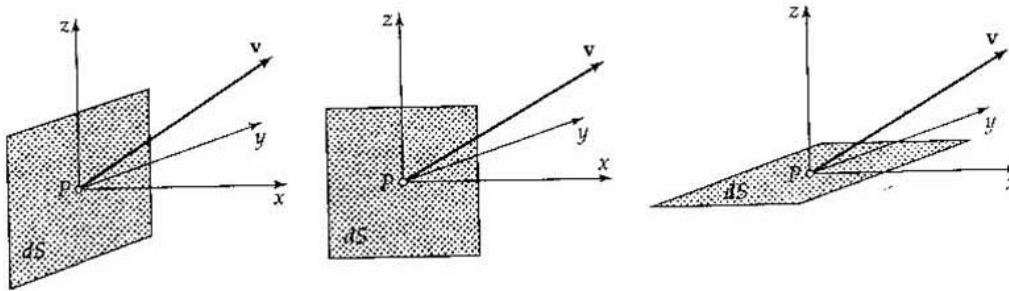


Fig. 9.7-1. Three mutually perpendicular surface elements of area dS across which energy is being transported by convection by the fluid moving with the velocity \mathbf{v} . The volume rate of flow across the face perpendicular to the x -axis is $v_x dS$, and the rate of flow of energy across dS is then $(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U})v_x dS$. Similar expressions can be written for the surface elements perpendicular to the y - and z -axes.

Η ταχύτητα του ρευστού είναι \mathbf{v} . Ο ογκομετρικός ρυθμός ροής δια μέσου της επιφάνειας dS κάθετης στην x -άξονα είναι $v_x dS$. Ο ρυθμός με την οποία η ενέργεια μεταφέρεται (is being swept) δια μέσου της ίδιας επιφάνειας (surface element) είναι:

$$\left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U}\right)v_x dS$$

Όπου

$$\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right) = \frac{1}{2}\rho(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

είναι η κινητική ενέργεια ανά μονάδα όγκου, και

$$\rho \hat{U}$$

είναι η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα όγκου.

Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να γενικευθούν σε τρεις διαστάσεις:

$$\left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U}\right)\delta_x v_x + \left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U}\right)\delta_y v_y + \left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U}\right)\delta_z v_z = \left(\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho \hat{U}\right)\mathbf{v}$$

Αυτή η ποσότητα λέγεται διάνυσμα ρυθμού μεταφοράς της ενέργειας αν μονάδα επιφάνειας με συναγωγή (convective energy flux vector). Για να υπολογίσουμε την συναγωγή ενέργειας (convective energy flux) δια μέσου μιας μονάδας επιφάνειας, η οποία είναι κάθετη στον μοναδιαίο διάνυσμα \mathbf{n} , χρησιμοποιούμε το εσωτερικό γινόμενο (dot product),

$$\left(n \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) \mathbf{v} \right)$$

Πρέπει να επισημανθεί ότι αυτή είναι η συναγωγή ενέργειας (flux) από την αρνητική πλευρά της επιφάνειας προς την αντίστοιχη θετική, που σημαίνει κατεύθυνση από ένα

σημείο με μικρότερη συντεταγμένη προς ένα άλλο σημείο με μεγαλύτερη συντεταγμένη

(sign convention – i.e. from lesser x-coordinate to higher x-coordinate).

5.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΚΙΝΗΣΕΙΣ (WORK ASSOCIATED WITH MOLECULAR MOTIONS)

Όταν η αρχή διατήρησης της ενέργειας εφαρμόζεται πάνω σε ένα διαφορικό στοιχείο υλικού (cell), πρέπει να λάβουμε υπ' όψη και το έργο που γίνεται πάνω στο σύστημα από τις μοριακές κινήσεις. Σε αυτή την περίπτωση εφαρμόζουμε τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής για ένα ανοικτό σύστημα (first law of thermodynamics for a open flowing system).

Όταν μία δύναμη, \mathbf{F} , ασκείται πάνω σε ένα σώμα και προκαλεί μετατόπιση κατά μία απόσταση $d\mathbf{r}$ τότε το έργο είναι $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$. Ο ρυθμός παραγωγής έργου είναι $dW/dt = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}/dt = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$. Αυτή η αρχή θα χρησιμοποιηθεί τώρα πάνω σε ένα σύστημα ροής που ορίζεται από τρεις επιφάνειες που είναι μεταξύ τους κάθετες (mutually perpendicular surface elements) (βλέπε σχήμα Fig. 9.8-1)

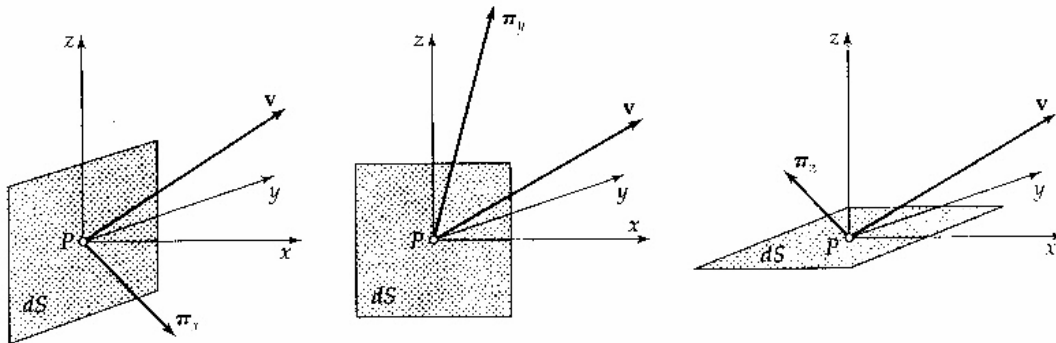


Fig. 9.8-1. Three mutually perpendicular surface elements of area dS at point P along with the stress vectors π_x, π_y, π_z acting on these surfaces. In the first figure, the rate at which work is done by the fluid on the minus side of dS on the fluid on the plus side of dS is then $(\pi_x \cdot \mathbf{v})dS = [\pi \cdot \mathbf{v}]_x dS$. Similar expressions hold for the surface elements perpendicular to the other two coordinate axes.

Θεωρούμε την πρώτη επιφάνεια που είναι κάθετη στον x-άξονα. Το ρευστό στην αρνητική πλευρά ασκεί μία δύναμη $\pi_x dS$ πάνω στο ρευστό στην άλλη πλευρά (θετική).

Το ρευστό κινείται με ταχύτητα \mathbf{v} . Τότε ο ρυθμός με τον οποίο το έργο που γίνεται από το «αρνητικό» ρευστό στο «θετικό» ρευστό είναι $(\pi_x \cdot \mathbf{v})dS$. Κάνοντας το ίδιο και για όλες τις άλλες πλευρές, οι εξής σχέσεις προκύπτουν:

$$\begin{aligned}(\pi_x \cdot \mathbf{v}) &= \pi_{xx} v_x + \pi_{xy} v_y + \pi_{xz} v_z \equiv [\pi \cdot \mathbf{v}]_x \\(\pi_y \cdot \mathbf{v}) &= \pi_{yx} v_x + \pi_{yy} v_y + \pi_{yz} v_z \equiv [\pi \cdot \mathbf{v}]_y \\(\pi_z \cdot \mathbf{v}) &= \pi_{zx} v_x + \pi_{zy} v_y + \pi_{zz} v_z \equiv [\pi \cdot \mathbf{v}]_z\end{aligned}$$

Όταν αυτές πολλαπλασιαστούν με τα αντίστοιχα μοναδιαία διανύσματα και προστεθούν, η εξίσωση για το διάνυσμα ρυθμού παραγωγής έργου ανά μονάδα επιφάνειας (*work flux*) μπορεί να εξαχθεί:

$$[\pi \cdot \mathbf{v}] = \delta_x (\pi_x \cdot \mathbf{v}) + \delta_y (\pi_y \cdot \mathbf{v}) + \delta_z (\pi_z \cdot \mathbf{v})$$

Επιπλέον, ο ρυθμός παραγωγής έργου δια μέσου μιας επιφάνειας με προσανατολισμό που δίνεται από το μοναδιαίο κάθετο στην επιφάνεια διάνυσμα \mathbf{n} είναι $(\mathbf{n} \cdot [\pi \cdot \mathbf{v}])$.

Τώρα μπορούμε να ορίσουμε το διάνυσμα συνδυασμένου ρυθμού παραγωγής έργου ανά μονάδα επιφάνειας (*combined energy flux vector*) \mathbf{e} , ως:

$$\mathbf{e} = \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U}\right) \mathbf{v} + [\pi \cdot \mathbf{v}] + \mathbf{q}$$

Αυτή η ποσότητα συνδυάζει:

- Το flux της ενέργειας (Convective energy flux)
- Το ρυθμό παραγωγής έργου ανά μονάδα επιφάνειας με μοριακό μηχανισμό (*work by molecular mechanisms*)
- Το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας με μοριακά μέσα (*molecular mechanisms*)

Ο ταυιστής π μπορεί να γραφεί $\pi = \rho \mathbf{\delta} + \mathbf{\tau}$ έτσι ώστε $[\pi \cdot \mathbf{v}] = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + [\mathbf{\tau} \cdot \mathbf{v}]$. Ο όρος $\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$ μπορεί να συνδυαστεί με την εσωτερική ενέργεια για να δώσει την ενθαλπία (*enthalpy*). Έτσι μπορούμε να γράψουμε:

$$\mathbf{e} = \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{H}\right) \mathbf{v} + [\mathbf{\tau} \cdot \mathbf{v}] + \mathbf{q}$$

Για μία επιφάνεια με προσανατολισμό \mathbf{n} , η ποσότητα $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})$ δίνει το ρυθμό ενέργειας με συναγωγή, με αγωγή και το ρυθμό έργου δια μέσου του διαφορικού στοιχείου επιφάνειας, dS , από την αρνητική πλευρά προς τη θετική.

