

Ph.D. Dissertation



**Research on heat and mass transfer mechanisms
and optical character of nanofluids**

By

Fang Xiaopeng

Supervised by Prof. Xuan Yimin

Nanjing University of Science & Technology

March, 2013

声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名：方晓鸣 2013年3月5日

学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名：方晓鸣 2013年3月5日

摘 要

1995年,美国 Argonne 国家实验室的 Choi 在国际上首次提出了纳米流体的概念:即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级的金属或非金属氧化物粒子,形成一类新的传热冷却工质。纳米流体的概念一经提出,立即引起了国内外研究者的关注。作为一种新型的功能流体,纳米流体拥有一些特殊的性质。纳米流体的传热特性、传质特性以及光学特性是其三个重要的物性,已有的实验研究已经表明纳米流体在传热、传质以及光学领域有很好的应用前景。目前,人们对于纳米流体的研究还不够深入,纳米流体各种特性的机理尚不清楚。进一步开展纳米流体各种特性的机理研究,有助于加深人们对纳米流体的认知,能够促进纳米流体的工程应用,是非常有意义的工作。本文围绕纳米流体的传热、传质以及光学特性开展了研究工作,探索了纳米流体的导热机理、传质机理以及光吸收特性机理,为纳米流体的应用提供了理论指导。本文的主要工作包括以下几个方面:

1. 纳米流体导热机理的研究

自纳米流体的概念被提出以来,人们就一直关注纳米流体的传热特性。研究者们对纳米流体的导热系数进行了大量的实验及理论研究。实验结果表明纳米流体的导热系数比基液的导热系数有了很可观的提高。人们考虑各种因素,提出了很多理论模型来解释纳米流体的导热机理,但目前还没有一种完善的理论。纳米流体内部的能量传递是一个非常复杂的过程,传统的导热模型不能解释纳米流体中的传热过程。要搞清楚纳米流体的导热机理,还需要进一步更深入的研究。

本文首先对已经报道的关于纳米流体导热系数的研究结果进行了分析总结,搞清楚了影响纳米流体导热系数的各种因素。纳米流体的导热系数可以看作静态导热系数与动态导热系数之和。本文综合考虑影响纳米流体导热系数的各种因素,分别建立了纳米流体的静态导热系数模型和动态导热系数模型。利用本文建立的理论模型,结合实验结果对纳米流体的导热机理进行了研究,搞清楚了影响纳米流体导热系数的主要因素。对于纳米粒子具有磁性的纳米磁流体,其导热系数在外加磁场作用下是各向异性的。目前关于这方面的理论研究很少,本文结合了纳米磁流体微结构的动力学模拟以及纳米流体的静态导热系数模型,对纳米磁流体的各向异性导热机理进行了研究。首先详细分析了纳米磁流体中磁性粒子受到的各种作用力,建立了磁粒子受力模型及运动方程。在此基础上,运用动力学方法模拟了在有、无外加磁场作用两种情况下纳米磁流体的微观聚集结构。然后利用纳米流体的静态导热模型计算了不同结构的纳米磁流体的各向异性导热系数。研究表明,外加磁场作用下磁性粒子沿着磁场方向形成了链状结构,这种链状结构为流体内部的传热提供了有效的通路,使得纳米磁流体在沿着链方向的导热系数大

于垂直于链方向的导热系数, 纳米磁流体导热系数的各向异性特征会随着外加磁场强度的增大而变得更加明显。

2. 纳米流体强化传质研究

关于纳米流体强化传质的研究处于起步阶段, 研究结果比较少。本文从理论和实验两个方面对纳米流体的传质过程进行了探索, 较为完整地研究了纳米流体的强化传质机理。

(1) 理论研究方面

分析了悬浮纳米粒子的布朗运动对于纳米流体内部传质过程的影响, 并根据热质比拟理论, 得到了纳米流体有效传质扩散系数的准则方程。通过对纳米流体传质过程的理论分析, 搞清楚了影响纳米流体传质扩散系数的主要因素。

(2) 实验研究方面

根据 Taylor 分散法的思路, 设计出了能够定量测量纳米流体传质扩散系数的实验系统。测量了不同温度(15°C、20°C、25°C)条件下罗丹明 B 在不同粒子体积份额(0.1%~0.5%)的 Cu-水以及 Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数, 研究了纳米流体中粒子体积份额、温度以及基液属性等因素对传质的影响。结果表明悬浮纳米粒子的不规则运动强化了基液内的传质过程。罗丹明 B 在纳米流体中的扩散系数要大于其在基液中的扩散系数, 且扩散系数随着粒子体积份额的增大而增大。当粒子体积份额相同时, 扩散系数随着温度的升高而增大。罗丹明 B 在 Cu-水纳米流体中的扩散系数要大于其在 Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数。

本文对纳米流体强化传质所做的理论和实验上的探索性工作, 帮助我们搞清楚了影响纳米流体传质的一些主要因素, 对于促进纳米流体在工程中的应用起到了指导作用。

3. 纳米流体光学特性研究

影响纳米流体光学特性的重要参数是纳米流体的消光系数。本文从实验和理论两个方面对纳米流体的消光系数进行了研究。由于纳米磁流体有特殊的磁光效应, 其在光学领域的应用前景比普通的纳米流体更加广泛。本文用新建的理论模型重点研究了纳米磁流体在外加磁场作用下的光学各向异性机理。

(1) 实验研究方面

根据薄膜透射原理, 建立了可以测量纳米流体消光系数的实验方法。首先用该方法测量了水在不同波长下的消光系数, 并与文献值进行了对比。分析表明该实验方法适合测量纳米流体的消光系数, 有较高的精度。然后用该方法测量了不同粒子体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数, 为接下来的理论研究提供了实验数据。

(2) 理论研究方面

建立理论模型, 引入了 T 矩阵算法, 考虑纳米流体中粒子的聚集结构特性以及粒子之间的多次散射, 建立了一种可以精确计算纳米流体消光系数的理论方法。用该方法对

不同体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数进行了计算，并与本文的实验结果进行了对比。计算结果与实验结果符合的很好。为了研究纳米磁流体的光学各向异性机理，首先利用本文所建立的动力学方法模拟得到了纳米磁流体在外加磁场作用下的微观结构，然后用本文的理论方法计算得到了纳米磁流体各向异性的消光系数。利用该方法分析了粒子粒径、体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响。研究表明：在外加磁场作用下，磁性纳米粒子会沿着磁场方向形成链状聚集结构，正是这种各向异性的聚集结构导致了纳米磁流体的消光系数出现了各向异性特征。在平行于磁场方向，纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而减小，直到达到恒定值；在垂直于磁场方向，若入射光的偏振方向与磁场方向平行，纳米磁流体的消光系数大于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而增大；若入射光的偏振方向与磁场方向垂直，纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而减小。

关键词：纳米流体，纳米磁流体，导热系数，强化传质，光学特性，各向异性，消光系数

Abstract

In 1995, the concept of nanofluids was first proposed by Choi who was worked at Argonne National Laboratory of the United States. Nanofluids refer to a new class of heat transfer fluids by suspending nanoscaled metallic or nonmetallic particles in base fluids. Since the born of nanofluids, it had attracted the attention of researchers. As a new type of functional fluids, nanofluids have some special characters. The heat and mass transfer characters and the optical character are three of the most important characters of nanofluids. Reported experimental studies have shown that nanofluids have a good prospect of application in heat and mass transfer and optical engineering. So far, our knowledge about nanofluids is not deep enough to explain the special characters of nanofluids. Further studies about the characters of nanofluids are necessary. The research work of this paper focuses on the heat and mass transfer characters and the optical character of nanofluids. The mechanisms of heat conduction, mass transfer and the optical absorption of nanofluids are investigated to provide theoretical guidance for the application of nanofluids. The main research work of this paper includes the following aspects.

1 Research on the mechanism of heat conduction of nanofluids

Since the concept of nanofluids have been proposed, many attentions have been paid to the heat transfer character of nanofluids. A lot of experimental researches about the thermal conductivity of nanofluids have been reported. Experimental results showed that the thermal conductivity of nanofluids is remarkably higher than that of base fluid. Considering various factors, researchers had proposed many theoretic models to explain the mechanism of the thermal conductivity of nanofluids. But there is not a perfect model, the mechanism is still unclear. In order to make the heat conduction mechanism of nanofluids clear, further research is needed.

Based on analyzing the reported researches about the thermal conductivity of nanofluids, the factors which affect the thermal conductivity of nanofluids were summarized. The thermal conductivity of the nanofluids can be regarded as the sum of the static thermal conductivity and the dynamic thermal conductivity. In this paper, by considering the various factors which affect the thermal conductivity of nanofluids, the static thermal conductivity model and the dynamic thermal conductivity model of nanofluids are proposed. The heat conduction mechanism of nanofluids is studied by the proposed thermal conductivity model and the main factors which affect the thermal conductivity of nanofluids are found. The thermal conductivity of magnetic nanofluids is anisotropic in the presence of an external magnetic

field because of the magnetic nanoparticles. At present, few theoretical studies about this have been reported. In this paper, combining the dynamics simulation of magnetic nanofluids' microstructure and the static thermal conductivity model of nanofluids, the anisotropic heat conduction mechanism of magnetic nanofluids is studied. First, the force models and motion equations of magnetic particles are established by considering the various forces acting on the magnetic particles. On this basis, the microstructures of magnetic nanofluids in the presence of different magnetic field are obtained by dynamics simulations. Then, the anisotropic thermal conductivity of magnetic nanofluids is calculated by the static thermal conductivity of nanofluids. The results show that in the presence of an external magnetic field, the magnetic particles form chain-like structures along the direction of the magnetic field. The chain-like structures provide an effective heat transfer pathway in the fluid so that the thermal conductivity of magnetic nanofluids along the chain direction is bigger than that perpendicular to the chain direction. The anisotropic feature of the thermal conductivity becomes more evident with increasing the external magnetic field strength.

2 Research on the enhanced mass transfer of nanofluids

The study of mass transfer of nanofluids is in the initial stage, few researches about this have been reported. This paper studies the mechanism of mass transfer of nanofluids from both theoretical and experimental aspects.

(1) Theoretical research

The effect of Brownian motion of the suspended nanoparticles on the mass transfer of nanofluids is analyzed. Based on the similarity theory of heat and mass transfer, the criterion equation of effective mass diffusivity of nanofluids is proposed. By the theoretical analysis of mass transfer in nanofluids, the main factors which affect the mass diffusivity of nanofluids are found.

(2) Experimental research

According to the idea of the Taylor dispersion method, an experimental system for measuring the mass diffusivity of nanofluids is devised. In order to investigate the effect of particle volume fraction, temperature and the base fluid properties on the mass diffusivity of nanofluids, we measured the mass diffusivities of Rhodamine B in both Cu-water and Cu-ethylene glycol nanofluids at different temperatures (15 °C, 20 °C, 25 °C). The particle volume fraction of the nanofluids is from 0.1% to 0.5%. The experimental results show that the mass transfer in fluid is strengthened by the suspended nanoparticles. The mass diffusivity of Rhodamine B in nanofluids is larger than that in base fluid and the mass diffusivity increases with increasing the particle volume fraction. For a given particle volume fraction, the

mass diffusivity increases with the increasing the temperature. The mass diffusivity of Rhodamine B in Cu-water nanofluids is greater than that in Cu-glycol nanofluids.

The exploratory work in this paper on the mass transfer of nanofluids has figured out the key factors that affect the mass transfer of nanofluids. This work plays a guiding role in promoting the application of nanofluids in engineering.

3 Research on the optical character of nanofluids

The extinction coefficient of nanofluids is an important parameter which affects the optical character of nanofluids. In this paper, the extinction coefficient of nanofluids is studied from both experimental and theoretical aspects. Because of the special magneto-optical effects, the magnetic nanofluids are more applicable in optical engineering than the ordinary nanofluids. In this paper, the optical anisotropy mechanism of magnetic nanofluids is researched by the new theoretical model.

(1) Experimental research

Based on the film transmission principle, the experimental method for measuring the extinction coefficient of nanofluids is established. The extinction coefficients of the water at different wavelengths are measured and compared to the literature value. The results indicate that the present method is suitable for measuring the extinction coefficient of the nanofluids and has high accuracy. Then the extinction coefficients of Fe_3O_4 -water nanofluid with different particle volume fractions are measured for providing experimental data for the next theoretical research.

(2) Theoretical research

Based on T-matrix method and considering the particle aggregation microstructure and the multiple scattering between nanoparticles, a theoretical method for the extinction coefficient of magnetic nanofluids is proposed. By using the proposed method, the influence of particle diameter, particle volume fraction and external magnetic field on the extinction coefficient of magnetic fluid is studied and the mechanism of the anisotropic optical character of magnetic fluid is explored. The results show that the extinction coefficients of magnetic fluid increase linearly with the increase of particle volume fraction. For a given particle volume fraction, the larger the particle diameter, the bigger the extinction coefficient is. In the presence of an external magnetic field, the microstructure of magnetic fluid presents anisotropic feature which causes the optical property of magnetic fluid presents anisotropic feature. The extinction coefficient of magnetic fluid along the magnetic field direction is smaller than that without external magnetic field and the extinction coefficient decreases with the increase of the magnetic field strength. For the extinction coefficient of magnetic fluid perpendicular to

the magnetic field direction, there are two different results. When the polarization direction of the incident light is parallel to the magnetic field, the extinction coefficient of magnetic fluid is bigger than that without external magnetic field and the extinction coefficients increase with the increase of the magnetic field strength. But when the polarization direction of the incident light is perpendicular to the magnetic field, the extinction coefficient of magnetic fluid is smaller than that without external magnetic field and the extinction coefficients decrease with the increase of the magnetic field strength.

Key words: nanofluids, magnetic nanofluids, thermal conductivity, enhanced mass transfer, optical character, anisotropic, extinction coefficient

此页不缺内容

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
目 录	IX
主要符号及单位表	XIII
1 绪论	1
1.1 研究的背景和意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 纳米流体导热系数研究进展	2
1.2.2 纳米流体传质特性研究进展	13
1.2.3 纳米流体光学特性研究进展	15
1.3 本文工作的主要内容	18
2 纳米流体导热系数研究	21
2.1 引言	21
2.2 纳米流体静态导热系数模型	21
2.2.1 数值计算方法	22
2.2.2 修正 Maxwell 公式	28
2.2.3 纳米粒子表面的纳米层对导热的影响	32
2.3 纳米流体动态导热系数模型	34
2.3.1 数学模型	35
2.3.2 纳米粒子聚集对导热系数的影响	39
2.4 用导热系数模型研究纳米流体的导热机理	41
2.4.1 纳米粒子聚集对纳米流体导热系数的影响	42
2.4.2 纳米粒子属性对纳米流体导热系数的影响	45
2.4.3 纳米粒子尺寸对纳米流体导热系数的影响	45
2.4.4 粒子体积份额对纳米流体导热系数的影响	46
2.4.5 温度对纳米流体导热系数的影响	47
2.5 本章小结	49
3 纳米磁流体各向异性导热研究	50
3.1 引言	50
3.2 纳米磁流体微结构数值模拟方法	50
3.2.1 粒子受力作用模型	50
3.2.2 运动方程求解	57

3.2.3 模拟参数设置.....	58
3.2.4 模拟结果及分析.....	59
3.3 纳米磁流体各向异性导热系数的研究.....	65
3.3.1 纳米磁流体微结构模拟参数的确定.....	65
3.3.2 粒子表面纳米层导热系数的确定.....	66
3.3.3 计算结果及分析.....	66
3.4 本章小结.....	69
4 纳米流体强化传质研究.....	71
4.1 引言.....	71
4.2 纳米流体强化传质的理论分析.....	71
4.2.1 纳米粒子的布朗运动对传质的影响.....	71
4.2.2 热质比拟确定纳米流体的有效传质扩散系数的表达式.....	72
4.3 纳米流体强化传质系数的实验测定.....	75
4.3.1 实验原理及方法.....	75
4.3.2 实验系统.....	76
4.3.3 实验步骤.....	81
4.3.4 实验可靠性验证.....	81
4.3.5 罗丹明 B 在纳米流体中的扩散系数.....	83
4.4 本章小结.....	87
5 纳米流体光学特性研究.....	88
5.1 引言.....	88
5.2 纳米流体消光系数的实验测量.....	88
5.2.1 实验原理及方法.....	88
5.2.2 纳米流体薄膜的制备.....	89
5.2.3 误差分析.....	91
5.2.4 不同体积份额纳米流体消光系数的测量结果及分析.....	93
5.3 纳米流体消光系数的理论计算.....	95
5.3.1 基于纳米流体微结构的消光系数的计算方法.....	95
5.3.2 纳米磁流体各向异性消光系数的研究.....	105
5.4 本章小结.....	109
6 结束语.....	110
6.1 主要研究结论.....	110
6.2 主要创新点.....	113
6.3 下一步研究展望.....	114

致 谢	116
攻读博士学位期间已发表的相关论文	117
参考文献	118

此页不缺内容

主要符号及单位表

a	热扩散率, m^2/s	n	经验形状因子
A	Hamaker 常数		折射率
	截面积, m^2	\mathbf{n}	磁矩单位向量
B	磁感应强度, Gs	N	粒子数
c	定压比热容, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$	Nu	努谢尔特数
$C_{cluster}$	粒子之间的聚集参数	Pr	普朗特数
C_{ext}	消光截面	q	热流, W/m^2
$C_{interact}$	粒子之间相互影响参数	Q_{ext}	粒子的消光系数
C_x	x 方向的结构特征参数	\mathbf{r}	相对位置矢量, m
D	粒子的直径, m	R	粒子半径, m
	传质扩散系数, m^2/s		相关系数
D_0	基液传质扩散系数, m^2/s		反射率
D_{ad}	附加传质扩散系数, m^2/s	R_c	截断半径, m
e_{ij}	相对位置单位向量	Re	雷诺数
E	能量, J	Sc	施密特数
F	力, N	Sh	薛伍德数
F_g	浮力大小, N	T	温度, K
g	重力加速度, $9.8\text{m}/\text{s}^2$		透射率
h	换热系数, $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$	T	磁力矩, $\text{N}\cdot\text{m}$
H	磁场强度, A/m	v	速度, m/s
I	转动惯量, $\text{kg}\cdot\text{m}^2$	V	体积, m^3
J	电流密度矢量, A/m^2		
k	导热系数, $\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$		希腊字母
	消光系数	ϕ	粒子体积份额
k_B	波尔兹曼常数, $1.38\times 10^{-23}\text{J}/\text{K}$	ψ	粒子的球形度
L	距离, m	α	粒子与基液的导热系数比
	厚度, m		对流传质扩散系数, m^2/s
m	质量, kg		吸收系数
\mathbf{m}	磁矩, $\text{A}\cdot\text{m}^2$	δ	纳米层的厚度, m
M	磁化强度 A/m		分散剂层厚度, m
	溶质的量	ρ	密度, kg/m^3
μ	动力黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$		势能, J

μ_0	真空中的磁导率	ey	y 方向有效
λ	波长, m	ez	z 方向有效
λ_h	磁场强度参数	f	基液
λ_m	磁偶作用强度参数	h	外加磁场
λ_s	分散剂层作用强度参数	i	粒子 i
σ	标准差	j	粒子 j
ε_r	介电常数	m	磁偶作用
ξ_r	转动阻力系数	nf	纳米流体
ξ_t	平动阻力系数	p	粒子
上下角标		s	排斥作用
eff	有效	v	范德华作用
ex	x 方向有效	x	x 轴方向
		y	y 轴方向
		z	z 轴方向

1 绪论

1.1 研究的背景和意义

随着科学技术的飞速发展和能源问题的日益突出,热交换设备的传热负荷和传热强度日益增大,传统的纯液体换热工质已很难满足一些特殊条件下的传热与冷却要求,低传热性能的换热工质已成为研究新一代高效传热冷却技术的主要障碍。由于固体颗粒的导热系数比液体大几个数量级,许多学者进行了大量关于在液体中添加固体粒子以提高其导热系数的理论和实验研究,并取得了一些成果。然而,由于毫米或微米级悬浮粒子在实际应用中容易引起热交换设备磨损及堵塞等不良结果,大大限制了其在工业实际中的应用。随着纳米科技的发展,1995年,美国 Argonne 国家实验室的 Choi 等^[1]率先提出了纳米流体的概念:即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或非金属氧化物粒子,形成一类具有高导热系数、均匀、稳定的新型传热冷却工质。纳米流体的概念一经提出,立刻引起世界各国学术界的关注,美国、中国、日本、韩国等国的一些学者开展了相应的研究工作,研究表明在液体中添加纳米粒子,显著增加了液体的导热系数,增加了液体的传热性能。纳米流体在强化传热领域有很好的应用前景。如在能源、化工、微电子、信息等领域,传统的导热流体,如水、油、乙二醇等,其导热系数较低,纳米流体可以作为替代它们的一种新型的传热工质。开展纳米流体强化传热机理研究,搞清楚影响纳米流体强化传热的主要因素,对于促进纳米流体在传热领域的应用有重要的意义。

当纳米流体中的纳米粒子是具有磁性的铁磁粒子时,纳米流体就成为了纳米磁流体。纳米磁流体是一类特殊的纳米流体,兼有磁体的磁性和液体的流动性,具有磁化特性、流变特性等性能,受到国内外研究人员的关注。其实纳米磁流体的研究始于 20 世纪 60 年代的美国,早于纳米流体概念的提出。世界许多国家相继开展了纳米磁流体的基础和应用性研究,并将其应用领域很快推广到航空航天、机械、化工、环保、医疗等诸多领域^[2-5]。我国 70 年代中期开始研制纳米磁流体,并已用于密封、止推轴承等。后来,随着科技的不断发展,纳米磁流体的应用领域也不断拓展,多用于机械润滑,动态密封,无声的快速印刷,半导体,传感器和生物医学等领域^[6-10]。近年来,随着纳米磁流体研究的深入,人们发现纳米磁流体不仅具有磁性质,应用于密封、润滑等场合,而且纳米磁流体还具有独特的流动和热性能,可以应用于强化传热技术^[11-15]。当外加磁场作用于纳米磁流体时,它的一些热物性参数(如粘度、密度、比热、导热系数和扩散系数等)会随着外加磁场的强度、方向以及磁场性质的变化而改变,从而成为一种可控的传热介质。开展纳米磁流体各向异性导热机理研究,探索外加磁场对纳米磁流体导热系数的控制,对于推广纳米磁流体在传热领域的应用有重要的指导意义。

纳米流体在强化传热方面的成功应用使人们看到了纳米流体在强化传质方面的潜能。近年来,一些研究者已经开始了对于纳米流体传质特性的研究。研究者^[16]通过实验观测发现染色滴在水基纳米流体中的传质扩散速度要远快于其在纯水水中的传质扩散速度。在制冷剂和水的混合物中加入 CuO 纳米粒子能强化 HFC134a (CH_2FCF_3) 的形成和分裂过程中的传热和传质^[17]。Al₂O₃ 纳米粒子的加入能够明显强化氨水鼓泡的吸收过程^[18]。以上实验均表明悬浮的纳米粒子能够强化流体中的传质过程,纳米流体在强化传质领域也有很好的应用前景。开展纳米流体强化传质机理的研究,对于拓展纳米流体的工程应用有重要的指导意义。

由 Mie 散射理论可知,粒子对光有着吸收和散射作用。对于纳米级的微小粒子,其对光的作用主要是吸收,散射较弱。因此,在流体中添加纳米粒子能增强流体对入射光的吸收。考虑到纳米流体能够有效吸收太阳辐射,一些学者尝试将纳米流体应用于直接吸收式太阳能集热器,利用纳米流体直接吸收太阳辐射,然后通过换热装置将纳米流体中的热能传给液体。研究发现这种直接吸收式太阳能集热器比平板式太阳能集热器有更高的效率。纳米流体在储能方面有很好的工程应用前景。决定纳米流体光学特性的主要因素是其内部粒子对光的吸收和散射。因此当纳米流体内部粒子的分布结构特征发生改变时,其光学特性也会发生变化。纳米磁流体中的粒子具有磁性,当外加磁场作用时,粒子的分布结构特征会发生变化,使得纳米磁流体有许多特殊的光学性质,如双折射,磁光效应等。研究者利用磁流体的磁光效应设计了很多光学器件,如磁场感测器、光快门、光调变器、可调光栅等。纳米磁流体在光学领域有很好的应用前景。对纳米磁流体的光学特性进行研究,分析影响纳米磁流体光学性质的主要因素,搞清楚磁流体光学特性的控制机理,对于指导纳米磁流体的应用有重要的意义。

综上所述,纳米流体作为一种新型的功能流体,拥有一些特殊的性质。纳米流体的传热特性、传质特性以及光学特性是其三个重要的物性,已有的实验研究已经表明纳米流体在传热、传质以及光学领域有很好的应用前景。目前,人们对于纳米流体的认识还不够深入,纳米流体各种特性的机理尚不清楚。开展纳米流体各种特性的机理研究,对于促进纳米流体的应用有重要的指导意义。本文拟从实验及理论方面开展对纳米流体传热特性、传质特性及光学特性的研究,探索外加磁场对纳米磁流体传热及光学特性的控制机理。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 纳米流体导热系数研究进展

工作流体的热导率是影响其传热特性的重要参数。工程中常用的传热流体如水、乙二醇等的导热系数都比较低。为了取得更好的换热效率,人们尝试着提高工作流体的导

热系数。有一种办法就是在流体中加入导热系数更高的固体颗粒。人们发现在液体中加入毫米或微米级的固体颗粒确实可以提高液体的导热系数，但是加入液体的固体颗粒会带来几个问题。一、粒子会对流道产生磨损；二、粒子在重力作用下沉降可能堵塞流道；三、粒子的存在会增加压降。由于以上的几个缺点的存在，上述增加流体导热系数的方法在工程上没能实现。后来，随着纳米科技的发展，人们可以制造得到尺寸为纳米级别的固体颗粒。Masuda 等^[19](1993)尝试着用尺寸更小的纳米级别的固体颗粒来代替微米级的颗粒加入液体当中，效果得到明显的改善。液体的导热系数得到提高，同时颗粒也能较长时间的悬浮在液体中而不发生沉降。1995 年，美国实验室的 Choi 等^[1]率先提出了纳米流体的概念：即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或非金属氧化物粒子，形成一类具有高导热系数、均匀、稳定的新型传热冷却工质。Hu 和 Dong^[20](1998)的研究表明，在润滑油中添加了纳米粒子，可减小流动摩擦阻力系数，起到抗磨损的作用。因此，与在液体中添加毫米或微米级固体颗粒相比，纳米流体更适于实际应用。

随着纳米流体的诞生，人们开始关注这种新型的流体，关于纳米流体的研究报道也越来越多。近十几年来，国内外有大量关于纳米流体导热特性的实验及理论研究。这些研究表明，纳米流体的导热系数和纯液体相比得到了很大的提高。为了搞清楚纳米流体导热系数的机理，很多研究者尝试着提出各种理论模型来解释这种机理，但目前还没有一个大家公认模型，纳米流体导热机理仍然存在着争论，需要进一步的研究。

关于纳米流体导热系数的研究报道很多，接下来本文将分为实验和理论两部分对研究现状进行综述，目的是搞清楚影响纳米流体导热的各种因素。

1.2.1.1 实验方面的研究进展

导热系数是衡量流体强化传热能力的重要参数，纳米流体的导热系数更是研究者们关注的热点。瞬态热线法^[21-23]、热针法^[24,25]和准稳态平板法^[26]是常用的液体导热系数测试方法。其中，瞬态热线法能克服对流引起的误差，测量结果更为准确可靠，应用更加广泛。但是迄今为止，经济实用的应用瞬态热线法测量流体导热系数的成型仪器还未普及。研究者一般采用自己设计组装的测试系统来研究纳米流体的导热系数。国际上一些研究小组各自对纳米流体的导热系数进行了实验测量，他们研究了纳米粒子的体积份额、材料物性、尺度、形状以及温度等因素对纳米流体导热系数的影响。纳米粒子的种类主要包括 Cu、Al、Ag、Au 等金属以及 Al₂O₃、CuO、SiO₂、TiO₂ 等氧化物，还有碳纳米管。他们的实验结果一致表明，纳米流体的导热系数要高于基液的导热系数，纳米粒子的加入强化了流体内的传热。关于纳米流体导热系数的实验报道很多，本文选取了具有代表性的一些研究结果，分析了不同因素对纳米流体导热系数的影响。

1. 粒子体积份额对纳米流体导热系数的影响

关于纳米粒子体积份额对导热系数影响的实验研究很多。早在 1993 年，Masuda 等

[19]用两步法制备得到了不同体积份额的 Al_2O_3 -水, SiO_2 -水, TiO_2 -水等纳米流体, 并测量了它们在不同温度下的导热系数。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 纳米粒子的粒径分别为 13nm、12nm、27nm。实验结果表明, 纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增加近似线性增加。温度为 31.85°C 时, 粒子体积份额为 4.3% 的 Al_2O_3 -水纳米流体的导热系数比纯水提高了 32.4%。

Lee 等^[27](1999)用气相冷凝法制备得到了粒径为 38.5nm 的 Al_2O_3 粒子以及粒径为 23.6nm 的 CuO 粒子, 并分别将它们分散在水和乙二醇中制备得到了不同体积份额的 Al_2O_3 -水、 Al_2O_3 -乙二醇、 CuO -水、 CuO -乙二醇四种纳米流体。在室温下测量了它们的导热系数。结果表明, 各种纳米流体的导热系数都随着粒子体积份额的增大而增加。其中, 粒子体积份额为 4% 的 CuO -乙二醇纳米流体的导热系数提高得最多, 约 23%。同年, Wang 等^[33]实验研究了粒子为 CuO (23nm)和 Al_2O_3 (28nm), 基液分别为水、乙二醇、机油、泵油等几种不同纳米流体的导热系数。它们的结果也表明了纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增加而近似线性增大。对比 Lee 和 Wang 的实验结果可发现, 它们测量得到的 CuO -乙二醇的导热系数随粒子体积份额增加的斜率几乎相等。

Das 等^[28](2003)测量了温度分别为 21°C 、 36°C 以及 51°C 时, 不同体积份额的 Al_2O_3 -水和 CuO -水纳米流体的导热系数。对比 Lee 和 Das 的实验结果可以发现, 它们测量得到的 Al_2O_3 -水纳米流体的导热系数基本相同。

以上的实验研究均表明纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增加而增大, 且增加的趋势近似线性。但也有一些研究者得到了不同的实验结果。Choi 等^[29](2001)实验研究了粒子为多壁碳纳米管, 基液为机油的纳米流体的导热系数。它们的实验结果显示纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增加出现了非线性增大。Choi 等认为导热系数出现非线性增加的原因是粒子之间的相互作用。

2005 年, Murshed 等^[30]用热线法测量了不同体积份额的 TiO_2 -水纳米流体在室温下的导热系数。他们的实验结果也显示了导热系数随着粒子体积份额的增加出现了非线性的增大。Murshed 等认为导热系数非线性增大的原因是分散剂的使用以及超声波震荡的结果。

大量实验已经证明纳米流体的导热系数会随着粒子体积份额的增加而增大, 但是导热系数随着粒子体积份额的变化机理仍然值得我们研究。因为随着粒子体积份额的增大, 粒子之间靠得更近, 相互作用增强, 粒子的运动速度会受到影响, 所以我们需要综合考虑其它的因素来研究纳米粒子的体积份额对纳米流体导热系数的影响。

2. 纳米粒子属性对纳米流体导热系数的影响

常见的纳米流体中的纳米粒子材料大体分为两类: 金属 (如 Cu 、 Al 、 Ag 等) 和金属氧化物 (如 Al_2O_3 、 CuO 等)。各种不同材料的热物性是不同的。常温下, 金属的导热系数要远大于金属氧化物的导热系数。如, Cu 的导热系数为 $401\text{W/m}\cdot\text{K}$, CuO 的导热系

数为 $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。Al 的导热系数为 $237 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ， Al_2O_3 的导热系数为 35 。各种材料的比热容也不同，如，Cu 的比热容为 $386 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ，CuO 的比热容为 $41.88 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 。Al 的比热容为 $902 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ， Al_2O_3 的比热容为 $765 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 。纳米粒子的热物性影响着纳米流体的导热系数。从已报道过的不同物性纳米流体导热系数的实验结果的对比中，我们可以对这种影响机理有初步的认识。

Lee 等^[27](1999) 测量了粒径为 23.6nm 的 CuO-乙二醇纳米流体的导热系数。粒子的体积份额为 $1.0\%\sim 4.0\%$ ，纳米流体的比导热系数（纳米流体导热系数与基液导热系数的比值）为 $1.05\sim 1.23$ 。Xie 等^[31](2002) 测量了粒径为 26nm 的 Al_2O_3 -乙二醇纳米流体的导热系数。粒子体积份额为 $1.8\%\sim 5.0\%$ ，纳米流体的比导热系数为 $1.06\sim 1.18$ 。以上两种纳米流体的基液均为乙二醇，当粒子体积份额相同时，导热系数的值也相差不多。李强等^[32](2003) 测量了粒径为 26nm 的 Cu-乙二醇纳米流体的导热系数。粒子体积份额为 $0.2\%\sim 2.5\%$ ，纳米流体的比导热系数为 $1.04\sim 1.31$ 。对比以上三个实验结果可以发现，在粒子体积份额相同的情况下，粒子为 Cu 的纳米流体导热系数要远大于粒子为 Al_2O_3 和 CuO 的纳米流体导热系数。值得注意的是，Cu 的导热系数要远大于 CuO 和 Al_2O_3 的导热系数，CuO 和 Al_2O_3 的导热系数相差不多。

李强等^[32](2003) 测量了粒径相同(20nm)的 Cu-水和 Al-水纳米流体的导热系数。粒子体积份额为 $1.0\%\sim 3.0\%$ 的 Cu-水纳米流体的比导热系数为 $1.12\sim 1.29$ ；体积份额为 $1.0\%\sim 5.0\%$ 的 Al-水纳米流体的比导热系数为 $1.035\sim 1.23$ 。比较发现，当粒子体积份额相同，粒子粒径亦相同时，Cu-水纳米流体的导热系数要高于 Al-水纳米流体的导热系数。因为 Cu 的导热系数要远高于 Al 的导热系数，这个实验结果表明纳米粒子的材料属性影响了纳米流体的导热系数。

