

В. В. Обанин^{1,2}, Д. Ю. Труфанов^{1,2}, А. В. Номоев³, С. П. Бардаханов¹

¹ Институт теоретической и прикладной механики СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Бурятский государственный университет
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670047, Республика Бурятия
E-mail: maestro_@ngs.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОАНЕМОМЕТРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ТЕЧЕНИЯХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ *

Экспериментально показано, что интенсивность теплоотвода от нагретой нити в среде наноразмерного порошка при их относительном движении существенно выше, чем в воздухе. В то же время, калибровочные зависимости для датчиков в порошке могут быть представлены в виде зависимости, аналогичной известному закону Кинга. Термоанемометрический способ измерений может быть источником количественной информации о внутренней структуре течений наноразмерных порошков – значений средней скорости и среднеквадратичных флуктуаций скорости. Кроме того, результаты работы могут служить основой для верификации различных подходов в механике гранулированных сред и для применений в промышленности наноразмерных порошков.

Ключевые слова: измерения, тарировка, датчики, термоанемометр, течения, нанопорошки (наноразмерные порошки), сплошная среда, двухфазная смесь.

Введение

С конца 1990-х гг. в науке все большее развитие получают исследования систем, состоящих из объектов с размерами менее 100 нанометров (нм). Это связано с необходимостью развития фундамента современных нанотехнологических подходов. В то же время малые частицы и их ансамбли на протяжении многих десятилетий являлись актуальной областью исследований в физике и химии, однако законченные теории, описывающие связь индивидуальных свойств наночастиц с их коллективным поведением пока еще не построены.

Одной из форм существования нанобъектов являются порошки, состоящие из первичных частиц с вышеуказанными размерами. Для первичного знакомства с ними на рис. 1 приведена фотография нанопорошка

диоксида кремния со средним диаметром частиц 17 нм (диаметр получен усреднением по всем видимым частицам на фотографии с электронного просвечивающего микроскопа).

Порошки очень широко используются в современной промышленности, так как являются удобным в применении состоянием исходных материалов. Часто по сравнению с монокристаллическими, жидкими или газообразными материалами их сравнительно легко получать, хранить, дозировать, смешивать, компактировать в конечные продукты, а также транспортировать. С научной точки зрения порошки как ансамбль частиц являются предметом физики гранулированных сред, в которой объединяются как представления о твердых телах, так и о жидкостях. Однако в этой области существует несколько подходов, которые мало связаны друг с другом, опирают-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства по образованию Минобрнауки РФ в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы», 2006–2008 гг. (РНП 2.1.2.3370), РФФИ (проект № 07-02-90103 «Монголия 2007–2008 гг.») и Роснауки (государственный контракт № 02.513.11.3260).

ся на отдельные эмпирические факты, и самое главное, следствия из соответствующих физических и математических моделей трудно в полной мере проверить экспериментально. Что же касается наноразмерных порошков (нанопорошков), их поведение в покое и в движении имеет особенности, требующие построения новых подходов. Поэтому, несмотря на наличие многотоннажных производств для ряда веществ, некоторые стадии реальных технологических процессов основываются на чисто эмпирических данных.

Целью настоящей работы являлось проведение экспериментальных исследований, основанных на новом подходе к описанию нанопорошков и направленных на разработку нового метода измерений в их течениях.

Теоретические основания

По-нашему мнению, основной проблемой при построении соответствующих теоретических подходов является стремление учесть индивидуальные особенности всех частиц, составляющих ансамбль. Однако нанопорошки, с одной стороны, являются двухфазными дисперсными системами, в которых твердые частицы дисперсной фазы распределены в воздухе или другой газовой среде. С другой стороны, размер их первичных частиц очень мал, и хотя они связаны силами межчастичного взаимодействия различной природы (их