Τέλος για να υπολογίσουμε την ενθαλπία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξής εξίσωση:

$$d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial p}\right)_p dp = \hat{C}_p dT + \left[\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Όταν αυτή ολοκληρωθεί από ένα σημείο αναφοράς p° , T° σε ένα άλλο p , T , μπορούμε να πάρουμε:

$$\hat{H} - \hat{H}^\circ = \int_{T^\circ}^T \hat{C}_p dT + \int_{p^\circ}^p \left[\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Όλες οι ποσότητες με την περισπωμένη (^) συμβολίζουν ποσότητες ανά μονάδα μάζας.

Το ολοκλήρωμα πίεσης για ένα ιδανικό αέριο είναι μηδέν και ίσον με

$$\left(\frac{1}{\rho}\right)(p - p^\circ) \text{ για ρευστά με σταθερή πυκνότητα.}$$

6.ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Είναι γνωστό ότι η θερμότητα μεταφέρεται σε ένα σώμα με αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία [Brodkey R.S. and Hersey H.C. (2001)]. Όταν αυτή μεταδίδεται με αγωγή, λαμβάνουν χώρα μόνο μηχανισμοί μοριακής μεταφοράς. Στην περίπτωση της συναγωγής υπάρχει μεταφορά θερμότητας μέσω μίας ποσότητας μάζας ρευστού (υγρού ή αερίου), η οποία κινείται μέσα σε ένα πεδίο ταχύτητας. Ακόμη, θερμική ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί μέσα από ένα διαφανές ρευστό με απορρόφηση, εκπομπή και σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η θερμική αγωγιμότητα λ , η οποία είναι η θερμική διαχυτότητα για την περίπτωση που η θερμότητα μεταφέρεται μόνο με αγωγή, όπως αυτή ορίζεται από το νόμο του Fourier για ένα ισότροπο υλικό:

$$q_x = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (6.1)$$

όπου q_x είναι το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται κατά μήκος της διεύθυνσης x .

Επισημαίνεται ότι, για να μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα, πρέπει η μεταφορά θερμότητας να γίνεται μόνο με μοριακά μέσα. Συνεπώς, οποιαδήποτε πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται, είναι αναγκαίο να είναι σχεδιασμένη κατάλληλα, ώστε να ικανοποιεί αυτήν την απαίτηση. Δεδομένου ότι η μεταφορά με ακτινοβολία είναι αμελητέα για τα μελετούμενα συστήματα, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στον αποκλεισμό της μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή.

Είναι απαραίτητο στο σημείο αυτό να ληφθεί υπόψη η φύση των νανορευστών που προετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από παραπάνω από μια φάση. Είναι διφασικά όταν δεν προστίθεται επιφανειοδραστική ουσία για τη σταθεροποίησή τους. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται επιφανειοδραστικό είναι πολυφασικά (τριφασικά) συστήματα. Από θερμοδυναμικής άποψης, είναι δυνατό να γίνεται αναφορά σε μία ιδιότητα μεταφοράς μόνο για συστήματα μίας φάσης. Επομένως, δεν είναι απόλυτα σωστό να χρησιμοποιείται ο όρος θερμική αγωγιμότητα για τα νανορευστά. Ωστόσο, η μετρούμενη ιδιότητα μπορεί να χαρακτηριστεί ως φαινομενική θερμική αγωγιμότητα, λ_{eff} λαμβάνοντας έτσι υπόψη τον πολυφασικό χαρακτήρα των πολύπλοκων αυτών κolloειδών συστημάτων. Σημειώνεται ότι σε ορισμένες από τις μελέτες που έχουν γίνει εμφανίζεται ο όρος θερμική αγωγιμότητα. Πρακτικά, δεν υπάρχει διαφορά και είναι δυνατό να γίνει η παραδοχή χρήσης αυτού του όρου για την ιδιότητα του πολυφασικού συστήματος. Αυτή η λογική ακολουθείται στη συνέχεια. Συνεπώς, όταν γίνεται αναφορά στη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών, ουσιαστικά πρόκειται για τη φαινομενική θερμική αγωγιμότητα.

6.2 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

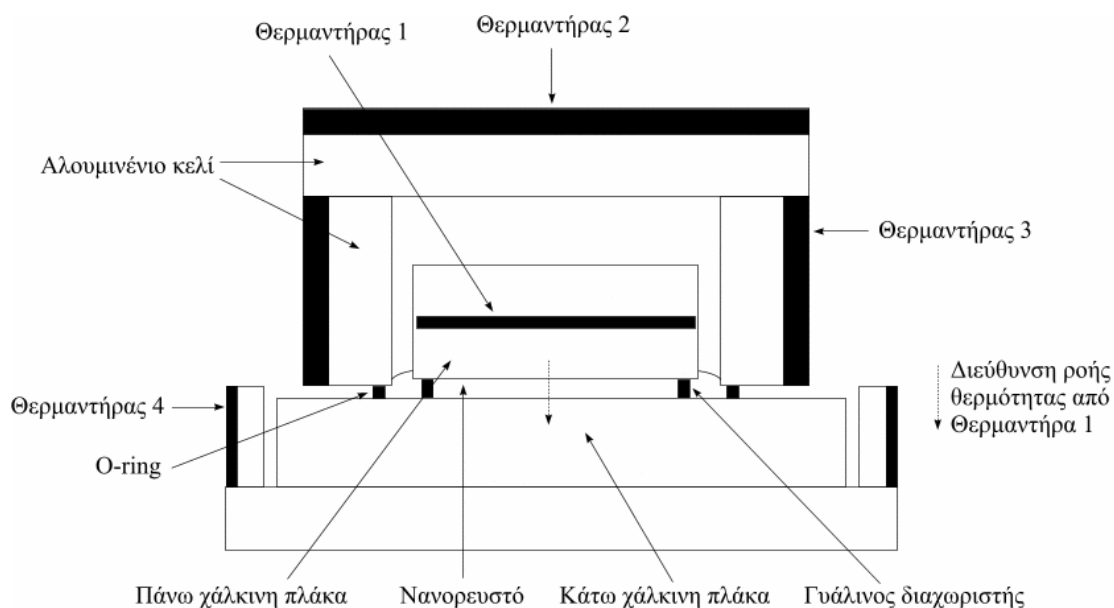
Κρίνεται απαραίτητο να γίνει μία ανασκόπηση των μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών από τις ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή. Η μελέτη των αιωρημάτων νανοσφαιριδίων έχει ξεκινήσει εδώ και μία δεκαετία, ενώ αντίστοιχα για τα αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα υπάρχουν αναφορές τα τέσσερα τελευταία έτη. Πρόκειται, λοιπόν, για νέα κατηγορία συστημάτων, όπου εφαρμόζονται μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με επιτυχία για απλούστερα συστήματα. Οι τεχνικές είναι δυνατό να διαχωριστούν σε Μόνιμης Κατάστασης (Steady-State Methods) και σε Μη-Μόνιμης Κατάστασης (Transient Methods).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η μέθοδος παραλλήλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση (steady-state parallel-plate) ή του θερμαινόμενου δίσκου (hot-disk) και αυτή της θερμαινόμενης πλάκας σε περίπου μόνιμη κατάσταση (quasi-steady-state heating plate). Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται μετρήσεις που έγιναν με τις τεχνικές διακύμανσης θερμοκρασίας (temperature oscillation) και παραλλαγών της μεθόδου θερμαινόμενου σύρματος σε μη-μόνιμη κατάσταση (transient hot-wire). Είναι αναγκαίο να γίνει αναφορά στις βασικές αρχές κάθε μεθόδου και να γίνει σύγκριση αυτών. Αξίζει να σημειωθεί ότι περισσότερο δημοφιλής είναι η τελευταία μέθοδος.

6.2.1. Μέθοδος Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση (Steady-State Parallel-Plate) είναι απόλυτη μέθοδος και για τη μέτρηση απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα νανορευστά, δεδομένου ότι το κόστος τους δεν είναι αρκετά χαμηλό ακόμη. Η ακρίβεια των μετρήσεων είναι 3 % [Wang X. *et al.* (1999)].

Μία τυπική πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Το νανορευστό τοποθετείται στο χώρο μεταξύ δύο παραλλήλων κυλινδρικών πλακών από χαλκό, έτσι ώστε η επιφάνεια του ρευστού να βρίσκεται λίγο ψηλότερα από την κάτω επιφάνεια της πάνω χάλκινης πλάκας. Η επιφάνεια του ρευστού μπορεί να κινείται ελεύθερα, ανάλογα με τη θερμική διαστολή που παρατηρείται. Κατά την πλήρωση της διάταξης, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή για την αποφυγή ύπαρξης φυσαλίδων αερίου. Οι δύο πλάκες χαλκού συγκρατούνται με γυάλινους διαχωριστές.



Σχήμα 6.1 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής παραλλήλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση

Για τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας, το κελί τοποθετείται μέσα σε ένα μεγαλύτερο από αλουμίνιο, έτσι ώστε η πάνω χάλκινη πλάκα να βρίσκεται στο κέντρο και να μην ακουμπά στο εσωτερικό τοίχωμα του αλουμινένιου κελιού. Μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένες οπές εισάγονται θερμοστοιχεία που μετρούν τη θερμοκρασία στις επιφάνειες των πλακών. Για την εκτίμηση της απόλυτης τιμής της θερμικής αγωγιμότητας είναι απαραίτητο να μετρηθεί με ακρίβεια η αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε θερμοστοιχείο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος ο θερμαντήρας 1 παρέχει ροή θερμότητας από την πάνω στην κάτω χάλκινη πλάκα. Ο θερμαντήρας 4 εξασφαλίζει ομοιόμορφη θερμοκρασία στην κάτω πλάκα χαλκού. Οι θερμαντήρες 2 και 3 αυξάνουν τη θερμοκρασία του αλουμινένιου κελιού σε αυτήν της πάνω χάλκινης πλάκας, ώστε να αποφευχθούν απώλειες από την τελευταία λόγω συναγωγής και ακτινοβολίας. Η συνολική θερμική αγωγιμότητα, λ , υπολογίζεται από το νόμο του Fourier (6.1) και αυτή του νανορευστού, λ_{nf} , από την παρακάτω εξίσωση:

$$\lambda_{nf} = \frac{\lambda \cdot S - \lambda_g \cdot S_g}{S - S_g}$$

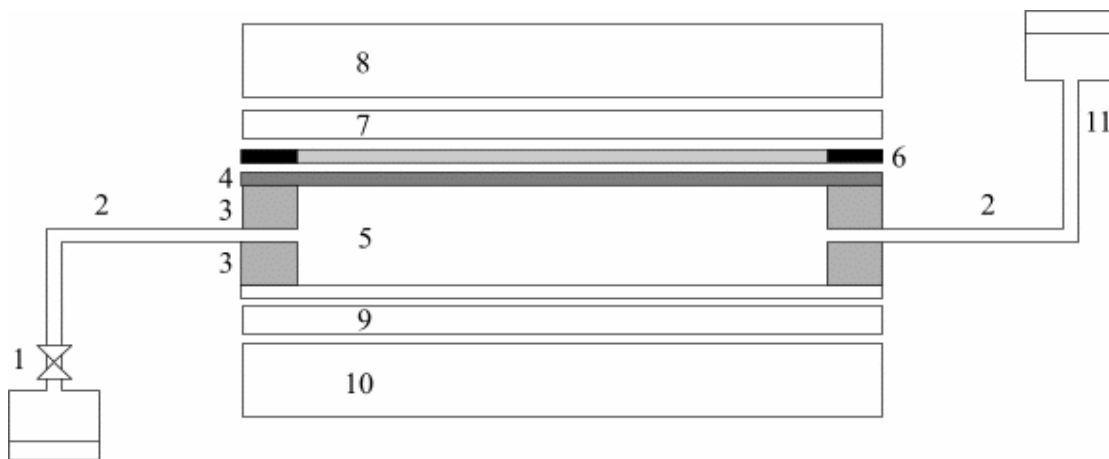
όπου λ_g και S_g είναι η θερμική αγωγιμότητα και η επιφάνεια διατομής των γυάλινων διαχωριστών και όπου S είναι η επιφάνεια διατομής της πάνω χάλκινης πλάκας.

6.2.2 Μέθοδος Θερμαντικών Πλακών σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση

Η μέθοδος αυτή είναι σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση (Quasi Steady-State Heating-Plate) και αποτελεί παραλλαγή της τεχνικής που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων στερεών [Wang B.X. *et al.* (2003)]. Η τελευταία είναι γνωστή ως μέθοδος της Θερμαινόμενης Επιφάνειας (Guarded Hot Plate Method) και τροποποιήθηκε, ώστε να αποφευχθεί η επίδραση της συναγωγής και να γίνει κατάλληλη για τα νανορευστά, με ακρίβεια 3 %. Η πειραματική διάταξη της προσαρμοσμένης συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 6.2. Η παρακάτω διάταξη είναι σχεδιασμένη ώστε να πληρείται η συνθήκη ότι το μέσο διατηρείται σε αρχική ομοιόμορφη θερμοκρασία T_0 . Στη συνέχεια το μέσο θερμαίνεται και η αναλυτική λύση για τη θερμική αγωγιμότητα, λ , δίνεται από τους Carslaw και Jaeger [Carslaw H.S. and Jaeger J.C. (1959)]:

$$\lambda = \frac{q \cdot \delta}{2 \cdot \Delta T}$$

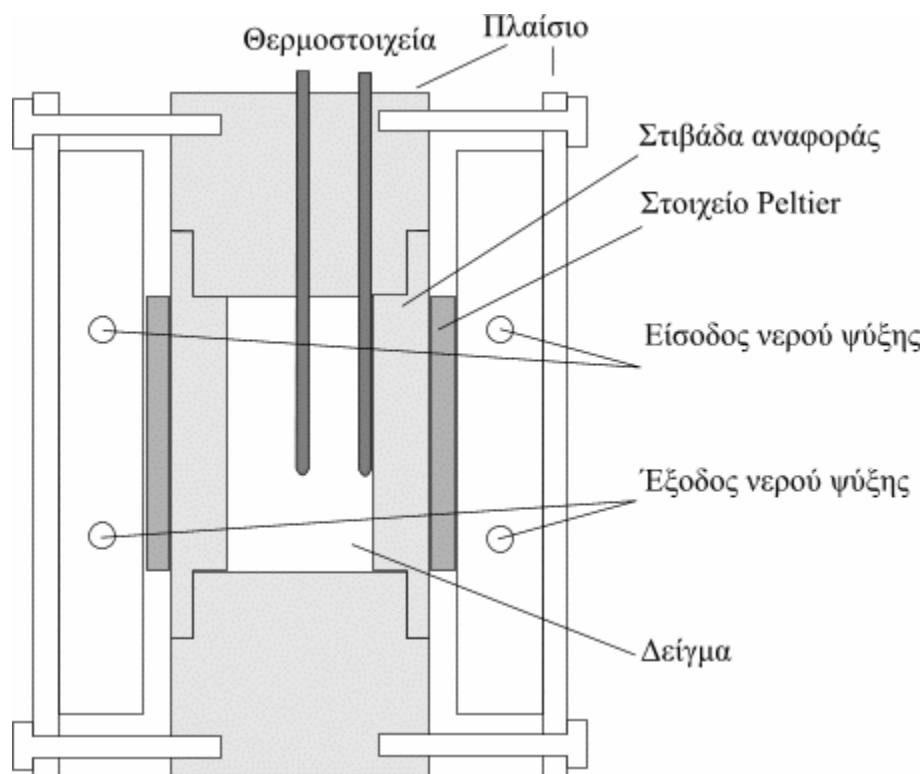
όπου q είναι η σταθερή ροή θερμότητας από τη θερμαντική επιφάνεια, δ το πάχος του δείγματος, $\Delta T = (T_3 - T_4)$ η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμαντικής επιφάνειας και της μονωτικής κάτω επιφάνειας σε περίπου μόνιμη κατάσταση.



Σχήμα 6.2 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής θερμαντικών πλακών σε περίπου μόνιμη κατάσταση: (1) Βάνα, (2) σωλήνας, (3) μονωτικό στήριγμα, (4) φύλλο αλουμινίου, (5) δείγμα, (6) θερμαντήρας (7,9) στιβάδα μέτρησης απώλειας θερμότητας, (8,10) μονωτής, (11) δεξαμενή.

6.2.3 Μέθοδος Διακύμανσης Θερμοκρασίας

Η τεχνική της Διακύμανσης Θερμοκρασίας (Temperature Oscillation) πρόκυψε από τροποποίηση αυτής των Czarnetzky και Roetzel [Czarnetzky W. and Roetzel W. (1995)]. Στη διάταξη είναι αναγκαίο να υπάρχει ειδικά κατασκευασμένο δοκιμαστικό κελί που ψύχεται με νερό. Με μετασχηματιστή παρέχεται συνεχές ρεύμα σε στοιχείο Peltier. Η θερμοκρασία μετριέται σε διαφορετικά σημεία της συσκευής με θερμοστοιχεία. Οι μετρήσεις συλλέγονται με κατάλληλο σύστημα και η διάταξη συνδέεται με υπολογιστή, όπου υπάρχει εγκατεστημένο το απαραίτητο λογισμικό [Das S.K. *et al.* (2003a)]. Η συσκευή φαίνεται στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής διακύμανσης θερμοκρασίας.

Το οριζόντιο κυλινδρικό εξωτερικό κελί είναι από μονωτικό υλικό και δρα ως η πρώτη μονωτική στιβάδα. Στις δύο κατακόρυφες πλευρές του κελιού τοποθετούνται δίσκοι υλικού αναφοράς και έτσι σχηματίζεται η κοιλότητα μέσα στην οποία περιορίζεται το νανορευστό. Η θερμοκρασία μετράται με θερμοστοιχεία στη διεπιφάνεια του στοιχείου Peltier και της στιβάδας αναφοράς, στη διεπιφάνεια της στιβάδας αναφοράς και του νανορευστού, καθώς και στον κεντρικό άξονα του νανορευστού. Δύο στοιχεία Peltier χρησιμοποιούνται για να δώσουν περιοδική διακύμανση θερμοκρασίας στο υλικό αναφοράς. Η διακύμανση ελέγχεται έτσι, ώστε το εύρος της

στο μετρούμενο ρευστό να είναι μικρό, αλλά ικανοποιητικού μεγέθους. Κατά αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες του νανορευστού παραμένουν σταθερές, αποφεύγεται η φυσική συναγωγή και δεν επηρεάζεται η ακρίβεια της μέτρησης, η οποία είναι μεγαλύτερη του 5 %.

Σύμφωνα με τις θεωρητικές αρχές της μεθόδου, είναι δυνατή η εκτίμηση της θερμικής διαχυτότητας του ρευστού με μεγάλη ακρίβεια [Das S.K. *et al.* (2003a)]. Για την απ' ευθείας μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με το υλικό αναφοράς. Για το λόγο αυτό, μετράται η θερμική διαχυτότητα, α , η πυκνότητα, ρ , και υπολογίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p , για το νανορευστό. Τελικά, η θερμική αγωγιμότητα λ υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

6.2.4 Μέθοδος Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση

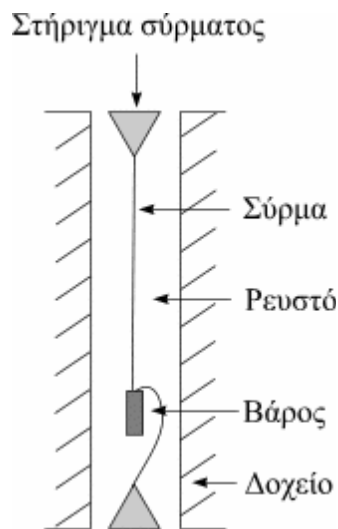
Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση (Transient Hot-Wire) έχει εφαρμοστεί μέχρι σήμερα με επιτυχία για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας αερίων, υγρών και στερεών [Γιαλού Αικ. (2004), Καραγιαννίδης Ε. (1997), Νταλαούτη Ν. (2001), Χαριπίδου Ε. (1990)]. Τα τελευταία χρόνια βρίσκει εφαρμογή και για την περίπτωση των νανορευστών. Υπάρχουν παραλλαγές της μεθόδου, ανάλογα με το υλικό κατασκευής και την πειραματική διάταξη. Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου, ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα είναι βυθισμένο στο υπό εξέταση υλικό. Το σύρμα διαρρέεται από συνεχές ρεύμα για σύντομο χρονικό διάστημα και θερμαίνεται. Το μέσο βρίσκεται αρχικά σε θερμική ισορροπία και με την επιβολή βηματικής τάσης στο σύρμα επιτυγχάνεται κατάλληλη αύξηση της θερμοκρασίας [Assael M.J. *et al.* (2004a), Hong T.K. *et al.* (2005), Lee S. *et al.* (1999), Xuan Y. and Li Q. (2000)].

Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση έχει χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών σε μεγάλες περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας και στερεών σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας. Εφαρμόζεται από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες για τα νανορευστά, επειδή είναι εύχρηστη και παρέχει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1. Έχει θεωρητικό υπόβαθρο και είναι δυνατό να προσομοιωθεί με ακρίβεια η πειραματική διάταξη, τροποποιώντας κατάλληλα τις αρχικές και οριακές συνθήκες στις χρησιμοποιούμενες εξισώσεις.
2. Πρόκειται για απόλυτη μέθοδο μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Δεν υπεισέρχονται εμπειρικοί παράγοντες και σταθερές, ούτε απαιτείται βαθμονόμηση με κάποιο υλικό αναφοράς.
3. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι μεγάλη και δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή των πειραματικών συνθηκών.

Στο Σχήμα 6.4 φαίνεται μία τυπική πειραματική διάταξη της μεθόδου για την περίπτωση των ρευστών, στην οποία ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Η θερμότητα μεταφέρεται μόνο με αγωγή.
2. Το χρησιμοποιούμενο σύρμα είναι θερμική πηγή απείρου μήκους, συνεχής, γραμμική, από το οποίο παράγεται σταθερό ποσό θερμότητας ανά μονάδα μήκους του, q .
3. Το ρευστό είναι ασυμπίεστο και διατηρεί σταθερές την πυκνότητα, ρ , την ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p , και τη θερμική αγωγιμότητά του, λ . Επιπλέον, εκτείνεται στο άπειρο κατά την ακτινική διεύθυνση.



Σχήμα 6.4 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής θερμαινόμενου σύρματος σε μη-μόνιμη κατάσταση.

Κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στις παραλλαγές της μεθόδου που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Δεδομένου ότι τροποποίηση της τεχνικής επιλέχθηκε για τις μετρήσεις που έγιναν, οι βασικές αρχές και οι εξισώσεις της μεθόδου περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο με περισσότερες λεπτομέρειες. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει τροποποιήσεις στη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση [Γιαλού Αικ. (2004), Νταλαούτη Ν. (2001)].

Για τα νανορευστά η πρώτη αναφορά έγινε το 1993 [Masuda H. *et al.* (1993)]. Σήμερα ισχύουν τα εξής:

1. Στο Argonne National Laboratory των Η.Π.Α. [Lee S. *et al.* (1999)] εφαρμόζεται η τεχνική στα νανορευστά, με ένα σύρμα Pt, διαμέτρου 76.2 μm , κολλημένο σε χάλκινα στηρίγματα. Το ένα από τα στηρίγματα μπορεί να κινείται ώστε να διατηρεί το σύρμα τεντωμένο. Το σύρμα έχει μονωτική επίστρωση με εποξύ, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των ηλεκτρικά αγώγιμων ρευστών, όπως αυτά που μελετήθηκαν. Το μήκος του σύρματος είναι 180 mm και τοποθετείται σε κυλινδρικό κελί με διάμετρο 50 mm και ύψος 340 mm. Για να ληφθεί υπ' όψη η μεταβολή της αντίστασης του σύρματος Pt με τη θερμοκρασία χρησιμοποιείται ένας θερμικός

συντελεστής. Η συσκευή βαθμονομείται με απιονισμένο νερό και αιθυλενογλυκόλη με ακρίβεια 1.5 %. Η μέτρηση διαρκεί 10 s και για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας θεωρούνται 30 πειραματικά σημεία μεταξύ 3 και 6 s.

2. Στο Nanyang Technological University της Σιγκαπούρης χρησιμοποιείται επίσης ένα σύρμα Pt, διαμέτρου 76.2 μm σε κελί με όγκο 80 ml. Γίνεται ψεκασμός με σπρέι Teflon[®] για τη μόνωση του σύρματος. Γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου και η ακρίβεια είναι 2 % [Murshed S. M.S. *et al.* (2005)].

3. Στο Nanjing University της Κίνας [Xuan Y. and Li Q. (2000)] η διάταξη περιλαμβάνει δύο σύρματα Pt ονομαστικής διαμέτρου 50 μm με μήκη 153 mm και 63 mm που τοποθετούνται σε δύο κελιά με διάμετρο 30 mm. Η μέτρηση διαρκεί 5 s, διότι σε μεγαλύτερους χρόνους εμφανίζεται το φαινόμενο της συναγωγής. Η συσκευή βαθμονομείται με υγρό γνωστής θερμικής αγωγιμότητας.

4. Στο Pusan National University της Κορέας η χρησιμοποιούμενη διάταξη περιλαμβάνει ένα σύρμα Pt, το οποίο φέρει μονωτικό περίβλημα από Teflon[®] [Hong T.K. *et al.* (2005)].

5. Στο South Dakota School of Mines and Technology χρησιμοποιείται μία διάταξη που βασίζεται στη μέθοδο του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη κατάσταση, η οποία διατίθεται από τη thermal Haake [Marquis F.D.S and Chibante L.P.F. (2005)].

6. Στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων [Assael M.J. *et al.* (2004a)] κατασκευάστη-κε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πειραματική διάταξη με δύο σύρματα Ta ονομαστικής διαμέτρου 25 μm και με μήκη 70 mm και 30 mm. Τα σύρματα μονώνονται εξωτερικά με στιβάδα Ta_2O_5 και τοποθετούνται σε κελί διαμέτρου 15 mm. Η μέτρηση διαρκεί 1 s και η καλή λειτουργία της συσκευής ελέγχεται με νερό κατάλληλο για αέρια χρωματογραφία και τολουόλιο. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι καλύτερη του 0.5 %. Για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method, FEM). Η ακρίβεια για τα μετρούμενα συστήματα είναι καλύτερη του 2 %.

6.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω μπορεί να γίνει μία σύγκριση μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Μόνιμη Κατάσταση έχει αρκετά καλά χαρακτηριστικά, όπως το ότι απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος και το ότι δεν παρεμβάλλονται σταθερές ή βαθμονόμηση για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Η ακρίβειά της κρίνεται ικανοποιητική, αν και δεν είναι η καλύτερη δυνατή. Η δυσκολία εφαρμογής της έγκειται στην καλή κατασκευή της πειραματικής διάταξης, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη σύσταση, εύκολος

καθαρισμός του δοχείου μεταξύ δοκιμών και η αποφυγή φαινόμενων συναγωγής και ακτινοβολίας.

Η μέθοδος των Παραλλήλων Πλακών σε Περίπου Μόνιμη Κατάσταση είναι μία παραλλαγή της μεθόδου της Θερμαινόμενης Επιφάνειας, με την οποία μετράται η θερμική αγωγιμότητα με ακρίβεια 3 %. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε περίπου μόνιμη κατάσταση, κάτι που δεν είναι η καλύτερη επιλογή, γιατί είναι δυνατό να μεταβάλλονται οι πειραματικές συνθήκες. Γενικά είναι καλύτερο να αποφεύγονται οι “ενδιάμεσες” μέθοδοι και να προτιμώνται είτε η μόνιμη είτε η μη-μόνιμη κατάσταση. Στην τεχνική της Διακύμανσης Θερμοκρασίας χρησιμοποιείται μία ενδιαφέρουσα θεώρηση, αλλά η ακρίβεια των μετρήσεων (> 5 %) που επιτυγχάνεται με τη διάταξη δεν είναι αρκετά ικανοποιητική.

Η μέθοδος του Θερμαινόμενου Σύρματος σε Μη-Μόνιμη Κατάσταση όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ιδιαίτερα δημοφιλής και εφαρμόζεται και από πολλές ερευνητικές ομάδες. Ιστορικά, αναφέρεται ότι η συγκεκριμένη τεχνική περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1888, από τον Schieirmacher [Schieirmacher A. L. (1888)], αλλά εφαρμόστηκε για πρώτη φορά για τη μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας ρευστών το 1949 από τους van der Held και van Drunen [van der Held E. F. M. and van Drunen F. G. (1949)]. Ο τρόπος που εφαρμόζεται η τεχνική στα διάφορα εργαστήρια διαφέρει σε λεπτομέρειες, οι οποίες μπορεί να έχουν σημαντική επίπτωση στην ακρίβεια και την ορθότητα των μετρήσεων.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Η θερμική αγωγιμότητα είναι η σημαντικότερη παράμετρος στην απόδοση της μεταφοράς θερμότητας μέσω ενός ρευστού. Εφόσον η θερμική αγωγιμότητα των στερεών μετάλλων είναι υψηλότερη από αυτή των ρευστών, είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι τα νανομόρια μετάλλων διαλυμένα σε ρευστά-βάσεις αυξάνουν κατακόρυφα την θερμική τους αγωγιμότητα. Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότεροι ερευνητές παραθέτουν πειραματικές μελέτες που αποδεικνύουν την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Οι μέθοδοι που αναλύθηκαν στις πιο πάνω παραγράφους έχουν χρησιμοποιηθεί στις πειραματικές μελέτες που παρουσιάζονται συνοπτικά πιο κάτω.