从以上实验结果的对比我们可以看出，纳米粒子材料的热物性是影响纳米流体导热系数的因素之一，选择导热系数高的纳米粒子(如金属粒子)能更好地提高纳米流体的导热性能。

3. 基液属性对纳米流体导热系数的影响

纳米流体是由粒子和基液组成的混合物，基液的热物性和流动特性影响着纳米流体的性质。纳米流体内部的热量传递过程有基液的扩散导热，也有纳米粒子运动引起的微对流换热。基液导热系数的变化，必然会引起纳米流体导热系数的改变。另外，由爱因斯坦公式可知，基液的粘度决定着纳米粒子的布朗运动强度。基液粘度越小纳米粒子的布朗运动越剧烈，纳米流体内部的微对流换热越强。因此，基液属性是影响纳米流体导热系数的一个重要因素。

1999 年，Wang 等^[33]以 Al_2O_3 和 CuO 为纳米粒子，以水、乙二醇、机油等为基液，制备得到了不同种类的纳米流体，并测量了不同种类纳米流体的导热系数。结果表明：对于纳米粒子为 Al_2O_3 的纳米流体，当基液为乙二醇时的比导热系数最大。基液为机油

时,比导热系数稍小。当基液为水和泵油时,比导热系数更小;对于纳米粒子是 CuO 的纳米流体,当基液是水和乙二醇时,纳米流体的比导热系数基本相同。

2002年,为了研究基液对纳米流体导热系数的影响,Xie等^[34]以 Al_2O_3 为纳米粒子,以蒸馏水、甘油、乙二醇、泵油、乙二醇水溶液、甘油水溶液等液体为基液,制备得到了不同种类的纳米流体,并测量了它们的导热系数。结果发现纳米流体的比导热系数随着基液导热系数的增加而减小。2008年,Chopkar等^[36]也研究了基液对纳米流体导热系数的影响。他们选择了 Al_2Cu 和 Ag_2Al 作为纳米粒子,水和乙二醇作为基液。研究发现水基的纳米流体有更高的比导热系数。体积份额为 2% 的 Ag_2Al -水纳米流体的导热系数比水的导热系数提高了一倍多。

以上的实验研究均表明了基液的物性影响着纳米流体的导热特性。但是从已有的实验结果中,并不能直观地得出基液对纳米流体导热系数的影响规律。我们需要综合其它的一些影响因素,通过理论分析来搞清楚基液对纳米流体导热系数的影响机理。

4. 纳米粒子尺度对纳米流体导热系数的影响

通过控制实验条件,可以制备得到不同粒径的纳米粒子。纳米粒子的尺度是影响纳米流体导热系数的又一个重要因素,一些研究者对此进行了实验研究。李强等^[32](2003)分别测量了粒径为 20nm 和 100nm 的 Cu-水纳米流体导热系数。对于前者,粒子体积份额为 1.0%~3.0%,纳米流体的比导热系数为 1.12~1.29;对于后者,粒子体积份额为 1.0%~5.0%,纳米流体的比导热系数为 1.08~1.45。对比发现,当体积份额相同时,粒径为 20nm 时的导热系数大于粒径为 100nm 时的导热系数。

Chon等^[29](2005)测量了粒子体积份额为 1.0%,温度分别为 21℃ 和 71℃ 时不同粒径的 Al_2O_3 -水纳米流体的导热系数。温度为 21℃,当粒径为 11nm 时,纳米流体的比导热系数为 1.09;当粒径为 47nm 时,比导热系数为 1.03;当粒径为 150nm 时,比导热系数为 1.004。很明显,纳米粒子的粒径越小,纳米流体的导热系数越大。当温度为 71℃ 时,导热系数随着粒子粒径的减小而增加得更加明显。

Liu^[36](2006)等测量了不同粒子粒径、不同体积份额的 Cu-水纳米流体的导热系数。粒子体积份额为 0.1%,粒径分布为 50~100 的纳米流体的比导热系数为 1.24。而体积份额相同,粒子粒径分布为 100~300 的纳米流体的比导热系数为 1.11,比前者减小了约 10%。

以上的实验结果表明,在其它条件不变的情况下,纳米粒子的粒径越小,纳米流体的导热系数越大,粒径小的纳米粒子更有利于增强流体内部的传热过程。

5. 纳米粒子的形状对纳米流体导热系数的影响

在纳米流体的制备过程中,对纳米粒子的形状控制是比较困难的,目前比较常见的纳米粒子形状为球形和圆柱形。关于纳米粒子形状对纳米流体导热系数影响的研究比较少。Murshed等^[30](2005)测量了两种 TiO_2 -水纳米流体的导热系数。一种 TiO_2 粒子是直径

为 15nm 的球形粒子, 另一种 TiO_2 粒子是尺度为 $10\text{nm} \times 40\text{nm}$ 的棒状粒子。这两种纳米流体的粒子体积份额都是 0.5%~5.0%, 前者的比导热系数为 1.05~1.30, 后者的比导热系数为 1.08~1.33。实验结果表明, 在粒子体积份额相同的情况下, 粒子形状为棒形的纳米流体的导热系数大于粒子形状为球形的纳米流体的导热系数。

Xie 等^[37](2002)分别测量了粒子形状为球形(26nm)和圆柱形(600nm)的 SiC-水纳米流体, 前者的粒子体积份额为 0.78%~4.18%, 比导热系数为 1.03~1.17。后者的粒子体积份额为 1.0%~4.0%, 比导热系数为 1.06~1.24。他们还测量了两种 SiC-乙二醇纳米流体的导热系数; 当粒子形状为球形, 粒子体积份额为 0.89%~3.5%时, 比导热系数为 1.04~1.13; 当粒子形状为圆柱形, 粒子体积份额为 1.0%~4.0%时, 比导热系数为 1.06~1.23。实验结果表明, 在粒子体积份额相同的情况下, 粒子形状为圆柱形的纳米流体的导热系数大于粒子性状为球形的纳米流体的导热系数。

以上的实验研究表明, 纳米粒子的形状对纳米流体的导热系数存在着一定的影响, 但这种影响的机理目前还不清楚, 有待进一步的研究。

6. 温度对纳米流体导热系数的影响

随着温度的升高, 纳米流体基液的导热系数将发生变化, 基液的粘度会变小, 纳米粒子在基液内的布朗运动会变得更加剧烈。温度是影响纳米流体导热系数的一个重要因素。为了研究纳米流体的导热系数随温度的变化规律, 一些研究者测量了不同温度下纳米流体的导热系数。

李强等^[32](2003)测量了 Cu-水纳米流体在不同温度下的导热系数。粒子粒径为 26nm, 粒子体积份额为 1.0%~2.0%。当温度为 30℃时, 比导热系数为 1.14~1.24; 当温度为 40℃时, 比导热系数为 1.17~1.28; 当温度为 50℃时, 比导热系数为 1.21~1.31; 当温度为 60℃时, 比导热系数为 1.23~1.33。实验结果表明, Cu-水纳米流体的导热系数随着温度的升高有所增大。

Wen 等^[38](2004)分别测量了温度为 20℃和 45℃时 MWCNT-水纳米流体的导热系数。MWCNT 的体积份额为 0.04%~0.84%, 直径为 20~60nm。当测量温度为 20℃时, 比导热系数为 1.04~1.24; 当测量温度为 45℃时, 比导热系数为 1.05~1.31。与李强等^[32]的实验结论相似, MWCNT-水纳米流体的导热系数随着温度的升高增大了。

Ding 等^[39](2006)也对不同温度下 MWCNT-水纳米流体的导热系数进行了测量。粒子体积份额为 0.05%~0.49%。当测量温度为 20℃时, 比导热系数为 1.00~1.10; 当测量温度为 25℃时, 比导热系数为 1.07~1.27; 当测量温度为 30℃时, 比导热系数为 1.18~1.79。考虑粒子体积份额为 0.49%时的情况: 当温度为 30℃时, 纳米流体的比导热系数为 1.79, 比温度为 20℃时的 1.10 提高了 60%多, 纳米流体的导热系数随着温度的升高有了明显的提高。

以上的研究均表明, 在其它条件不变的情况下, 纳米流体的导热能力会随着温度的

升高而增强。

7. 纳米粒子聚集对纳米流体导热系数的影响

纳米粒子的聚集是纳米流体中常有的现象。纳米粒子的聚集可能对纳米流体的导热系数产生影响。2006年, Hong等^[40]以 Fe-乙二醇纳米流体为例对此进行了研究。实验过程中, 他们利用超声波对纳米流体进行振动。振动不同的时间后立即对纳米流体的导热系数进行测量。结果发现, 振动时间越长, 纳米流体的导热系数越大。当振动的时间足够长时, 纳米流体的导热系数不再随着振动时间的增加而变化。另外, 他们还发现, 当不进行振动时, 纳米流体的导热系数会随着放置时间的增加而变小。他们对纳米流体中的粒子聚集结构尺寸进行了观测, 结果发现, 聚集尺寸随着纳米流体放置时间的增长而增大。通过以上的实验结果, 他们认为粒子聚集结构的尺寸影响了纳米流体的导热系数。另外, 纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增大呈现非线性增大的趋势。他们认为这是因为粒子体积份额越大粒子聚集的速度越快造成的。

同年, Zhu等^[41]实验研究了粒子聚集对 Fe_3O_4 -水纳米流体导热系数的影响。他们认为纳米流体的导热系数之所以比基液的导热系数有很大的提高, 是因为纳米粒子会聚集或者形成链状排列。

以上两位研究者所选择的纳米粒子都是铁磁粒子, 铁磁粒子之间会因为磁相互吸引而更容易发生聚集。他们的实验研究均表明了纳米粒子的聚集对纳米流体导热系数有较大的影响。这种影响机理尚不清楚, 有待进一步研究。

8. pH 值对纳米流体导热系数的影响

研究 pH 值对纳米流体导热系数影响的报道比较少, 2002年, Xie等^[31]测量了 Al_2O_3 -水、 Al_2O_3 -乙二醇、 Al_2O_3 -机油等纳米流体的导热系数。结果表明纳米流体的导热系数随着液体 pH 值的增加而减小, 并且纳米流体导热系数随粒子体积份额的变化规律也受到 pH 值的影响。当 pH 值为 2.0 时, 粒子体积份额为 5% 的 Al_2O_3 -水纳米流体的比导热系数是 1.23, 当 pH 值为 11.5 时, 比导热系数变为 1.19。他们认为 pH 值对纳米流体导热系数的影响是因为 pH 值的变化引起了纳米粒子等电离点的改变以及粒子流动性的改变, 从而影响了流体内部的传热。2009年, Wang等^[42]研究了 pH 值对 Cu-水、 Al_2O_3 -水纳米流体导热系数的影响。研究发现, 纳米流体的导热系数会随着 pH 值的变化而改变。为了得到最大的导热系数, Cu-水纳米流体的最佳 pH 值为 9.5, Al_2O_3 -水纳米流体的最佳 pH 值为 8.0。他们认为当 pH 值达到最佳时, 纳米粒子表面的电荷量会增加, 此时粒子之间的相互排斥力增大, 有效阻止了粒子之间的聚集从而使纳米流体的导热系数达到最大值。

以上的研究表明 pH 值是影响纳米流体导热系数的一个因素。pH 值对纳米流体导热系数的影响机理如下: pH 值反映了流体中的离子浓度, 纳米流体中的离子浓度影响着纳米粒子的表面双电层厚度, 从而影响着纳米粒子之间的相互作用力。当粒子之间的双电

层排斥力比较弱的时候, 粒子更容易相互吸引而聚集在一起。当 pH 值合适的时候, 纳米粒子之间不容易发生聚集, 纳米流体的稳定性会更好。由前文的分析可知, 纳米粒子的聚集结构会影响纳米流体的导热系数。pH 对纳米流体导热系数的影响, 就是通过影响纳米流体中的粒子聚集结构而产生的。

9. 外加磁场对纳米磁流体导热系数的影响

纳米磁流体是一类特殊的纳米流体, 在外加磁场的作用下, 磁性纳米粒子会相互吸引而聚集在一起。纳米磁流体在外加磁场作用下的聚集结构特征已经引起了研究者的兴趣。Monte Carlo (MC)方法、Brownian Dynamics (BD)方法和 Molecular Dynamics (MD)方法等数值模拟方法被广泛地应用于研究不同外加磁场作用下的纳米磁流体的微观结构。Sato 等人应用 MC 方法^[43-45]、BD 方法^[46]模拟研究了纳米磁流体在不同外加磁场作用下的微观结构, 并对各种情况进行了分析比较。Enomoto 等^[47]应用 MD 方法, 模拟研究了在不同外加磁场条件下, 纳米磁流体中磁性粒子为球形和椭圆形两种情况下的纳米磁流体的微观结构。李强等^[48]应用 MD 方法对纳米磁流体在有无外加磁场条件下的微观结构进行了模拟, 并详细分析了粒子之间的相互作用强度、外加磁场强度等因素对纳米磁流体内部粒子聚集结构的影响。所有研究结果均表明, 在外加磁场作用下纳米磁流体内部磁性粒子会沿磁场方向形成链状结构, 且链状结构特征随着粒子磁性的增加和外加磁场强度的增加而更加明显。这种磁性粒子聚集结构的变化必将影响着纳米磁流体内部的能量传递过程。

纳米磁流体的诞生早于纳米流体概念的提出, 但人们一直关注的是纳米磁流体的磁学效应以及其在机械传动方面的应用, 直到近些年人们才开始关注纳米磁流体的传热特性。2005 年, 李强等^[49]设计实验系统研究了 Fe-水纳米磁流体在磁场强度为 0~240Gs 的均匀磁场作用下的导热特性。它们测量了粒子体积份额为 1%~5%的 Fe-水纳米磁流体在垂直于磁场方向以及平行于磁场方向的导热系数。结果表明, 在外加磁场作用下, Fe-水纳米磁流体的导热系数出现了各向异性特征。纳米磁流体在沿着磁场方向的导热系数随着外加磁场强度的增大而增大; 纳米磁流体在垂直于外加磁场方向的导热系数随着外加磁场强度的改变无明显变化, 与不加磁场时的值相当。当粒子体积份额为 5%, 不加磁场作用时, 纳米磁流体的比导热系数为 1.149。当外加 240Gs 的均匀磁场作用时, 纳米磁流体在垂直于外加磁场方向的比导热系数为 1.154, 而在平行于磁场方向的比导热系数为 1.25, 导热各向异性特征很明显。

2007 年, Philip 等^[50]测量了不同体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体在磁场强度为 0~500Gs 的外加均匀磁场作用下的导热系数。结果表明, 纳米磁流体平行于磁场方向的导热系数随着外加磁场强度的增大而先增大后减小。粒子体积份额不同, 导热系数达到最大值所需的磁场强度也不同。当粒子体积份额为 6.3%, 外加磁场强度为 82Gs 时, 相对导热系数达到最大值, 比基液的导热系数提高了近 300%。他们认为纳米磁流体导热系

数随外加磁场的变化规律是由于磁粒子所形成的链状结构决定的。

以上的实验研究表明了外加磁场可以影响纳米磁流体的导热系数, 使得其导热系数表现出各向异性特征。但目前纳米磁流体各向异性导热机理尚不清楚, 关于这方面的理论研究甚为缺乏。开展纳米磁流体各向异性导热的理论研究, 搞清楚外加磁场对纳米磁流体导热系数的影响机理, 实现对纳米磁流体导热系数的控制, 是很有意义的工作。

1.2.1.2 理论方面的研究进展

大量的实验研究表明, 在基液中添加纳米粒子可以显著增加流体的导热系数, 起到了强化流体导热的效果。纳米流体强化导热系数的机理已成为了人们研究的热点, 众说纷纭, 目前还没有一个统一的结论。虽然纳米流体强化导热的机理很复杂, 但研究者基本上是从两个方面入手来研究的:

(1) 纳米流体组成结构的改变。纳米流体是在基液中加入固体纳米颗粒而得到的。基液的导热系数要远小于固体粒子的导热系数, 在基液中加入导热系数更大的固体纳米颗粒, 必然会增强流体内部的热量传递过程。

(2) 纳米粒子的无规则布朗运动引起了流体内部的微对流传热。尺度为纳米级的固体颗粒会在基液中受到液体分子的碰撞作无规行走。纳米粒子的这种无规律运动就相当于给基液的一种搅动, 会引起基液内部的微对流。因此, 纳米流体内部的传热过程不仅有导热, 还有微对流换热。

1. 组成结构的变化对纳米流体导热系数的影响

早在 1881 年, Maxwell^[51]就给出了计算两相复合物(球形粒子均匀分散于连续相介质中)有效导热系数的理论公式:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + k_f - \phi(k_f - k_p)}{k_p + k_f + \phi(k_f - k_p)} \quad (1.2.1)$$

式中, k_{eff} 是两相混合物总的导热系数, k_p 是离散相粒子的导热系数, k_f 是连续相的导热系数, ϕ 是粒子的体积份额。

Maxwell 模型忽略了粒子之间的相互影响, 只适用于粒子体积份额较小的情况。当粒子形状不是球形时, Maxwell 模型也不再适用。

一些研究者^[52-54]对 Maxwell 的工作进行了改进, 他们考虑了粒子之间的相互作用得出了更精确的模型, 适用于计算粒子体积份额较大时的情况。但他们提出的公式中需要引入一些参数或级数的计算, 要比 Maxwell 公式复杂。所以在工程计算中, 大家还是习惯用 Maxwell 公式。

1962 年, Hamilton 和 Crosser^[55]提出了一个计算固-液两相悬浮液导热系数的经典公式。他们除了考虑粒子的体积份额外, 还考虑了粒子的形状对导热系数的影响。该公式为:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)\phi(k_f - k_p)}{k_p + (n-1)k_f + \phi(k_f - k_p)} \quad (1.2.2)$$

式中, n 是经验形状因子, $n = 3/\psi$, ψ 是指粒子的球形度。球形度定义为: 一个球形粒子的表面积与一个等体积的其它形状的粒子的表面积之比。所以, 当粒子形状为球形时, $n=3$ 。此时, Hamilton & Crosser 公式与 Maxwell 公式完全相同。

2. 纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响

Jang 等^[56](2004)提出纳米粒子的布朗运动是影响纳米流体导热系数的主要因素。他们认为纳米流体内部的能量传递是以下四种方式: (1) 基液分子之间的碰撞交换; (2) 纳米粒子内部的热扩散; (3) 纳米粒子之间的碰撞交换; (4) 运动的纳米粒子与基液分子之间的热量交换。基于以上假设, 他们建立了理论模型来预测纳米流体的导热系数。Prasher 等^[57](2005)分析了 Jang 等所建立的导热模型, 认为 Jang 模型中的一些假设是不合理的。他们认为纳米粒子布朗运动引起的流体内部局部对流是影响纳米流体导热的主要原因, 通过分析给出了描述布朗运动引起的局部对流对导热系数影响的理论公式, 并整合了 Maxwell 导热公式, 提出了预测纳米流体导热系数的基于布朗运动的对流导热模型。该模型考虑了粒子尺寸, 基液属性, 粒子与基液间的接触热阻, 温度等因素对纳米流体导热系数的影响。与 Prasher 的研究思路相似, 还有一些研究者^[58,59]也考虑了纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响, 给出了不同的计算纳米流体导热系数的模型。

以上研究者都认为纳米粒子的布朗运动是影响纳米流体导热系数的一个重要因素, 他们将纳米流体的导热系数分为静态导热系数和动态导热系数两部分。对于静态导热系数, 他们利用经典的 Maxwell 公式或者 Hamilton & Crosser 公式来计算。对于动态导热系数, 他们给出了各自不同的计算模型。纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响机理还存在着争论, 有待进一步的研究。

3. 纳米粒子聚集对纳米流体导热系数的影响

由胶体理论可知, 纳米粒子之间存在着范德华吸引力的作用。当两个粒子靠得很近的时候, 可能在范德华吸引力的作用下聚集在一起。关于纳米流体中粒子聚集的理论研究最早是在 2003 年, 王补宣等^[60,61]利用分形理论对纳米流体中的聚集结构进行了数学描述, 并给出了预测纳米流体导热系数的理论模型。通过与实验数据的对比, 分析了纳米粒子聚集对于纳米流体导热系数的影响机理。宣益民等^[62](2003)同时考虑了纳米粒子的布朗运动和聚集对纳米流体导热系数的影响, 给出了预测纳米流体导热系数的理论模型, 并与实验结果进行了对比分析。他们认为纳米粒子的随机布朗运动强化了基液内的导热。而纳米粒子的聚集会减弱粒子的运动强度, 从而减弱了粒子运动所带来的传热效果。

Prasher 等^[63](2006) 和 Keblinski 等^[64](2008)认为纳米粒子的聚集结构决定了纳米流体的导热系数, 纳米流体的导热系数会随着聚集结构的变化而改变。当纳米粒子的聚集结构达到一个最优效果时, 纳米流体的导热系数达到最大值。他们的分析中并没有考虑

纳米粒子的布朗运动对导热系数的贡献。关于纳米粒子聚集对纳米流体导热系数的影响机理, 仍处在探索阶段, 需要进一步更深入的研究。

4. 纳米粒子表面的纳米层对纳米流体导热系数的影响

Yu 等^[65](1999)通过实验观察发现, 接触固体界面附近的液体分子会受到固体分子的作用而排列得更加紧密, 形成特殊的液膜层。Yu 和 Choi 等^[66](2003) 认为纳米流体中的纳米粒子表面会有特殊的液膜层—纳米层, 纳米层的导热系数要比基液的导热系数高, 纳米层的存在强化了固体粒子与基液之间的热传递, 从而导致纳米流体导热系数的反常增加。他们考虑了纳米层的作用, 提出了计算纳米流体导热系数的模型, 研究了纳米层对纳米流体导热系数的影响机理。结果发现纳米流体的有效导热系数随着纳米层厚度的增加而增加, 特别是对于小尺寸粒子, 纳米层厚度的影响效果非常明显。随后, 其他的一些研究者^[67-70]也就纳米层对纳米流体导热系数的影响进行了研究。他们通过对液膜层的厚度及导热系数进行假设, 提出了预测纳米流体导热系数的模型, 并与实验结果进行了对比。

以上的研究表明, 纳米粒子表面的纳米层是影响纳米流体导热系数的一个因素, 我们对纳米流体的导热机理进行研究时, 需要考虑纳米层的影响。由于我们目前不能直接从实验上对纳米层进行测量, 只能通过理论方法对纳米层的厚度及导热系数进行计算。2007 年, Tillman 等^[71]对纳米粒子表面纳米层的厚度及导热系数进行了研究。他们提出了一种利用经典热传导方程和完全边界条件来确定液膜层厚度及导热系数的方法。

本文将利用 Tillman 等所提出的理论方法对纳米层的厚度和导热系数进行计算, 考虑纳米层对纳米流体导热系数的影响, 然后综合考虑其它的一些影响因素, 对纳米流体导热系数机理进行研究。

5. 纳米粒子中的声子传热对纳米流体导热系数的影响

纳米流体中的粒子尺度为纳米级, 纳米粒子的声子传热有可能是影响纳米流体导热机理的原因。2002 年, Keblinski 等^[72]尝试从声子传热的角度来解释纳米流体的导热机理。他们根据 Debye 理论估算了 Al_2O_3 纳米粒子的声子平均自由程为 35nm。对于粒径小于 35nm 的 Al_2O_3 纳米粒子, 声子传热可能成为主要的传热方式。但 Keblinski 等的研究发现, 这些新的假设仍然不能解释纳米流体的导热机理。2008 年, Nie 等^[73]也对纳米流体中的声子传热问题进行了研究, 他们不仅考虑了纳米粒子的声子传热问题, 还考虑了基液中的声子传热问题。研究表明, 声子传热对纳米流体导热系数的影响是可以忽略, 不是影响纳米流体导热的主要因素。

6. 近场辐射对纳米流体导热系数的影响

2005 年, Domingues 等^[74]研究了两个纳米粒子之间的近场辐射换热。他们利用分子动力学模拟了这个问题, 结果发现当两个粒子之间的距离小于粒子的直径时, 他们之间的导热速度比两个粒子直接接触时的导热速度大很多。作者认为这个发现可以解释纳米

流体的导热机理。但是, 2006 年, Ben-Abdallah^[75]的研究否定了这个解释。他们以 Cu-乙二醇纳米流体为例, 数值模拟了粒子之间的近场辐射对纳米流体导热系数的影响。结果发现, 纳米粒子之间的近场辐射对纳米流体导热系数的影响不大, 可以忽略。

经过对已报道的纳米流体导热系数研究结果的分析, 我们认为影响纳米流体导热系数的主要因素为以下 8 个: (1) 纳米粒子的体积份额; (2) 纳米粒子的尺寸; (3) 纳米粒子的形状; (4) 纳米粒子的属性; (5) 纳米粒子表面吸附的纳米层; (6) 纳米粒子的聚集; (7) 纳米粒子的布朗运动; (8) 基液属性。其它一些因素(如 PH 值, 温度等)对纳米流体导热系数的影响, 可以归结为是对以上 8 个因素中的某些产生了作用, 从而影响了纳米流体的导热系数。本文将综合考虑以上 8 个因素, 对纳米流体的导热系数机理进行研究, 建立可以预测纳米流体导热系数的理论模型, 然后利用理论模型来探索纳米流体导热系数的变化规律。

1.2.2 纳米流体传质特性研究进展

纳米流体传质特性的研究要落后于纳米流体传热特性的研究。自从 20 世纪 90 年代纳米流体的概念被提出以来, 学者们主要关注的是纳米流体的传热特性, 对纳米流体的传热特性进行了大量实验及理论研究, 研究表明加入的悬浮纳米粒子显著强化了基液内的热量传递过程。纳米粒子在强化传热方面的成功应用使人们看到了纳米流体在强化传质方面的潜能。最近, 国内外一些研究者已经开始了对于纳米流体传质特性的研究。2006 年, Krishnamurthy 等^[16]将染色滴滴入 Al_2O_3 -水纳米流体中, 并用相机记录下了染色滴在纳米流体中的扩散过程, 计算得到了染色滴在体积份额为 0.1%~1%的纳米流体中的扩散系数。结果表明: 染色滴在纳米流体中的扩散系数要远大于其在水中的扩散系数, 且扩散系数随着纳米粒子体积份额的增加而先增大后减小。当粒子体积份额为 0.5%时, 扩散系数达到最大值, 大约是在水中的 14 倍。纳米粒子的加入大大强化了水中的传质过程。

2006 年, Li 等^[17]发现在制冷剂和水的混合物中加入 CuO 纳米粒子能强化 HFC134a (CH_2FCF_3)的形成和分裂过程中的传热和传质。同年, Olle 等^[76]对 O_2 在 Fe_3O_4 -水纳米流体中吸收溶解进行了实验研究, 所用纳米粒子粒径在 20~25nm 之间。他们测量了纳米粒子在不同体积浓度下的氧气吸收过程, 并分析得出了体积传质系数。研究发现, 当体系中纳米粒子体积含量小于 1%时, 氧气的吸收过程随着纳米粒子体积含量的增大而明显的增强, 体积传质系数变大; 当体系中纳米粒子体积含量大于 1%时, 纳米流体对氧气的吸收强化过程不再随着纳米粒子体积含量的增加而有明显变化。氧气在水中的吸收强化作用在纳米粒子体积含量为 1%时, 达到最佳效果。作者分析认为, 纳米流体强化气液界面传质过程的机理在于悬浮的纳米粒子可以增加气液相界面面积, 降低水溶液的表面张力, 提高了体积传质系数。此外, 随着温度的上升, 纳米流体对气体的吸收强化过程会有进一步提高。

氨水吸收在压缩制冷技术中,起着重要作用,但是无论其鼓泡吸收过程还是降膜吸收过程的性能都明显低于压缩过程。因此,人们开始研究除传统的机械处理和化学处理两种方法外的新的吸收方案,其中纳米流体作为一种有效方案也得到开发。苏风民等^[77](2008)研究了利用双组分纳米流体作为吸收工作介质来强化氨水泡状吸收的过程。实验发现,CNTs-ammonia 双组分纳米流体的吸收强化效果随着纳米碳管质量分数的增加而先增加后下降,即碳纳米管的含量对双组份纳米流体泡状吸收氨气的强化存在一个最大值。并且吸收强化效果随着纳米流体中氨的初始浓度的增加而增加。

Kim 等^[78](2007)研究了纳米流体对氨气鼓泡吸收过程的影响。他们分别将 Cu、CuO 和 Al₂O₃ 纳米颗粒添加到氨水中,通过实验观察氨水通过孔板释放出氨气泡的过程。结果表明纳米粒子的加入强化了氨气泡的吸收过程。比较三种不同的纳米粒子,Cu 的强化效果最为明显;氨水溶液中氨的初始浓度越高,纳米粒子对氨气泡的吸收过程的强化效果越明显。如果在纳米流体中添加表面活性剂,传质过程的强化变得更为明显,吸收速率能够达到原来的 5 倍之多。

另外,盛伟等^[18](2008)在 Al₂O₃ 纳米粒子对氨水鼓泡吸收的实验中,分析认为纳米流体性能的稳定性和吸收器入口与吸收器内气相界面的压力差是引起强化吸收的两个主要影响因素。较大的压力差下 Al₂O₃ 纳米流体在吸收开始阶段就表现出强化吸收效果。随着氨水浓度的增加,氨水对氨气的吸收潜力减小,而 Al₂O₃ 纳米流体对氨水溶液强化吸收的效果更加明显。

Kang 等^[79](2008)分别研究了掺加 Fe 纳米粒子和碳纳米管的溴化锂水(H₂O/LiBr)溶液的降膜式吸收过程的传热传质强化效果,纳米粒子的质量分数为 0.01%和 0.1%。实验研究表明,纳米粒子的加入明显地强化了溴化锂水溶液和水蒸气之间的传热传质过程,传质过程的强化效果更为显著。对比发现,碳纳米管粒子对传质的强化效果比 Fe 纳米粒子对传质的强化效果更为明显。当碳纳米管粒子的质量分数为 0.01%时,吸收速率提高了 1.16 倍;当碳纳米管粒子质量分数为 0.1%时,吸收速率提高了 1.48 倍;当 Fe 纳米粒子质量分数为 0.01%时,吸收速率提高了 0.71 倍;当 Fe 纳米粒子质量分数为 0.1%时,吸收速率提高了 0.90 倍。

以上的实验研究表明,悬浮的纳米粒子明显地强化了流体中的传质过程。纳米流体在强化传质领域也有着广阔的应用前景。本文拟通过设计实验方法对染色液在纳米流体中的扩散系数进行定量测量,分析纳米粒子体积份额、温度等因素对纳米流体传质的影响,研究纳米流体中的传质机理。

目前,关于纳米流体传质特性的研究主要是实验方面的,理论方面的研究甚为缺乏,纳米流体强化传质的机理尚不清楚。关于纳米流体强化传热的研究表明,纳米粒子的随机布朗运动会引起基液内部的微对流,从而增强了基液内部的热量传递过程。同理,纳米粒子的随机布朗运动也会强化基液中的传质过程。Prasher^[80]考虑纳米粒子布朗运动引

起的微对流对纳米流体内能量传递的影响,建立了纳米流体导热系数的准则方程。本文拟根据传热传质比拟理论^[81],将纳米流体在强化传热方面的一些研究方法应用于纳米流体强化传质的研究中。考虑纳米粒子布朗运动的影响,将 Prasher 等的方法应用于纳米流体强化传质的研究中,建立研究纳米流体强化传质的理论模型,分析影响纳米流体强化传质的各种因素,研究纳米流体强化传质机理。

1.2.3 纳米流体光学特性研究进展

纳米流体是由纳米粒子和基液组成的混合物,悬浮于基液中的纳米粒子会对入射光产生吸收和散射作用,因此纳米流体具有不同于基液的光学性质。纳米颗粒的光学特性可能存在着小尺寸效应,一些研究者^[82,83]通过实验对纳米颗粒的光学特性进行了研究。当纳米颗粒的粒径较大时,纳米颗粒的光学参数与块体材料的光学参数相同。当纳米颗粒的粒径减小到第一极限粒径时,此时纳米颗粒的外部自由电子将受到影响,而内部束缚电子不受影响,此时纳米颗粒的光学参数将有所改变。当纳米颗粒粒径继续减小到第二极限粒径时,此时纳米颗粒的内部束缚电子也将受到粒径的影响,纳米颗粒的光学参数将发生较大的改变。目前,对于纳米颗粒的极限粒径大小还存在着争论,一般认为^[84]纳米颗粒的第一和第二极限粒径分别为 1nm 和 10nm。

纳米流体是由纳米粒子和基液组成的两相复合物,对于颗粒分散于均匀介质中的两相复合物,目前研究者通常用有效介质(EMT)模型或者辐射传递(RTE)模型来预测其光学特性。RTE 模型适用于粒子粒径大小与波长相当或者大于波长时的情形。利用辐射传递方程可以分析颗粒分散体系的辐射传递过程,但辐射传递模型的数值解较为复杂,虽然研究者对辐射传递方程提出了简化(如非散射体系假设,纯各向同性体系假设等)并用简化的辐射传递方程进行了数值计算,但是计算结果表明辐射传递方程的数值分析计算过于复杂,对体系边界条件有着重要的依赖关系,我们需要更为简单实用的辐射模型来研究纳米流体的光学特性。

为了避免辐射传递方程模型中复杂的数值计算以及对边界条件的依赖,研究者提出了有效介质理论。有效介质理论将多相分散的非均匀介质体系通过有效介质特性方程视为均匀单一分散体系,研究整个体系的辐射特性。由于有效介质理论将不均匀体系视为均匀体系进行研究,此类方法对于分散相的体积份额以及分散粒子的粒径有着严格的要求。有效介质理论只适用于颗粒粒径远小于辐射波波长的情形。目前常用的有效介质模型有六种:(1) Maxwell-Garnett Theory(MGT)模型;(2) Bruggeman 模型;(3) Volume Average Theory (VAT)模型;(4) Parallel 模型;(5) Series 模型;(6) Reciprocity 模型。赵佳飞^[85]用以上六种模型对纳米流体的光学常数进行了计算,并对计算结果进行了分析比较。他们的研究表明这六种模型都有各自的适用范围,不同模型计算结果的一致性和通用性除了与纳米粒子的体积分数有关外,还与粒子材料以及基液的光学参数有密切的关系。当