обсуждение выходит за рамки настоящей статьи), нанопорошки можно было бы отнести к аэрозолям. Для аэрозолей процессы переноса описываются уравнениями, конечный вид которых зависит от числа Кнудсена:

$$\text{Kn} = \frac{l}{d},$$

где l – длина свободного пробега молекул газа, d – диаметр частицы. При $\text{Kn} < 0,1$ дисперсионная среда рассматривается как сплошная, при $\text{Kn} > 10$ процессы переноса описываются газокинетической теорией. Диапазон чисел $0,1 < \text{Kn} < 10$ или так называемый переходный режим описывается с привлечением эмпирических соотношений. В реальных нанопорошках редко реализуются ситуации, когда порошок монодисперсный, т. е. состоит из частиц одного размера (диаметра). В частности, промышленно выпускаемые порошки, использованные в данной работе, характеризуются средним размером частиц в диапазоне 7–30 нм. Если условно принять эти величины за диаметр частиц для вычисления числа Кнудсена, то окажется, что они как раз попадают в переходный диапазон ($2 < \text{Kn} < 8,6$, для обычных условий длина свободного пробега молекул воздуха составляет около 60 нм). Поэтому описывать процессы переноса в нанопорошках с помощью аэрозольных теорий затруднительно.

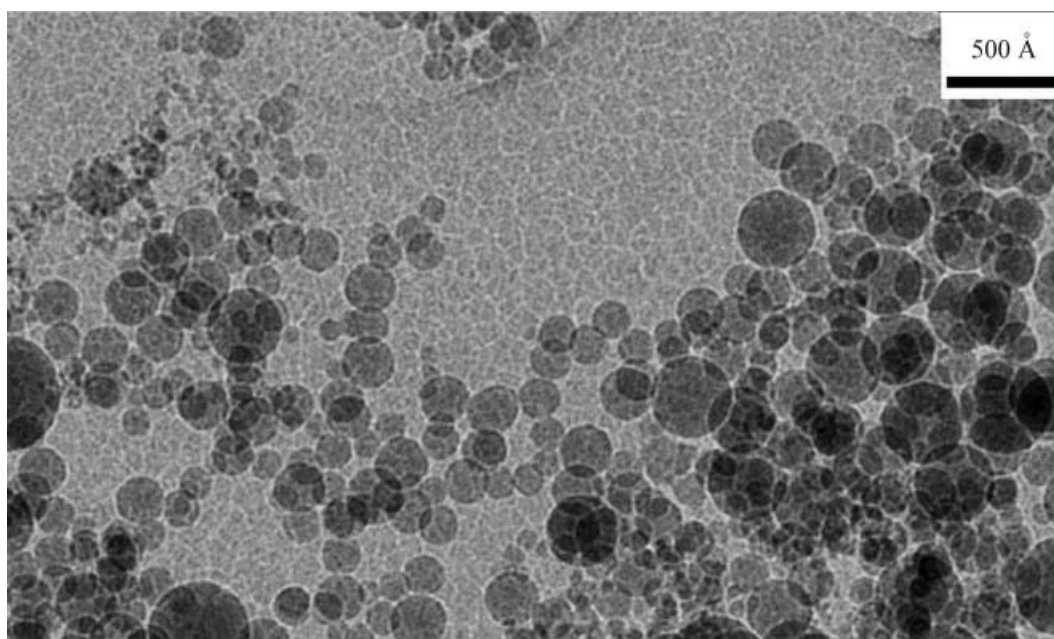


Рис. 1. Общий вид нанопорошка диоксида кремния, просвечивающая электронная микроскопия

Однако нанопорошки не являются аэрозолями. В отличие от них они являются высококонцентрированными дисперсными системами, в которых наночастицы ограничены контактами с множеством себе подобных, образуют относительно прочные агломераты, а те, в свою очередь, устойчивые пространственные структуры. Следовательно, можно, по крайней мере, для состояния покоя с большой вероятностью предполагать, что наночастицы в составе порошка практически не участвуют в броуновском движении, которое могла бы вызывать дисперсионная среда – газ.