Το Al_3O_3 και το CuO είναι τα πιο ευρέως διαδεδομένα νανομόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί στις πειραματικές μελέτες των περισσοτέρων ερευνητών. Ακόμα και όταν το μέγεθος των νανομορίων διαφέρει, καθώς και με διαφορετικά ρευστά-βάσεις κάθε φορά, σχεδόν πάντα έχουμε αισθητή αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Ο Lee και η ομάδα του [1] έχουν κάνει τέτοιες μελέτες μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Το μέγεθος της διαμέτρου των νανομορίων κυμαινόταν από 18.6 – 23.6 nm για τον CuO και 24.4 – 38.4 nm για το Al_2O_3 . Αυτά τα νανομόρια δοκιμάστηκαν με δύο διαφορετικά ρευστά-βάσεις, το νερό και την αιθυλενογλυκόλη, και προέκυψαν οι τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί (CuO σε νερό, CuO σε αιθυλενογλυκόλη, Al_2O_3 σε νερό, Al_2O_3 σε αιθυλενογλυκόλη) . Η θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού με CuO σε αιθυλενογλυκόλη αυξήθηκε κατά 20% συγκριτικά με την θερμική αγωγιμότητα του ρευστού-βάσης(αιθυλενογλυκόλη), με περιεκτικότητα στο διάλυμα σε νανομόρια 4% κατά όγκο. Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ήταν γραμμική όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε νανομόρια.

Ο Wang και η ομάδα του [6] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο παραλλήλων πλακών σε μόνιμη κατάσταση για να μετρήσουν την θερμική αγωγιμότητα νανορευστών που περιείχαν νανομόρια Al_2O_3 και CuO . Για ρευστά-βάσεις χρησιμοποιήθηκαν νερό, αιθυλενογλυκόλη και ορυκτά έλαια. Τα αποτελέσματα και εδώ θετικά με συνεχή αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων σε σύγκριση πάντα με την αγωγή συμπεριφορά των ρευστών-βάσεων αυτών. Επίσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανομόρια είχαμε και εδώ γραμμική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας.

Ο Xuan και Ο Li [2] παρουσίασαν μια μελέτη πάνω στην θερμική αγωγιμότητα ενός νανορευστού που περιείχε νανομόρια χαλκού σε ρευστό-βάση. Τα αποτελέσματα και εδώ έδειξαν αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, και γραμμική αύξηση αυτής όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε νανομόρια. Η αναλογία της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού Cu -νερού με αυτή του νερού αυξήθηκε από 1.24 έως 1.78 όταν η περιεκτικότητα των νανομορίων στο διάλυμα κυμαινόταν από 2.5-7.5% κατά όγκο .

Ο Eastman και η ομάδα του [7] παράθεσαν μια πειραματική μελέτη στην θερμική αγωγιμότητα νανορευστού Cu - αιθυλενογλυκόλης. Το νανορευστό παρουσίασε μια ανώμαλη αύξηση της θερμικής του αγωγιμότητας. Η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε πάνω από 40% για νανορευστά με περιεκτικότητα 0.3% (κατά όγκο) νανομορίων χαλκού με διαμέτρους μικρότερες των 10 nm δισπαρμένα μέσα σε αιθυλενογλυκόλη.

Ο Xie και η ομάδα του [8] μέτρησαν την θερμική αγωγιμότητα συστημάτων διασποράς νανομορίων Al_2O_3 . Η επίδραση του pH του συστήματος διασποράς, συγκεκριμένη περιοχή επιφανείας(SSA) των νανομορίων, η κρυσταλλική δομή των νανομορίων και τέλος η θερμική αγωγιμότητα του ρευστού-βάσης εξετάστηκαν. Η προσθήκη των νανομορίων επέφερε και αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Η αύξηση της προήλθε με την σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας κατά όγκο των νανομορίων και με διαφοροποιήσεις στην τιμή του pH καθώς και με αύξηση του ισοηλεκτρικού σημείου αυτών. Επίσης σημαντικό ρόλο έπαιξαν και οι συγκεκριμένες περιοχές επιφανείας(SSA) των νανομορίων. Σε συστήματα διασποράς με την ίδια περιεκτικότητα σε νανομόρια η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκε με αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του ρευστού-βάσης. Τέλος η κρυσταλλική μορφή των νανομορίων δεν φάνηκε να έχει κάποια επίδραση στην θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού.

Ο Das και η ομάδα του [5] παρουσίασαν κάποιες πειραματικές μελέτες πάνω στην θερμική αγωγιμότητα νανορευστών CuO -νερού και Al_2O_3 -νερού. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της διακύμανσης θερμοκρασίας. Ο κατά όγκο μέσος όρος των χρησιμοποιούμενων νανομορίων ήταν διαμέτρων 38.4nm για το Al_2O_3 και 28.6nm για το CuO . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι είχαμε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας με αύξηση της θερμοκρασίας. Νανορευστά που περιείχαν μικρότερα νανομόρια(CuO) έδειξαν μεγαλύτερες διακυμάνσεις στην αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με αυτά με μεγαλύτερα νανομόρια. Μια εξήγηση μπορεί να είναι το ότι τα μικρότερα νανομόρια έχουν μεγαλύτερη ευκολία στη κίνηση και κατόπιν και μεγαλύτερη δυνατότητα να επιτύχουν υψηλότερη στοχευμένη κίνηση.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν τα νανορευστά σε μια μελέτη του Patel και της ομάδας του [9]. Η επίδραση του μεγέθους των νανομορίων, της θερμοκρασίας και των χημικών χαρακτηριστικών της επιφανειοδραστικής ουσίας στην θερμική αγωγιμότητα παρουσιάζονται. Χρυσός(Au) και ασήμι(Ag) χρησιμοποιήθηκαν σαν νανομόρια με δύο είδη επιφανειοδραστικής ουσίας, καθώς και δύο διαφορετικά ρευστά-βάσεις. Τα πειράματα έδειξαν κατακόρυφη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας όλων των παρασπόμενων νανορευστών. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα νανορευστά με νανομόρια από ασήμι είχαν τη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με αυτά του χρυσού. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι το ότι τα νανομόρια ασημιού ήταν μεγαλύτερα σε σύγκριση με αυτά του χρυσού. Τέλος σημαντικό ρόλο δείχνει να έπαιξε η σωστή επιλογή της καταλληλότερης επιφανειοδραστικής χημικής ουσίας.

Η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα μετρήθηκε από τον Xie και την ομάδα του [10] καθώς και από τον Choi και την ομάδα του [10] σε μείγματα λαδιού σε θερμοκρασία δωματίου. Η κλίμακα αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας ήταν πάνω από 2.5 σε συγκεντρώσεις 1vol.% νανοσωλήνων. Στην μελέτη του Xie [10] νανοσωλήνες άνθρακα διασπάρθηκαν σε νερό και αιθυλενογλυκόλη. Τα αποτελέσματα ήταν ότι τα νανορευστά με μια μικρή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα έοχαν σημαντική αύξηση της θερμικής τους αγωγιμότητας σε σύγκριση με τα ρευστά-βάσεις τους. Η θερμική αγωγιμότητα αυξανόταν με τη αύξηση των συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα, άλλα μειωνόταν με την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των ρευστών-βάσεων. Το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωλήνων άνθρακα δείχνει να παίζει τον καθοριστικότερο ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου.

Τέλος συγκριτικά με όλες τις μεθόδους που παρατέθηκαν η τελευταία περίπτωση που αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα έχει και την υψηλότερη και σημαντικότερη αύξηση στην θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού

7.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Καθώς έχει πλέον αποδειχθεί από τις πειραματικές μελέτες μιας πληθώρας ερευνητικών ομάδων η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών αυξάνεται ως συνάρτηση του ρευστού-βάσης και του υλικού από το οποίο προέρχονται τα νανομόρια, την συνολική επιφάνεια του υλικού(SSA) και τέλος από το σχήμα των νανομορίων. Προς το παρών δεν υπάρχουν θεωρητικοί τύποι διαθέσιμοι στην υπάρχουσα βιβλιογραφία που να προβλέπουν την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Το μοντέλο του Maxwell, το γνωστό παραδοσιακό μοντέλο αναφερόμενο στην θερμική αγωγιμότητα έχει στο παρελθόν χρησιμοποιηθεί ως μια κάποια λύση σε κolloειδή συστήματα διασποράς. Πολλά μεταγενέστερα μοντέλα πάνω στην θερμική αγωγιμότητα έχουν βασιστεί σε αυτή την θεωρία. Η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα k_{eff} θα μπορούσε να δίνεται από τον τύπο:

$$k_{eff,Maxwell} = \frac{k_p + 2k_1 + 2(k_p - k_1)\phi}{k_p + 2k_1 - (k_p - k_1)\phi} k_1$$

Όπου k_p είναι η θερμική αγωγιμότητα του μορίου, k_1 είναι η θερμική αγωγιμότητα του ρευστού και ϕ είναι η συγκέντρωση κατά όγκο των νανομορίων στο σύστημα διασποράς. Το μοντέλο του Maxwell μας δείχνει ότι η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των συστημάτων διασποράς εξαρτάται από την θερμική αγωγιμότητα των σφαιρικών νανομορίων, το ρευστό-βάση και την κατά όγκο συγκέντρωση των στερεών μορίων.

Για τα μη-σφαιρικά νανομόρια σημαντικό ρόλο παίζει και το σχήμα τους[1]. Ο Hamilton και ο Crosser ανέπτυξαν ένα μοντέλο πάνω στην αποτελεσματικότητα της θερμικής αγωγιμότητας για μείγματα δύο συστατικών. Το μοντέλο αυτό είναι συνάρτηση των νανομορίων και του ρευστού-βάσης καθώς και του σχήματος των νανομορίων. Η θερμική αγωγιμότητα ενός τέτοιου μείγματος, στο οποίο η αναλογία των δύο φάσεων είναι μεγαλύτερη από 100, μπορεί να υπολογιστεί από τον πιο κάτω τύπο[1]:

$$k_{eff,Hamilton} = \frac{k_p + (n-1)k_1 - (n-1)(k_1 - k_p)\phi}{k_p + (n-1)k_1 + (k_1 - k_p)\phi} k_1$$

Όπου n είναι εμπειρική σταθερά αναφορικά με το σχήμα και δίνεται από τη σχέση $n=3/\psi$ όπου το ψ είναι ο συντελεστής σφαιρικότητας.