纳米流体中粒子的体积份额小于 10%，粒子均匀分布且粒径远小于波长时，MGT 模型是以上模型中最适用于研究纳米流体光学特性的。

浙江大学的骆仲泐教授所在的课题组^[85-88]对纳米流体的辐射特性进行了研究，他们探索利用纳米流体对太阳辐射的选择性吸收特性，选择合适的纳米流体，将其应用于太阳能电热联用系统，提高系统的效率。他们的研究表明，利用纳米流体对太阳辐射的选择性吸收特性，通过选择合适的纳米流体作为换热工质应用于太阳能电热联用系统中能够有效提高系统的的热转换效率。

利用纳米流体特殊的光学性质，Phelan 所在的研究小组^[89-92]尝试将纳米流体作为吸热工质代替传统的黑液应用于直接吸收式太阳能集热器，并从理论上计算了系统的热效率。他们的研究表明通过合理设计太阳能集热器的结构，并选择合适的纳米流体可以得到较高的系统效率。纳米流体在直接吸收式太阳能集热器上有较好的应用前景。

由于纳米磁流体中的粒子具有磁性，纳米磁流体表现出一些特殊的光学性质，如双折射^[93,94]，磁光效应^[95-98]等。纳米磁流体的磁光效应引起了国内外研究者的极大兴趣，一些研究者利用纳米磁流体的磁光效应制备了光控开关^[99]，滤光器^[100]，磁场感应器^[101]，可调光栅^[102,103]等。目前，关于纳米磁流体光学特性的研究主要是实验方面的。2002 年，Yang 等^[104]利用全反射技术测量了纳米磁流体在磁场作用下的折射率。2005 年，普胜利等^[105]设计实验系统测量了纳米磁流体的折射率，并研究了粒子体积份额、磁场等因素对纳米磁流体折射率的影响。

纳米磁流体为黑色不透明的液体，但若形成厚度为数 10 μm 的纳米磁流体薄层，可以使光透过。一些研究者通过设计实验系统，对纳米磁流体薄膜的光谱透射特性进行了研究。Wu 等^[106](2000)实验测定了水基和油酸基 Fe_3O_4 纳米磁流体薄层的光谱透射率，并研究了粒子的质量份额、外加磁场强度等因素对纳米磁流体薄层光透性的影响。

James 等^[107](1999)模拟了纳米磁流体在外加磁场作用下的微观结构，并设计实验测量了纳米磁流体的光学透射率。他们的研究表明，当外加垂直于纳米磁流体薄层的磁场作用时，纳米磁流体会沿磁场方向形成链状结构，纳米磁流体的光学透射率会增加。

Fosa 等^[108](2006)设计实验测量了纳米磁流体薄膜的光学透射率。他们以煤油基纳米磁流体以及变压器油基纳米磁流体为研究对象，分别制备得到了纳米磁流体薄膜，并研究了外加平行于纳米磁流体薄层的磁场对纳米磁流体薄膜透射率的影响。他们的实验表明：当入射光的偏振方向与磁场方向相同时，纳米磁流体薄层的透射率小于不加磁场时的透射率，且磁场强度越大，透射率越小；当入射光的偏振方向与磁场方向垂直时，外加磁场时的透射率比不加磁场时的大，且外加磁场强度越大，透射率越大。外加磁场改变了纳米磁流体的光学特性。

Rao 等^[109](2008)利用化学共沉淀法制备得到了不同粒径的 Fe_3O_4 纳米磁流体，做成了不同厚度的纳米磁流体薄膜，并测量了薄膜在可见光波段的透射率。他们研究了粒子

粒径、薄膜厚度、外加磁场等因素对纳米磁流体薄膜透射率的影响。他们的研究表明：在不加磁场作用时，纳米磁流体薄膜的透射率随着粒径的增大而减小，薄膜的厚度越大透射率越小；当外加垂直于纳米磁流体薄层的磁场作用时，纳米磁流体薄层的透射率随着磁场强度的增大而增大。

Zou 等^[110](2011)以水基 Fe_3O_4 纳米磁流体为研究对象，研究了粒子体积份额、温度、外加磁场等因素对纳米磁流体薄膜透射率的影响。在实验中，他们施加了平行于纳米磁流体薄膜的磁场，入射光的偏振方向与磁场方向平行。实验结果表明：纳米磁流体薄膜的光学透射率随着磁场强度的增加而减小。这个结论与 Fosa 等^[108]的实验结果是一致的。

以上实验研究均表明纳米磁流体薄层的光谱透射率会随着外加磁场的变化而改变。目前，纳米磁流体光学特性的研究主要局限于实验方面的研究，理论方面的研究甚为缺乏。从理论上弄清纳米磁流体的光学机理，对于更好地推广纳米磁流体的应用有着积极的意义。

对于纳米磁流体而言，实验以及理论研究均表明，当外加磁场作用时纳米磁流体内部的磁性粒子将沿磁场方向形成链状结构。磁粒子在纳米磁流体内不再是均匀分布，有效介质理论不适用于研究纳米磁流体的辐射特性。此时需要建立新的理论模型，能够考虑纳米磁流体的结构特征，计算纳米磁流体内部粒子对光的作用。本文拟建立这样一种理论方法，能够研究粒子粒径、粒子体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体光学特性的影响，搞清楚纳米磁流体光学各向异性的机理，从理论上对纳米磁流体的光学性质进行预测。

T 矩阵方法是一种很常用、很有效的计算粒子散射问题的数值方法。该方法首先由 Waterman^[111]在 1965 年提出，随后很多学者研究发展了该方法。在 T 矩阵方法中，所有的场，包括入射场、散射场都用球矢量波函数来展开，利用零场方程求得散射场系数和入射场系数之间的关系，即 T 矩阵。这种方法的一个主要优点在于 T 矩阵能用简单的方法计算，而且 T 矩阵只与粒子的形状、尺寸和折射率以及粒子在坐标系中的方位有关而与入射场无关。因此，T 矩阵只需要被计算一次，从而能计算任意波长和方向的入射场的散射场。T 矩阵方法一经提出，立刻引起了众多研究者的兴趣。许多学者对 T 矩阵方法进行了研究和发展。文献[112-115]等开展了无限周期排列粒子的电磁散射问题的 T 矩阵理论研究。文献[116-121]等对各向同性的球形粒子的 T 矩阵计算方法进行了研究。文献[122-126]等研究了轴对称粒子的 T 矩阵计算方法，文献[127-130]等对缺少对称性的粒子的 T 矩阵计算方法进行了研究，文献[131-136]等利用 T 矩阵方法对各向同性的球形粒子群的散射问题进行了研究。文献[137-140]等利用 T 矩阵方法对非球形粒子群的散射问题进行了研究。通过研究者的共同努力，T 矩阵方法经历了 40 几年的发展，已经成为了比较成熟的方法，可以用来研究粒子群的散射问题。

要研究纳米流体的光学特性，实际上就是要研究纳米粒子群对光的吸收和散射问题。

T 矩阵方法可以很好地解决这一问题。Mackowski 等^[141,142]提出了一种方法能计算任意形状的非对称的群聚球形粒子团在任意方位的散射特性。该方法基于对粒子团的 T 矩阵的计算,进而得到周向平均的散射矩阵以及总的散射截面。文献中提出了一种更有效的计算 T 矩阵的方法。该方法更快,更节省计算机内存。他们用自己的方法成功地计算了聚拢的球粒子团以及排成链状的粒子团在任意方向的散射矩阵。

Mackowski 等所提出的 T 矩阵方法适合用来研究纳米流体的光学特性。本文拟引入 T 矩阵方法,结合由动力学方法模拟得到纳米磁流体的微观结构,建立理论方法对纳米磁流体的光学特性进行研究。分析粒子粒径、体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体光学特性的影响。

1.3 本文工作的主要内容

纳米流体是一种新型的功能流体,拥有一些特殊的性质。纳米流体的传热特性、传质特性以及光学特性是其三个重要的物性,已有的实验研究已经表明纳米流体在传热、传质以及光学领域有很好的应用前景。目前,人们对于纳米流体的认识还不够深入,纳米流体各种特性的机理尚不清楚。开展纳米流体各种特性的机理研究,对于促进纳米流体的应用有重要的指导意义。本文将围绕纳米流体的传热、传质以及光学特性开展一些研究工作,探索纳米流体的导热机理、传质机理以及光学特性机理。本文的主要工作内容如下:

1. 纳米流体导热机理的研究

自 1995 年纳米流体的概念被提出以来,人们就一直关注纳米流体的传热特性。研究者们对纳米流体的导热系数进行了大量的实验及理论研究。实验结果表明纳米流体的导热系数比基液的导热系数有了很可观的提高。人们考虑各种因素,提出了很多理论模型来解释纳米流体的导热机理。但目前还没有一种令人信服的理论。纳米流体内部的能量传递过程涉及到纳米粒子与纳米粒子之间的相互作用,纳米粒子与基液分子之间的相互作用,是一个非常复杂的过程,传统的导热模型不能解释纳米流体中的传热过程。要搞清楚纳米流体的导热机理,还需要进一步更深入的研究。

本文通过对已经报道的关于纳米流体导热系数的研究结果进行综述,搞清楚了影响纳米流体导热系数的主要因素。纳米流体的导热系数可以看作静态导热系数与动态导热系数之和。本文综合考虑影响纳米流体导热系数的主要因素,分别给出了纳米流体的静态导热系数模型和动态导热系数模型。然后利用本文给出的理论模型分析了各种因素对纳米流体导热系数的影响规律。对于纳米粒子具有磁性的纳米流体,其导热系数在外加磁场作用下是各向异性的。目前关于这方面的理论研究很少,本文要对此进行研究。因为在外加磁场作用下,磁性纳米粒子会聚集在一起形成链状结构,粒子运动对于纳米流体导热系数的影响可以忽略,所以利用本文所建立的纳米流体静态导热系数模型可以研

究磁性纳米流体的各向异性导热机理。首先用动力学方法模拟得到磁性纳米流体在不同外加磁场作用下的微观聚集结构,然后就可以用静态导热系数模型计算得到其各向异性的导热系数。具体工作为以下3个部分:

(1) 纳米流体导热系数模型的建立

通过建立导热模型,提出了计算分散相为球形或非球形的两相复合材料有效导热系数的数值方法,与经典理论模型计算结果的对比表明该方法有很高的计算精度。该方法可以计算经典理论模型不能计算的、分散相空间结构非均匀的两相复合物的有效导热系数。

考虑粒子之间的相互影响,引入结构特征参数,对经典的 Maxwell 公式中涉及的体积份额进行了修正,得到了修正 Maxwell 公式。该修正 Maxwell 公式比原来的 Maxwell 公式有更高的精度和更广的适用范围,可以用于计算球形粒子分布非均匀的两相复合物的导热系数。

考虑纳米粒子表面纳米层对导热系数的影响,并利用本文建立的计算两相复合物导热系数的数值方法,可以计算得到具有不同聚集结构特征的纳米流体的静态导热系数。

考虑了纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响,建立模型,推导出了纳米流体动态导热系数的计算式。在公式中引入了聚集结构参数,将纳米粒子的聚集对导热系数的影响考虑在内了。

最后,利用本文所提出的纳米流体导热系数的理论模型,对纳米粒子体积份额、粒子属性、纳米粒子尺寸、温度等因素对纳米流体导热系数的影响规律进行了研究。

(2) 纳米磁流体微结构的数值模型

详细分析了纳米磁流体中磁性粒子受到的各种作用力,建立了纳米磁流体粒子受力模型及运动方程。在此基础上,运用动力学方法模拟了在有、无外加磁场作用两种情况下纳米磁流体微观聚集结构随时间的演变过程,并模拟了不同粒子体积浓度、不同外加磁场强度条件下的纳米磁流体微观聚集结构,就这些条件对纳米磁流体微观聚集结构的影响进行了研究和分析。该部分工作为接下来纳米磁流体导热系数的研究以及纳米磁流体光学特性的研究打下了基础。

(3) 纳米磁流体各向异性导热的研究

基于纳米磁流体微结构的模拟以及纳米流体静态导热模型,研究了外加磁场对不同体积份额纳米流体导热系数的影响,探索了纳米磁流体各向异性的导热机理。该部分的研究工作表明了可以通过外加磁场来实现纳米磁流体的可控导热,为纳米磁流体在传热领域的应用提供了参考。

2. 纳米流体强化传质研究

关于纳米流体强化传质的研究处于起步阶段,研究结果比较少。本文从理论和实验两个方面对纳米流体的传质过程进行了探索,较为完整地研究了纳米流体的强化传质机

理。

(1) 理论研究方面

分析了悬浮纳米粒子的布朗运动对于纳米流体内部传质过程的影响，并根据热质比拟理论，提出了计算纳米流体有效质扩散系数的方法，得到了纳米流体有效质扩散系数的准则方程。通过对纳米流体传质过程的理论分析，搞清楚了影响纳米流体传质扩散系数的主要因素。

(2) 实验研究方面

根据泰勒分散法的思路，设计出了能够定量测量纳米流体传质扩散系数的实验系统。测量了罗丹明 B 在不同温度条件下的不同粒子体积份额的 Cu-水以及 Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数，分析研究了纳米流体中粒子体积份额、温度以及基液属性等因素对传质的影响。

本文对纳米流体强化传质所做的一些探索性工作对于搞清楚纳米流体的传质机理以及拓展纳米流体在工程中的应用有重要的指导意义。

3. 纳米流体光学特性研究

影响纳米流体光学特性的重要参数是纳米流体的消光系数。本文从实验和理论两个方面对纳米流体的消光系数进行了研究。由于纳米磁流体有特殊的磁光效应，其在光学领域的应用前景比普通的纳米流体更加广泛。但目前还没有研究纳米磁流体磁光特性的理论模型被报道。本文用新建的理论模型重点研究了纳米磁流体在外加磁场作用下的光学各向异性机理。

(1) 实验研究方面

根据薄膜透射原理，建立了可以测量纳米流体消光系数的实验方法。首先用该方法测量了水在不同波长的消光系数，并与文献值进行了对比。分析表明该实验方法适合测量纳米流体的消光系数，有较高的精度。然后用该方法测量了不同体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数，为接下来的理论研究提供了实验数据。

(2) 理论研究方面

建立理论模型，引入 T 矩阵算法，考虑纳米流体中粒子的聚集结构特性以及粒子之间的多次散射，建立了一种可以精确计算纳米流体消光系数的理论方法。用该方法对不同体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数进行了计算，并与本文的实验结果进行了对比。计算结果与实验结果符合的很好。为了研究纳米磁流体的磁光效应，首先利用本文第二章中所建立的动力学方法模拟得到了纳米磁流体在外加磁场作用下的微观结构，然后用本文的理论方法计算得到了纳米磁流体各向异性的消光系数。利用该方法分析了粒子粒径、体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响，研究了纳米磁流体的光学特性机理。

2 纳米流体导热系数研究

2.1 引言

作为一种新型的传热工质，纳米流体的传热特性已经成为了人们研究的热点。关于纳米流体导热系数的实验报道很多，大量的实验结果显示纳米流体的导热系数与基液的导热系数相比有很大的提高。纳米流体的导热机理引起了很多研究者的兴趣，他们考虑了许多的因素，提出了不同的模型尝试着对纳米流体的导热机理做出解释。由于纳米流体导热系数的影响因素很多，机理非常复杂，目前还没有一个大家公认模型。纳米流体的导热机理还有待进一步，更深入的研究。大多数研究者认为，纳米流体的导热系数主要由两部分组成：(1) 静态导热部分。纳米粒子是由基液和纳米粒子组成的混合物，纳米粒子的导热系数要远大于基液的导热系数，纳米粒子的存在增大了流体内的导热；(2) 动态导热部分。纳米粒子的布朗运动引起流体内部的对流换热，从而加快了流体内部的热量传递。本章的主要目的是研究纳米流体的导热机理，基于纳米流体导热系数的两个组成部分，考虑影响纳米流体导热系数的各种因素，建立理论模型，对纳米流体的导热系数机理进行探索，搞清楚影响纳米流体导热的主要因素。为了研究方便，我们将纳米粒子的形状视为球形。

2.2 纳米流体静态导热系数模型

如果不考虑纳米粒子的运动，可以认为纳米流体是由纳米粒子分散于基液中形成的两相混合物。Maxwell^[51]最早给出了球形粒子均匀分散于连续相介质中形成两相复合物的有效导热系数的计算式：

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi(k_f - k_p)} \quad (2.2.1)$$

Maxwell 模型假设粒子是均匀分散的且忽略了粒子之间的相互影响，所以它适用于粒子均匀分散且体积份额较小的两相混合物。随着粒子体积份额的增大，Maxwell 模型的计算误差增大。但由于 Maxwell 模型简单，计算方便，它在工程计算上很受欢迎。

Bruggeman^[143]对 Maxwell 的工作进行了完善，考虑了粒子之间的相互影响，得到了更精确的公式，适用于各种体积份额。Bruggeman 公式的表达式为：

$$\phi \left(\frac{k_p - k_{eff}}{k_p + 2k_{eff}} \right) + (1 - \phi) \left(\frac{k_f - k_{eff}}{k_f + 2k_{eff}} \right) = 0 \quad (2.2.2)$$

Hamilton 和 Crosser^[53]考虑了粒子的形状对导热系数的影响，提出了一个计算固-液两相悬浮液导热系数的经典公式。该公式为：

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)\phi(k_f - k_p)}{k_p + (n-1)k_f + \phi(k_f - k_p)} \quad (2.2.3)$$

式中, n 是经验形状因子, $n = 3/\psi$, ψ 是指粒子的球形度。球形度定义为: 一个球形粒子的表面积与一个等体积的其它形状的粒子的表面积之比。所以, 当粒子形状为球形时, $n=3$ 。此时, Hamilton & Crosser 公式与 Maxwell 公式完全相同。

以上三个公式都是基于粒子均匀分布的假设, 当粒子分布不再均匀时(如外加磁场作用时, 磁性纳米粒子在流体内形成链状结构), 两相复合材料结构出现各向异性, 以上公式就不再适用。本节的主要目的是建立计算粒子分布不均匀的两相复合材料导热系数的方法, 用来研究不同粒子分布结构特征与导热特性的关系。主要方法有两种: (1) 借助于计算机, 建立合适的导热模型, 用离散数值方法对分散相为球形或非球形粒子的两相复合材料的导热系数进行计算; (2) 考虑粒子之间的相互影响, 引入表示粒子分布结构特征的特征参数, 对 Maxwell 公式中所涉及的粒子体积份额进行修正得到修正 Maxwell 公式。下面将对两种方法做详细的介绍。

2.2.1 数值计算方法

2.2.1.1 数学模型

图 2.1 所示是本文所建立的计算区域的导热模型, 区域内是分散的粒子与连续介质的两相混合物。

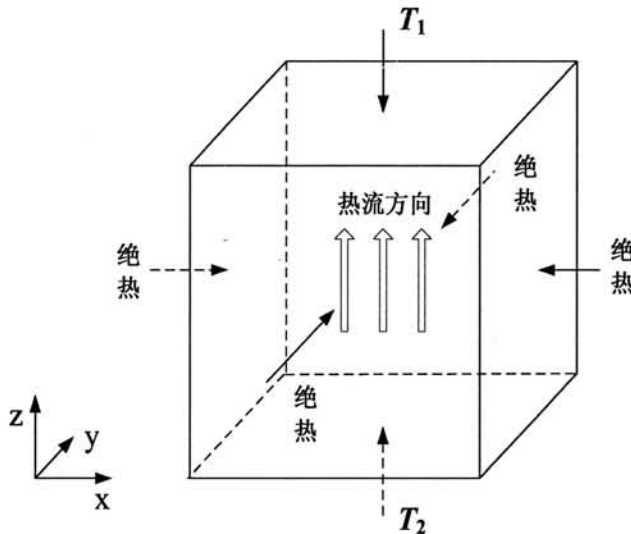


图 2.1 计算区域的导热模型

当区域内温度呈稳态分布时, 内部各向异性导热过程满足如下的方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.2.4)$$

式中, k_x 、 k_y 、 k_z 分别表示 x 、 y 、 z 三个方向的导热系数。可在图 2.1 所示区域

的六个界面使用不同的边界条件。例如：上下面使用恒温边界条件，四个侧面均采用绝热条件。

$$T|_{z=0}=T_2, T|_{z=L}=T_1 \tag{2.2.5}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{y=L} = \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{x=L} = 0 \tag{2.2.6}$$

当下表面温度 T_2 大于上表面温度 T_1 时，计算区域内部热流沿 z 方向传递。用离散数值方法求解上述方程，不失一般性，采用三维均匀网格，用热平衡法建立节点的高散方程。从节点 $(i-1, j, k)$ 通过网格界面流入节点 (i, j, k) 的热流大小为：

$$q_x = \frac{k_{i,j,k}^{x-} (T_{i-1,j,k} - T_{i,j,k})}{\Delta x} \tag{2.2.7}$$

类似地，可写出通过网格其它界面传给节点 (i, j, k) 的热流 $q_{x+\Delta x}$ 、 q_y 、 $q_{y+\Delta y}$ 、 q_z 、 $q_{z+\Delta z}$ 。

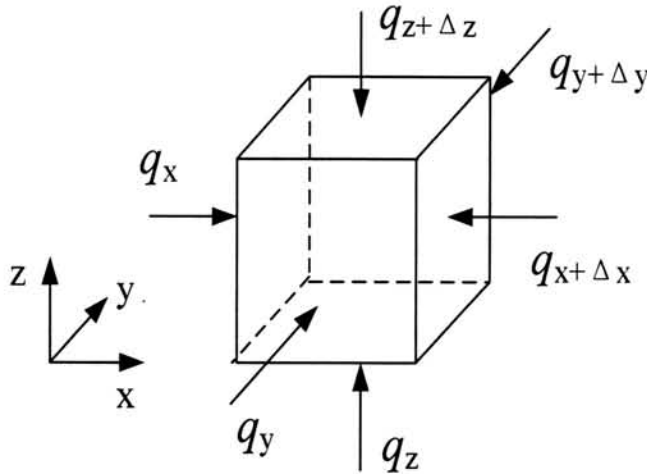


图 2.2 网格节点导热示意图

节点 (i, j, k) 的能量守恒方程为：

$$q_x + q_{x+\Delta x} + q_y + q_{y+\Delta y} + q_z + q_{z+\Delta z} = 0 \tag{2.2.8}$$

将各热流式代入可得：

$$T_{i,j,k} = \frac{k_{i,j,k}^{x-} T_{i-1,j,k} + k_{i,j,k}^{x+} T_{i+1,j,k} + k_{i,j,k}^{y-} T_{i,j-1,k} + k_{i,j,k}^{y+} T_{i,j+1,k} + k_{i,j,k}^{z-} T_{i,j,k-1} + k_{i,j,k}^{z+} T_{i,j,k+1}}{k_{i,j,k}^{x-} + k_{i,j,k}^{x+} + k_{i,j,k}^{y-} + k_{i,j,k}^{y+} + k_{i,j,k}^{z-} + k_{i,j,k}^{z+}} \tag{2.2.9}$$

式中， $k_{i,j,k}^{x-}$ ， $k_{i,j,k}^{x+}$ ， $k_{i,j,k}^{y-}$ ， $k_{i,j,k}^{y+}$ ， $k_{i,j,k}^{z-}$ ， $k_{i,j,k}^{z+}$ 表示节点 (i, j, k) 在其周边六个网格界面上的当量导热系数。网格界面上的当量导热系数由界面两边网格导热系数取调和平均求得。设界面两边网格的导热系数分别为 k_1 和 k_2 ，则均匀网格界面上的当量导热系数为：

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_1 + k_2} \quad (2.2.10)$$

用逐次超松弛迭代方法对包含所有节点温度的方程组进行求解。计算出每个节点的温度后,运用傅立叶导热定律计算出流经每个网格界面的热流。将任一垂直于热流方向的横截面上的所有网格界面热流相加,即可得到通过该横截面的总热流的大小 q_z 。因为系统四周界面均绝热,则通过任一横截面的热流大小均为 q_z 。由傅立叶定律有:

$$q_z = k_{ez} L^2 \frac{T_1 - T_2}{L} \quad (2.2.11)$$

则两相复合物在 z 方向的导热系数为:

$$k_{ez} = \frac{q_z}{L(T_1 - T_2)} \quad (2.2.12)$$

类似地,依次改变 x 、 y 和 z 方向的边界条件,即改变热流方向,计算出两相复合物在 x 方向的导热系数 k_{ex} 和 y 方向导热系数 k_{ey} 。

2.2.1.2 网格导热系数的处理

由于计算区域中有连续介质和粒子两种不同的介质,因此在区域中划分网格时会出现三类不同的网格(如图 2.3 所示):一,网格中全为连续介质。此时网格的导热系数值等于连续介质的导热系数值 k_f ;二,网格中全为粒子。此时网格的导热系数值等于粒子的导热系数值 k_p ;三,网格中一部分为连续介质一部分为粒子。对第三类网格的导热系数作如下处理:将第三类网格看成是两相复合物,可以用 2.2.1.1 节所建立的计算两相复合物导热系数的方法来计算第三类网格在三个不同方向的导热系数 k^x 、 k^y 和 k^z 。这样就将局部网格区域内的各向异性导热因素考虑在内了,能够得到更精确的计算结果。

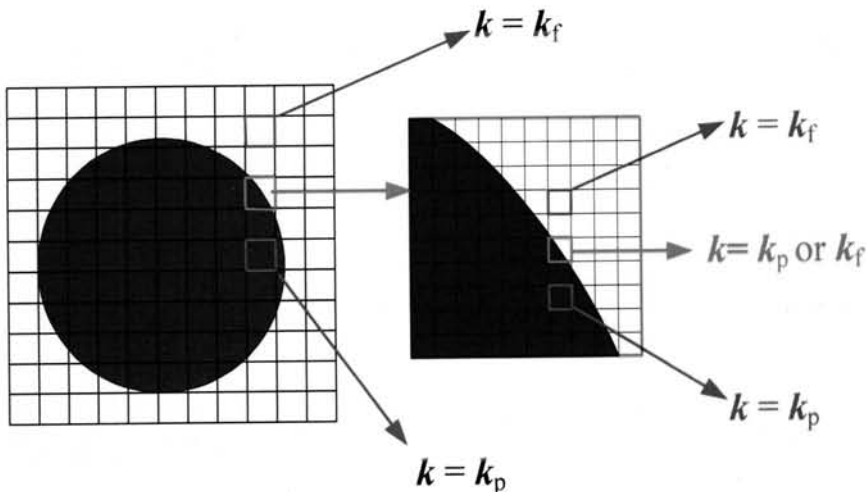


图 2.3 边界网格处理示意图

值得注意的是,在用 2.2.1.1 节的方法计算第三类网格的导热系数时,要在其内部再

划分子网格, 这时同样会出现与上述相类似的三类子网格。如图 2.3 所示, 这时对第一类和第二类子网格导热系数的处理方法与上面相同, 对第三类子网格的导热系数进行近似处理, 即以第三类子网格中心点处的导热系数作为网格导热系数 (当第三类子网格中心处的导热系数为 k_p 时, 网格导热系数取 k_p ; 当第三类子网格中心处的导热系数为 k_f 时, 网格导热系数取 k_f)。

2.2.1.3 计算精度分析

为了验证本文数值方法的计算精度, 用该方法计算了粒子均匀分布且体积份额分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的两相复合物的有效导热系数值, 并与依据 Maxwell 公式以及 Bruggeman 公式计算得到的结果进行了比较 (如表 2.1 所示)。

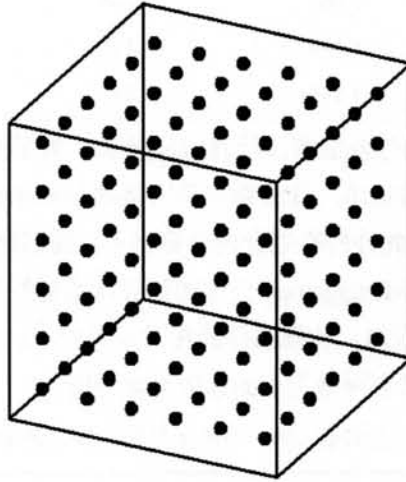


图 2.4 粒子均匀分布结构示意图

计算中, N 个粒径为 d 的球形颗粒被均匀分散于立方体区域中 (如图 2.4 所示), 立方体的边长为 L 。令 ϕ 表示分散相所占的体积份额, 则 N 与 ϕ 存在如下的关系 $\phi = N\pi d^3 / 6L^3$ 。计算中复合材料的导热系数不随温度变化, 因此对两个等温边界面的温度设定没有严格要求。在下文的计算中我们取 $T_1 = 300\text{K}$, $T_2 = 500\text{K}$ 。温度场只决定于分散相与连续相导热系数的比值, 与各相材料导热系数的绝对值无关。定义分散相与连续相的导热系数比 $\alpha = k_p / k_f$ 。计算中我们取 $\alpha = 20$, 网格大小取为粒子直径的 $1/10$, 计算第三类网格的导热系数时, 子网格的大小取为粒子直径的 $1/400$ 。为了验证计算中所取粒子数对计算结果的影响, 我们对粒子数分别为 $4 \times 4 \times 4$ 、 $6 \times 6 \times 6$ 以及 $8 \times 8 \times 8$ 的三种情形进行了计算, 三种情形下的计算结果是一致的。这表明了计算中所取粒子数对计算结果无影响, 同时也证明了该模型的合理性。

从表 2.1 所示的计算结果可看出: 本文数值方法的计算结果与 Bruggeman 的理论结果符合的非常好; 当粒子体积份额较小 (1% 及 2%) 时, Maxwell 公式与 Bruggeman 公式的计算结果符合的很好, 随着粒子体积份额的增大, Maxwell 公式的计算结果小于

Bruggeman 公式的计算结果。以上结果表明：(1) 由于 Maxwell 公式忽略了粒子之间的相互影响，只适用于粒子体积份额较小的情形；(2) 本文所建立的数值方法适用于不同粒子体积份额的情形，且有很高的计算精度。

表 2.1 三种不同方法计算粒子均匀分布的两相复合物的导热系数结果的比较

ϕ	k_{eff} / k_f		
	Maxwell 公式	Bruggeman 公式	本文数值方法
1%	1.026	1.027	1.027
2%	1.053	1.054	1.054
3%	1.080	1.084	1.085
4%	1.107	1.114	1.115
5%	1.135	1.147	1.148

以上计算过程中，网格划分得很密，计算时间较长。为了减少计算时间，计算过程中网格的大小取为粒子直径的1/10，计算第三类网格的导热系数时，子网格的大小取为粒子直径的1/200。为了检验此种网格划分的计算误差，我们计算了体积份额为5%， α 取不同值时的导热系数，并与 Bruggeman 公式的计算结果进行了比较，计算结果示于表 2.2 中。从表 2.2 的结果可以看出，计算结果的相对误差较小，均小于 5%。这说明该种网格划分是合适的，下文计算中网格大小的选取与此相同。

表 2.2 本文数值方法计算 $\phi=5\%$ 、不同 α 时的有效导热系数的误差分析

α	k_{eff} / k_f		
	Bruggeman 公式	本文数值方法	相对误差
10	1.124	1.123	0.9‰
20	1.147	1.148	0.9‰
50	1.163	1.165	1.7‰
100	1.17	1.173	2.6‰
200	1.173	1.178	4.3‰

2.2.1.4 粒子非均匀分布的两相复合物的有效导热系数

以上计算的都是球形粒子均匀分布的两相复合材料的导热系数，该数值方法亦适用于计算球形粒子分布非均匀的情形。只要知道两相复合材料中分散球体的分布结构，即可用本文方法来计算两相复合材料的有效导热系数。若制备得到的纳米流体的稳定性不好，纳米流体中的纳米粒子有可能相互吸引而形成一些聚集结构。为了研究纳米流体中的粒子聚集结构对纳米流体静态导热部分的影响，我们分别计算了粒子体积份额为 1%~

5%，粒子发生聚集的纳米流体的静态导热系数，并与粒子均匀分布时的情况进行了对比。对比结果列于表 2.3 中($\alpha = 50$)。粒子聚集结构特征如图 2.5 所示(生成方法见本文 3.2 节)，粒子之间形成了一些小的团簇团结构，总体上呈现杂乱无章的分布。因为粒子的聚集结构特征是各向同性的，所以三个方向上的导热系数是相同的。

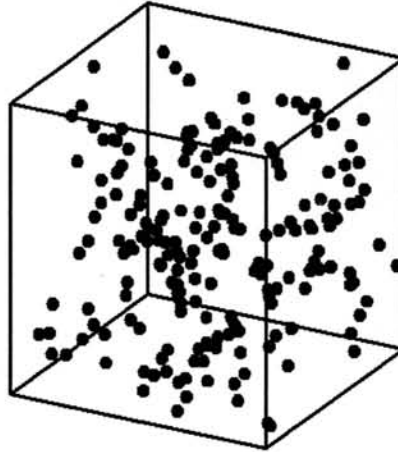


图 2.5 $\phi = 1\%$ 的纳米流体聚集结构

表 2.3 粒子发生各向同性聚集结构对导热系数的影响

ϕ	k_{eff} / k_f	
	粒子发生聚集	粒子均匀分布
1%	1.027	1.029
2%	1.063	1.060
3%	1.090	1.092
4%	1.131	1.127
5%	1.167	1.163

表 2.3 中的结果表明，纳米流体中粒子的聚集对纳米流体静态导热系数的影响很小。以上我们所讨论的粒子聚集结构，总体上是各向同性的。接下来我们讨论粒子发生各向异性聚集的情况。考虑如图 2.6 所示的结构，每 16 个粒径为 d 的球形粒子形成一条直链，链上粒子之间等间距，链长与立方体边长相同均为 $20d$ 。一共 25 条链分布于连续相中形成两相复合材料。