Оценим количество и массу молекул воздуха, а также наночастиц в одном кубическом сантиметре порошка.

Для воздуха при нормальном давлении $p = 10^5$ Па, объеме $V = 10^{-6}$ м³, числе Авогадро $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$, универсальной газовой постоянной $R = 8,31$ Дж/(моль · К), температуре $T = 300$ К из уравнения состояния

$$pV = \frac{N_v}{N_a} RT$$

получаем количество молекул воздуха в 1 см³ $N_v = 2,4 \cdot 10^{19}$.

Для нанопорошков существуют различные методы определения размеров составляющих их первичных наночастиц. На практике их средний размер определяется из величины удельной поверхности, которая вычисляется из соотношения $S_{уд} = \text{площадь} / \text{масса} = 6/(d \cdot \rho)$, где d – средний размер частиц, ρ – плотность вещества частиц. Отсюда для нанопорошка оксида алюминия Al_2O_3 с $S_{уд} = 100$ м²/г, $\rho = 3,9$ г/см³ = $3,9 \cdot 10^6$ г/м³, насыпной плотностью $g = 50$ г/л = $0,05$ г/см³, в предположении, что частицы являются сферическими, получаем:

средний размер частицы $d = 6/(S_{уд} \cdot \rho) \approx 15$ нм;

массу одной частицы $m = (4/3) \cdot \pi \cdot (d/2)^3 \times \rho = 7,4 \cdot 10^{-18}$ г;

количество частиц в одном кубическом сантиметре $N_p = g/m = 6,7 \cdot 10^{15}$.

Для нанопорошка диоксида кремния SiO_2 с $S_{уд} = 380$ м²/г, $\rho = 2,2$ г/см³, насыпной плотностью $g = 50$ г/л = $0,05$ г/см³ аналогично получаем $d \approx 7$ нм, $m = 4,3 \cdot 10^{-19}$ г и $N_p = 1,2 \cdot 10^{17}$. Это означает, что для приведенных примеров отношение числа молекул воздуха к числу наночастиц в одном куби-

ческом сантиметре $N_v / N_p = 3\,500$ и 200 . Следовательно, наночастиц всего на два-три порядка меньше, чем молекул воздуха. В то же время отношение массы наночастиц к массе воздуха составляет примерно $40 : 1$.

Из вышеприведенных рассуждений следует, что нанопорошки являются высокодисперсной системой связанных наночастиц, размеры и количество которых сопоставимы с размерами и количеством молекул, с малым количеством дисперсионной (газовой) среды, присутствием которой, по-видимому, можно пренебречь. Заметим, что плотность («насыпная») порошков, хотя и велика по сравнению с плотностью газа, все же она на порядки меньше плотности вещества в компактном состоянии. Опыты показывают, что такая система может сжиматься во много раз без восстановления первоначального объема. Текучесть нанопорошков затруднена, они определенно не являются ньютоновскими средами. В зависимости от химического состава могут накапливать электрические заряды различного знака, т. е. в целом нанопорошки представляют собой сложные, но в высокой степени однородные среды. В настоящей работе предполагается подход, позволяющий отвлечься от индивидуальных свойств частиц и представить нанопорошки как континуум или новый тип сплошной среды [1]. Такую среду можно называть «легкой жидкостью» или «тяжелым газом». В теоретическом плане ее описания можно было бы строить при помощи уже известных макрофункций с учетом некоторых поправок в уравнениях состояния, движения и теплопереноса, учитывающих специальный характер взаимодействия наночастиц и их агломератов между собой.

Оборудование и методика эксперимента

Одним из преимуществ предложенного подхода является возможность использования широко применяемого в механике жидкости и газа термоанемометрического метода исследований [2] для получения количественных данных. Впервые термоанемометр для исследования течений в нанопорошках использовался в [1; 3].