Ο Xuan και ο Li [2] χρησιμοποίησαν το μοντέλο των Hamilton-Crosser για να υπολογίσουν θεωρητικά την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών και για διαφορετικές τιμές του ψ από 0.5 έως 1.0. Τα δεδομένα έδειξαν ότι τα αποτελέσματα του θεωρητικού μοντέλου για $\psi=0.7$ ήταν πολύ κοντά στα πειραματικά τους αποτελέσματα. Ο Lee και η ομάδα του[1] έδειξαν ότι οι αναλογίες της θερμικής αγωγιμότητας για $\psi=1$ (τιμή που αναφέρεται σε σφαιρικά νανομόρια) έδωσαν θεωρητικά αποτελέσματα που ήταν πολύ κοντά με τα πειραματικά τους αποτελέσματα σχετικά με την μελέτη νανορευστών με νανομόρια Al_2O_3 . Ωστόσο το ίδιο θεωρητικό μοντέλο απέτυχε να προβλέψει την θερμική αγωγιμότητα και συμπεριφορά των νανορευστών με νανομόρια CuO .

Ο Koblinski και η ομάδα του [12] πρότειναν μια περιεκτικότερη εξήγηση τεσσάρων παραγόντων που βοηθούν στην κατανόηση του μηχανισμού της μεταφοράς

θερμότητας στα νανορευστά, οι οποίοι ήταν η κίνηση Brown των νανομορίων, η μοριακή διαστρωμάτωση μεταξύ ρευστού και νανομορίων, η φύση της μεταφοράς θερμότητας ανάμεσα στα νανομόρια, και οι επιδράσεις της συσσωμάτωσης των νανομορίων μεταξύ τους. Αυτή η έρευνα οδήγησε στην σύλληψη μιας κεντρικής ιδέας για ένα γενικό θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Αυτή η έρευνα έδειξε ότι εξαιτίας της κίνησης Brown έχουμε σημαντική καθυστέρηση στην μεταφορά της θερμότητας από νανομόριο σε νανομόριο και κατά συνέπεια στο ίδιο το νανορευστό. Η παρουσία της διαστρωμάτωσης μεταξύ νανομορίου/ρευστού φέρνει όμως τα επιθυμητά αποτελέσματα με αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Σχετικά με το μέγεθος των νανομορίων έχει παρατηρηθεί ότι όσο μικρότερο το νανομόριο τόσο καλύτερα τελικά αποτελέσματα έχουμε. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι η συσσωμάτωση των νανομορίων μεταξύ τους έχει αρνητικές επιπτώσεις στην μετάδοση της θερμότητας.

Ο Wang και η ομάδα του [13] πρότειναν ένα θεωρητικό μοντέλο για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με γνώμονα τη θεωρία της διάσπασης των συσσωματωμένων νανομορίων. Συνεπώς η θερμική αγωγιμότητα δίνεται από τον τύπο:

$$k_{\text{eff,Wang}} = \frac{(1 - \phi) + 3\phi \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{cl}}(r)n(r)}{k_{\text{cl}}(r) + 2k_1} dr}{(1 - \phi) + 3\phi \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{cl}}n(r)}{k_{\text{cl}}(r) + 2k_1} dr} k_1$$

Όπου το $k_{\text{cl}}(r)$ είναι η θερμική αγωγιμότητα των συσσωματωμένων νανομορίων και $n(r)$ αναφέρεται στην λειτουργία διανομής της ακτίνας. Το συγκεκριμένο μοντέλο συγκρίθηκε επιτυχώς με τα πειραματικά τους αποτελέσματα για νανορευστά με νανομόρια CuO μεγέθους 50 nm σε νερό με συγκέντρωση νανομορίων κατά όγκο 0.25vol.%.

Ο Xue [14] πρότεινε ένα θεωρητικό μοντέλο για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Η εξέλιξη του μοντέλου αυτού βασίστηκε στην θεωρία του Maxwell, και στην θεωρία του ότι υπάρχει ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ των νανομορίων και του ρευστού, καθώς και ότι τα νανομόρια εκτελούν την ίδια ελλειπτική τροχία. Τα αποτελέσματα αυτού του μοντέλου συγκρίθηκαν με τα πειραματικά αποτελέσματα του Choi και της ομάδας του [10] για το νανορευστό με νανοσωλήνες άνθρακα σε λάδι και του Xie και της ομάδας [8] του για νανορευστό Al_2O_3 σε νερό. Οι προβλέψεις ήρθαν σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για υποτιθέμενα ίδιο πάχος ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ νανομορίων και νανορευστού της τάξεως των 3 nm, αλλά ήταν διαφορετικά για την θερμική αγωγιμότητα αυτών. Παραταύτα οι λόγοι που χρησιμοποιήθηκαν οι υποθετικές τιμές του πάχους και της θερμικής αγωγιμότητας δεν εξηγείται.

Μια εναλλακτική έκφραση για τον υπολογισμό της αποτελεσματικότητας της θερμικής αγωγιμότητας μείγματος ρευστού-στερεού είχε παρουσιαστεί από τους Yu και Choi [15]. Πρότειναν ότι ένα δομικό μοντέλο νανορευστών μπορεί να αποτελείται από ένα μαζικό ρευστό, στερεά νανομόρια και νανοστρώματα με μορφή στερεού. Ο ρόλος

των νανοστρωμάτων στερεάς μορφής να είναι σαν μία γέφυρα μεταξύ του ρευστού και των νανομορίων. Και ο τύπος που περιγράφει τις πιο πάνω συνθήκες είναι:

$$k_{\text{eff,Yu}} = \frac{k_p + 2k_1 + 2(k_p - k_1)(1 + \beta)^3 \phi}{k_p + 2k_1 - (k_p - k_1)(1 + \beta)^3 \phi} k_1$$

Οπού β είναι η κλίμακα του πάχους του νανοστρώματος σε σύγκριση με την ονομαστική ακτίνα του νανομορίου και k_{pe} η ισοδύναμη θερμική αγωγιμότητα του ισοδύναμου νανομορίου. Αυτό το μοντέλο έχει καλύτερα αποτελέσματα όταν η διάμετρος των νανομορίων είναι μικρότερη των 10nm.

Ένα άλλο καινούργιο θεωρητικό μοντέλο παρουσιάζεται από τους Jang και Choi [16]. Ο θεμελιώδης ρόλος των δυναμικών νανομορίων υπολογίστηκε για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας και στηρίζεται στους τέσσερις τρόπους μεταφοράς της ενέργειας μέσα στο νανορευστό. Αυτοί είναι : η σύγκρουση των μορίων του ρευστού-βάσης, η θερμική διάχυση των νανομορίων στο ρευστό, η σύγκρουση μεταξύ νανομορίων σύμφωνα με την κίνηση Brown, και οι θερμικές αλληλεπιδράσεις των δυναμικών νανομορίων με τα μόρια του ρευστού-βάση. Όπως και με τα αποτελέσματα του Koblinski και της ομάδας του [12] που προαναφέρθηκαν, ανακαλύφθηκε ότι η κίνηση Brown είχε λιγότερη επίδραση από τις άλλες κινήσεις και μπορούσε να παραληφθεί. Και αυτό γιατί η σύγκρουση των νανομορίων εξαιτίας της κίνησης Brown είναι μια πολύ αργή διαδικασία. Η τελική έκφραση είναι :

$$k_{\text{eff,Jang}} = k_1(1 - \phi) + k_p\phi + 3C \frac{d_1}{d_p} k_1 Re_{dp}^2 Pr\phi$$

Όπου Re_{dp} είναι ο αριθμός Reynolds που υπολογίζεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$Re_{dp} = (\bar{C}_{RM} d_p) / \nu$$

Το C είναι μια αναλογική σταθερά, το C_{RM} είναι η ταχύτητα των τυχαίων κινήσεων των νανομορίων, ν είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού-βάσης, και Pr είναι ο αριθμός Prandtl (σελ.37). Οι προβλέψεις από αυτό το μοντέλο ήρθαν σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Lee και της ομάδας του [1], του Eastman και της ομάδας του [7] και του Das και της ομάδας του. Έτσι θεωρείται το καλύτερο θεωρητικό μοντέλο μέχρι τώρα.

7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΒΡΑΣΜΟ

Όπως αναφέρεται και στον πρόλογο της παρούσας εργασίας, ο βασικός λόγος που εξετάζουμε την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών είναι η δυνατότητα χρήση τους σε συστήματα ψύξης και θέρμανσης. Εφόσον χρησιμοποιήσουμε νανορευστά σε συστήματα ψύξης σε εφαρμογές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες η όλη διαδικασία φτάνει τα όρια του βρασμού. Καθώς τα νανομόρια αυξάνουν την θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού πολλοί ερευνητές περιμένουν ότι τα νανομόρια θα επηρεάσουν και την ταχύτητα με την οποία θα φτάνουμε τα όρια βρασμού, κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.

Στις έρευνες του Das και της ομάδας του [3,4] έγιναν πειράματα έτσι ώστε να γίνει μια αξιολόγηση μέσα σε δεξαμενή στον βρασμό νανορευστών 1, 2 και 4% συγκεντρώσεως κατά όγκο νανομορίων σε νερό. Μελετήθηκαν οι επιπτώσεις των συγκεντρώσεων των νανομορίων, της διαμέτρου του θερμοαστή, και της τραχύτητας επιφανείας του θερμοαστή πάνω στα χαρακτηριστικά μεγέθη βρασμού των νανορευστών. Τα αποτελέσματα ήταν κοντά στις αρχικές προβλέψεις, δηλαδή, περίμεναν τα νανορευστά να επιταχύνουν την μεταφορά θερμότητας κατά την διαδικασία του βρασμού της δεξαμενής. Ωστόσο οι χαρακτηριστικές καμπύλες βρασμού των νανορευστών έδειξαν ότι οι επιδόσεις βρασμού του νερού επιδεινώθηκαν με την προσθήκη των νανομορίων, μέχρι το σημείο που επετεύχθη ο βρασμός. Η μετατόπιση των καμπυλών ήταν αναλογική με την συγκέντρωση των νανομορίων και εξαρτήθηκε από την τραχύτητα των σωληνώσεων, και η απόδοση της μεταφοράς θερμότητας έδειξε να αυξάνεται με την χρήση πιο λείων επιφανειών.