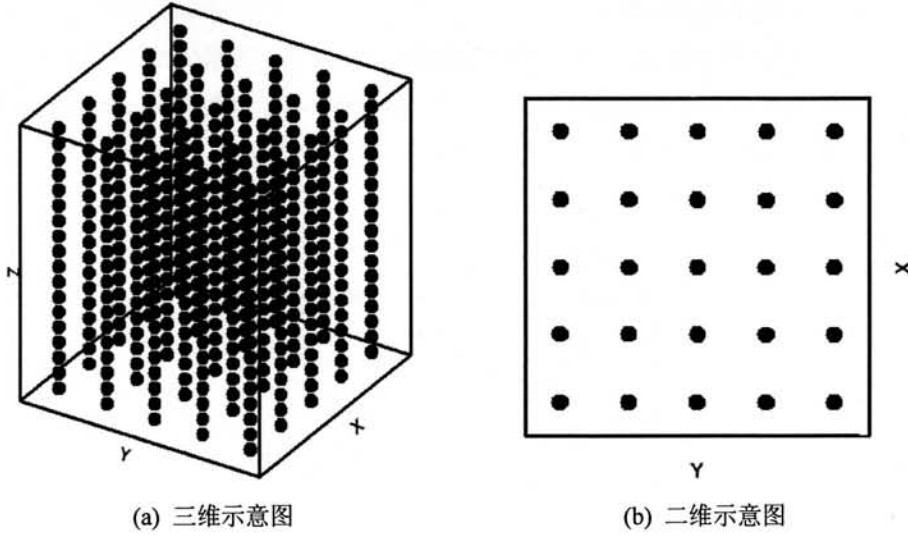


图 2.6 粒子非均匀分布的两相复合物结构图

用本文数值方法来计算此结构两相复合材料的导热系数, 计算结果如表 2.4 所示。从表 2.4 中的结果可看出, 复合材料沿着分散球形粒子排列的方向的导热系数大于其垂直于排列方向的导热系数。复合材料垂直于粒子排列方向的导热系数要略小于粒子均匀分布时的导热系数。粒子分布结构的各向异性导致了导热系数出现各向异性特征。这说明了两相复合物的结构特征决定着两相复合材料的导热特性。

表 2.4 粒子分散结构各向异性的两相复合材料的有效导热系数

α	k_{eff} / k_f		
	Z 方向	X(Y)方向	Bruggeman 公式
10	1.118	1.057	1.062
50	1.159	1.074	1.08

2.2.2 修正 Maxwell 公式

2.2.2.1 修正方法

Maxwell 理论在计算导热系数时, 忽略了粒子之间的相互影响, 只适用于粒子体积份额较小的情况。要考虑粒子的不同分布结构对于导热的影响, 就是要考虑粒子间的相互影响。上一节所建立的导热模型, 可以对粒子之间的相互影响进行计算分析。为了方便分析, 考虑系统中只有两个粒子的情况, 如图 2.7 所示。粒子直径为 d , 立方体边长为 $8d$, 两个粒子中心间的距离为 L_p , 粒子中心连线与热流方向的夹角为 θ 。计算时, 取 $\alpha=10$, 当区域中只有一个粒子时, $k_{eff} / k_f=1.00233$ 。若不考虑粒子之间的相互影响,

两个粒子的叠加效果为 $k_{eff}/k_f=1.0047$ 。

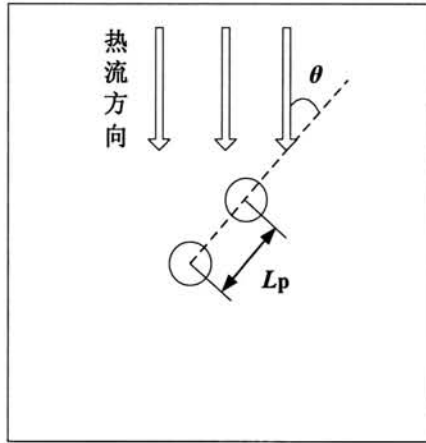


图 2.7 两个粒子相对位置示意图

图 2.8 示出了两个粒子相对位置不同的有效导热系数的计算值。从计算结果可以看出：粒子之间的相互影响随着 L_p 和 θ 的变化而改变。当两个粒子的排列方向越接近热流方向 (θ 越小) 时，总的导热系数越大。当两个粒子的排列方向与热流方向平行时 ($\theta=0$)，总的导热效果最强且大于两个粒子单独作用时相加的结果。当两个粒子的排列方向与热流方向垂直时 ($\theta=90^\circ$)，总的导热系数最小且小于两个粒子单独作用时相加的结果；两个粒子之间的距离越近 (L_p 越小)，它们之间的相互影响越明显。当两个粒子相距较远时 ($L_p=3.0d$)，两个粒子的相互影响较弱，总的导热系数趋向于两个粒子单独作用的叠加，这与 Maxwell 的理论结果一致。

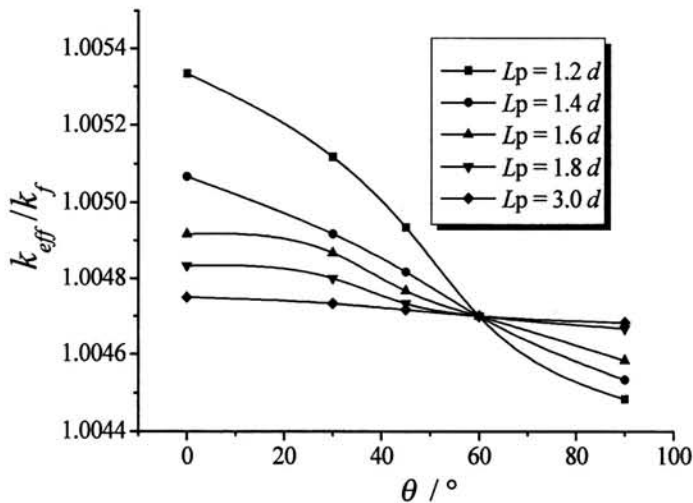


图 2.8 两个粒子相对位置对总导热的影响

值得注意的是：当 $\theta=60^\circ$ 时，考虑两个粒子相互影响的总导热系数为一个定值，不随粒子之间距离的变化而改变。此时， $k_{eff}/k_f=1.0047$ ，与两个粒子单独作用的叠加效

果相同。

由上文的计算分析知，复合物内粒子之间的相互位置关系影响着导热系数，粒子分布结构的特征决定了复合物导热过程的特征。实际上，当粒子的分布不再均匀时，粒子体积份额 ϕ 是空间分布函数，而不是一个处处相等的常数。定量考虑粒子之间的相互影响，引入结构特征参数，对 Maxwell 公式中所涉及到的粒子体积份额进行修正，得到修正的 Maxwell 公式，将其应用于计算粒子分布非均匀的两相复合材料的导热系数。具体思路如下：以 x 方向为例，考虑系统中每两个粒子间的相对位置关系 C_{ij}^x 对 x 方向导热的影响，然后取系统平均，得出复合物在不同方向的结构特征参数 C_x 。具体定义式如下：

$$C_{ij}^x = [(\mathbf{n}_x \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 - 1/4] \cdot \exp(-r_{ij}/d) \quad (2.2.13)$$

$$C_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N C_{ij}^x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N C_{ij}^x \quad (2.2.14)$$

式中，下标 i, j 表示不同的粒子， d 表示粒子的直径， $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ， $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ， $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ ， \mathbf{r}_i 是粒子 i 的位置矢量， \mathbf{n}_x 为 x 方向的单位向量。

由式(2.2.13)和(2.2.14)可看出，粒子的体积份额越大，即粒子间的距离 r_{ij} 越小，则 C_x 的值越大；当粒子沿着 x 方向链状排列时， C_x 的值越大。 C_x 能很好反映出复合物沿 x 方向的结构特征。对复合物的粒子体积份额做出如下修正： $\phi_x = (1 + C_x)\phi$ ，则 ϕ_x 将复合物沿 x 方向的结构特征考虑在内。将 ϕ_x 代入 Maxwell 公式可得：

$$\frac{k_{ex}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi_x(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi_x(k_f - k_p)} \quad (2.2.15)$$

由上式可计算得到的复合物在 x 方向的导热系数 k_{ex} 。同理，可由相同方法计算得到复合物在 y 方向的导热系数 k_{ey} 和 z 方向的导热系数 k_{ez} 。

2.2.2.2 结构特征参数的计算

在本文的研究中，分散相为球形粒子的两相复合物由一个含有 N 个粒子的立方元胞代替，要计算其结构特征参数，首先要计算得到元胞中每个粒子受到周围其它粒子的影响 $\sum_{j \neq i} C_{ij}^x$ 。因此，需要对元胞在 X、Y、Z 三个方向进行周期拓展。

为了便于理解，我们给出了二维示意图，如图 2.9 所示，图中红色框代表立方元胞。要计算元胞中粒子 i (图 2.9 中的红色粒子) 受到其它粒子的影响时，取一个截断半径 R_c ，以粒子 i 的中心为球心，以 R_c 为半径确定一个球形区域 (图 2.9 中的绿色区域所示)，只计算球形区域内的粒子对粒子 i 的影响。只要截断半径取得足够大，就可以计算得到准确的 $\sum_{j \neq i} C_{ij}^x$ 。利用这种方法可以计算得到元胞中 N 个粒子的 $\sum_{j \neq i} C_{ij}^x$ 值，然后代入式(13)即可计算得到结构特征参数 C_x 。图 2.10 给出了由以上方法计算得到的不同体积份额的结构特征参数。从图 2.10 所示的结果可以看出，当截断半径 $R_c = 10$ 的时候， $\sum_{j \neq i} C_{ij}^x$ 的值

已经收敛。

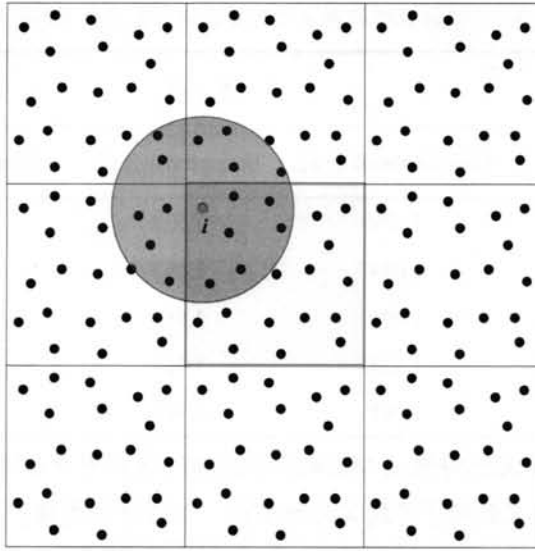


图 2.9 计算结构特征参数时截断半径选取的二维示意图

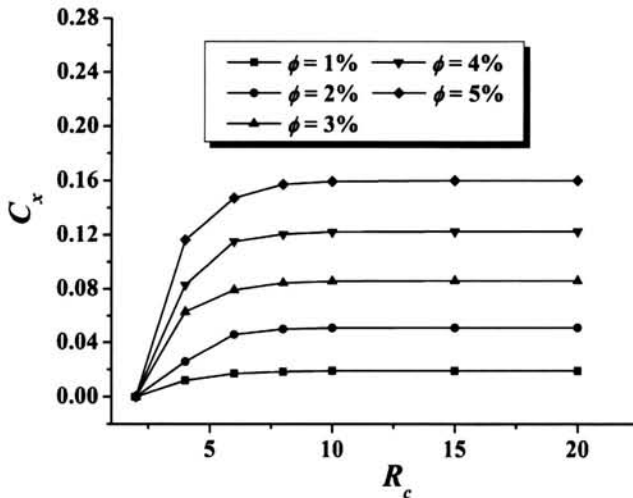


图 2.10 粒子体积份额不同时的结构各向异性参数

2.2.2.3 模型验证

为了验证修正 Maxwell 公式的精度，我们分别计算了球形粒子均匀分布、体积份额为 1%~5% 的两相复合物的有效导热系数值，并与 Maxwell 公式以及 Bruggeman 公式的计算结果进行了比较。结果示于表 2.5 中 ($\alpha = 50$)。从表 2.5 中可以看出，由于考虑了粒子之间的相对位置关系对导热的影响，修正 Maxwell 公式的结果与 Bruggeman 公式的结果一致，比 Maxwell 公式有更高的精度。修正 Maxwell 公式适用于粒子体积份额较大的情形，比 Maxwell 公式的适用范围更广。同时，以上的结果表明了本文所提出的描述粒子之间相互影响的关系式是合理的，修正 Maxwell 公式亦可以用于计算粒子分布非均匀

的情形。

表 2.5 三种不同方法计算结构各向同性复合物有效导热系数结果的比较

ϕ	k_{eff}/k_f		
	修正 Maxwell 公式	Bruggeman 公式	Maxwell 公式
1%	1.029	1.029	1.029
2%	1.059	1.060	1.058
3%	1.091	1.092	1.087
4%	1.125	1.127	1.118
5%	1.161	1.163	1.148

为了进一步验证本文所得修正 Maxwell 公式在计算粒子分布非均匀时的精度,我们设计了几种具有代表意义的粒子非均匀分布结构。然后分别用修正 Maxwell 公式以及本章所建立的数值方法对其导热系数进行了计算(计算中取 $\alpha = 10$),两种方法的计算结果列入表 2.6 中。由对比结果可看出,两种方法的计算结果符合的很好。这说明本文所提出的考虑粒子之间的相互影响,通过对分散球形粒子所占体积份额进行修正而得到的修正 Maxwell 公式,可以应用于计算粒子分布结构非均匀的两相复合材料的导热系数。

表 2.6 两种不同方法计算结构各向异性复合物有效导热系数结果的比较

不同结构的复合物材料	k_{eff}/k_f (修正 Maxwell 公式)		k_{eff}/k_f (本文数值方法)	
	Z 方向	X(Y) 方向	Z 方向	X(Y)方向
A8	1.020	1.019	1.021	1.018
A12	1.033	1.027	1.035	1.026
A16	1.050	1.035	1.052	1.033
B8	1.081	1.081	1.110	1.110
B12	1.137	1.123	1.139	1.121
B16	1.206	1.162	1.209	1.160

说明:表 2.6 中的字母 A 表示两相复合材料中分散球形粒子沿 Z 方向形成 16 条相同直链,16 条链均匀分布在边长为 20d 的立方元胞中,链上粒子等间距,字母 A 后面的数值表示每条链上的粒子数;字母 B 表示两相复合材料中分散球形粒子沿 Z 方向形成 64 条相同直链,64 条链均匀分布在边长为 20d 的立方元胞中,链上粒子等间距,字母 B 后面的数值表示每条链上的粒子数。粒子分布结构与图 2.6 相似。

2.2.3 纳米粒子表面的纳米层对导热的影响

研究表明^[65]当纳米粒子悬浮于基液中时,纳米粒子的外层分子会吸引液体分子,在

非常靠近粒子表面的液体分子会排列得更紧密，形成一层特殊的液体层，这一特殊液体层被叫做纳米层。纳米层的厚度约为1nm，导热系数比基液的导热系数高^[69]。很多研究者认为纳米层在纳米流体的导热中起着重要的作用。考虑纳米层，则悬浮在基液中的纳米粒子是一个两层结构的复合粒子，如图2.11所示。

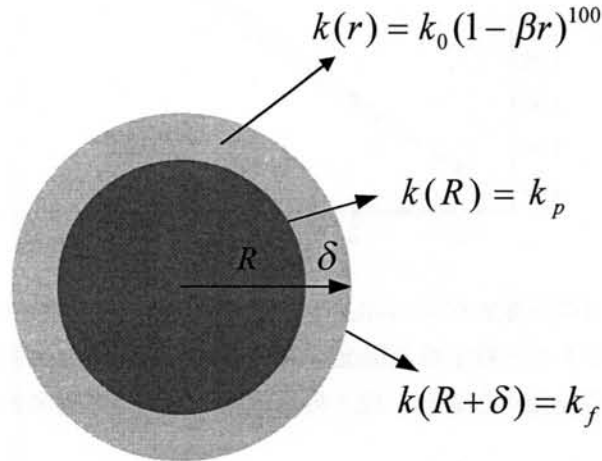


图 2.11 包含纳米层的纳米粒子结构示意图

粒子的半径为 R ，纳米层的厚度为 δ 。参考文献[71]的研究结果，纳米层的导热系数表达式取为： $k(r) = k_0(1 - \beta r)^{100}$ ，导热系数在界面上是连续的。则：

$$k(R) = k_p \tag{2.2.16}$$

$$k(R + \delta) = k_f \tag{2.2.17}$$

由以上两个边界条件，可以求得 k_0 和 β 的值。

由 2.2.2 节所介绍的数值方法可以计算包含纳米层的纳米流体的导热系数。为了研究纳米层对纳米流体导热系数的影响，我们首先计算了粒子直径为 10nm，粒子体积份额为 1%~5%的纳米流体的导热系数。纳米层的厚度分别取 0nm、0.5nm、1nm、1.5nm。从图 2.12 中的结果可以看出($\alpha = 50$)，纳米层的存在使得纳米流体的静态导热系数有所增大。纳米层越厚，导热系数越大。纳米层对纳米流体导热系数的影响随着粒子体积份额的增加变得更加明显。

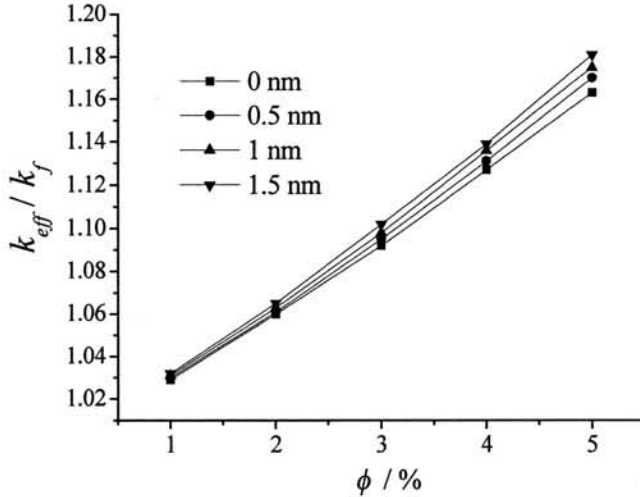


图 2.12 不同厚度纳米层对纳米流体导热系数的影响 (粒子粒径为 10nm)

另外, 我们计算了不同粒子粒径情况下纳米层对纳米流体导热系数的影响, 结果如图 2.13 所示。从计算结果可以看出, 粒子粒径越大, 纳米层对纳米流体导热系数的影响越小。

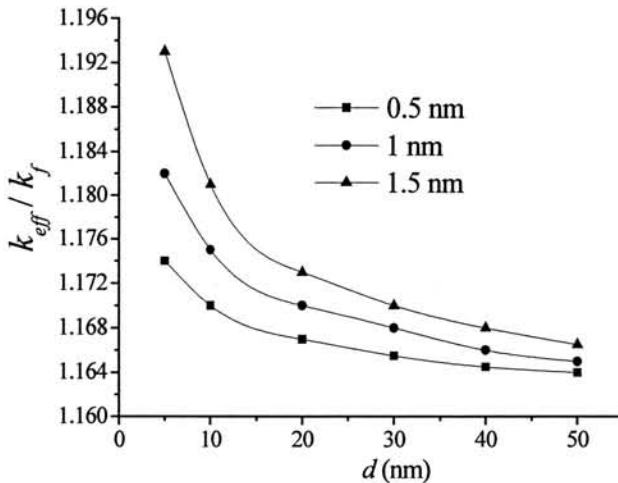


图 2.13 不同厚度纳米层对纳米流体导热系数的影响随纳米粒子直径 d 的变化 ($\phi = 5\%$)

以上研究表明, 当纳米粒子体积份额较大, 且粒子粒径较小时, 纳米层的存在对纳米流体的导热系数有一定的影响。当纳米粒子体积份额较小, 纳米粒子的粒径较大时, 纳米层的存在对纳米流体中的导热系数影响较小。

2.3 纳米流体动态导热系数模型

当纳米流体中有热流经过的时候, 纳米流体中必然存在温度梯度。由于粒子的运动导致了基液的内部运动, 这种运动会带来热量的传递, 从而影响流体内的温度分布。使

总的导热效果发生改变。下文建立模型分析了粒子的运动对于流体内部传热的影响。

2.3.1 数学模型

当纳米流体中存在温度梯度，纳米粒子在基液中运动，粒子与基液间存在着热量的交换。当粒子从高温区 T_1 向低温区 T_2 运动时，由于粒子温度高，运动过程中粒子不断将热量传到基液，低温区的基液吸收粒子的热量流向高温区。当粒子到达低温区时，相当于粒子与等体积的低温区基液交换了位置。粒子与基液间的换热速度远比粒子的移动快^[80]，相对于粒子的运动而言，粒子与基液间的换热是瞬间完成的。考虑只有一个粒子的情形，由粒子运动而引起的流体内部能量交换可总结为以下四种情况。在以下计算中，令 ρ_p 、 c_p 和 d_p 分别表示粒子的密度、比热容和粒径， ρ_f 和 c_f 分别表示基液的密度和比热容。 $V_p = \pi d_p^3 / 6$ 表示粒子的体积。

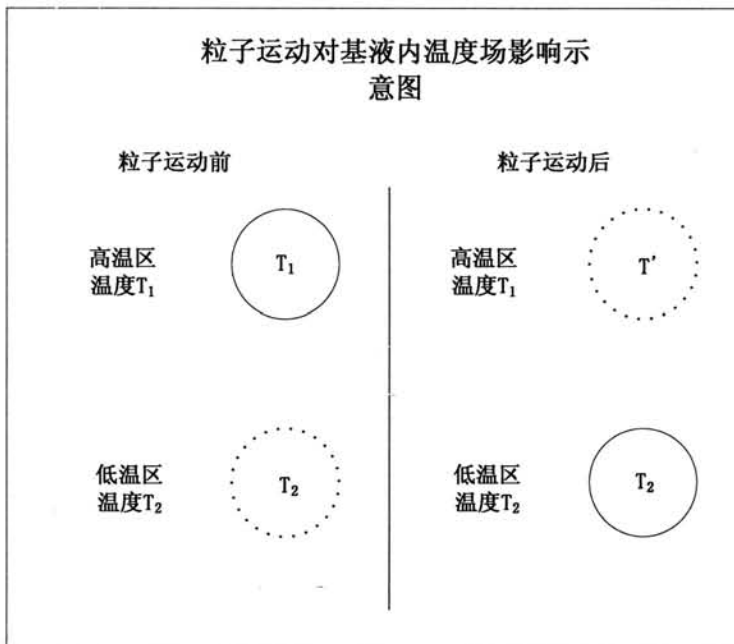


图 2.14 粒子向低温区运动 ($\rho_p c_p < \rho_f c_f$)

第一种情况：粒子从高温区向低温区运动， $\rho_p c_p < \rho_f c_f$ 。

如图 2.14 所示，当粒子向低温区运动时，将热量释放给来自低温区的液体，到达低温区时其温度为 T_2 。整个过程中粒子所释放的热量为 $E_p = \rho_p c_p V_p (T_1 - T_2)$ 。低温区与粒子发生热量交换的基液从粒子处吸收热量 E_p 到达高温区时温度升高到 T' 。

$$T' = \frac{E_p}{\rho_f c_f V_p} + T_2 = \frac{\rho_p c_p V_p (T_1 - T_2)}{\rho_f c_f V_p} + T_2 \quad (2.3.1)$$

因为 $\rho_p c_p < \rho_f c_f$ ，则 $T' < T_1$ 。该部分基液要继续从高温区吸收热量

$(\rho_f c_f - \rho_p c_p)V_p(T_1 - T_2)$ 使得温度达到 T_1 。因此,粒子的运动使流体内产生了一个附加热流,加快了热量的传递,从而增大了流体的导热系数。

第二种情况:粒子从高温区向低温区运动, $\rho_p c_p > \rho_f c_f$ 。

如图 2.15 所示,当粒子向低温区运动的同时,低温区的基液吸收来自粒子的热量向高温区运动,到达高温区时其温度为 T_1 。整个过程中基液所吸收的热量为 $E_f = \rho_f c_f V_p(T_1 - T_2)$ 。运动过程中粒子释放了热量 E_f 到达低温区时温度降低到 T' 。

$$T' = T_1 - \frac{E_f}{\rho_p c_p V_p} = T_1 - \frac{\rho_f c_f V_p (T_1 - T_2)}{\rho_p c_p V_p} \quad (2.3.2)$$

因为 $\rho_p c_p > \rho_f c_f$, 则 $T' > T_2$ 。粒子要继续向低温区的基液释放热量 $(\rho_p c_p - \rho_f c_f)V_p(T_1 - T_2)$ 使得温度达到 T_2 。同理,粒子的运动使流体内产生了一个附加热流,加快了热量的传递,从而增大了流体的导热系数。

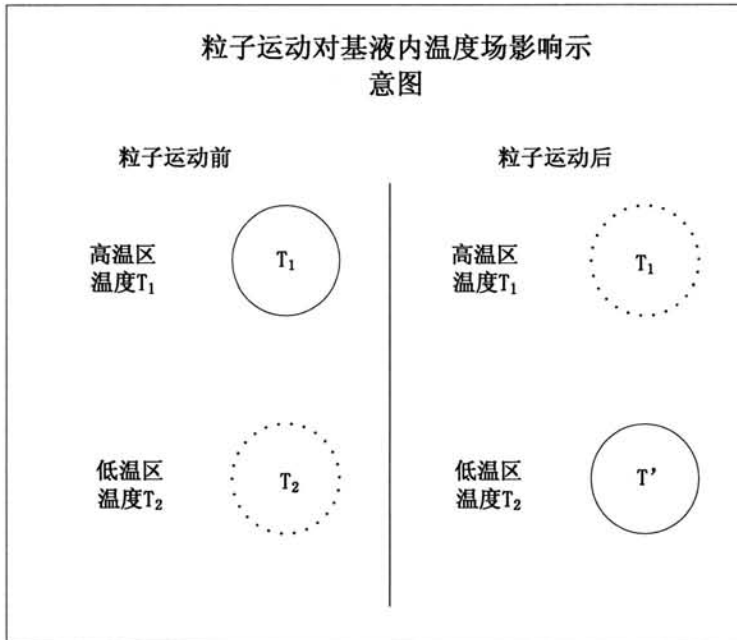


图 2.15 粒子向低温区运动 ($\rho_p c_p > \rho_f c_f$)

第三种情况:粒子从低温区向高温区运动, $\rho_p c_p < \rho_f c_f$ 。

如图 2.16 所示,当粒子从低温区向高温区运动时,由于粒子温度低,运动过程中粒子将从基液吸收热量。当粒子到达高温区时,温度变为 T_1 。整个过程中粒子所吸收的能量为 $E_p = \rho_p c_p V_p(T_1 - T_2)$ 。高温区与粒子发生交换的那部分基液所释放的热量亦为 E_p 。当这部分基液到达低温区时,其温度降到 T' 。

$$T' = T_1 - \frac{E_p}{\rho_f c_f V_p} = T_1 - \frac{\rho_p c_p V_p (T_1 - T_2)}{\rho_f c_f V_p} \quad (2.3.3)$$

因为 $\rho_p c_p < \rho_f c_f$ ，则 $T' > T_2$ 。该部分基液要继续向低温区释放热量 $(\rho_f c_f - \rho_p c_p)V_p(T_1 - T_2)$ 使得温度达到 T_2 。粒子的运动使流体内产生了一个附加热流，加快了热量的传递，从而增大了流体的导热系数。

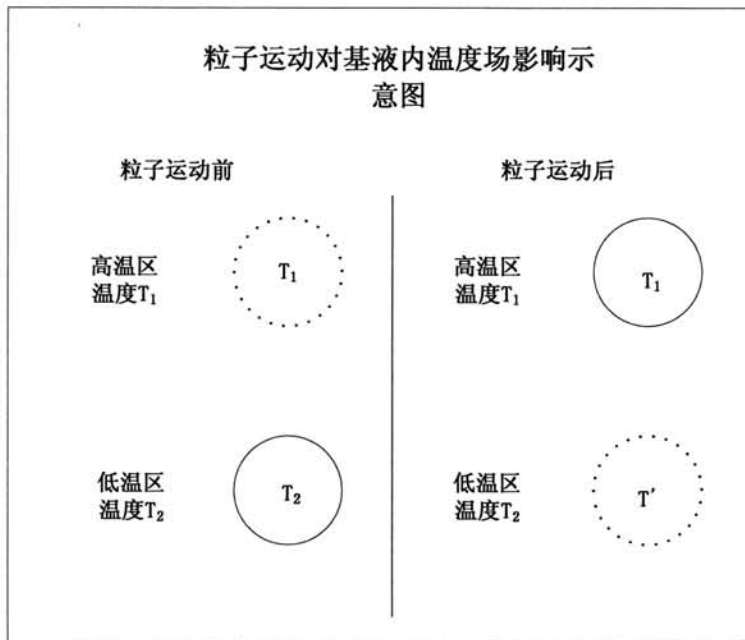


图 2.16 粒子向高温区运动 ($\rho_p c_p < \rho_f c_f$)

第四种情况：粒子从低温区向高温区运动， $\rho_p c_p > \rho_f c_f$ 。

如图 2.17 所示，当粒子向高温区运动时，高温区的液体将热量传给粒子，到达低温区时其温度为 T_2 。整个过程中基液传给粒子的热量为 $E_f = \rho_f c_f V_p (T_1 - T_2)$ 。运动过程中粒子吸收热量 E_f 到达高温区时温度升高到 T' 。

$$T' = \frac{E_f}{\rho_p c_p V_p} + T_2 = \frac{\rho_f c_f V_p (T_1 - T_2)}{\rho_p c_p V_p} + T_2 \tag{2.3.4}$$

因为 $\rho_p c_p > \rho_f c_f$ ，则 $T' < T_1$ 。粒子要继续从高温区吸收热量 $(\rho_p c_p - \rho_f c_f)V_p(T_1 - T_2)$ 使得温度达到 T_1 。同理，粒子的运动使流体内产生了一个附加热流，加快了热量的传递，从而增大了流体的导热系数。

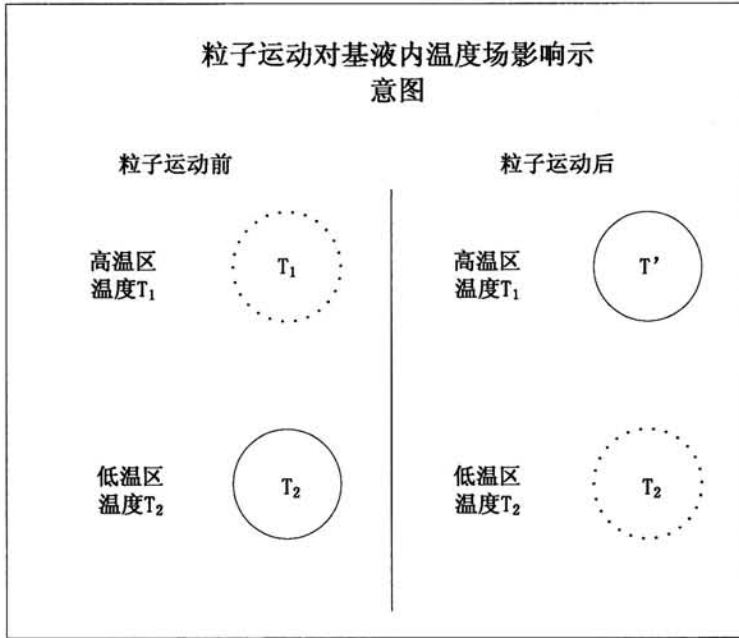


图 2.17 粒子向高温区运动 ($\rho_p c_p > \rho_f c_f$)

以上单个粒子的研究表明，只要流体内粒子在平行于热流方向有运动，不论是顺着热流方向还是逆着热流方向，都会产生附加热流，强化流体内的传热过程。接下来我们考虑不同粒子体积份额的纳米流体模型，推导出纳米粒子运动所贡献的纳米流体的动态导热系数。

假设有一单位体积的立方盒子中充满纳米流体，该盒子四周绝热，上下表面均为等温条件。考虑此种情况下纳米流体在 x 方向的热量传递。假设稳态时纳米流体中的温度梯度为 $\frac{\partial T}{\partial x}$ ，粒子运动的速度为 v_p 。由上文分析可知，单个粒子运动产生的附加热流为：

$$q = |\rho_p c_p - \rho_f c_f| V_p v_p \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.3.5)$$

悬浮在基液中的纳米粒子会受到周围流体分子不断的碰撞作用，由于粒子尺寸很小，在各个方向上的碰撞不能相互抵消，因此产生了作用于粒子的随机布朗力。纳米粒子在这种随机布朗力的作用下作无规则布朗运动。当粒子体积份额很小，不考虑粒子之间的相互影响，单个粒子布朗运动的速度可以表示为^[144]：

$$v_p = \frac{2k_B T}{3\pi d_p \mu_f l} \quad (2.3.6)$$

式中， l 是一个与基液性质有关的常数，单位是 m 。只要纳米流体基液的属性确定了，该参数的值也就确定了。

纳米流体中粒子之间的运动会产生相互影响，当纳米粒子的体积份额很小时，粒子之间相距较远，相互影响很弱；当纳米粒子的体积份额较大时，粒子之间靠得更近，相

互影响增强。纳米流体中所有粒子的平均运动速度是由粒子粒径、基液黏度、粒子体积份额、粒子之间的相互作用、温度等因素决定的。综合考虑这些因素，我们给出纳米粒子的平均运动速度的表达式为：

$$\overline{v_p} = \frac{k_B T C_{bf}}{d_p \mu_f} e^{-C_{interact}} \quad (2.3.7)$$

式中， C_{bf} 是由基液属性决定的常数，单位是 m^{-1} 。 $C_{interact}$ 表示粒子之间的相互作用对粒子平均运动速度的影响。 $C_{interact}$ 的取值由粒子体积份额以及粒子之间作用力的大小决定。当粒子体积份额很小，不考虑粒子之间的相互作用时， $C_{interact}$ 的取值为 0；随着粒子体积份额的增大，粒子之间的相互作用增强， $C_{interact}$ 的取值增大。