Термоанемометр – прибор для измерения скорости потока жидкости или газа от $0,1$ м/с и выше, принцип действия которого основан на зависимости между скоростью пото-

ка и теплоотдачей проволоочки, помещенной в поток и нагретой электрическим током. Количество тепла, передаваемое нагретой проволоочкой потоку жидкости (газа), зависит от физических характеристик движущейся среды. Для получения значений средней скорости и среднеквадратичных флуктуаций скорости (уровня турбулентности в потоке) необходимо калибровать каждый датчик термоанемометра, т. е. определять зависимость показаний прибора от истинных значений скорости набегающего потока среды. Для уже изученных сред эта работа сводится к определению калибровочных коэффициентов в известной зависимости. Для газов зависимость описывается законом Кинга:

$$E^2 = A + Bu^N,$$

где u – измеряемая скорость; E – электрическое напряжение, характеризующее интенсивность теплоотвода; N – показатель степени (для воздуха близок к 0,5); A и B – постоянные коэффициенты. В общем случае других сред могут меняться не только коэффициенты и показатель степени у скорости, но и весь вид зависимости.

Целью экспериментальной части данной работы являлось определение калибровочной зависимости датчиков термоанемометра при обтекании их потоком нанопорошков.

Для жидкостей и газов процесс тарировки (калибровки) хорошо отработан. Принципиально он выглядит как обтекание неподвижного датчика набегающим потоком и параллельное определение скорости набегающего потока независимым методом (например, для

газов трубой Пито – Прандтля). В нашем случае из-за особенностей движения дисперсных сред моделировать непрерывное (континуальное) движение порошка затруднительно. Тем не менее, в настоящей работе была создана установка для тарировки датчиков термоанемометра (рис. 2). В ней исследуемый порошок остается неподвижным и его плотность не меняется в зависимости от скорости набегающего на датчик потока. Ее основным элементом является цилиндрический пластиковый сосуд с внутренним диаметром 0,36 м, заполненный порошком (толщина слоя 5 см) и вращающийся на оси, которая приводится в движение электродвигателем.

Частота оборотов используемого двигателя зависит от подаваемого напряжения, которое регистрируется вольтметром V_I . Для уменьшения погрешности, связанной с нестабильностью частоты вращения и питания, был разработан источник питания с регулятором и чувствительной обратной связью по схеме, предложенной В. Мордовским (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Датчик был закреплен в неподвижной державке на высоте 2–3 см от дна (примерно в середине слоя порошка), на расстоянии R от оси вращения перпендикулярно радиусу и вдоль набегающего потока так, чтобы нить датчика была перпендикулярна дну. На некотором расстоянии R от оси вращения (более 10 см) набегающий на нить датчика поток порошка можно считать локально прямолинейным и перпендикулярным к нити. Датчик соединялся с термоанемометром, в качестве которого использовался термоанемометричес-