Από τις μελέτες του Das και της ομάδας του [3,4] φάνηκε μια επιδείνωση των χαρακτηριστικών του νερού σε σχέση με το σημείο βρασμού του με την προσθήκη των νανομορίων. Αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι δεν πήραν μετρήσεις μέχρι να φτάσουν στο σημείο βρασμού. Ο You και η ομάδα του [17] έκαναν πειραματικές μελέτες με σκόπο τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών καμπυλών και του σημείου βρασμού σε δεξαμενή που θερμαινόταν από επίπεδο τετράγωνο γυαλισμένο χάλκινο θερμοαστή σε Al_2O_3 -νερό νανορευστό. Διαφορετικοί όγκοι συγκεντρώσεων Al_2O_3 που ήταν μεταξύ 0.001 και 0.05 g/l εξετάστηκαν και στην συνέχεια συγκρίθηκαν με καθαρό νερό. Το αποτέλεσμα ήταν να έχουμε αύξηση του σημείου βρασμού των νανορευστών. Το κρίσιμο σημείο ροής της θερμότητας αυξήθηκε μέχρι και πάνω από 200% σε σύγκρισή με το καθαρό νερό, με τις συγκεντρώσεις των νανομορίων να μην ξεπερνούν τα 0.005g/l.

Μια άλλη πειραματική μελέτη με θέμα την αύξηση του κρίσιμου σημείου ροής της θερμότητας των νανορευστών έγινε από τον Vassallo και την ομάδα του [18] που μελέτησαν τα χαρακτηριστικά του βρασμού σε νανορευστά πυριτίου-νερού με 0.5% συγκέντρωση κατά όγκο. Εδώ έγινε και μία σύγκριση και με συστήματα διασποράς με μικρομόρια. Δεν παρατηρήθηκε αύξηση των θερμικών ιδιοτήτων των νανορευστών, όμως το κρίσιμο σημείο ροής της θερμότητας αυξήθηκε και με την προσθήκη νανομορίων καθώς και με την προσθήκη μικρομορίων. Με την προσθήκη των νανομορίων παρατηρήθηκε αύξηση περίπου και 3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το καθαρό νερό και τουλάχιστον 2 φορές επάνω με μικρομόρια.

Ο Zhou και η ομάδα του [19] έκαναν κάποιες μελέτες πάνω στις επιπτώσεις ακουστικών παραμέτρων, συγκέντρωσης των νανομορίων και στην υποψύξη του ρευστού πάνω στα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας του βρασμού νανορευστού ακετόνης-χαλκού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία των νανομορίων χαλκού δεν επηρέαζαν την εξάρτηση της μεταφοράς θερμότητας από την υπόψυξη του ρευστού και των ακουστικών παραμέτρων. Χωρίς την παρουσία ακουστικού πεδίου, η μεταφορά θερμότητας με βρασμό του νανορευστού μειώθηκε. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του Das και της δικής του ομάδας [3,4], σε αυτή την μελέτη δεν είχαμε μείωση της μεταφοράς θερμότητας με αύξηση της συγκέντρωσης των νανομορίων στο νανορευστό. Με την παραγωγή ενός ακουστικού πεδίου στο νανορευστό, η μεταφορά θερμότητας αυξήθηκε και η υστέρηση βρασμού εξαφανίστηκε. Συνεπώς η αύξηση έγινε προφανής με την αύξηση της υπόψυξη του ρευστού, την ένταση της ηχητικής πηγής, και την συγκέντρωση των νανομορίων.

7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Η φυσική μεταφορά μικρών μορίων σε ρευστό (κολλοειδή συστήματα μεταφοράς), έχει βρει πολλές εφαρμογές στην χημική βιομηχανία, στην βιομηχανία τροφίμων και επίσης και στους ηλιακούς συλλέκτες [20].

Συγκριτικά, η φυσική μεταφορά των μορίων στα συστήματα διασποράς είναι διαφορετική από τα καθαρά ρευστά. Η φυσική μεταφορά των μορίων σε ένα σύστημα διασποράς οδηγείται από την αστάθεια στην διανομή της πυκνότητας στο ρευστό εξαιτίας των θερμοκρασιακών διαφορών και στην διανομή της συγκέντρωσης των μορίων εξαιτίας της ιζηματογένεσης [21]. Αρκετές μελέτες αναφέρονται στην φυσική μετάδοση της θερμότητας των νανορευστών χωρίς, ή τουλάχιστον με πολύ μικρή, ιζηματογένεση.

Ο Putra και η ομάδα του [22] παρουσίασαν κάποιες πειραματικές μελέτες πάνω στην φυσική μετάδοση δύο νανορευστών οξειδίων (Al_2O_3 και CuO) – νερού μέσα σε ένα θερμαινόμενο από την μια του άκρη και ψυχόμενο από την άλλη οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο. Η εξάρτηση από παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των νανομορίων, το υλικό των νανομορίων και η γεωμετρία του κυλινδρικού δοχείου εξετάστηκαν κάτω από σταθερές συνθήκες. Με τους ίδιους λόγους διαστάσεων (μήκος και διάμετρος), η φυσική μετάδοση θερμότητας των νανορευστών ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με το ρευστό-βάση. Ωστόσο, η φυσική μετάδοση θερμότητας των νανορευστών επιδεινώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανομορίων, της αναλογίας του κυλινδρικού δοχείου, και της πυκνότητας των νανομορίων. Ακόμα και όταν το μέγεθος των νανομορίων CuO ήταν μικρότερο από αυτό των νανομορίων Al_2O_3 η επιδείνωση της μετάδοσης της θερμότητας ήταν μεγαλύτερη. Και αυτό επειδή η πυκνότητα του CuO είναι μεγαλύτερη από αυτή του Al_2O_3 .

Εξαιτίας της απουσίας πειραματικών ερευνών στην φυσική μετάδοση θερμότητας των νανορευστών, ο Khanafer και η ομάδα του [23] ανέπτυξαν ένα αναλυτικό μοντέλο για τον καθορισμό της μετάδοσης της θερμότητας στα νανορευστά. Το ρευστό υποτίθεται ότι ήταν μιας φάσης, δηλαδή ότι το ρευστό και τα νανομόρια ήταν σε θερμική ισορροπία και ροή και με την ίδια ταχύτητα. Διευκρινίστηκε ότι η κλίμακα μετάδοσης της θερμότητας αυξήθηκε καθώς το μέρος του όγκου των νανομορίων αυξανόταν με όποιο αριθμό Grashof και να δινόταν.

Ο Kim και η ομάδα του [24] κατέθεσαν μια αναλυτική έρευνα για να περιγράψουν την φυσική μετάδοση της θερμότητας των νανορευστών παρουσιάζοντας έναν καινούργιο παράγοντα f ο οποίος περιλάμβανε τις επιπτώσεις της κλίμακας της θερμικής αγωγιμότητας των νανομορίων στο ρευστό-βάση, του παράγοντα του σχήματος των νανομορίων, του μέρους του όγκου των νανομορίων, της κλίμακας της πυκνότητας των νανομορίων συγκριτικά με του ρευστού-βάση και της κλίμακας της θερμικής ικανότητας βασιζόμενη στον όγκο των νανομορίων σε σύγκριση με το ρευστό-βάση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μετάδοση της θερμότητας του νανορευστού αυξήθηκε με την αύξηση του μέρους όγκου των νανομορίων. Με σεβασμό στο μέρος όγκου των νανομορίων, καθώς η ικανότητα θερμότητας και η πυκνότητα των νανομορίων αυξήθηκε και ο παράγοντας του σχήματος και η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκαν, η μεταφορά της κίνησης έγινε με ευκολία [24].

Ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο γιατί τα αποτελέσματα από την αναλυτική προσέγγιση του Kim και του Khanafar ήταν αντίθετα με τα πειραματικά αποτελέσματα του Putra, οι λόγοι να οφείλονται στις υποθέσεις των μοντέλων.

Η προσθήκη μορίων σε μέσα μεταφοράς θερμότητας είναι γνωστή εδώ και πολύ καιρό σαν μια από τις παθητικές τεχνικές για την αύξηση της μετάδοσης της θερμότητας. Συγκριτικά πάντα με τις τεχνικές που χρησιμοποιούν μόρια μεγέθους nm και μικρομέτρων. Έτσι η χρήση διασπαρμένων νανομορίων φαντάζει όλο και περισσότερο ελκυστική. Και αυτό ειδή τα νανομόρια έχουν αυξημένες ιδιότητες χρησιμοποιούμενα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Εντωμεταξύ, δεν επιφέρουν εύκολα ιζηματογένεση με αποτέλεσμα να αποφεύγεται να φράξουν τα κανάλια ροής τους. Επίσης δεν έχουν επιπτώσεις με την πτώση πίεσης. Πριν όμως φτάσουμε στην πρακτική εφαρμογή των νανορευστών, χρειάζονται ακόμα πολλές μελέτες πάνω στην μετάδοση της θερμότητας και στα χαρακτηριστικά ροής τους.

Ο Juan και ο Roetzel [25] παρουσίασαν κάποιους συσχετισμούς για την πρόβλεψη της μετάδοσης της θερμότητας με νανορευστά χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση θεωρεί τα νανορευστά σαν ρευστό μιας και μόνο φάσης και η δεύτερη προσέγγιση τα αντιμετωπίζει σαν ένα μείγμα ρευστού-στερεού. Οι συσχετισμοί αυτοί καταλήγουν στο ότι ο μηχανισμός της μετάδοσης της θερμότητας στα νανορευστά εξαρτάται από την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του συστήματος διασποράς και από την χαοτική κίνηση των νανομορίων που επιταχύνει την ανταλλαγή ενέργειας στο ρευστό. Ωστόσο, δεν υπάρχει ακόμα πειραματική μελέτη που να επικυρώνει αυτό το μοντέλο.