所有纳米粒子运动产生的总附加热流可表示为：

$$q = f(\phi, |\rho_p c_p - \rho_f c_f| V_p, \overline{v_p}) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.3.8)$$

设单位体积中的纳米粒子数为 N ，则 $\phi = N V_p$ 。因此，

$$f(\phi, |\rho_p c_p - \rho_f c_f| V_p, \overline{v_p}) = N |\rho_p c_p - \rho_f c_f| V_p \overline{v_p} = \phi |\rho_p c_p - \rho_f c_f| \overline{v_p} \quad (2.3.9)$$

纳米流体中由于粒子的布朗运动所贡献的动态导热系数可表示为：

$$k_{Brownian} = \phi |\rho_p c_p - \rho_f c_f| \frac{k_B T C_{bf}}{d_p \mu_f} e^{-C_{interact}} \quad (2.3.10)$$

2.3.2 纳米粒子聚集对导热系数的影响

只要知道了纳米粒子的聚集结构，我们就可以用 2.2 节所建立的数值方法来计算纳米流体的静态导热系数。2.2 节中的研究结果已经表明：当粒子的聚集结构特征是杂乱无章且各向同性时，粒子发生聚集时的纳米流体的静态导热系数与粒子均匀分布时的纳米流体的静态导热系数基本上相同。对于一般的纳米流体，其内部粒子的聚集结构都是各向同性的，在计算其静态导热系数时，我们用粒子均匀分布的结构代替。对于粒子具有磁性的纳米磁流体，在外加磁场的作用下，粒子会沿着磁场方向形成链状结构，纳米磁流体沿着链方向的静态导热系数要大于其垂直于链方向的导热系数。在计算纳米磁流体各向异性的静态导热系数时，我们需要考虑其各向异性的结构特征。关于纳米磁流体的导热系数计算将在第 3 章详细讨论。

纳米流体动态导热系数公式的推导是基于纳米流体中粒子没有发生聚集的情况。如果制备得到的纳米流体的稳定性很好，粒子之间不发生聚集，那么以上的导热系数公式是适用的。在纳米流体中，纳米粒子存在着长程的范德华吸引力以及双电层排斥力作用。粒子会在范德华引力的作用下相互聚集，而双电层排斥力可以阻止粒子之间的聚集。这两个力的大小对纳米流体的稳定性起到了决定作用。当粒子之间的范德华作用力大于双

电层排斥力时，粒子就会相互吸引而聚集在一起。反之，粒子就不会发生聚集。粒子之间的范德华作用力与粒子的形状、尺寸以及表面性质有关，在 3.2 节有详细的描述。纳米粒子表面会吸附流体中的带电离子，形成双电层。双电层的厚度决定了粒子之间的双电层排斥力的大小。关于粒子间双电层排斥力的详细描述可以参考文献[145]。双电层的厚度是由液体中的离子浓度决定的，因此可以通过调节纳米流体的 PH 值来改变纳米粒子之间的相互排斥力。根据静电稳定理论(DLVO)，纳米粒子的稳定与聚沉取决于粒子之间的引力势能 V_A 与斥力势能 V_R 的总和。如图 2.18 所示，纳米粒子之间的引力势能和斥力势能都随着粒子之间距离的减小而增大。纳米粒子间的引力势能和斥力势能之和产生了一个势能壁垒，只有当粒子运动的能量足够穿透这个势能壁垒时，粒子才会聚集在一起。从图中可以看出，粒子间的斥力势能越大，则势能壁垒越高，粒子穿透势能壁垒越困难，即粒子的稳定性越好。

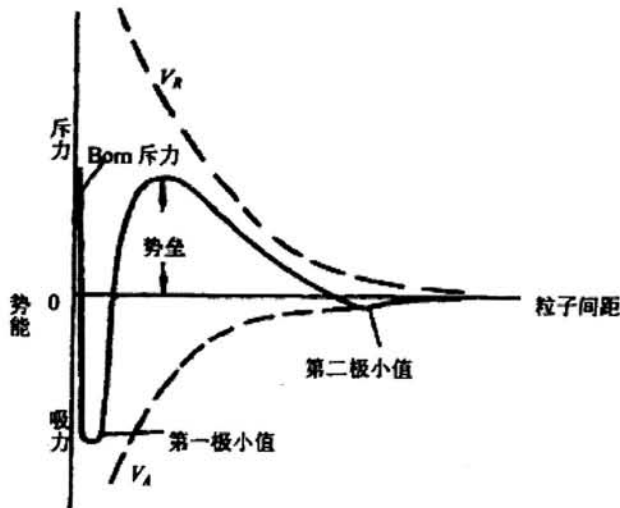


图 2.18 粒子之间的作用势能^[32]

为了防止纳米粒子突破势能壁垒而发生相互聚集，通常在纳米流体中添加分散剂。分散剂是由长链分子组成，纳米粒子的表面会吸附这些长链分子，形成一个厚度约为 2nm 的分散剂层。当两个粒子靠得很近，表面分散剂层相互挤压时，链状分子之间会产生排斥力而阻止粒子的聚集。本文 3.2 节对分散剂层的相互作用力有详细的描述。考虑分散剂产生的排斥势能 V_S ，则粒子之间的总的作用势能为 $V_A+V_R+V_S$ 。如图 2.19 所示，当在纳米流体中添加了分散剂之后，粒子之间的聚集会变得困难，粒子的稳定性会更好。

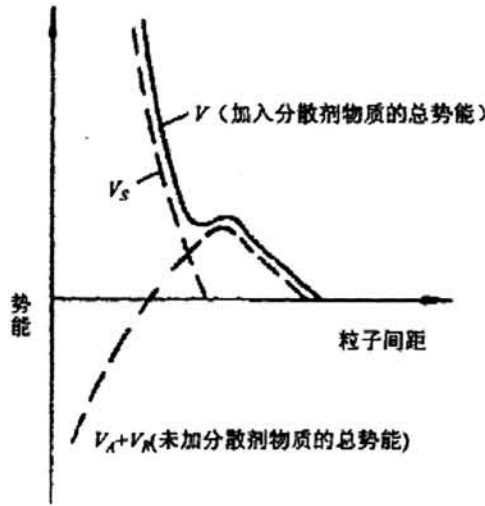


图 2.19 考虑分散剂层粒子间总的的作用势能^[32]

以上的理论分析表明，我们可以通过增加纳米粒子表面的双电层厚度以及添加分散剂来提高纳米流体的稳定性。在实际情况下，由于实验条件的限制，并不能得到完全理想的结果，不同实验室制备得到的纳米流体的稳定性是不同的，纳米流体中的粒子存在着不同程度的聚集。当纳米粒子聚集在一起形成粒子团时，它们仍然会在基液分子的碰撞下作无规则布朗运动。但是粒子团的布朗运动强度要小于单个粒子的布朗运动强度。因此，当纳米流体中有聚集发生时，由布朗运动所贡献的导热系数会有所减小。当纳米流体中形成大的粒子团时，这些粒子团会在重力作用下发生沉降从而减少纳米流体中的粒子份额，导致纳米流体的导热系数减小。影响纳米粒子聚集的因素很多，如：粒子尺寸、粒子的体积份额、pH 值、粒子表面分散剂的吸附情况等。我们很难给出描述纳米流体中粒子聚集情况的表达式。为了考虑纳米粒子的聚集对纳米流体动态导热系数的影响，我们引入聚集结构系数 $C_{cluster}$ ， $C_{cluster}$ 的取值主要由粒子之间的相互作用力的大小、粒子体积份额、粒子表面分散剂的吸附情况决定。纳米流体动态导热系数公式可以表示为：

$$k_{Brownian} = \phi \left| \rho_p c_p - \rho_f c_f \right| \frac{k_B T C_{bf}}{d_p \mu_f} e^{-(C_{interact} + C_{cluster})} \quad (2.3.11)$$

当纳米流体稳定性很好，粒子不发生聚集时， $C_{cluster}$ 的取值为 0。粒子聚集越严重， $C_{cluster}$ 的取值越大。

2.4 用导热系数模型研究纳米流体的导热机理

我们考虑了影响纳米流体导热系数的各种因素，建立了预测纳米流体导热系数的模型： $k_{eff} = k_{static} + k_{Brownian}$ 。即，纳米流体的导热系数由静态导热系数和动态导热系数两部分组成。其中纳米流体导热系数的静态导热部分由 2.2 节提出的数值方法计算得到。

动态导热部分由公式(2.3.11)计算得到。动态导热系数公式中的常数 C_{bf} 是由基液的属性决定的,可以由实验结果确定。确定方法如下:利用本文理论模型来计算纳米流体的导热系数时,如果纳米粒子的体积份额很小,粒子之间不发生聚集,则公式(2.3.11)中的两个参数 $C_{interact}$ 和 $C_{cluster}$ 的取值都为0。此时,参数 C_{bf} 的值决定了纳米流体的导热系数。如果我们通过实验测得了纳米流体的导热系数,而且知道了基液的物性(导热系数、密度和比热容)、纳米粒子的物性(导热系数、密度和比热容)、粒子粒径、粒子体积份额,就可以根据测得的导热系数计算得到 C_{bf} 的值。

为了计算得到水为基液时 C_{bf} 的值,需要利用 Patel 等^[146]的实验结果。Patel 等测量得到温度为 30℃, 粒子平均粒径为 65nm, 粒子体积份额为 0.001%的 Ag-水纳米流体的比导热系数为 1.03。温度为 30℃时,水的导热系数为 0.617W/m·k, 水的粘度为 0.000803 N·s/m², 水的密度为 1004 kg/m³, 水的比热容为 4178 J/kg, Ag 的导热系数为 429 W/m·k, Ag 的密度为 10500 kg/m³, Ag 的比热容为 235 J/kg。假设 Ag 纳米粒子没有发生聚集,用本文所建立的导热系数模型对 Ag-水纳米流体的导热系数进行计算,计算动态导热系数时,参数 $C_{interact}$ 和 $C_{cluster}$ 的取值都为0。由实验结果可以计算得到基液为水时的 C_{bf} 的值为 $1.35 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。对于其它种类的基液,由于暂时还没有合适的实验数据,我们不能计算得到 C_{bf} 的值。因此下文以水基纳米流体为例进行计算分析。

2.4.1 纳米粒子聚集对纳米流体导热系数的影响

由前文的分析可知,纳米粒子的聚集是影响纳米流体导热系数的一个重要因素。影响纳米流体聚集的因素有很多,纳米流体的 pH 值是其中的一个重要因素。Lee 等^[147]研究了 pH 值对纳米流体导热系数的影响。图 2.20 所示是 Lee 等测量得到的不同 PH 值时粒子体积份额为 0.3%的 CuO-水纳米流体的导热系数。测量温度为 25℃。从图中可以看出,当 pH 值为 8 时,纳米流体的比导热系数为 1.013;当 pH 值为 3 时,纳米流体的比导热系数为 1.116。两者相差较大。这表明 pH 值对纳米流体的导热系数存在着很大的影响。

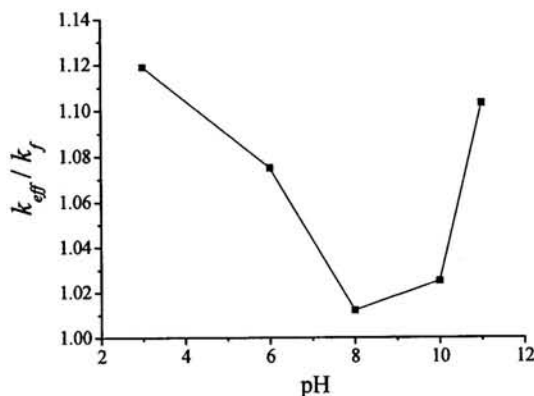


图 2.20 PH 值对 CuO-水纳米流体导热系数的影响^[147]

Lee 等分析了 pH 值对纳米流体导热系数的影响机理。当 pH 值不同时，流体中的离子浓度不同，纳米粒子表面的离子吸附情况不一样。Lee 等根据表面配位模型，对纳米粒子表面的离子吸附情况进行了研究，计算得到了粒子的表面势能。然后根据 DLVO 理论，得到了粒子之间的静电排斥作用势能模型。他们计算了不同 pH 值时粒子之间的范德华引力势能与静电排斥势能之和 E_{tot} ，结果示于图 2.21 中。从图 2.21 可以看出，pH 值影响了粒子之间的相互作用势能。当 pH 值为 3 时，粒子之间总的作用势能为排斥势能，且粒子靠得越近，排斥作用越强，粒子之间不容易发生聚集。当 pH 值为 8 时，粒子之间总的作用势能为引力势能，且粒子靠得越近，引力作用越强，粒子间很容易产生聚集。纳米粒子的聚集导致了纳米流体导热系数的减小。

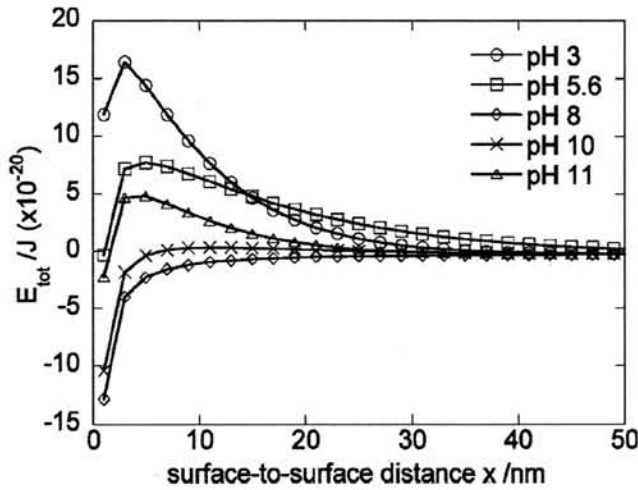


图 2.21 PH 值对粒子之间相互作用势能的影响^[147]

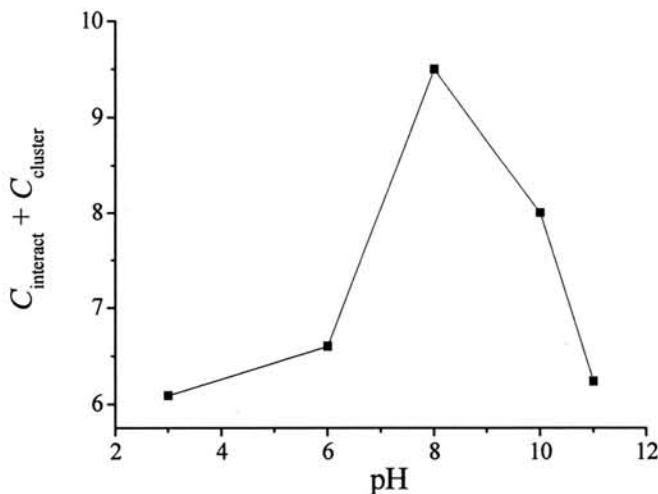


图 2.22 不同 pH 值时的 $C_{interact} + C_{cluster}$ 值

由本文的静态导热系数模型可以计算得到体积份额为 0.3% 的 CuO-水纳米流体的静

态比导热系数为 $k_{static} / k_f = 1.008$ ，纳米流体的静态导热系数不随 pH 值的变化而改变。不同 pH 值时纳米流体的动态导热系数不同，导致了纳米流体总导热系数的不同。根据实验结果，我们可以计算得到不同 pH 时 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值，结果示于图 2.22 中。对比图 2.20 和图 2.22 发现， $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值越大，纳米流体的导热系数越小。这是因为参数 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值越大，说明纳米粒子之间的相互作用越强，粒子之间发生聚集的概率越大，纳米流体的动态导热系数越小。参数 $C_{interact} + C_{cluster}$ 很好地反映了纳米流体中粒子之间的相互作用以及聚集情况。本文所建立的动态导热系数模型准确地建立了纳米粒子之间相互作用以及聚集与纳米流体导热系数之间的关系。

大量关于纳米流体导热系数的实验结果被报道，不同实验室的实验结果存在着一定的偏差，主要原因是不同实验室制备得到的纳米流体的稳定性不同，纳米粒子之间的相互作用以及聚集情况不一样。本文所建立的纳米流体导热系数模型可以解释不同实验室的实验结果。

对于稳定性不好的纳米流体，当粒子体积份额较大时，粒子之间会聚集形成大的粒子团而发生沉降，此种情况在现实中是存在的。如 Lee^[27]和 Das^[28]各自测量了粒子粒径为 38nm 的 Al_2O_3 -水纳米流体的导热系数，他们的实验结果吻合的很好。如图 2.23 所示，他们测量得到的纳米流体的导热系数值要小于由本文静态导热模型计算得到的静态导热系数值。且粒子体积份额越大，实验值与计算值的差值越来越大。这主要是因为他们制备得到的 Al_2O_3 -水纳米流体的稳定性比较差，粒子之间形成了明显的聚集，一些大的粒子团发生了沉降，从而减小了流体中的粒子体积份额，使得纳米流体的导热系数值小于理论上的计算值。随着粒子体积份额的增大，粒子的聚集变得更加严重，粒子的沉降更加严重。

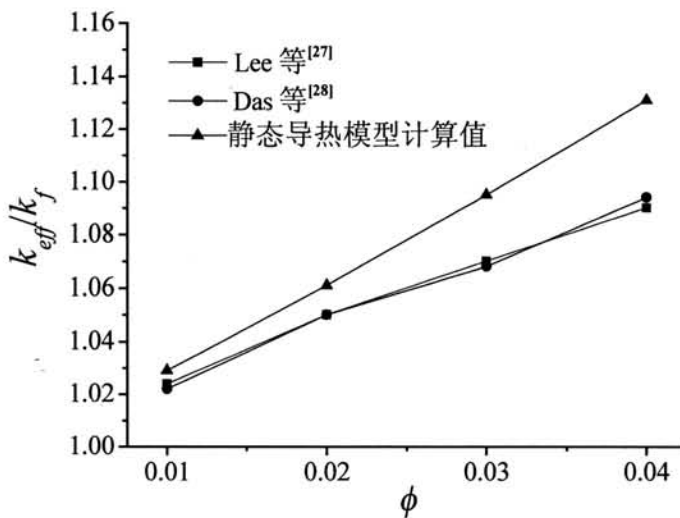


图 2.23 Al_2O_3 -水纳米流体导热系数的测量值与静态导热模型计算值的比较

2.4.2 纳米粒子属性对纳米流体导热系数的影响

根据本文所建立的纳米流体导热模型可知, 纳米粒子的一些物性(导热系数、密度和比热容)影响着纳米流体的导热系数。纳米流体的静态导热系数会随着纳米粒子导热系数的增大而增大, 最终趋向于一个恒定值。纳米流体的动态导热系数是与 $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 的值成正比的, $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 的值越大, 纳米流体的动态导热系数越大。下面我们用具体的实验结果来研究纳米粒子属性对纳米流体导热系数的影响。

Chopkar 等^[35]实验测量了温度为 300K 时, Ag_2Al -水纳米流体以及 Al_2Cu -水纳米流体的导热系数。 Ag_2Al 纳米粒子和 Al_2Cu 纳米粒子的粒径均为 30nm。 Al_2Cu 纳米粒子的导热系数为 319 W/m·K, Ag_2Al 纳米粒子的导热系数为 358W/m·K, Al_2Cu 粒子的密度为 5.83 Mg/m³, Ag_2Al 粒子的密度为 7.56 Mg/m³, Al_2Cu 粒子的比热容为 0.643 kJ/kg·K, Ag_2Al 粒子的比热容为 0.48022 kJ/kg·K。

实验测得体积份额为 0.5%的 Ag_2Al -水纳米流体的比导热系数为 1.391, 体积份额为 0.5%的 Al_2Cu 纳米流体的比导热系数为 1.304。利用本文所建立的静态导热模型可以计算得到 Ag_2Al -水纳米流体和 Al_2Cu -水纳米流体的静态比导热系数均为 $k_{static} / k_f = 1.017$, 则 Ag_2Al -水纳米流体的动态比导热系数为 $k_{Brownian} / k_f = 0.374$, Al_2Cu -水纳米流体的动态比导热系数为 $k_{Brownian} / k_f = 0.287$ 。从动态导热系数与静态导热系数的对比可以看出, 纳米粒子的运动起到了非常大的强化传热作用。这两种纳米流体的基液相同, 粒子粒径相同, 粒子的体积份额相同。这时候决定纳米流体动态导热系数的是 $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 的值以及粒子的聚集情况。根据实验结果计算得到 Ag_2Al -水纳米流体的 $C_{interact} + C_{cluster}$ 值为 3.257, Al_2Cu -水纳米流体的 $C_{interact} + C_{cluster}$ 值为 3.28, 这说明两种纳米流体的聚集情况差不多。正是因为 Ag_2Al -水纳米流体的 $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 值大于 Al_2Cu -水纳米流体的 $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 值, 导致了 Ag_2Al -水纳米流体的导热系数大于 Al_2Cu -水纳米流体的导热系数。这个结果表明了本文所提出的动态导热模型是合理的, 它考虑了影响纳米流体导热系数的纳米粒子物性。

2.4.3 纳米粒子尺寸对纳米流体导热系数的影响

由本文所建立的静态导热模型可知, 当粒子体积份额一定时, 纳米粒子的粒径越小, 则粒子表面的纳米层对导热的贡献越大, 纳米流体的静态导热系数越大。根据动态导热系数模型可知, 纳米粒子的粒径越小, 则纳米粒子的布朗运动速度越大, 由粒子运动引起的动态导热系数越大。但值得注意的是, 当粒子的粒径变小时, 粒子之间的相互作用以及聚集情况也会改变, 这种变化会对纳米流体的动态导热系数产生影响。为了搞清楚纳米粒子粒径对纳米流体导热系数的影响机理, 下面结合实验数据进行研究。

Chopkar 等^[35]测量了粒子体积份额为 1%, 粒径不同的 Ag_2Al -水纳米流体的导热系数。当粒径为 33nm 时, 纳米流体的比导热系数为 1.489; 粒径为 80nm 时, 纳米流体的

比导热系数为 1.401；粒径为 120nm 时，纳米流体的比导热系数为 1.331。实验结果表明，纳米粒子的粒径越小，纳米流体的导热系数越大。根据静态导热系数模型，计算得到三种不同粒径下的静态比导热系数分别为 1.037, 1.033 和 1.032，三者相差不多。不同粒径的 Ag_2Al -水纳米流体导热系数的差异主要是由动态导热系数的不同引起的。根据实验结果可以计算得到不同粒径时 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值。当粒径为 33nm 时， $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值为 3.657；粒径为 80nm 时， $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值为 2.985；粒径为 120nm 时， $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值为 2.79。粒径越小， $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值越大，即粒子之间的相互作用和聚集越强。这是因为当粒子体积份额相同时，粒径越小，单位体积内的粒子数越多，粒子之间更容易发生碰撞而聚集。由以上的分析可知，减小纳米粒子的粒径，使得纳米粒子的布朗运动得到了强化，虽然增强了粒子之间的相互作用以及聚集，但是总体上会增强纳米流体的导热效果。

2.4.4 粒子体积份额对纳米流体导热系数的影响

依据纳米流体的静态导热系数模型，纳米流体的静态导热系数会随着粒子体积份额的增大而近似线性增加；依据纳米流体的动态导热系数模型，若不考虑粒子之间的相互影响以及粒子聚集，则纳米流体的动态导热系数与粒子体积份额成正比。实际上，随着粒子体积份额的增大，粒子之间靠得更近，粒子之间的相互作用以及聚集会变强，这会影响纳米流体的动态导热系数。为了搞清楚粒子体积份额对纳米流体导热系数的影响机理，我们结合实验数据来分析。

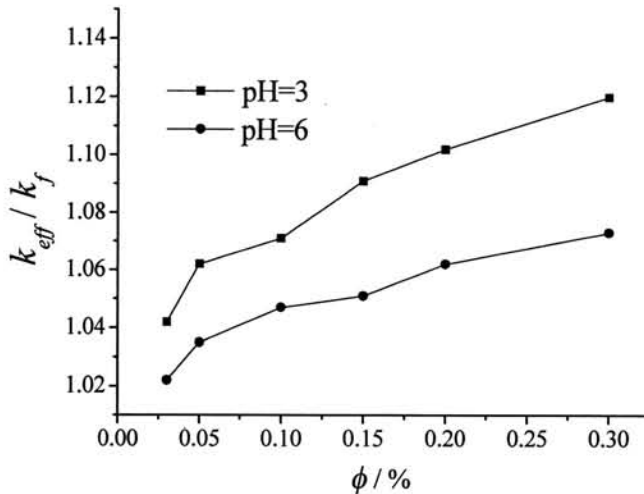


图 2.24 实验测得的 CuO-水纳米流体的比导热系数^[35]

Lee 等^[147]实验测得了温度为 25℃，PH 值分别为 3 和 6，粒子平均粒径为 25nm 的不同体积份额 CuO-水纳米流体的导热系数。结果示于图 2.24 中。用本文所建立的静态导

热系数模型可以计算得到体积份额为 0.03%~0.3% 的 CuO-水纳米流体的静态比导热系数为 1.002~1.01。纳米流体的静态导热系数与基液的导热系数差不多。纳米流体的动态导热系数是导致纳米流体导热系数大于基液导热系数的原因。根据实验结果可以计算得到不同体积份额时参数 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值。计算结果示于图 2.25 中。从图中可以看出, pH=6 时 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值要大于 pH=3 时 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值。这是因为 pH=6 时纳米流体的稳定性更差, 纳米粒子之间的相互作用及聚集更强。另外, $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值随着粒子体积份额的增大而增大, 这主要是因为随着粒子体积份额的增大, 单位体积中的粒子数增多, 粒子之间的距离变小了, 粒子之间相互作用增强, 粒子聚集的概率增大了。

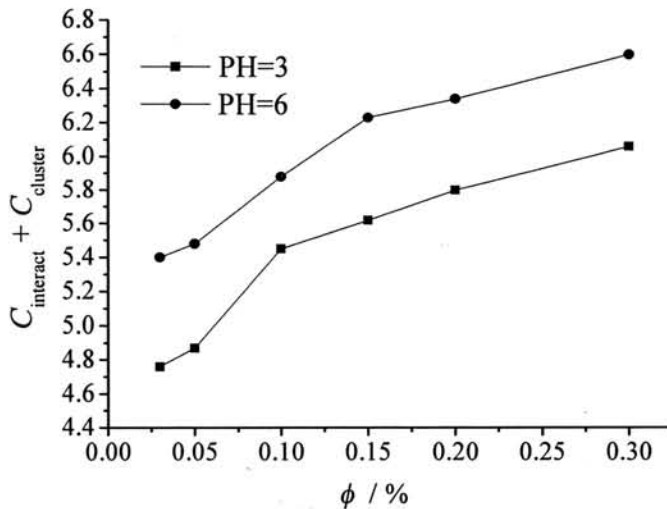


图 2.25 不同体积份额 CuO-水纳米流体的 $C_{interact} + C_{cluster}$ 值

以上研究表明, 随着粒子体积份额的增大, 纳米流体的静态导热系数和动态导热系数都会增大。但同时粒子之间的相互作用以及聚集增强了, 影响了纳米流体的动态导热系数。因此, 纳米流体的导热系数随着粒子体积份额的增大出现了非线性增大。

2.4.5 温度对纳米流体导热系数的影响

纳米流体的静态导热系数和动态导热系数都与纳米粒子以及基液的物性有关, 而纳米粒子和基液的物性都是温度的函数。因此, 温度是影响纳米流体导热系数的一个重要因素。温度除了影响纳米粒子和基液物性以外, 还影响着纳米粒子的布朗运动。温度越高, 纳米粒子的布朗运动速度越大, 纳米流体的动态导热系数越高。接下来我们结合实验数据来分析温度对纳米流体导热系数的影响。

李强等测量了粒子体积份额为 1% 的 Cu-水纳米流体在不同温度下的导热系数, 实验结果如图 2.26 所示。从图中可以看出, 纳米流体的导热系数随着温度的升高而增大。在 30°C~60°C 的温度范围内 Cu 的导热系数变化不大, 水的导热系数会随着温度的升高而

增大。根据纳米流体的静态导热模型可以计算得到 Cu-水纳米流体的静态导热系数，结果也示于图 2.26 中。从图中可以看出，随着温度的升高，纳米流体静态导热系数的增加量要小于纳米流体总导热系数的增加量。因此，纳米流体的动态导热系数会随着温度的升高而增大。根据纳米流体的动态导热模型可以计算得到不同温度时 $C_{interact} + C_{cluster}$ 的值。计算结果示于图 2.27 中。从图 2.27 可以看出， $C_{interact} + C_{cluster}$ 值随温度的变化很小，即温度对纳米粒子之间的相互作用以及聚集的影响比较小。温度的升高加快了纳米粒子的运动速度，而对纳米粒子的聚集影响较小，这就是纳米流体的动态导热系数随温度升高而增大的原因。

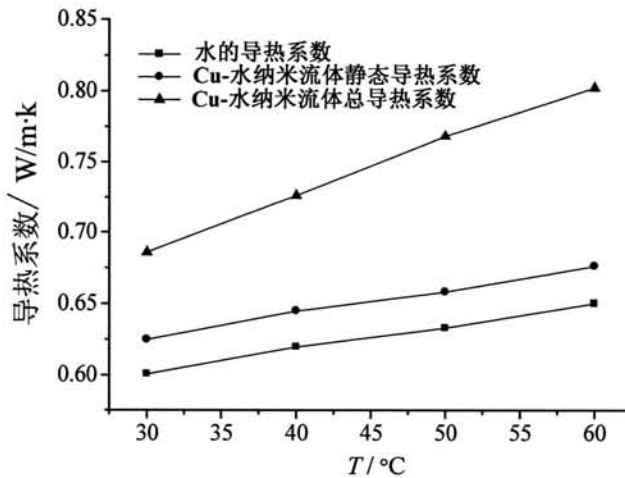


图 2.26 温度对导热系数的影响

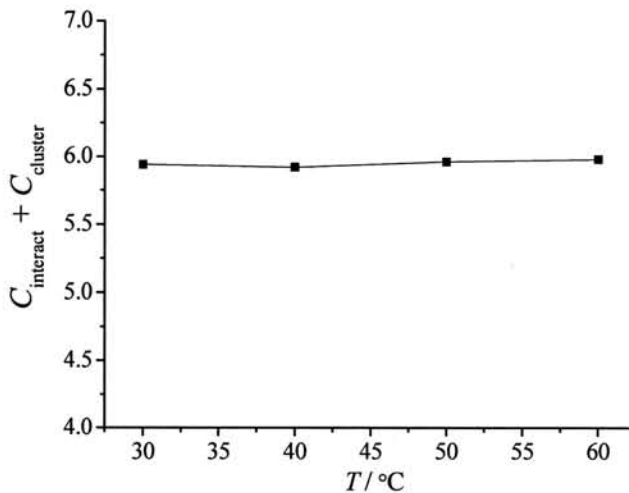


图 2.27 不同温度下 Cu-水纳米流体的 $C_{interact} + C_{cluster}$ 值

根据以上分析，温度对纳米流体导热系数的影响机理主要有两个：一是温度的变化导致了基液导热系数的改变，从而影响了纳米流体的静态导热系数；二是温度的变化会

导致纳米粒子的布朗运动速度的变化。温度越高，纳米粒子的运动速度越大，纳米流体的动态导热系数越大。

2.5 本章小结

本章建立模型，提出了计算分散相为球形或非球形的两相复合材料有效导热系数的数值方法，与经典理论模型计算结果的对比表明该方法有很高的计算精度。该方法可以计算经典理论模型不能计算的、分散相空间结构非均匀的两相复合物的有效导热系数。

考虑粒子之间的相互影响，引入结构特征参数，对经典的 Maxwell 公式中涉及的体积份额进行了修正，得到了修正 Maxwell 公式。该修正 Maxwell 公式比原来的 Maxwell 公式有更高的精度和更广的适用范围，可以用于计算球形粒子分布非均匀的两相复合物的导热系数。

考虑纳米粒子表面纳米层对导热系数的影响，并利用本文建立的计算两相复合物导热系数的数值方法，计算得到了具有不同聚集结构特征的纳米流体的静态导热系数。

考虑了纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响，建立模型，推导出了纳米流体动态导热系数的计算式。在公式中引入了聚集结构参数，将纳米粒子的聚集对导热系数的影响考虑在内了。

将纳米流体的导热系数看做是静态导热系数与动态导热系数之和，利用本文所提出的纳米流体导热系数的理论模型，研究了纳米粒子聚集、粒子体积份额、粒子属性、纳米粒子尺寸、温度等因素对纳米流体导热系数的影响规律，搞清楚了纳米流体的导热机理。本章的研究表明，要制备得到导热系数高的纳米流体应做到以下几点：(1)选择导热系数高的纳米粒子和基液；(2)纳米粒子的粒径尽量小；(3)考虑粒子和基液的密度和比热容，保证 $|\rho_p c_p - \rho_f c_f|$ 的值尽量大；(4)纳米流体的稳定性要好，保证纳米粒子之间不发生聚集。

3 纳米磁流体各向异性导热研究

3.1 引言

由于纳米磁流体中粒子具有磁性，外加磁场会给粒子的运动带来一定的影响，从而影响纳米磁流体中粒子的聚集结构。纳米磁流体的内部粒子聚集结构必然会影响纳米磁流体内部的能量传递过程以及纳米磁流体的光学特性。因此，研究纳米磁流体的微观聚集结构特征，对于从本质上搞清楚纳米磁流体的各向异性导热机理以及纳米磁流体的磁光特性机理是很有必要的。本章的主要目的有两个：一是建立理论模型，利用动力学模拟方法对纳米磁流体的微观结构进行研究；二是基于纳米磁流体的微观聚集结构，利用本文第2章中所建立的纳米流体的静态导热系数模型，对纳米磁流体的导热系数进行计算，探索纳米磁流体的各向异性导热机理。