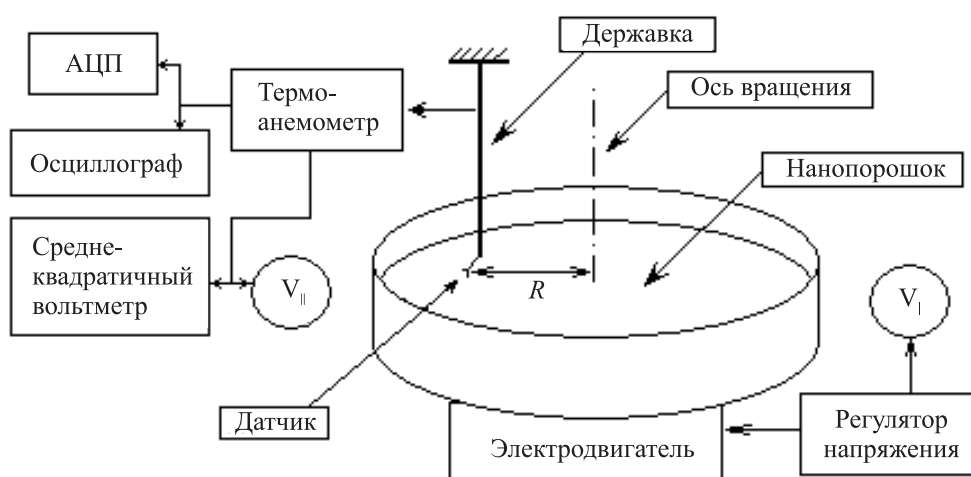


Рис. 2. Схема установки для тарировки датчиков

кий мост постоянного сопротивления фирмы DANTEC. Сигнал с выхода моста подавался на вольтметр и среднеквадратичный вольтметр. Форма сигнала контролировалась с помощью осциллографа. При необходимости в установке использовался АЦП. Процесс тарировки датчика заключался в получении зависимости напряжения E (на рис. 2 это вольтметр $V_{||}$) на выходе моста термоанемометра от задаваемой частоты вращения сосуда, а значит и скорости u на определенном радиусе R .

В работе использовались миниатюрные датчики тех же форм и размеров, что и применяемые при измерениях в газовых средах, в частности в воздухе [4]. Диаметр датчика составлял 1,8 см, для минимизации влияния державки была выбрана длина корпуса 5 см. В качестве чувствительного элемента датчика использовалась позолоченная вольфрамовая нить диаметром 6 мкм и длиной 1,5 мм. На мосту устанавливался перегрев 1,8 – типичная величина для обеспечения достаточной чувствительности при измерениях в воздухе.

В качестве рабочей среды был выбран Таркосил Т-20 – нанопорошок аморфного гидрофильного диоксида кремния (SiO_2) со средним размером исходных частиц 13 нм и узким распределением частиц по размерам, с удельной поверхностью 200 м²/г и насыпной плотностью 62 г/л. Он является одним из представителей линейки оксидов кремния, производимых на опытном производстве в Новосибирске [5] и являющихся аналогами зарубежных, широко используемых в про-

мышленности. Не выделяясь среди других какими-либо особенностями, данный порошок представляет собой среду со свойствами, характерными для известного класса нанопорошков, носящих название аэросилы.

Результаты исследований

На рис. 3 в координатах $E^2(u^{0,5})$ показаны тарировочные зависимости для одного и того же датчика в воздухе и в исследуемой среде (нанопорошке).

Видно, что в этих координатах экспериментальные данные для течения в нанопорошке диоксида кремния и в воздухе могут быть аппроксимированы линейными зависимостями: для датчика в нанопорошке при малых скоростях $E^2 = 3,06 + 3,08\sqrt{u}$; а в воздухе $E^2 = 0,236 + 0,07\sqrt{u}$, где u – скорость потока. По приведенным выше зависимостям можно предположить, что при обтекании нагретой нити датчика теплоотвод в порошке примерно в 40 раз больше, чем в воздухе, при одной и той же скорости.

На рис. 4 представлен пример реализации сигнала термоанемометра при обтекании датчика порошком. Видно, что применение термоанемометрического способа измерений позволяет получать не только средние скорости, но, по-видимому, и среднеквадратичные пульсации скорости внутри порошка, а также и мгновенные скорости.

Использование полученных тарировочных зависимостей позволяет оценить уровень флуктуаций. Их среднеквадратичное значение составляет 0,12 В, т. е. порядка 6 % от среднего уровня сигнала.