Κατόπιν, ο Juan και ο Li παρουσίασαν μια πειραματική έρευνα στην μετάδοση της θερμότητας των νανορευστών και στην ροή τους. Στα πειράματα τους, ένα νανορευστό Cu-νερό χρησιμοποιήθηκε με την συγκέντρωση των νανομορίων να είναι μεταξύ 0.3 και 2% κατά όγκο και την ροή να είναι εξαναγκασμένη σε έναν ευθείο αγωγό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα διεσπαρμένα νανομόρια αύξησαν την μετάδοση θερμότητας του ρευστού-βάσης, και ότι η μετάδοση θερμότητας των νανορευστών αυξήθηκε με την ανάλογη αύξηση της ταχύτητας ροής καθώς και με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανομορίων. Η υψηλότερη αύξηση μεταφοράς της θερμότητας ήταν της τάξεως του 39% σε συγκέντρωση νανομορίων 2% κατά όγκο. Επιπλέον, τα νανορευστά δεν προκάλεσαν καμία σημαντική μεταβολή στην πτώση πίεσης.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσίασε τις μέχρι τώρα εξελίξεις πάνω σε θέματα θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών. Μέσα από την εκτενή εξέταση όλων των απαραίτητων θεωριών και πειραματικών μελετών, προέκυψαν τα πιο κάτω συμπεράσματα :

1. Τα νανορευστά που περιέχουν μικρή περιεκτικότητα σε νανομόρια έχουν ουσιαστικά υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με αυτή των ρευστών-βάσεων.
2. Δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί πιο είναι το καλύτερο μοντέλο πάνω στην θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών για να χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο χρειάζεται ακόμα περαιτέρω έρευνα.
3. Η φυσική μετάδοση της θερμότητας στα νανορευστά είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή των απλών συστημάτων διασποράς στα οποία είναι απύουσα η δυνατότητα συστηματικής αύξησης της συγκέντρωσης των μορίων [22]. Τα συμπεράσματα από τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα βρίσκονται όμως σε σύγκρουση. Σύμφωνα με τα θεωρητικά μοντέλα, η φυσική μετάδοση της θερμότητας των νανορευστών αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανομόρια κατά όγκο, το οποίο όμως δεν επαληθεύεται πειραματικά.
4. Για περιπτώσεις υψηλής ροής θερμότητας, τα πειραματικά αποτελέσματα στην μεταφορά θερμότητας σε βρασμό δεξαμενής, δεν δείχνουν κάποια αύξηση στην ταχύτητα μετάδοσης της θερμότητας του ρευστού με την προσθήκη νανομορίων σε αυτό. Ωστόσο, το κρίσιμο σημείο μετάδοσης της θερμότητας του νανορευστού αυξήθηκε δραματικά. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα νανορευστά ίσως να είναι ιδανικά για συστήματα ψύξης σε εφαρμογές που λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.
5. Τα νανομόρια που διασπείρονται στο ρευστό αύξησαν αξιοσημείωτα την μετάδοση θερμότητας σε εξαναγκασμένη ροή του ρευστού-βάσης. Με το ίδιο αριθμό Reynolds, η μετάδοση της θερμότητας του νανορευστού αυξήθηκε με την σταδιακή κατά όγκο περιεκτικότητα των νανομορίων.

Εφόσον πλέον η νανοτεχνολογία είναι σε θέση να παράγει μόρια της τάξεως των νανομέτρων, τα συστήματα διασποράς με αυτά τα νανομόρια διεσπαρμένα σε συμβατικά ρευστά μας έδωσε μια νέα κατηγορία ρευστών μετάδοσης θερμότητας. Τα νανορευστά έχουν γίνει μια καινοτόμα ιδέα στον τομέα της θερμικής μηχανικής, ωστόσο πολλά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα, έτσι χρειάζεται ακόμα περισσότερη έρευνα. Θεωρητικές και πειραματικές μελέτες, στον τομέα της μικροκλίμακας και της μακροκλίμακας χρειάζεται ακόμα να γίνουν για να υπάρξουν διευκρινίσεις πάνω στις αιτίες που προκαλούν αύξηση στη μετάδοση της θερμότητας, έτσι ώστε να μας βοηθήσουν να κατανοήσουμε καλύτερα της συμπεριφορές μεταφοράς των νανορευστών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

<http://gr.percenta.com/nanotechnology.php>

<http://el.wikipedia.org/>

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. Praveen K.Namburu,Devdatta

Praveen K. Namburu ,Devdatta P. kulkarni, Debasmita Mistra,
Debendra K. Das

- Experimental Thermal and fluid Science 32 (2007) 397-402

Experimental investigation of convective heat transfer of Al₂O₃/H₂O nanofluid in circular tube

S. Zeinali Heris, M. Nasr Esfahany, S. Gh. Etemad

- Internal journal of heat and fluid flow 28 (2007) 203-210

Preparation and heat transfer properties of nanoparticles in transformer oil dispersion as advanced energy efficient coolants

C. Choi, H.S Yoo, J. M. Oh

- Current Applied physics 8 (2008) 710-712

Heat transfer and flow behavior of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe

Yurong He, Yi Jin, Haisheng Chen, Yulong Ding, Daqiang Cang, Huilin Lu

- International journal of heat and mass transfer 50 (2007) 2272-2281

Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids

Tran X. Phuoc, Yee Soong, Minking K. Chyu

- Optics and lasers in engineering 45 (2007) 1099-1106

A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids

Hai-tao Zhu, Yu-sheng Lin, Yan-sheng Yin

- Journal of Colloid and interface Science 277 (2004) 100-103

Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al₂O₃ nanoparticles

Ji – Hwan Lee, Kyo Sik Hwang, Seok Pil Jang, Byeong HO Lee, Jun Ho Kim, Stephen U.S Choi, Chul Jin Choi

- International journal of heat and mass transfer 51 (2008) 2651-2656

Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review

S.M.S Murshed, K.C Leong, C. Yang

- Applied thermal engineering 28 (2008) 2109-2125

Shape – controlled synthesis of Cu-based nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS)

Chih-Hung Lo, Tsing-Tshih Tsung, Liang-Chia Chen

- Journal of crystal growth 277 (2005) 636-642

Enhanced thermal conductivity of TiO₂ – water based nanofluids

S.M.S Murshed, K.C Leong, C. Yang

- International journal of thermal sciences 44 (2005) 367-373

Heat transfer characteristics of nanofluids: a review

Xiang-Qi Wang, Arun S. Mujumdar

- International journal of thermal sciences 46 (2007) 1-19

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Lee S, Choi SUS, Li S, Eastman JA. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. *ASME J Heat Transfer* 1999;121:280–9.
- [2] Xuan Y, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. *Int J Heat Fluid Flow* 2000;21:58–64.
- [3] Das SK, Putra N, Roetzel W. Pool boiling characteristics of nano-fluids. *Int J Heat Mass Transfer* 2003;46:851–62.
- [4] Das SK, Putra N, Roetzel W. Pool boiling of nano-fluids on horizontal narrow tubes. *Int J Multiphase Flow* 2003;29:1237–47.
- [5] Das SK, Putra N, Thiesen P, Roetzel W. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. *ASME J Heat Transfer* 2003;125:567–74.
- [6] Wang X, Xu X, Choi SUS. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture. *J Therm Phys Heat Transfer* 1999;13:474–80.
- [7] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thomson LJ. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Appl Phys Lett* 2001;78:718–20.
- [8] Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y, Ai F, Wu Q. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *J Appl Phys* 2002;91:4568–72.
- [9] Patel HE, Das SK, Sundararajan T, Nair AS, George B, Pradeep T. Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Appl Phys Lett* 2003;83:2931–3.
- [10] Choi SUS, Zhang ZG, Yu W, Lockwood FE, Grulke EA. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspension. *Appl Phys Lett* 2001;79:2252–4.
- [11] Xie H, Lee H, Youn W, Choi M. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *J Appl Phys* 2003;94(8):4967–71.
- [12] Koblinski P, Phillpot SR, Choi SUS, Eastman JA. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *Int J Heat Mass Transfer* 2002;45:855–63.

- [13] Wang BX, Zhou LP, Peng XF. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *Int J Heat Mass Transfer* 2003;46:2665–72.
- [14] Xue QZ. Model for effective thermal conductivity of nanofluids. *Phys Lett A* 2003;307:313–7.
- [15] Yu W, Choi SUS. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model. *J Nanoparticle Res* 2003;5:167–71.
- [16] Jang SP, Choi SUS. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids. *Appl Phys Lett* 2004;84:4316–8.
- [17] You SM, Kim JH, Kim KH. Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer. *Appl Phys Lett* 2003;83:3374–6.
- [18] Vassallo P, Kumar R, Amico SD. Pool boiling heat transfer experiments in silica–water nano-fluids. *Int J Heat Mass Transfer* 2004;47:407–11.
- [19] Zhou DW. Heat transfer enhancement of copper nanofluid with acoustic cavitation. *Int J Heat Mass Transfer* 2004;47:3109–17.
- [20] Okada M, Suzuki T. Natural convection of water-fine particle suspension in a rectangular cell. *Int J Heat Mass Transfer* 1997;40:3201–8.
- [21] Kang C, Okada M, Hattori A, Oyama K. Natural convection of water–fine particle suspension in a rectangular vessel heated and cooled from opposing vertical walls (classification of natural convection in the case of suspension with a narrow-size distribution). *Int J Heat Mass Transfer* 2001;44:2973–82.
- [22] Putra N, Roetzel W, Das SK. Natural convection of nano-fluids. *Heat Mass Transfer* 2003;39:775–84.
- [23] Khanafer K, Vafai K, Lightstone M. Buoyancy-driven heat transfer enhancement in a two-dimensional enclosure utilizing nanofluids. *Int J Heat Mass Transfer* 2003;46:3639–53.
- [24] Kim J, Kang YT, Choi CK. Analysis of convective instability and heat transfer characteristics of nanofluids. *Phys Fluids* 2004;16:2395–401.
- [25] Xuan Y, Roetzel W. Conception for heat transfer correlation of nanofluids. *Int J Heat Mass Transfer* 2000;43:3701–7.
- [26] Xuan Y, Li Q. Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids. *ASME J Heat Transfer* 2003;125:151–5.