3.2 纳米磁流体微结构数值模拟方法

本节的主要工作是分析纳米磁流体中的磁性粒子受力及运动特性，建立纳米磁流体粒子受力模型及运动方程。在此基础上，运用动力学模拟方法对纳米磁流体微观聚集结构的形成过程进行研究，并模拟分析粒子磁性大小以及外加磁场对纳米磁流体微观聚集结构的影响。为纳米磁流体各向异性导热的研究以及光学特性的研究打下基础。

3.2.1 粒子受力作用模型

纳米磁流体是由纳米级的铁磁性或超顺磁性微细颗粒，借助于表面活性剂稳定地分散于基液中而形成的胶体溶液，即使在重力、离心力或强磁场的作用下也不会产生分离现象^[148]。纳米磁流体由磁性微粒、基液和表面活性剂三部分组成。纳米磁流体的结构如图3.1所示。

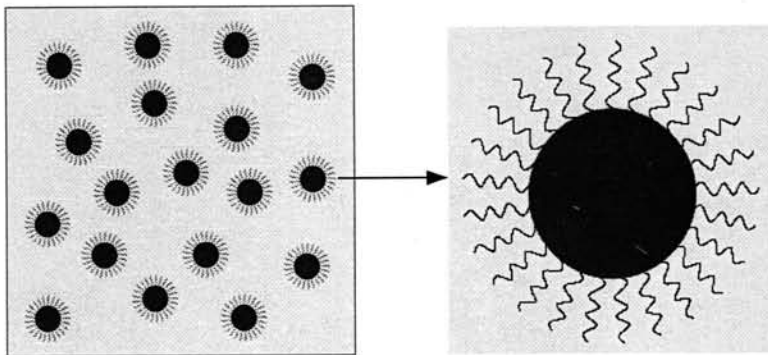


图3.1 纳米磁流体的微结构示意图

纳米磁流体除了在宏观上与其它流体一样可以受到体积力的作用外，在纳米磁流体

内部，磁性粒子间的相互作用非常复杂，同时磁性粒子还会受到外部力的作用，这些作用对纳米磁流体的宏观性质有很大的影响。这些作用力主要包括：粒子间的磁性吸引力（磁偶极子对吸引力）、范德华吸引力、因表面活性剂而产生的排斥力、因外加磁场产生的作用力、布朗力、因重力场作用而产生的重力及浮力，等等。

3.2.1.1 磁性粒子间的磁力作用

当磁性粒子的尺寸小于某临界值时，就可以认为是单畴结构（在单畴结构中分子磁矩都是向同一个方向排列的）。大部分磁体的临界尺寸值为数 10nm 的量级，因此纳米磁流体中的粒子可当做单畴结构。即每个粒子可以当做一个小磁铁，具有固定大小的磁矩，纳米磁流体内部粒子间的磁力相互作用可以用磁偶极子间的磁偶极子-偶极子（磁偶极子对）作用^[149-151]来描述。磁性粒子间的磁偶极子对作用如图 3.2 所示。

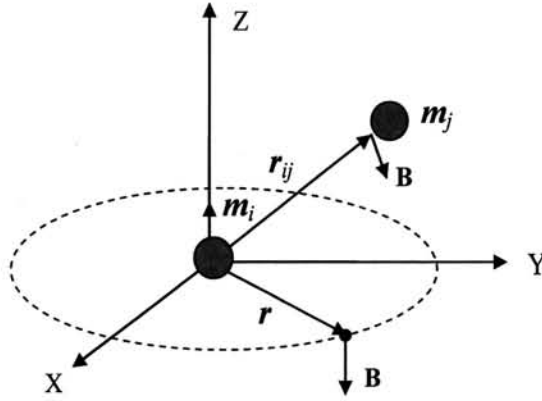


图 3.2 磁偶极子磁场及相互作用示意图^[152]

如图， m_i 、 m_j 表示磁性粒子（磁偶极子）的磁矩， B 表示磁偶极子在空间产生的磁场， r 表示位置的矢量。

在直角坐标系中，原点处有一磁矩为 m_i 的磁性粒子（磁偶极子），它在空间产生的磁场可以表示为^[150]：

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(m_i \cdot r) \cdot r}{r^5} - \frac{m_i}{r^3} \right] \quad (3.2.1)$$

于是另一个磁矩为 m_j 的磁性粒子（磁偶极子）在式(3.2.1)表示的磁场作用下，其具有的磁势能可表示为^[150]：

$$\mu_m = -m_j \cdot B = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{m_i \cdot m_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(m_i \cdot r_{ij})(m_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (3.2.2)$$

其中， μ_0 表示真空中的磁导率； r_{ij} 表示磁偶极子对之间的相对位置矢量； $r_{ij} = |r_{ij}|$ ， n_i 为粒子磁矩单位向量， $n_i = m_i / m_i$ ， $m_i = |m_i|$ ； e_{ij} 为表示粒子间相对位置的单位向量，

$\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ 。若图 3.2 中的两个磁性粒子材料相同, 大小相同, 则粒子的磁矩大小相同, 式(3.2.2)可化为:

$$\mu_m = \frac{\mu_0 m_i^2}{4\pi r_{ij}^3} [\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_{ij})] \quad (3.2.3)$$

为了研究方便, 定义以下无量纲参数:

$$\lambda_m = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3 k_B T} \quad (3.2.4)$$

λ_m 表示粒子间磁偶极子作用势能与粒子热运动能的比值。式(3.2.3)可以表示为:

$$\mu_m = k_B T \cdot \lambda_m \cdot \left(\frac{d_p^3}{r_{ij}^3} \right) \cdot [\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_{ij})] \quad (3.2.5)$$

将式(3.2.5)对位置矢量进行求导, 可以得到磁性粒子 j 对 i 的磁偶作用力为:

$$\mathbf{F}_{ij}^m = -k_B T \cdot \lambda_m \frac{3d_p^3}{r_{ij}^4} \cdot \left\{ -(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j) \mathbf{e}_{ij} + 5(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{e}_{ij} - [(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{n}_j + (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{n}_i] \right\} \quad (3.2.6)$$

从式(3.2.6)可知, 磁性粒子之间的磁偶极子作用力与粒子间的相对位置、粒子的磁矩方向有关, 当粒子间相对位置发生变化或者粒子磁矩方向发生变化时, 粒子间作用力的大小会发生改变, 甚至力的性质都会发生变化, 比如由斥力变为引力。

3.2.1.2 磁性粒子间的范德华引力作用

范德华引力 (Van der Waals attraction) 是普遍存在于分子间的一种作用力, 纳米磁流体中的磁性粒子之间也存在这种作用力。从原理上讲, 范德华引力包括偶极力 (Keesom 引力)、诱导力 (Debye 引力) 和色散力 (London 引力)。偶极力是永久偶极子与永久偶极子之间的作用力; 诱导力是永久偶极子与诱导偶极子之间的作用力; 色散力是诱导偶极子与诱导偶极子之间的作用力。对于两个非极性分子来说, 由于不存在偶极力和诱导力, 范德华引力就只是色散力, 通常认为范德华引力是由于一个微粒子中的脉冲轨道电子诱导了另一个微粒中的振荡偶极子而产生^[153]。对于两个直径相同的球形粒子, 范德华引力势能的表达式为^[154]:

$$u_v = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right\} \quad (3.2.7)$$

式中, A 为 Hamaker 常数, 令 r_{ij} 表示两粒子中心间的距离, d_p 表示粒子直径, 则 l 的表达式为:

$$l = \frac{2r_{ij}}{d_p} - 2 \quad (3.2.8)$$

对于分散在基液中的粒子, 其有效 Hamaker 常数为^[153]:

$$A_{21} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (3.2.9)$$

其中, A_{21} 为粒子在基液中的有效 Hamaker 常数, A_{11} 、 A_{22} 分别为粒子与基液介质本身的 Hamaker 常数。对处在碳氢化合物中的 Fe、 Fe_2O_3 以及 Fe_3O_4 , A 的数值约为 $(1 \sim 3) \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

当两个粒子相距很远时, l 很大, 将式(3.2.7)右边的第三项进行泰勒展开, 略去高阶项, 最终可化简得到:

$$u_v = \frac{A}{18} \left(\frac{4}{(l+2)^2} \right)^3 \quad (3.2.10)$$

相反, 当两个粒子相距很近时, l 很小, 略去式(2.2.7)中的 l^2 项, 可以得到:

$$u_v = -\frac{A}{6} \left(\frac{1}{2l} + 1 + \ln l \right) \quad (3.2.11)$$

当 l 很小时, $\ln l$ 和 1 远小于 $1/2l$, 均可忽略, 则式(3.2.11)可简化为:

$$u_v = -\frac{1}{12} A \cdot l^{-1} \quad (3.2.12)$$

由式(3.2.10)和(3.2.12)可以发现, 当两个粒子间的距离不同时, 它们之间的作用势也是不同的。当粒子相距很远时, 粒子间有相互吸引的势能, 当粒子靠得很近时, 粒子间有相互排斥的势能。

将式(3.2.7)对粒子间的相对位置进行求导, 可得磁性粒子 j 对粒子 i 的范德华力为:

$$\mathbf{F}_{ij}^v = -\frac{32A}{3(l+2)^3} \left[\frac{16}{(l^2+4l)^2} + \frac{2}{(l+2)^2} - 1 \right] \mathbf{e}_{ij} \quad (3.2.13)$$

3.2.1.3 由表面活性剂引起的斥力作用

纳米磁流体中磁性粒子会在吸引力作用下相互靠近, 为了阻止粒子聚集在一起而发生沉淀, 在纳米磁流体中要加入一定量的表面活性剂。这些活性剂分子会附着在粒子表面, 形成分散剂层, 分散剂层的厚度与粒子直径的量级相当。当两个粒子相互靠近时, 分散剂层就好比一个有弹性垫子, 将靠近的两个粒子弹开, 使得粒子不会聚集。这样就保证了纳米磁流体的稳定性。表面活性剂分子要具有化学极性, 其头部要能很好地吸附在磁性粒子表面, 而尾部要能和基液相容, 当尾部自由摆动时, 就形成一个阻止粒子靠近的能垒^[155]。常用的表面活性剂有油酸、十二烷基硫酸钠等。

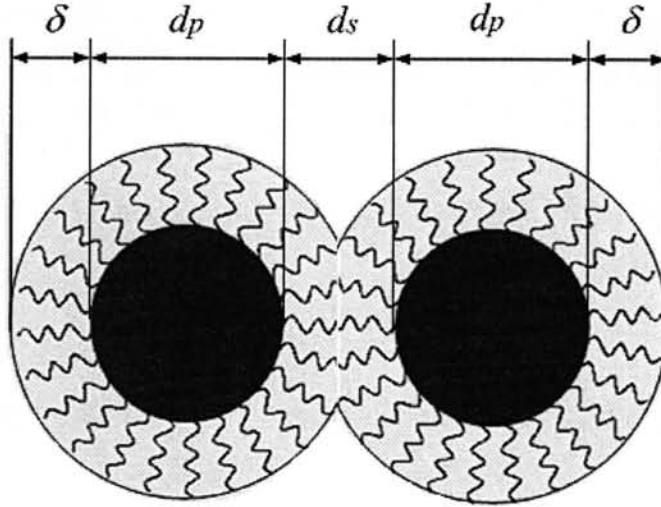


图 3.3 粒子表面分散剂相互作用示意图

图 3.3 所示的是当两个磁性粒子相互靠近时表面活性剂分子层相互排斥的状态图，从图中可看出，当两个粒子分散剂层相互挤压时分散剂分子像弹簧一样产生斥力，阻止粒子的进一步靠近。图中两个球形粒子直径均为 d_p ，球形粒子表面分散剂层的厚度为 δ ，粒子中心间距为 r_{ij} ，粒子表面距离为 d_s 。在上述条件下，两个相互靠近的粒子的排斥势能为^[156]：

$$u_{ij}^s = \frac{\pi d_p^2 N_s k_B T}{2} \left\{ 2 - \frac{r_{ij}}{\delta} \ln \left(\frac{d_p + 2\delta}{r_{ij}} \right) - \frac{r_{ij} - d_p}{\delta} \right\} \quad (3.2.14)$$

式中， N_s 表示单位面积上所附有的表面活性剂分子数， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度。为了研究方便，定义如下的无量纲量：

$$\lambda_s = \frac{\pi d_p^2 N_s}{2} \quad (3.2.15)$$

λ_s 表示由活性剂分子层引起的排斥势强度，则式(3.2.14)可以简化为：

$$u_{ij}^s = k_B T \cdot \lambda_s \cdot \left\{ 2 - \frac{r_{ij}}{\delta} \ln \left(\frac{d_p + 2\delta}{r_{ij}} \right) - \frac{r_{ij} - d_p}{\delta} \right\} \quad (3.2.16)$$

将式(3.2.16)对粒子间相对位置矢量求导，可得粒子 j 对粒子 i 的排斥力为：

$$\mathbf{F}_{ij}^s = k_B T \cdot \lambda_s \cdot \frac{1}{\delta} \ln \left(\frac{d_p + 2\delta}{r_{ij}} \right) \mathbf{e}_{ij} \quad (3.2.17)$$

3.2.1.4 磁性粒子受外磁场的作用

纳米磁流体中的每个磁性粒子都可以视为磁偶极子，纳米磁流体是磁偶极子的集合。

在没有外磁场作用时，这些磁偶极子的磁矩方向是杂乱无章的，纳米磁流体的总磁矩为零。当外加磁场作用时，磁偶极子的磁矩开始转向外加磁场方向，这时每个磁性粒子具有的磁势能为^[157]：

$$u_h = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (3.2.18)$$

由式(2.2.18)可得外加磁场对磁粒子的作用力为：

$$\mathbf{F}_h = -\nabla u_h = \mu_0 \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}) \quad (3.2.19)$$

考虑直角坐标中外加磁场对磁粒子在各个方向上的作用力^[158]，设 $\mathbf{m} = \{m_x, m_y, m_z\}$ ， $\mathbf{H} = \{H_x, H_y, H_z\}$ ，由于

$$\nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}) = (\mathbf{H} \cdot \nabla)\mathbf{m} + (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H} + \mathbf{H} \times (\nabla \times \mathbf{m}) + \mathbf{m} \times (\nabla \times \mathbf{H}) \quad (3.2.20)$$

其中：

$$(\mathbf{H} \cdot \nabla)\mathbf{m} = (H_x \partial_x + H_y \partial_y + H_z \partial_z)(m_x \mathbf{i} + m_y \mathbf{j} + m_z \mathbf{k}) \quad (3.2.21)$$

$$\nabla \times \mathbf{m} = \left(\frac{\partial m_z}{\partial y} - \frac{\partial m_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial m_x}{\partial z} - \frac{\partial m_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial m_y}{\partial x} - \frac{\partial m_x}{\partial y} \right) \mathbf{k} \quad (3.2.22)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (3.2.23)$$

而 \mathbf{m} 是粒子的固有磁矩，其大小分量 m_x ， m_y ， m_z 与磁粒子的坐标位置无关，于是有 $(\mathbf{H} \cdot \nabla)\mathbf{m} = 0$ ， $\nabla \times \mathbf{m} = 0$ 。在式(3.2.23)中， \mathbf{J} 代表外加磁场的电流密度矢量，由于一般情况下在外加磁场中是没有传导电流的，故 $\mathbf{J} = 0$ ，因此 $\nabla \times \mathbf{H} = 0$ 。由以上结论，可以将式(3.2.19)化为：

$$\mathbf{F}_h = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H} \quad (3.2.24)$$

又由于

$$\begin{aligned} (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H} &= (m_x \partial_x + m_y \partial_y + m_z \partial_z)(H_x \mathbf{i} + H_y \mathbf{j} + H_z \mathbf{k}) \\ &= (\mathbf{m} \cdot \nabla H_x)\mathbf{i} + (\mathbf{m} \cdot \nabla H_y)\mathbf{j} + (\mathbf{m} \cdot \nabla H_z)\mathbf{k} \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

故外加磁场对磁粒子的作用力的分量形式为：

$$F_{hx} = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla H_x) \quad (3.2.26)$$

$$F_{hy} = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla H_y) \quad (3.2.27)$$

$$F_{hz} = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla H_z) \quad (3.2.28)$$

在外加磁场作用下，纳米磁流体中磁性粒子的磁矩方向渐渐由杂乱无章转向外加磁场方向，如果忽略掉这个松弛过程，将磁性粒子的磁矩方向保持与外加磁场的方向一致，则可将式(3.2.24)作如下进一步化简：

$$\mathbf{F}_h = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H} = \mu_0 [(\mathbf{m} \cdot \nabla H_x)\mathbf{i} + (\mathbf{m} \cdot \nabla H_y)\mathbf{j} + (\mathbf{m} \cdot \nabla H_z)\mathbf{k}] = \mu_0 \mathbf{m} \nabla H \quad (3.2.29)$$

由式(3.2.29)可见：外加磁场对纳米磁流体中磁性粒子的作用力方向为磁场梯度方向，磁作用力的大小与磁场梯度大小成正比。当外加磁场为均匀磁场时，磁场梯度值为零，

则磁性粒子将不受到外加磁场的磁作用力。此时，外加磁场对磁粒子的作用仅仅表现为改变磁粒子的磁矩方向。

3.2.1.5 磁性粒子受布朗力作用

纳米磁流体内的磁性粒子是纳米级的微小粒子，磁粒子会不停地受到基液分子的碰撞。在某一时刻，粒子受到各个方向的基液分子的碰撞会出现不均匀性，这时基液分子就会对粒子产生某个方向的合力即布朗力的作用。粒子在布朗力的作用下会在液体中做无规则的热运动。布朗力是瞬时作用力，即在不同时刻的布朗力是不相关的。因此布朗力 $F_B(t)$ 可以看成是均值为零的高斯白噪声^[159]：

$$F_B(t) = G \cdot \sqrt{C/\Delta t} \quad (3.2.30)$$

其中， $C = 6\pi\mu_f d_p k_B T$ ， Δt 为时间间隔， G 为满足标准正态分布的随机数。

3.2.1.6 重力以及浮力作用

悬浮与基液中的磁性粒子会受到的重力和浮力作用，这两个力的合力可表示为：

$$F_g = \frac{1}{6} \pi d_p^3 g \Delta \rho \quad (3.2.31)$$

式中， $\Delta \rho$ 指磁性粒子材料与基液的密度差， d_p 为磁性粒子的直径。

理论上讲，在重力作用下，磁性粒子会在纳米磁流体中发生沉降，而实际上磁粒子是能够长时间稳定地悬浮于液体当中的。这是因为布朗力会促使磁性粒子作无规则热运动，阻止粒子的沉降。磁性粒子受到的重力要比其受到的布朗力小得多。与其它力相比，粒子受到的重力是可以忽略不计的。

3.2.1.7 磁性粒子受到的磁力矩作用

纳米磁流体中的磁性粒子在受到上述各种力的作用下作平动运动。另外，粒子磁矩还会受到磁力矩的作用，粒子在磁力矩的作用下作转动运动，磁矩方向逐渐由杂乱无章变成沿着外加磁场方向的取向。每个粒子受到的磁力矩是由两部分组成的，一个是外加磁场作用，另一个是其它粒子对其磁偶作用的总和。

磁偶极子对作用产生的磁力矩可表示为^[46]：

$$\mathbf{T}_{ij}^m = -k_B T \cdot \lambda_m \left(\frac{d_p}{r_{ij}} \right)^3 \left[\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{n}_i \times \mathbf{e}_{ij} \right] \quad (3.2.32)$$

式中，各变量的定义见 3.2.1.1 节。

外加磁场作用于粒子 i 产生的磁力矩可表示为^[46]：

$$\mathbf{T}_i^h = \mu_0 \mathbf{m}_i \times \mathbf{H} = \mu_0 m n_i \times \mathbf{H} \quad (3.2.33)$$

纳米磁流体拥有和一般流体不同的性质就是因为纳米磁流体内部磁粒子受到上述各种力的综合作用，由上面的分析可知，可以通过外加磁场来改变粒子的受力从而实现对外加磁流体结构的控制。下文将综合考虑粒子所受到的上述各种作用力，研究外加磁场

对纳米磁流体微观结构的影响机理。

3.2.2 运动方程求解

上一节我们分析了纳米磁流体内部磁性粒子受到的各种作用力，并且建立了各种力的作用模型。接下来我们要建立每个粒子的运动方程，对每个粒子所受到的合力进行计算，模拟粒子的运动过程，对纳米磁流体内部微结构的形成过程进行研究。本文将纳米磁流体中磁性粒子考虑为直径相同的球形粒子，有固定大小的磁矩，粒子表面附着一层分散剂。

令 F_{ij}^m 表示粒子 j 对粒子 i 的磁偶作用力， F_{ij}^v 表示粒子 j 对粒子 i 的范德华吸引力， F_{ij}^s 表示粒子 j 对粒子 i 的排斥作用力， T_{ij}^m 表示粒子 j 对粒子 i 的转矩， T_i^h 为外加磁场对粒子 i 的转矩作用。另外，粒子还要受到基液分子碰撞产生的布朗力 F_i^B 的作用。以上各种作用力的具体表达式已经在上一节中得到，这里不再重复。由于粒子受到的重力和浮力作用远小于粒子受到的其它力的作用，因此本文在考虑粒子受力时忽略了重力和浮力的作用。则粒子受到的合外力为： $F_i = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^m + F_{ij}^v + F_{ij}^s) + F_i^B$ ，粒子受到的合转矩为：

$$T_i = \sum_{j \neq i} T_{ij}^m + T_i^h。$$

磁性粒子在合外力的作用下会产生平动运动。同时，合转矩的作用会使磁性粒子产生转动运动。磁性粒子满足的平动和转动运动方程均可由 Langevin 方程表示^[47]：

$$m_p \frac{dv_i}{dt} + \xi_t v_i = F_i \quad (3.2.34)$$

$$I \frac{d\omega_i}{dt} + \xi_r \omega_i = T_i \quad (3.2.35)$$

式中， m_p 是粒子的质量， $I = \frac{1}{10} m_p d_p^2$ 为粒子的转动惯量， $\xi_t = 3\pi d_p \mu_f$ 是平动阻力系数， $\xi_r = \pi d_p^3 \mu_f$ 为转动阻力系数， d_p 是粒子的直径， μ_f 是基液的黏度， v_i 是粒子的平动速度， ω_i 为粒子的转动角速度。

假设粒子初速为 v_i^0 ，初始角速度为 ω_i^0 。对方程(3.2.31)和(3.2.32)实施积分，可得粒子在 t 时刻的速度为：

$$v_i = v_i^0 e^{-\frac{\xi_t t}{m_p}} + \frac{F_i}{\xi_t} (1 - e^{-\frac{\xi_t t}{m_p}}) \quad (3.2.36)$$

角速度为：

$$\omega_i = \omega_i^0 e^{-\frac{\xi_r t}{I}} + \frac{T_i}{\xi_r} (1 - e^{-\frac{\xi_r t}{I}}) \quad (3.2.37)$$

又粒子的位移与速度的关系，磁矩与角速度的关系分别为：

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (3.2.38)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \omega_i \times m_i \quad (3.2.39)$$

假设粒子初始时刻位置矢量为 r_i^0 ，磁矩矢量为 m_i^0 。对方程(3.2.38)和(3.2.39)实施积分可得经过微小时间间隔 Δt 后粒子的位置矢量 r_i 和磁矩矢量 m_i 分别为：

$$r_i = r_i^0 + \frac{m_p}{\xi_t} (v_i^0 - \frac{F_i}{\xi_t}) (1 - e^{-\frac{\xi_t}{m_p} \Delta t}) + \frac{F_i}{\xi_t} \Delta t \quad (3.2.40)$$

$$m_i = m_i^0 + \left[\frac{I}{\xi_r} (\omega_i^0 - \frac{T_i}{\xi_r}) (1 - e^{-\frac{\xi_r}{I} \Delta t}) + \frac{T_i}{\xi_r} \Delta t \right] \times m_i^0 \quad (3.2.41)$$

模拟计算时，在 X、Y、Z 三个方向均采用周期性边界条件，粒子引力作用的截断半径取 $r_c = 10d_p$ 。每次循环 N 个粒子一起运动，以此过程作为一个时间步。磁性粒子在相互作用力以及外力的作用下运动，由运动方程(3.2.40)和(3.2.41)可以确定每个时刻粒子的位置和磁矩向量，由此得到纳米磁流体的微观结构。

3.2.3 模拟参数设置

模拟对象为一边长为 L 的立方体，其中含有 N 个粒子，悬浮在粘度为 μ_f 的基液中，粒子所占的体积份额为 ϕ ，粒子与基液材料的密度差为 $\Delta\rho$ ，纳米磁流体的 Hamaker 常数为 A 。磁性粒子形状相同，均为球形的，直径为 d_p 。粒子表面覆有表面活性剂层，厚度为 δ ，单位面积上的表面活性剂分子数为 N_s 。由于粒子有磁性，各个粒子都有一定的磁矩，粒子的磁矩大小相同，为 m 。模拟过程时间步长为 dt 。参考常温下真实 Fe_3O_4 -水纳米磁流体的属性值，各模拟参数的取值为： $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ ， $T = 293 \text{ K}$ ， $d_p = 10 \text{ nm}$ ， $N_s = 10^{18} / \text{m}^2$ ， $\delta = 1 \text{ nm}$ ， $\mu_f = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ， $\Delta\rho = (5240 - 1000) \text{ kg/m}^3$ ， $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ， $A = 2 \times 10^{-19} \text{ N}\cdot\text{m}$ ， $m = 2.498 \times 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ， $dt = 1.0 \times 10^{-9} \text{ s}$ 。

在模拟计算过程中，所有物理量都使用对比单位，使得这些物理量的数量级不会太大，也不会太小，这样做可以减少计算误差。对比单位的选择如下：

能量单位： $\varepsilon = 4.04 \times 10^{-21} \text{ J}$

长度单位： $\sigma = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$ (磁粒子的直径)

质量单位： $m_p = 2.744 \times 10^{-21} \text{ kg}$ (磁粒子的质量)

这些是基本单位，其它度量单位都可以用它们来表示。例如时间单位为 $\tau = \sigma \sqrt{m_p / \varepsilon}$ 。模拟计算过程中使用无量纲的时间： $t^* = t / \tau = t / 8.238 \times 10^{-9}$ 。同理，可以计算得到模拟中要用到的其它无量纲物理量，如：

无量纲粒子间距： $r^* = r / \sigma = r / 1 \times 10^{-8}$

无量纲温度： $T^* = k_B T / \varepsilon = T / 293$

无量纲能量： $E^* = E / \varepsilon = E / 4.04 \times 10^{-21}$

无量纲作用力： $f^* = f \sigma / \varepsilon = f / 4.04 \times 10^{-13}$

无量纲速度：
$$v^* = v\sqrt{m_p/\varepsilon} = v/1.214$$

N 、 L 和 ϕ 之间的关系式为 $\phi = N\pi d_p^3/(6L^3)$ 。模拟时立方体边长取为 $L = 2.2 \times 10^{-7}$ nm，为了模拟不同粒子体积份额时纳米磁流体的微观结构，体积份额 ϕ 分别取 1%、2%、3%、4%，相对应的粒子数目 N 分别为 203、406、610、813。为了模拟在不同外加磁场强度作用时纳米磁流体的微观结构，分别取 $\lambda_h = 2、5、10、20$ 。

模拟时，需要对纳米磁流体微观结构状态进行初始化设置，即对粒子位置、速度和磁矩的给定初始值。粒子的位置和速度初值由随机程序产生，粒子的磁矩矢量初值由 Marsaglia 方法给定^[160]。

3.2.4 模拟结果及分析

3.2.4.1 没有外加磁场作用时纳米磁流体的微观结构

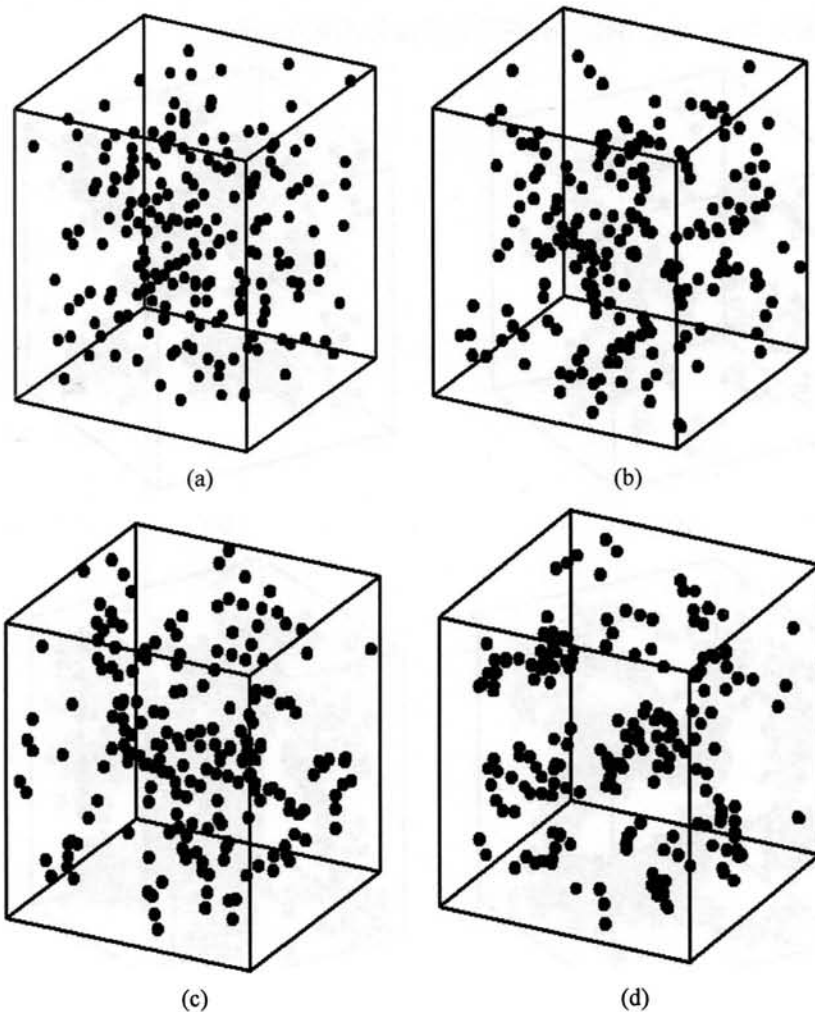


图 3.4 无外加磁场作用时纳米磁流体微观结构形成过程
(a) Nstep=0, (b) Nstep=50000, (c) Nstep=100000, (d) Nstep=200000

图 3.4 所示是没有外加磁场作用时体积份额为 1% 的纳米磁流体微结构的形成过程。令 N_{step} 表示模拟时间步数，模拟初始时刻 $N_{step}=0$ ，如图 3.4(a) 所示，磁粒子是均匀分布的，粒子在各种力的作用下开始运动。当模拟进行了 50000 步时，如图 3.4(b) 所示，粒子不再是均匀分布，一些粒子开始聚集在一起形成了一些小的聚集结构。当模拟进行到 100000 步时，如图 3.4(c) 所示，粒子总体上任然是杂乱无章分布的，一些粒子三五成群地组成小的聚集结构。当模拟进行到 200000 步时，纳米磁流体的结构已经达到稳定，从图 3.4(d) 中可以看出，此时的结构特征与模拟 100000 步时的结构特征相似：磁性粒子总体上呈现杂乱无章的分布，一些粒子三五成群地组成小的聚集结构，没有大的聚集结构存在。

为了研究磁性粒子体积份额对纳米磁流体的微观结构的影响，我们模拟了不同粒子体积份额的纳米磁流体微观结构。图 3.5 显示了模拟得到的在无外加磁场作用时，粒子体积浓度分别为 1%、2%、3%、4% 的纳米磁流体的微观结构。

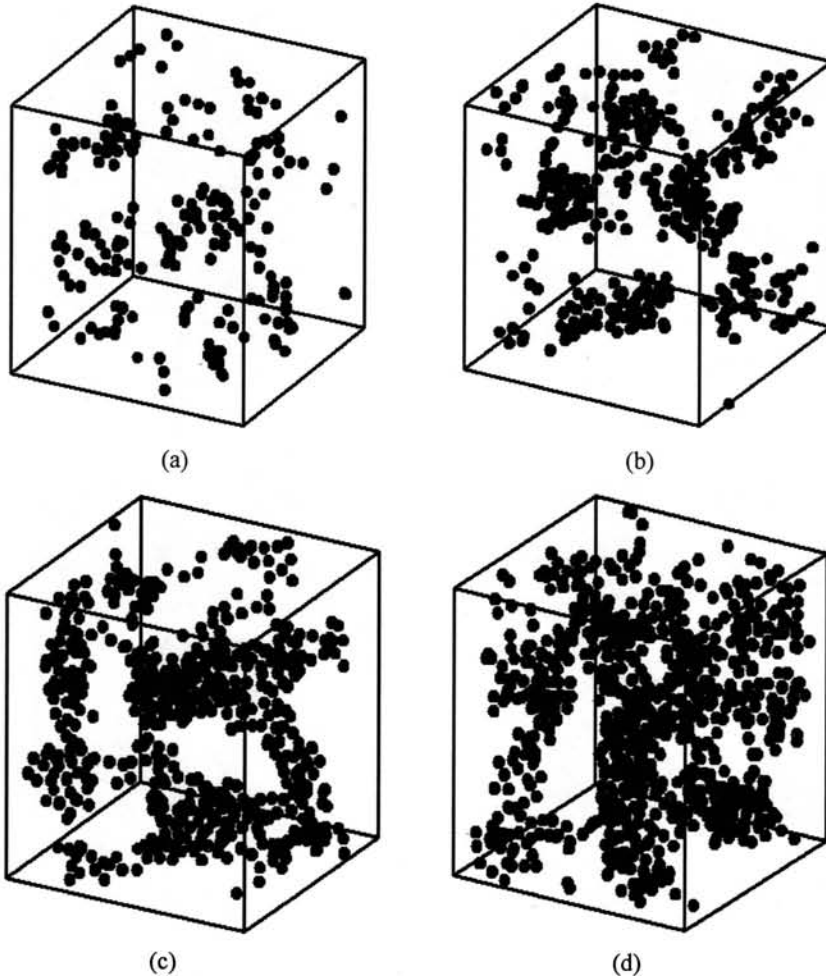


图 3.5 没有外加磁场作用时不同体积份额纳米磁流体的微观结构
(a) $\phi=1\%$, (b) $\phi=2\%$, (c) $\phi=3\%$, (d) $\phi=4\%$