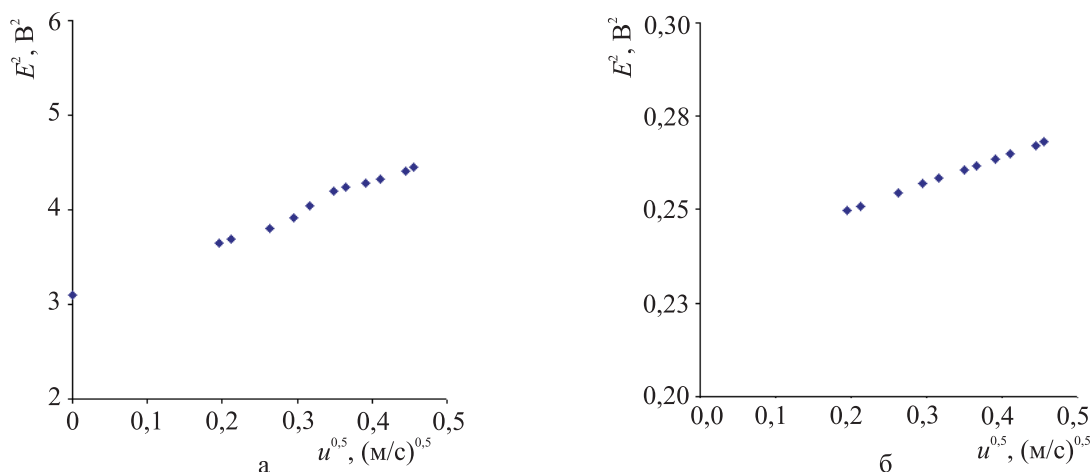


Рис. 3. Тарировочные зависимости датчика термоанемометра: а – в нанопорошке; б – в воздухе

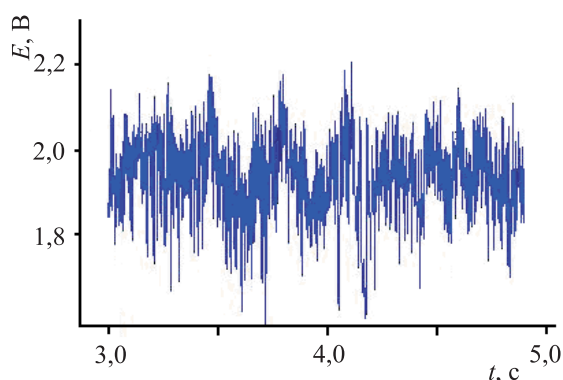


Рис. 4. Флуктуации сигнала термоанемометра,
 $u = 0,1$ м/с

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что термоанемометрический метод может быть использован для измерений в течениях наноразмерных порошков. Получены тарировочные зависимости для воздуха и нанопорошка. Обнаружено, что теплоотвод в порошке от нагретой нити датчика термоанемометра существенно выше, чем в воздухе. Теплоотдача, обусловленная конвективным движением воздуха в порошке намного ниже, чем при измерениях в воздухе, что позволяет применять термоанемометрию в диапазоне скоростей, существенно более низких по сравнению с воздухом.

Установлено, что термоанемометрический способ позволяет измерять мгновенные скорости течения в нанопорошке, что открывает перспективы детального изучения внутренней структуры потока, в частности получение спектральных данных. В соединении

с подходом к нанопорошкам как к новому типу сплошной среды полученные результаты могут быть основой для проверки соответствующих теорий, в том числе, возможно, и существующих подходов к описанию гранулированных сред.

Список литературы

1. Bardakhanov S. P. Flow of Media with High Nanoparticle's Concentration // International Symposium «Sedimentation and sediment transport»: Proceedings. Monte Verita, Switzerland: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 137–142.

2. Брэдишоу П. Введение в турбулентность и ее измерение. М., 1974.

3. Бардаханов С. П., Козлов С. А. Термоанемометрические измерения в течениях нанодисперсных порошков // Тез. докл. VIII Междунар. конф. «Устойчивость течений гомогенных и гетерогенных жидкостей». Новосибирск, 2001. С. 16–17.

4. Косорыгин В. С. Лабораторный комплекс для изготовления термоанемометрических датчиков с нагреваемой нитью. Новосибирск, 1982. 20 с. (Деп. в ВИНТИ 02.08.1982, № 4166-82).

5. Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Куксанов Н. К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.

Материал поступил в редколлегию 24.12.2007