从模拟结果可以看出,在不同的粒子体积浓度时,纳米磁流体均出现了较为明显的粒子聚集现象,而且纳米磁流体中的粒子聚集结构尺寸随着体积份额的增大而增大,这主要是因为当粒子体积浓度增大时,单位体积内的粒子数目增多,粒子间的间距变小,磁性粒子更容易在磁偶作用力及范德华引力的作用下相互聚集在一起。以上结果表明:纳米磁流体的粒子体积份额越低时,纳米磁流体内聚集结构越少,纳米磁流体的稳定性越好,这与实验的结论是一致的。

3.2.4.2 有外加磁场对纳米磁流体微观结构的影响

由前文的分析可知,在外加磁场的作用下,纳米磁流体内磁性粒子的磁矩会向磁场方向偏转,纳米磁流体沿磁场方向磁化,磁性粒子会聚在一起形成链状结构。这表明纳米磁流体微结构与磁化特性间存在一定的联系。对纳米磁流体的磁化特性进行计算分析,有助于我们更深入的了解磁场对纳米磁流体微结构的影响机理。

为了定量研究纳米磁流体中粒子的磁矩方向与外加磁场方向一致程度,定义纳米磁流体的磁化强度为:

$$M = \frac{\sum_i \bar{m}_i}{V} \quad (3.2.42)$$

其中 \bar{m}_i 表示粒子的磁矩矢量 m_i 在平行于磁场方向的分量, V 表示统计区域的总体积。当所有粒子的磁矩方向与外加磁场方向一致时,磁化强度达到饱和值 M_s 。

模拟计算不同强度外加磁场(外加磁场方向为 z 方向)作用下粒子体积份额分别为1%、2%、3%、4%的纳米磁流体的磁化强度。模拟计算共运行250000步,经前200000步运算,得到稳定的粒子聚集结构;后50000步用来统计计算纳米磁流体沿外加磁场方向的磁化强度值。模拟计算结果示于图3.6中。

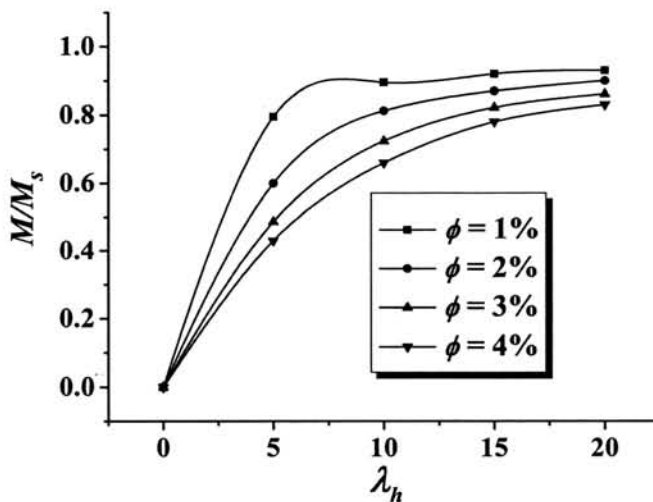


图 3.6 不同粒子体积份额的纳米磁流体沿磁场方向的磁化曲线

从图 3.6 中可看出, 粒子体积份额不同的纳米磁流体的磁化曲线有所不同。这是因为粒子体积份额不同时, 纳米磁流体内粒子间的相互作用对纳米磁流体磁化的影响不一样。对于粒子体积份额为 1% 的纳米磁流体, 粒子间的相互作用较弱, 当外加磁场强度较小($\lambda_h = 5$) 时, 其磁化强度就接近饱和, 这时粒子的磁矩方向都靠近磁场方向。当外加磁场强度继续增大时, 纳米磁流体的磁化强度增量很小。而对于粒子体积份额为 4% 的纳米磁流体, 粒子间的相互作用较强, 当外加磁场强度较小($\lambda_h = 5$) 时, 其磁化强度小于饱和磁化强度值。这时粒子的磁矩方向与磁场方向的一致度不高。随着外加磁场强度的增大, 纳米磁流体的磁化强度增加, 即粒子磁矩方向与外加磁场方向的一致度增加。不同粒子体积份额的纳米磁流体的磁化曲线能很好地反映出纳米磁流体内链状结构特征随外加磁场强度变化的关系。下面对微结构的讨论将与纳米磁流体的磁化曲线结合起来。

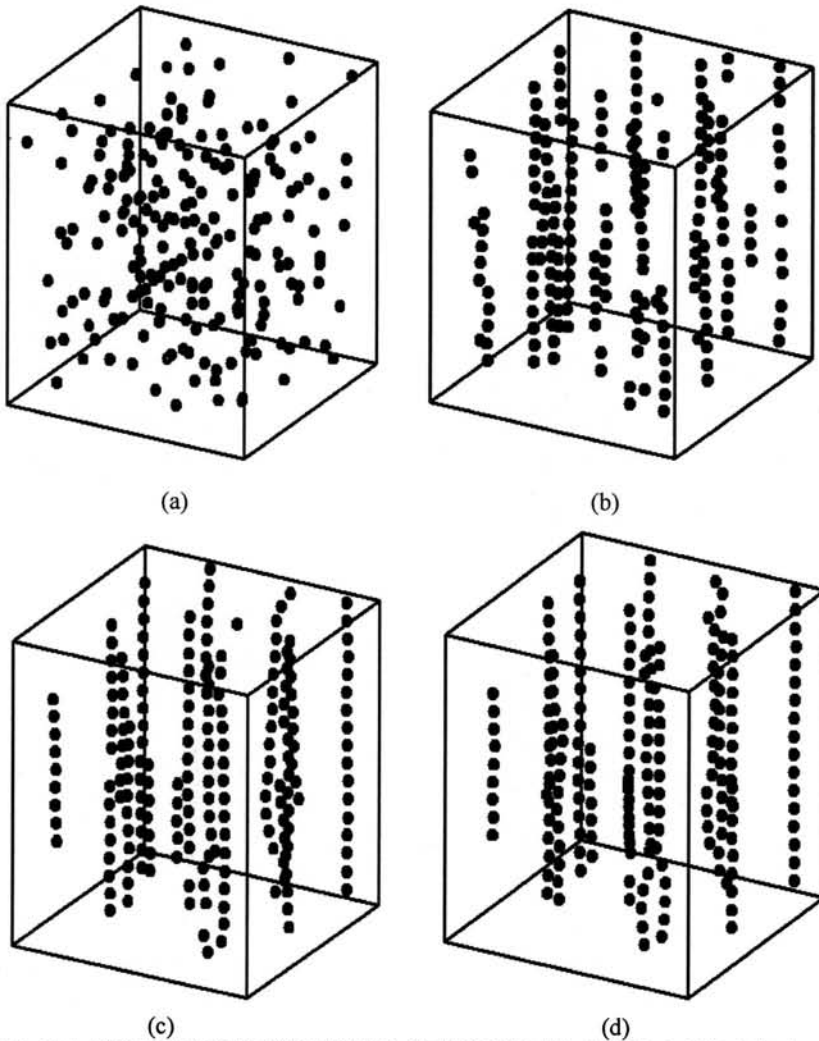


图 3.7 外加磁场作用下纳米磁流体微结构的形成过程(外加磁场方向为竖直向上)
(a) Nstep=0, (b) Nstep=50000, (c) Nstep=100000, (d) Nstep=200000

图 3.7 所示是在外加磁场作用下粒子体积份额为 1%的纳米磁流体微结构的形成过程。模拟开始时粒子是均匀分布的，在外加磁场的的作用下，粒子的磁矩方向转向磁场方向，粒子在相互间的磁偶作用力以及其它各种力的作用下开始运动。当模拟进行了 50000 步时，如图 3.7(b)所示，粒子的分布不再均匀，粒子沿磁场方向形成一些短的链状结构。当模拟进行到 100000 步时，如图 3.7(c)所示，纳米磁流体内粒子形成的链状结构更加明显，链状结构变得更长。当模拟进行到 200000 步时，纳米磁流体的结构已经达到稳定。从图 3.7(d)中可以看出，此时的结构特征与模拟 100000 步时的结构特征相似，纳米磁流体的微结构主要是由一些链状结构组成。由以上分析可知：当外加磁场作用时，纳米磁流体微结构的主要特征是磁性粒子沿磁场方向形成链状结构。

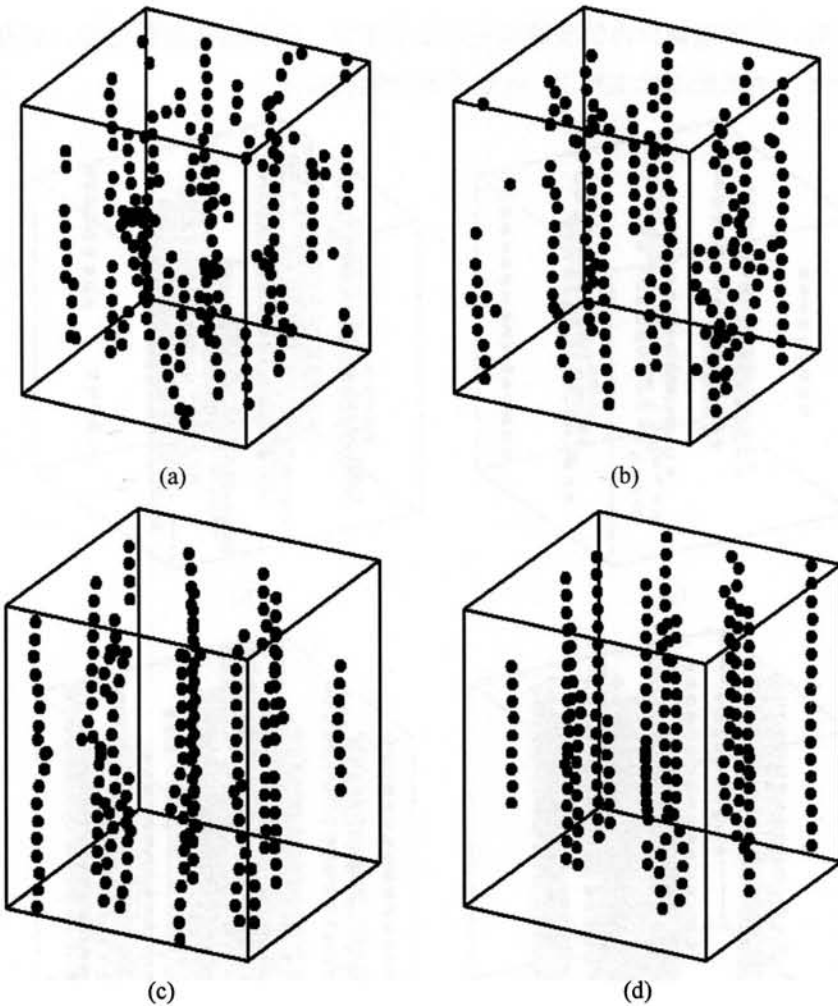


图 3.8 不同磁场强度作用下纳米磁流体的微观结构（外加磁场方向为竖直向上）

(a) $\lambda_h=2$, (b) $\lambda_h=5$, (c) $\lambda_h=10$, (d) $\lambda_h=20$

为了模拟研究不同外加磁场强度对纳米磁流体微观结构的影响，我们模拟了磁场强度分别为 $\lambda_h=2$ 、 $\lambda_h=5$ 、 $\lambda_h=10$ 、 $\lambda_h=20$ 时的体积份额为 1%的纳米磁流体的微观结构。

如图 3.8(a)所示,当外加磁场比较弱 ($\lambda_h=2$) 时,此时纳米磁流体的磁化强度不高,粒子的磁矩方向与磁场方向的一致程度不高,纳米磁流体中的很多粒子仍处于无序状态,沿磁场方向取向的链状结构比较少,且多为弯曲的短链;随着磁场强度的增大 ($\lambda_h=5$),纳米磁流体的磁化强度增大,纳米磁流体内形成的链状结构增多,链状结构外形也较直;当外加磁场强度较强时 ($\lambda_h=10$),如图 3.8(c)所示,此时纳米磁流体的磁化强度接近饱和,粒子的磁矩方向都转向磁场方向,粒子在磁偶作用下形成更长、更直的链状结构。继续增加磁场强度时,纳米磁流体的结构特征变化不大,纳米磁流体主要由形状直的长链结构组成。由以上的分析可知,纳米磁流体的结构特征与外加磁场强度有着密切的关系。当磁场强度较小时,纳米磁流体的结构特征以短小弯曲的链状结构为主;当外加磁场强度增大时,纳米磁流体链状结构变得更加明显,链状结构变得更长,更直。当磁场强度较强时,纳米磁流体主要由一些长的链状结构组成。

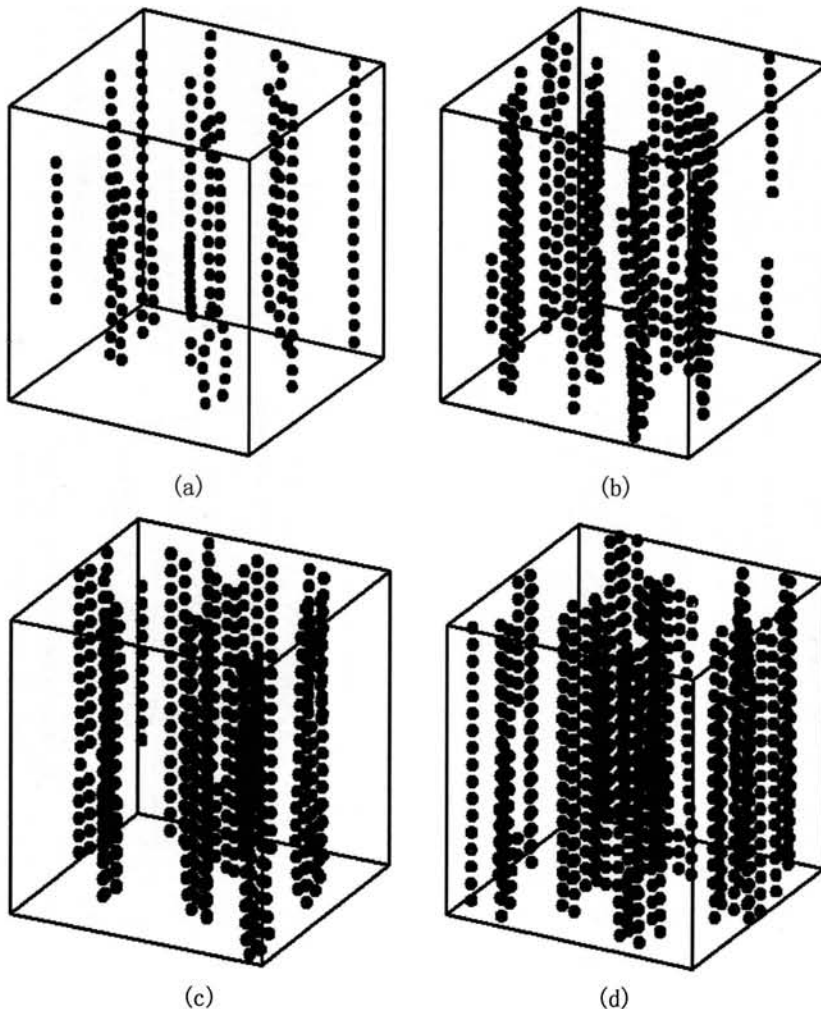


图 3.9 外加磁场作用下不同体积份额纳米磁流体的微观结构 (外加磁场方向为竖直向上)
(a) $\phi=1\%$, (b) $\phi=2\%$, (c) $\phi=3\%$, (d) $\phi=4\%$

为了研究外加磁场作用时,不同体积份额纳米磁流体的微结构特征,本节模拟了在外加磁场强度为 $\lambda_h=20$ 时,体积浓度分别为1%、2%、3%、4%的纳米磁流体的微观结构,结果示于图3.9中。从图3.9中可以看出,对于不同体积份额的纳米磁流体,纳米磁流体中的磁性粒子均沿外加磁场方向产生了明显的取向,形成了链状结构;当粒子体积份额较小时($\phi=1\%$),纳米磁流体主要以单链结构形式存在。随着粒子体积份额的增加,单位体积内的链状结构增多,这些链状结构会相互吸引形成链状簇团。当体积份额为4%时,如图3.9(d)所示,纳米磁流体内的链状簇团结构很明显。

3.3 纳米磁流体各向异性导热系数的研究

李强等^[49]设计实验系统对Fe-水纳米磁流体的导热系数进行了研究,测量了不同体积份额Fe-水纳米磁流体在有无外加磁场作用下的导热系数,实验表明在外加磁场作用时纳米磁流体的导热系数表现出各向异性特征:纳米磁流体在外加磁场方向的导热系数大于其在垂直于磁场方向的导热系数,且导热系数的各向异性随着磁场强度的增加变得更加明显。

本节的目的是从理论上研究纳米流体的各向异性导热机理。对于纳米磁流体而言,悬浮的磁性纳米粒子之间的磁作用势能要大于粒子的无规则热运动的动能,纳米粒子的布朗运动将受到抑制。外加磁场作用时,粒子形成稳定的链状聚集结构,链上粒子在各自的平衡位置做微小的热运动,粒子运动对导热系数的影响可以忽略。纳米磁流体内部的热量传递主要是通过粒子的聚集结构的导热以及基液的导热实现。首先用3.2节中所介绍的方法模拟得到Fe-水纳米磁流体的微观结构,然后利用本文第2章中所介绍的静态导热系数模型对Fe-水纳米磁流体各向异性的导热系数进行计算,并与李强等的实验结果进行对比,研究纳米磁流体各向异性的导热机理。

3.3.1 纳米磁流体微结构模拟参数的确定

要研究纳米磁流体的导热系数,首先需要用本文3.2节所介绍的方法模拟得到纳米磁流体的微观结构。为了方便比较,我们选取李强等^[49]实验中所用的Fe-水纳米磁流体作为研究对象。Fe粒子的平均粒径 $d=26\text{ nm}$ 。纳米Fe粒子在制备时表面经过了钝化处理,粒子表面形成了厚度为几个纳米的氧化层,通常Fe粒子的表面钝化层为 Fe_3O_4 。参考文献[161],Fe粒子表面的氧化层厚度取为 $t=4\text{ nm}$,因此磁粒子中心的Fe核半径为 $R=9\text{ nm}$ 。在温度为 $T=293\text{ K}$ 时,Fe的饱和磁化强度为 $M=1.707\times 10^6\text{ A/m}$,因此Fe磁粒子的磁矩大小为 $m=5.213\times 10^{-18}\text{ A}\cdot\text{m}^2$ 。为了与实验结果进行比较,我们模拟了体积份额分别为1%、2%、3%、4%及5%的纳米磁流体在有无外加磁场作用下的微观结构。外加磁场强度的大小分别为50Gs、100Gs、150Gs、200Gs、250Gs、300Gs、350Gs、400Gs。模拟过程中立方区域的大小为 $22d$,立方区域中的粒子数与体积份额相对应,由公式计

算得到。参考常温下真实 Fe-水纳米磁流体的属性值，其它模拟参数的取值为： $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ ， $T = 293 \text{ K}$ ， $d_p = 26 \text{ nm}$ ， $N_s = 10^{18} / \text{m}^2$ ， $\delta = 1 \text{ nm}$ ， $\mu_f = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ， $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ， $A = 2 \times 10^{-19} \text{ N}\cdot\text{m}$ ， $dt = 1.0 \times 10^{-9} \text{ s}$ 。各模拟参数的具体定义见本文 3.2.3 节。

3.3.2 粒子表面纳米层导热系数的确定

由前文的研究可知，Fe-水纳米流体中的 Fe 纳米粒子表面会形成一个特殊的液体层-纳米层。纳米层的厚度约为 $\delta = 1 \text{ nm}$ ，纳米层的导热系数比基液的导热系数高。考虑纳米层对纳米流体导热系数的影响。参考文献[71]的研究结果，纳米层的导热系数表达式取为： $k(r) = k_0(1 - \beta r)^{100}$ ，导热系数在两个界面上是连续的。则：

$$k(R+t) = k_s \quad (3.3.1)$$

$$k(R+t+\delta) = k_f \quad (3.3.2)$$

由以上两个边界条件，可以求得 k_0 和 β 的值。

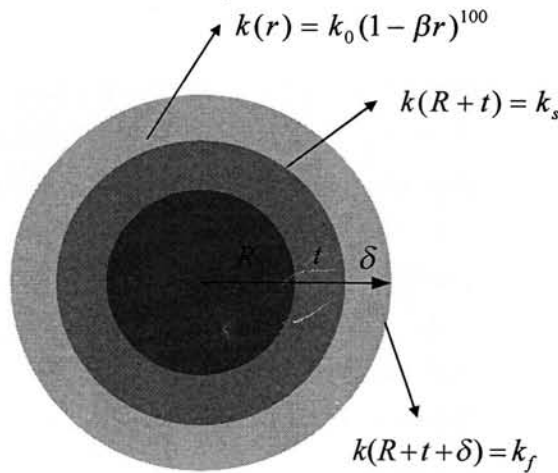


图 3.10 Fe 纳米粒子结构示意图

考虑纳米层，则悬浮在基液中的磁性纳米粒子是一个三层结构的复合粒子。如图 3.10 所示，Fe 核表面覆盖一层氧化层，氧化层外面是纳米层。温度为 293K 时，Fe 核的导热系数为 $81.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ， Fe_3O_4 的导热系数为 $k_s = 6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，水的导热系数为 $k_f = 0.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。根据式子(3.3.1)和(3.3.2)可求得 $k_0 = 1.319$ ， $\beta = 1.757 \times 10^7$ 。

基于模拟得到的 Fe-水纳米磁流体的微结构，用本文 2.2 节所介绍的纳米流体静态导热模型来计算 Fe-水纳米磁流体的导热系数。计算时要对模拟区域进行网格划分，模拟区域的大小为 $22d$ ，网格数取为 $220 \times 220 \times 220$ 。对于第三类网格，采用 2.2.1 节的方法来计算其导热系数。计算中的子网格数取为 $40 \times 40 \times 40$ 。

3.3.3 计算结果及分析

利用本文所提出的数值方法计算得到了不同粒子体积份额 Fe-水纳米磁流体在不同

外加磁场作用下的各向异性导热系数。图 3.11 给出了计算得到的纳米磁流体沿磁场方向的导热系数与实验结果的比较。从图中可以看出，计算得到的纳米磁流体的导热系数与实验测量结果符合的很好，这表明本文所建立的计算纳米磁流体导热系数的模型是合适的。另外，图 3.11 中的计算结果表明，当外加磁场强度不强 ($<250\text{Gs}$) 时，纳米磁流体的导热系数随着磁场强度的增大而增大。文献[49]中的实验只测量了外加磁场小于 250Gs 时的情形，没有测量在外加较强磁场作用时纳米磁流体的导热系数。为了研究较强磁场对纳米磁流体导热系数的影响机理，我们模拟了纳米磁流体在外加强磁场 ($250\text{Gs}\sim 400\text{Gs}$) 作用下的微观结构，然后基于纳米磁流体的微观结构，用纳米流体静态导热模型计算了纳米磁流体各向异性的导热系数，结果示于图 3.12 中。

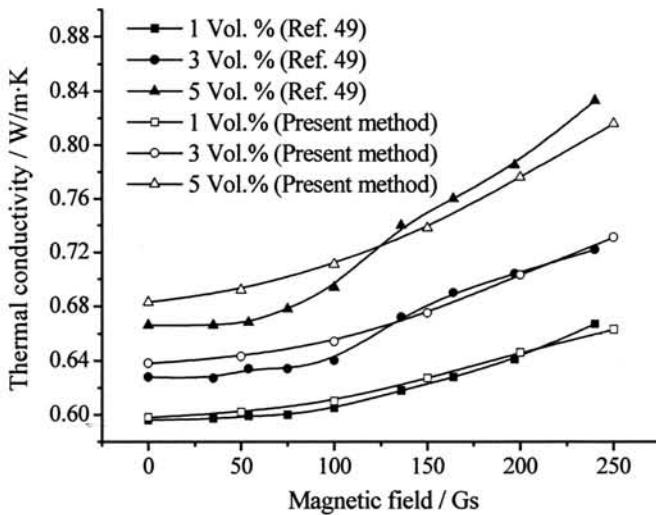


图 3.11 Fe-水纳米磁流体导热系数的理论预测结果与实验结果的比较

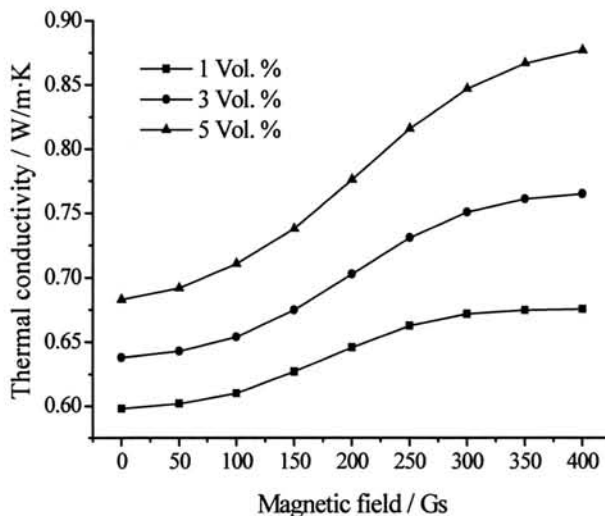


图 3.12 计算得到的 Fe-水纳米磁流体沿磁场方向的导热系数

图 3.12 显示了不同体积份额纳米磁流体沿着磁场方向的导热系数。从图中可以看出纳米磁流体的导热系数先随着磁场强度的增大而增大，当磁场强度较大时，导热系数趋向于一个饱和值。这主要是因为随着外加磁场强度的增大，纳米磁流体内部的链状结构变得更加明显。链状结构上相邻粒子的表面分散剂层会相互挤压，粒子表面纳米层会重叠。因此，纳米层就减小了粒子之间的热阻，建立了粒子之间的有效热通路。粒子链为纳米磁流体内部的热量传递提供了有效的热通路（如图 3.13 所示）。当外加磁场强度较大时，纳米磁流体的磁化接近饱和状态。再继续增大磁场时，纳米磁流体内部的链状结构变化不大，导热系数的变化也很小。因此，当外加磁场强度很大时，纳米磁流体沿着磁场方向的导热系数会达到饱和值。

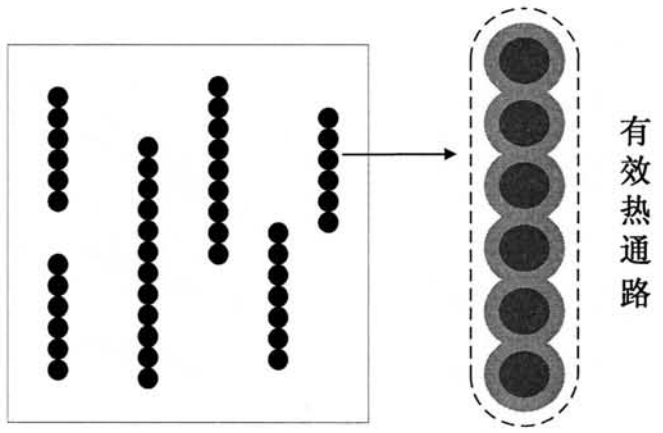


图3.13 纳米磁流体内粒子形成的链状热通路示意图

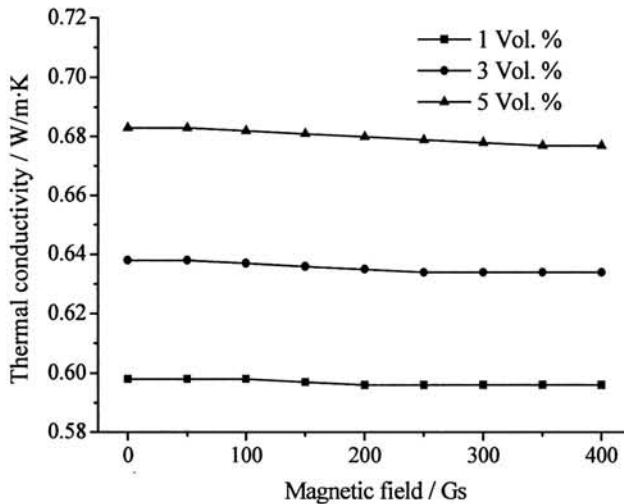


图 3.14 计算得到的 Fe-水纳米磁流体在垂直于磁场方向的导热系数

图 3.14 显示了不同体积份额纳米磁流体在垂直于磁场方向的导热系数的计算结果。从图中可以看出，纳米磁流体导热系数随着磁场强度的变化很小，计算结果与文献[49]

的实验结论相同。在外加磁场作用下纳米磁流体内部的磁性粒子沿着磁场方向形成链状结构,这种链状结构提高了纳米磁流体沿着链方向的导热效率,但是这种链状结构对纳米磁流体在垂直于链方向的导热影响很小。正因为如此,在外加磁场的作用下,纳米磁流体的导热系数表现出了各向异性特征。以上计算结果表明,纳米磁流体内部的结构各向异性特征决定了其导热各向异性特征,可以通过外加磁场来控制纳米磁流体的内部结构进而实现对其传热特性的控制。

3.4 本章小结

本章详细分析了纳米磁流体中磁性粒子受到的各种作用力,建立了纳米磁流体粒子受力模型及运动方程。在此基础上,运用动力学方法模拟了在有、无外加磁场作用两种情况下纳米磁流体微观聚集结构随时间的演变过程,并模拟了不同粒子体积浓度、不同外加磁场强度条件下的纳米磁流体微观聚集结构,就这些条件对纳米磁流体微观聚集结构的影响进行了研究和分析。结果表明:当无外加磁场作用时,纳米磁流体微结构的主要特征是磁性粒子总体上呈现杂乱无章的分布,一些粒子会聚集在一起形成聚集结构,纳米磁流体内部聚集结构的大小与磁流体的粒子体积份额有关,粒子体积份额越大,聚集结构的尺寸越大;当外加磁场作用时,纳米磁流体会沿磁场方向磁化,即粒子的磁矩方向都偏向磁场方向,磁粒子会在相互的磁偶作用力下形成沿磁场方向的链状结构。链状结构的形状随着外加磁场强度的变化而改变,当外加磁场强度较小时,链的形状为弯曲的短链。随着磁场强度的增大,链状结构变得越来越直,越来越长。当粒子体积份额较小时,纳米磁流体内部多为独立的链状结构,链之间没有聚集。当粒子体积份额较大时,链状结构会相互吸引形成链状簇团。纳米磁流体的结构特征与纳米磁流体热学特性以及光学特性有着重要的联系,这部分工作为接下来纳米磁流体各向异性导热研究以及纳米磁流体的光学特性研究打下了基础。

首先利用动力学方法模拟得到了不同体积份额的 Fe-水纳米磁流体在不同外加磁场作用下的微观结构,然后考虑粒子表面纳米层对纳米磁流体导热系数的影响,用本文第 2 章所建立的纳米流体静态导热系数模型计算了纳米磁流体各向异性的导热系数。计算结果与实验结果的对比表明本文所建立的数值方法能很好地预测纳米磁流体的导热系数。对纳米磁流体各向异性导热系数的研究表明:在外加磁场作用下,纳米磁流体内部的磁性粒子沿磁场方向形成了链状结构,链上的粒子靠在一起形成了高效的传热通路,提高了纳米磁流体沿着链方向的导热系数,使得纳米磁流体的导热系数出现各向异性特征。纳米磁流体沿着外加磁场方向的导热系数要大于其垂直于磁场方向的导热系数。当磁场强度较小时,随着磁场强度的增大,磁粒子的链状聚集结构特征变得更加明显,纳米磁流体沿着外加磁场方向的导热系数增大。当磁场强度较大,纳米磁流体的磁化强度接近饱和时,磁粒子的聚集结构不再随着磁场强度的增大而变化,纳米磁流体沿着外加

磁场方向的导热系数也不再增大。本章的研究工作很好地解释了纳米磁流体各向异性导热的机理。

4 纳米流体强化传质研究

4.1 引言

纳米流体传质特性的研究要落后于纳米流体传热特性的研究。自从纳米流体的概念被提出以来,人们主要关注的是其传热特性。研究者已经对纳米流体的传热特性进行了大量的实验和理论研究,研究表明加入的悬浮纳米粒子显著强化了基液内的热量传递过程,纳米流体在强化传热方面有广阔的应用前景。纳米粒子在强化传热方面的成功应用使人们看到了纳米流体在强化传质方面的潜能,一些研究者已经开始了对纳米流体传质特性的研究。研究者通过实验发现在液体中添加纳米粒子后能明显地强化流体中的传质过程,但目前还没有一种成熟的理论模型来解释上述的实验现象,纳米流体强化传质的机理尚不明确,有待进一步的研究。本章的主要目的是从理论和实验两个方面对纳米流体的传质过程进行研究,探索纳米流体的传质机理,搞清楚影响纳米流体传质的主要因素,为促进纳米流体在工程中的应用提供指导。

4.2 纳米流体强化传质的理论分析

实验研究表明,悬浮的纳米粒子明显地强化了流体中的传质过程。纳米流体越来越地被应用于强化传热和传质领域。尽管实验研究已经证实了纳米粒子对于基液传热和传质的增强效应,但目前还没有一个完善的理论能用来解释这种效应。越来越多的研究者认识到纳米粒子的布朗运动对于传热和传质有着重要的影响,但这种影响的机理也不清楚。本节的主要目的就是考虑纳米粒子的布朗运动对纳米流体传质过程的影响,建立纳米流体传质扩散系数的理论模型,研究纳米流体的传质机理。

4.2.1 纳米粒子的布朗运动对传质的影响

纳米流体是在基液中加入微小粒子而形成的悬浮液,这些悬浮的微小粒子会使纳米流体拥有不同于基液的一些特殊的性质。当纳米粒子的随机布朗运动强化传热的同时,纳米粒子对其周围基液的搅动作用会加快液体中的传质过程。纳米流体的能量方程为:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = a_{nf} \nabla^2 T \quad (4.2.1)$$

式中 a_{nf} 为纳米流体的热扩散率。

考虑染色滴在纳米流体中的扩散过程,这里我们将悬浮液当做二元混合物。组分 i 的传质控制方程为:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C_i = D_{nf} \nabla^2 C_i \quad (4.2.2)$$

式中 C_i 为组分 i 的浓度, D_{nf} 为纳米流体的有效质扩散率。

比较方程(4.2.1)和方程(4.2.2)可知, 两者有相同的形式, 纳米流体中的传热和传质过程可以相互比拟。因此, 分析纳米流体中传热的方法^[162]也可以应用于分析纳米流体中的传质问题。若二元混合物的分子扩散率为 D_0 , 则由分子扩散引起的质量流量为: $\mathbf{J}_0 = -D_0 \nabla C_i$ 。纳米粒子的随机运动会引起浓度和速度的扰动, 即 C_i' 和 \mathbf{v}' 。因此, 瞬时浓度 C_i 和瞬时速度 \mathbf{v} 均可以表示为时均值和扰动值的和:

$$C_i = \bar{C}_i + C_i', u = \bar{u} + u', v = \bar{v} + v', w = \bar{w} + w' \quad (4.2.3)$$

组分 i 在基液中的传质控制方程可表示为:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial x} + \frac{\partial v C_i}{\partial y} + \frac{\partial w C_i}{\partial z} = D_0 \nabla^2 C_i \quad (4.2.4)$$

对方程(4.2.4)求时间平均, 根据时均法则有:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} = D_0 \nabla^2 \bar{C}_i - \frac{\partial \overline{u' C_i'}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{v' C_i'}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{w' C_i'}}{\partial z} \quad (4.2.5)$$

由纳米粒子搅动引起的附加质量流量可表示为:

$$J_x = \overline{u' C_i'} = -D_{ad} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} \quad (4.2.6)$$

$$J_y = \overline{v' C_i'} = -D_{ad} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} \quad (4.2.7)$$

$$J_z = \overline{w' C_i'} = -D_{ad} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} \quad (4.2.8)$$

其中 D_{ad} 表示纳米粒子搅动引起的附加质扩散率。将方程(4.2.6)、(4.2.7) 以及(4.2.8)代入方程(4.2.5)可得:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} = (D_0 + D_{ad}) \nabla^2 \bar{C}_i \quad (4.2.9)$$

因此, 纳米流体的有效质扩散率可表示为:

$$D_{nf} = D_0 + D_{ad} \quad (4.2.10)$$

悬浮纳米粒子的不规则布朗运动引起了流体的扰动并强化了传质过程。明显地, 从理论上得到附加质扩散率 D_{ad} 的精确表达式非常困难。但我们可以通过传热和传质比拟来确定纳米流体的有效质扩散率。

4.2.2 热质比拟确定纳米流体的有效传质扩散系数的表达式

4.2.2.1 纳米粒子布朗运动引起的微对流对纳米流体内传热的影响

纳米粒子布朗运动的均方根速度为:

$$v_p = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{18k_B T}{\pi d \rho}} \quad (4.2.11)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, m 为粒子的质量, d 为粒子的直径, ρ 为粒子材料的密度。

基于粒子布朗运动的均方根速度, Prasher 等^[80]定义了布朗运动雷诺数 $Re = v_p d / \nu$, 将 v_p 的表达式代入可得:

$$Re = \frac{1}{\nu} \sqrt{\frac{18k_B T}{\pi d \rho}} \quad (4.2.12)$$

式中, ν 为基液的运动粘度。

考虑一个浸入流体中的球体与流体之间的对流换热, 定义努谢尔特数为 $Nu = hd / k_m$, 其中 k_m 为流体的导热系数, h 为球体与周围流体间的换热系数。定义 $Pe = Re \cdot Pr$, 其中普朗特数 $Pr = \nu / a$, a 为基液的热扩散率。由式(4.2.12)可看出布朗运动雷诺数与纳米粒子的直径的平方根成反比、与粒子的密度的平方根成反比。考虑温度为 300K, 直径为 10nm 的 Al_2O_3 纳米粒子, 基液为水, 则雷诺数 $Re=0.029$, 远小于 1。对于 Re 远小于 1 的情形, Acrivos 等^[163]给出了球体与流体间的对流换热的努谢尔特数:

$$Nu = 2 + 0.5Pe + 0.25Pe^2 \ln Pe + 0.0334Pe^2 + \dots \quad (4.2.13)$$

当球体与流体间相对静止即 $Re = 0$ 时, $Nu = 2$ 。我们可以得到:

$$h = \frac{2k_m}{d} \quad (4.2.14)$$

考虑纳米粒子在基液中作不规则布朗运动, 则粒子将与基液间发生对流换热。当 Pe 远小于 1 时, 可忽略式(4.2.13)右边第二项后的所有项, 可得纳米粒子与基液间平均对流换热的努谢尔特数为:

$$Nu = 2 + 0.5Re \cdot Pr \quad (4.2.15)$$

纳米粒子与基液间的换热系数为:

$$h = \frac{k_f}{d} (2 + 0.5Re \cdot Pr) \quad (4.2.16)$$

实际上, 纳米流体是一个多粒子体系, 不同粒子引起的微对流将发生相互影响, 粒子间相互影响的强弱与纳米流体中粒子的体积份额 ϕ 有关。纳米粒子之间有可能发生聚集, 纳米粒子的聚集会影响粒子与基液间的对流换热。纳米粒子的聚集越严重, 对流换热效果越差。基于以上的分析, 我们给出纳米流体中粒子与基液间对流换热的努谢尔特准则方程为:

$$Nu = 2 + f(Re, Pr, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \quad (4.2.17)$$

式中, 参数 $C_{cluster}$ 的大小表明了纳米粒子聚集的强弱, $C_{cluster}$ 的值越大说明聚集越严重。当纳米流体中没有聚集时, $C_{cluster} = 0$ 。

纳米粒子与基液间的平均对流换热系数为:

$$h = \frac{k_f}{d} \left(2 + f(Re, Pr, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right) \quad (4.2.18)$$

对比式(4.2.14)和(4.2.18)可得到:

$$k_m = k_f \left[1 + 0.5 f(Re, Pr, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right] \quad (4.2.19)$$

k_m 可看做是将粒子布朗运动引起的微对流的影响考虑在内的纳米流体的有效导热系数。

4.2.2.2 纳米粒子布朗运动引起的微对流对纳米流体内传质的影响

考虑一个浸入流体中的球体与流体之间的对流传质, 定义薛伍德数为 $Sh = \alpha a / D_m$, 其中 D_m 为流体的质扩散率, α 为球体与周围流体间的对流传质系数。施密特数为 $Sc = \nu / D_0$, D_0 为基液的质扩散率。

当球体与流体间相对静止即 $Re = 0$ 时, $Sh = 2$ 。我们可以得到:

$$\alpha = \frac{2D_m}{d} \quad (4.2.20)$$

由传热传质的比拟理论可知, 将 Sh 和 Sc 分别替代式(4.2.15)中的 Nu 和 Pr , 我们可以得到纳米流体中粒子与基液间对流传质的薛伍德准则方程为:

$$Sh = \left(1 + f(Re, Sc, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right) \quad (4.2.21)$$

纳米粒子与基液间的平均对流传质系数为:

$$\alpha = \frac{D_0}{a} \left(1 + f(Re, Sc, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right) \quad (4.2.22)$$

对比式(4.2.20)和式(4.2.22)可得:

$$D_m = D_0 \left(1 + f(Re, Sc, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right) \quad (4.2.23)$$

D_m 是将粒子布朗运动引起的微对流的影响考虑在内的纳米流体的有效质扩散率。

Krishnamurthy等^[16]的研究表明纳米粒子的布朗运动引起的微对流是纳米流体强化传质的主要原因。既然 D_m 已将纳米粒子布朗运动引起的微对流对传质的影响考虑在内, 我们可以得到:

$$D_{nf} = D_m = D_0 \left(1 + f(Re, Sc, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \right) \quad (4.2.24)$$

对比式(4.2.10)和式(4.2.24)可得:

$$D_{ad} = D_0 \cdot f(Re, Sc, \phi) \cdot e^{-C_{cluster}} \quad (4.2.25)$$

通过传热传质比拟, 我们得到了纳米流体有效质扩散率的准则方程以及纳米粒子搅动引起的附加质扩散率的准则方程。只要有足够的实验数据, 通过对实验数据的整理我们就能得到准确的关联式, 最终得到带有经验性质的具体的表达式。

由式(4.2.25)可以看出, 影响纳米流体传质扩散系数的主要因素是基液的传质扩散系数 D_0 , 粒子布朗运动的雷诺数 Re , 基液的施密特数 Sc , 粒子的体积份额 ϕ 以及纳米粒子的聚集。基液的扩散系数越大, 纳米流体的传质扩散系数越大; 粒子布朗运动的雷诺

数 $Re = \frac{1}{\nu} \sqrt{\frac{18 k_b T}{\pi d \rho}}$ 与粒子的粒径 d 、材料的密度 ρ 、温度 T 、基液的运动粘度 ν 有关。

基液的施密特数 $Sc = \nu / D_0$ 与基液的 ν 和扩散系数 D_0 有关。因此，当粒子的粒径越小、粒子材料密度越小、基液的运动粘度越小、温度越高时，粒子的布朗运动越剧烈， Re 的值越大，纳米流体的传质扩散系数越大；当粒子体积份额 ϕ 增大时，单位体积内的粒子数越多，粒子布朗运动对流体内部传质的影响增强，总的传质扩散系数增大。另外，纳米粒子的聚集也会影响纳米流体内的传质，纳米粒子的聚集越严重，传质扩散系数越小。总的来说，影响纳米流体传质扩散系数的主要因素是粒子和基液的属性、温度、粒子体积份额以及粒子的聚集。当粒子和基液一定时，影响纳米流体传质的主要因素是温度、粒子的体积份额以及粒子的聚集情况。

4.3 纳米流体传质扩散系数的实验测定

测定溶液的传质扩散系数是一个比较复杂的工作。对于加入了纳米粒子的纳米流体，由于其性质与传统的液体相比有较大的不同，很多传统的测定溶液中分子扩散系数的方法都不适用于纳米流体。本文考虑到纳米流体的特殊性，设计实验系统对纳米流体的传质扩散系数进行定量测量，分析纳米粒子体积份额、基液属性、温度等因素对纳米流体传质的影响，结合上一节的理论分析结果对纳米流体中的传质机理进行研究。

4.3.1 实验原理及方法

测定溶液中分子扩散系数常用的方法有膜池法、测定溶液浓度分布的光干涉法、测定滞流流动溶液中溶质浓度分布的 Taylor 分散法、极谱法、核磁共振法和光散射法。其中 Taylor 分散法是成本较低，并且具有较高精度的一种方法，操作简单。本文利用 Taylor 分散法的思路，即在溶液中给定一个溶质脉冲，通过测量脉冲浓度的衰减来确定扩散系数。实验思路如下：首先加工宽度为 1mm，深度为 1mm，长为 30mm 的扩散槽道。在槽中注入溶剂水（或纳米流体），以荧光物质罗丹明 B 为溶质，将一滴罗丹明 B 溶液由扩散槽的中部注入，液滴将沿槽道长度方向扩散。

考虑一维 (x 方向) 扩散问题，在溶剂中给定一个溶质尖锐脉冲。初始尖锐的浓度梯度因 x 方向的扩散而变平缓，经过一段时间浓度分布满足^[164]：

$$c(x,t) = \frac{M/A}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4\pi Dt} = \frac{M/A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (4.3.1)$$

式中， M 为溶质的量， A 为截面积， D 为扩散系数， t 为扩散时间， σ 为浓度分布曲线的标准差，且 $\sigma^2 = 2Dt$ 。

如图 4.1 所示，经过一段时间的扩散，脉冲的扩散曲线变为高斯曲线。

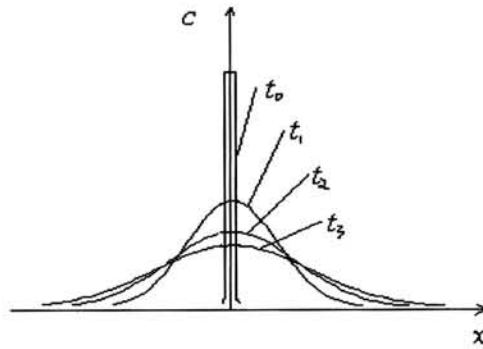


图4.1 不同时刻溶质脉冲扩散的浓度分布曲线示意图

只要得到不同时刻浓度分布曲线的标准差 σ ，即可通过绘制 $\sigma^2 - t$ 图计算出扩散系数 D 。实验过程中，通过对罗丹明 B 在槽中的扩散过程进行拍照记录，得到不同时刻的扩散图片。罗丹明 B 溶液的浓度与其发光亮度是成正比的，因此对扩散图片进行处理能够得到不同时刻罗丹明 B 沿槽道扩散的浓度分布曲线，进而可以计算得到不同时刻扩散的 σ 。通过绘制 $\sigma^2 - t$ 图求得扩散系数值。

4.3.2 实验系统

实验系统主要由 ND-YAG 激光发生器，CCD 照相机，滤光片，控制器，电脑，扩散槽及恒温装置组成。整个实验装置如图 4.2 所示。

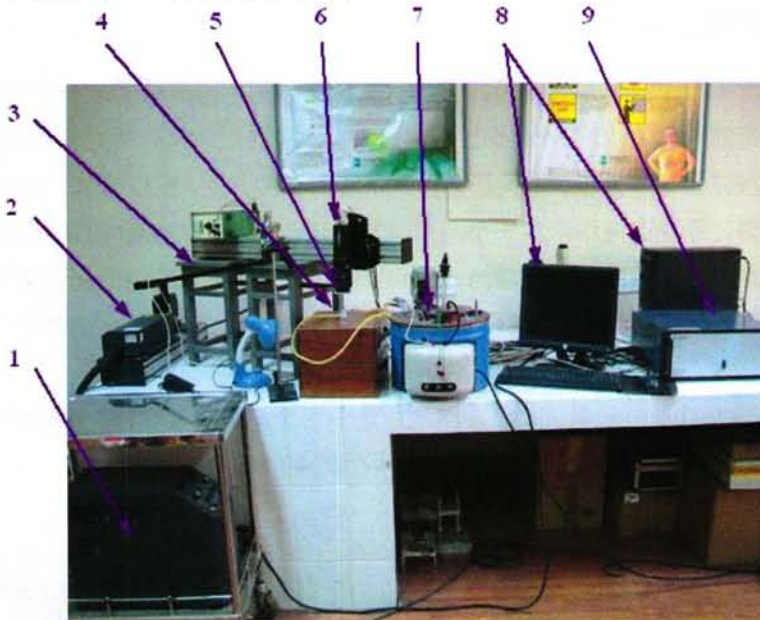


图 4.2 实验装置实物图

1. ND-YAG 激光器电源 2. 激光器光头 3. 导光臂 4. 扩散槽 5. 滤光片 6. CCD 相机 7. 恒温水槽 8. 电脑 9. 控制器

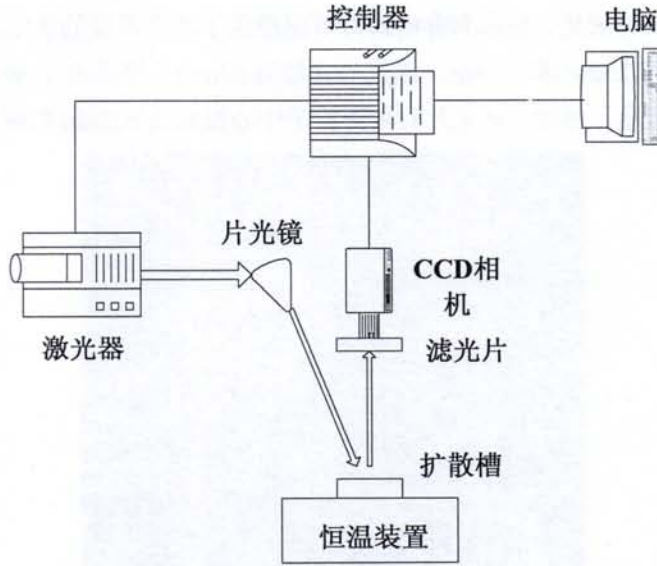


图 4.3 实验装置示意图

图 4.3 所示的实验装置示意图简明地反映了整个实验的光路。由激光器发出直径为 4.5mm 的圆形光束，光束经过导光臂前部的片光镜被转换为片光，照亮整个扩散槽道。处于槽道中的荧光染料罗丹明 B 受到激光的激发发出荧光，荧光透过滤光片在相机内成像。

下面分别介绍实验系统的主要部分：

(1) 激光器

双脉冲激光器是由美国 NEW WAVE 公司生产的 Solo120 型激光器，由能量供应系统和光头两个部分组成，能量供应系统重 25kg，光头重 9.7kg，激光器自带水冷回路。激光器的操作温度范围为 $21 \pm 5^\circ\text{C}$ ，湿度是 20%-80%，所需要功率为 500W。主要的光学参数列入表 4.1 中，该实验中采用的是 532nm 的激光。

表 4.1 激光器的主要光学参数

频率 (Hz)	15	光束直径 (mm)	4.5
能量 (mJ)	532nm	能量稳定性 ($\pm\%$)	532nm
	355nm		355nm
	266nm		266nm
脉冲宽度 (ns)	3-5	光轴稳定性 (urad)	<100
光束发散角 (mrad)	<2	时基抖动 ($\pm\text{ns}$)	1

(2) 相机和滤光片

相机镜头采用的是尼康生产的 Micro-Nikkor 60mm f/2.8D，最小物距为 0.219m，此时景深为 1mm，光圈的可调范围是 2.8 到 32。相机是 DANTEC 生产的 FlowSence 2M 型 CCD 相机，分辨率是 1600×1186 像素，单个像素的大小为 $7.4 \times 7.4 \mu\text{m}$ ，采集速度是 14.5 帧/秒，结合了跨帧技术和数据矩阵快速传输技术，所用到的图象采集板支持 100MB/秒

的传输速度，为实时采集、传送和存储瞬时数据提供了非常重要的手段。CCD 相机两帧曝光的时间分别为 250 μ s 和 125ms。滤光片直径为 62mm，厚度为 1mm，其对可见光的透过率如图 4.4 所示。可见，滤光片有效阻止了中心波长为 532nm 的激光通过。

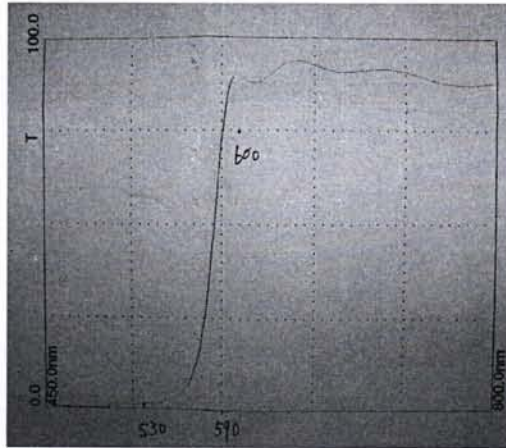


图 4.4 滤光片的可见光透过率^[165]

(3) 控制器和软件

控制器是 DANTEC 生产的 FlowMap System Hub，控制激光触发和相机曝光的时序关系，在整个系统中至关重要。控制器连接着激光器、电脑和照相机，使三者同步工作。由电脑发出拍照指令，控制器接到指令后控制激光器进行触发，同时使照相机曝光。实验的控制和分析系统是基于 Windows XP 的 FlowManager v 4.60 (DANTEC)，该软件具有批处理功能并与 Tecplot 软件相匹配形成了较强的后处理功能。

(4) 扩散槽

扩散槽的实物如图 4.5 所示，为保证实验过程中扩散槽的温度恒定，我们将扩散槽建在一个铝制圆柱形空腔容器的底部，在实验过程中恒温水不间断地从空腔中流过，这样就能实现对扩散槽的温度控制。扩散槽的结构示意图示于图 4.6 中。实验时，流体被注入槽道内，为了减慢实验过程中水分的蒸发，我们在槽道上方盖上一块厚度为 1mm 的 JGS3 红外石英玻璃片（海安县汇虹光电仪器厂生产），该玻璃片对可见光及近红外光有很高的透过率。图 4.7 所示是用 Lambda950 分光光度计测得的玻璃片的透过率。从图中可以看出，该玻璃片对中心波长为 532nm 的激光以及中心波长为 610nm 的激发荧光都有很高的透过率，因此该玻璃片对实验光路的影响很小。



(a)



(b)

图 4.5 扩散槽实物图 (a) 俯视图；(b) 侧视图

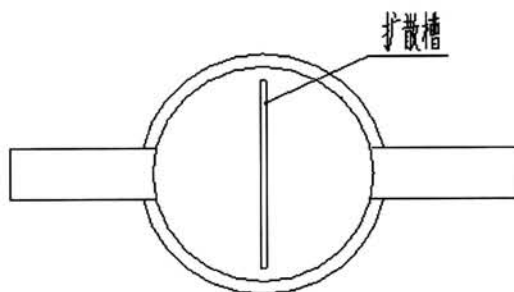
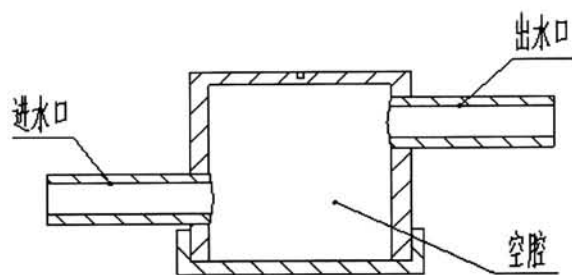


图 4.6 扩散槽结构示意图

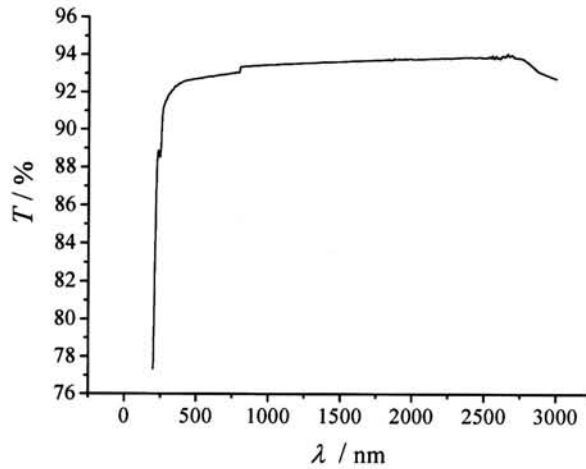


图 4.7 1mm 厚 JGS3 玻璃片的光谱透射率

(5) 恒温水槽

实验中所用的恒温水槽是由上海市实验仪器厂生产的型号为 501 型的超级恒温器。该恒温器的加热功率是 1.5KW，控温精度是 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。实验是在冬季的晚上进行的，室温低于 15°C 。通过开启恒温水槽的加热功能，可以给扩散槽提供温度分别为 15°C 、 20°C 以及 25°C 的恒温水浴，满足实验的控温需要。

(6) 染色液滴生成器

本文所使用的染色剂罗丹明 B 是由上海迈坤化工有限公司生产的，是红紫色粉末，易溶于水、乙醇，其水溶液为蓝红色，稀释后有强烈的荧光。罗丹明 B 的激发光中心波长为 552nm ，发射出的荧光中心波长为 610nm 。本文所使用的罗丹明 B 是由上海迈坤化工有限公司生产的。当罗丹明 B 水溶液的浓度较低时，有很好的线性发光特性。即用强度不变的激光照射其水溶液时，其荧光发光强度与溶液的浓度成正比。



图 4.8 罗丹明 B 水溶液

图 4.8 所示为本文配置得到的浓度为 1mg/L 的罗丹明 B 水溶液, 在此浓度下, 罗丹明 B 有很好的线性发光特征。为了将染色滴罗丹明 B 注入扩散槽中, 我们使用 1ml 的微型一次性注射器, 选用 5 号针头, 并利用砂纸将针头前端磨平磨光滑, 这样可以保证液滴与针头能轻松脱离。如图 4.9 所示, 罗丹明 B 溶液可以在针头处形成圆形液滴, 实验中控制液滴的大小为 800 微米左右。



图 4.9 罗丹明 B 染色滴

4.3.3 实验步骤

由于本实验要对不同纳米流体的多种工况进行测量, 测量次数比较多, 因此要形成合理的实验步骤, 保证实验能够有效连续地进行。这里给出测量纳米流体扩散系数的具体实验步骤。(1) 开启室内空调, 控制室内温度到需要的实验温度。连接好设备, 启动恒温器设定到实验温度, 开启激光器、相机、电脑、控制器, 启动 FlowManager v 4.60 软件, 对相机进行调焦, 得到清晰的扩散槽道的照片。(2) 触发激光器, 调整好激光光路, 使得激光能照亮整个槽道。(3) 设置好拍照的次数和时间间隔, 使得系统处于待触发状态。(4) 取制备好的纳米流体注入槽道内, 然后用注射器取出一定量的罗丹明 B 溶液, 将一滴直径约为 800 微米的罗丹明 B 染色滴由扩散槽道的中部注入, 在槽道上方盖上玻璃片, 通过电脑发出拍照指令, 关掉室内照明电灯, 对扩散过程进行拍照。(5) 拍照结束, 开启照明电灯, 关闭激光器, 对扩散槽道进行清洗, 准备下一组实验。

4.3.4 实验可靠性验证

为了验证该实验系统的可靠性, 我们需要对罗丹明 B 在纯水中的扩散系数进行测量, 并与文献[166]中的实验值进行比较。控制实验温度为 25°C, 对罗丹明 B 在水中的扩散系数 D 进行测量。将扩散槽中注满去离子水, 同时启动恒温装置对扩散槽进行控温。将一

滴染色液由扩散槽道中间部位加入溶剂水中，然后对槽中的扩散过程进行拍照，每隔10s拍摄一张。

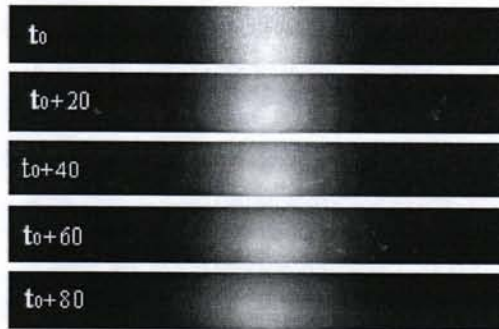


图4.10 罗丹明B在水中的扩散照片

图4.10所示为拍摄得到的不同时刻的扩散照片。图中 t_0 表示从染色滴滴入槽道开始到拍摄照片时的时间间隔，为使染色滴在槽道中的扩散充分发展， t_0 的取值大于一分钟。罗丹明B有很好的线性发光特性，图片中的亮度对应着罗丹明B的浓度，对图片进行处理可得到沿槽道方向的浓度分布，如图4.11所示。从图中可看出，经过 t_0 时间段的扩散，沿槽道方向的浓度分布满足高斯分布。对浓度分布曲线进行高斯拟合可得到曲线的标准差 σ ，拟合函数的具体表达式为：

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2(x-x_c)^2/w^2} \quad (4.3.2)$$

其中高斯曲线的高度由常数A和w决定，标准差 $\sigma = w/2$ 。

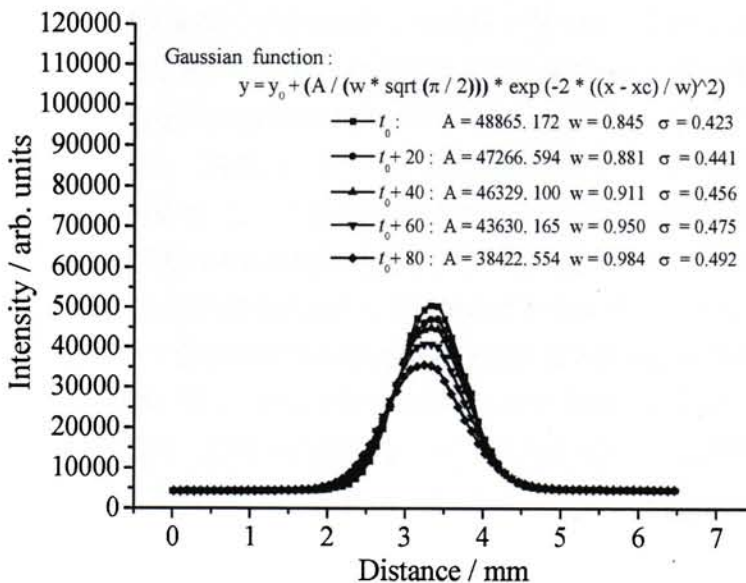


图4.11 由图4.10中的扩散照片计算得到的不同时刻罗丹明B的浓度分布曲线

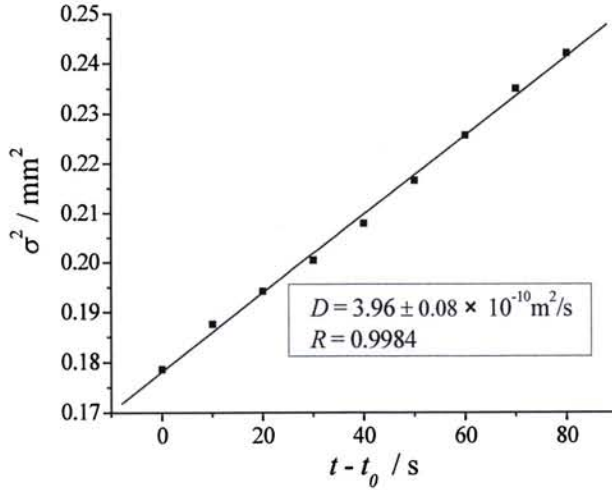


图4.12 罗丹明B在水中扩散的 σ^2-t 图

图4.11给出了不同时刻扩散曲线的拟合结果,通过绘制 σ^2-t 图即可求得扩散系数值。若实验不存在误差,则不同时刻扩散曲线的 σ^2 应该在同一条直线上。由于各种实验误差的存在,使得所得数据点不能完全在一条直线上。如图4.12所示我们用最小二乘法对数据进行线性拟合得到拟合直线,直线斜率的一半就是扩散系数值。曲线拟合时的误差大小反映了实验中存在的误差大小。本文测得25℃时罗丹明B在去离子水中的扩散系数值为 $3.96 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,与Culbertson等^[166]的实验结果 $4.27 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 较为接近。以上结果表明本文实验系统用来测量液体的传质扩散系数是可靠的。

4.3.5 罗丹明B在纳米流体中的扩散系数

由4.2节的理论分析知,当粒子和基液一定时,影响纳米流体传质的主要因素是温度以及粒子的体积份额。因此我们制备得到体积份额 ϕ 分别为0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%的水基Cu纳米流体(Cu纳米粒子的平均粒径为25nm)。控制实验温度 T 分别为15℃, 20℃, 25℃,对不同温度下罗丹明B在各体积份额的水基Cu纳米流体中的扩散系数进行了测量。

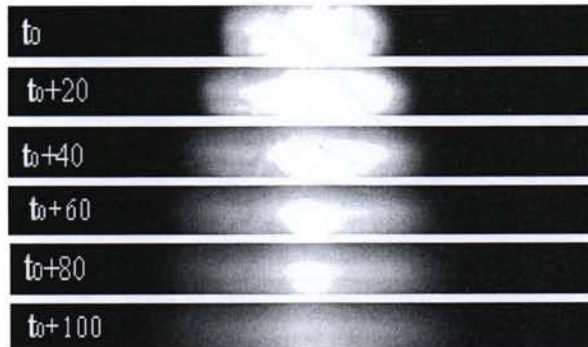


图4.13 温度为15℃时罗丹明B在体积份额为0.1%的Cu-水纳米流体中的扩散照片

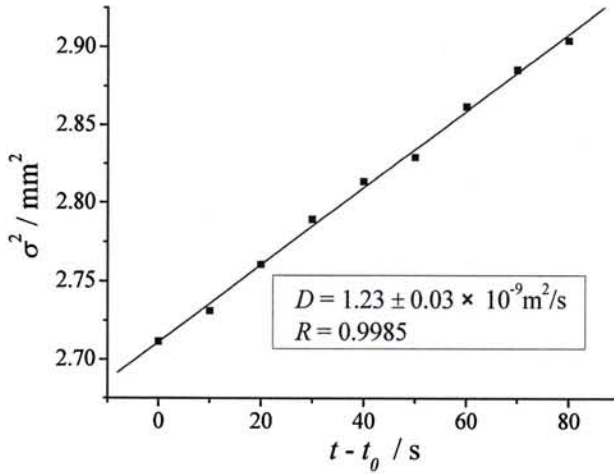


图4.14 温度为15℃时罗丹明B在粒子体积份额为0.1%的Cu-水纳米流体中扩散的 σ^2-t 图

图4.13所示为 $T=15^\circ\text{C}$ 时,不同时刻罗丹明B在体积份额是0.1%的Cu-水纳米流体中的扩散照片。为了直观地反映染色滴在纳米流体中的扩散传质过程,取较小的 t_0 值。如图5所示,当滴入罗丹明B染色滴不久时,扩散还未充分发展,染色溶质浓度较大,能明显看出沿槽道方向的扩散。随着扩散的进行,浓度沿槽道方向衰减。当扩散沿槽道充分发展后,在槽道中的浓度分布逐渐趋向于高斯分布。此时对扩散图片进行处理得到不同时刻溶质沿槽道方向的浓度分布曲线,对曲线进行拟合后可计算得到不同时刻的标准差 σ^2 。通过绘制 σ^2-t 图即可计算得到罗丹明B在纳米流体中的扩散系数值。计算结果见图4.14。

同理,可计算得到不同温度下,罗丹明B在不同粒子体积份额的纳米流体中的扩散系数值。计算结果见图4.15。

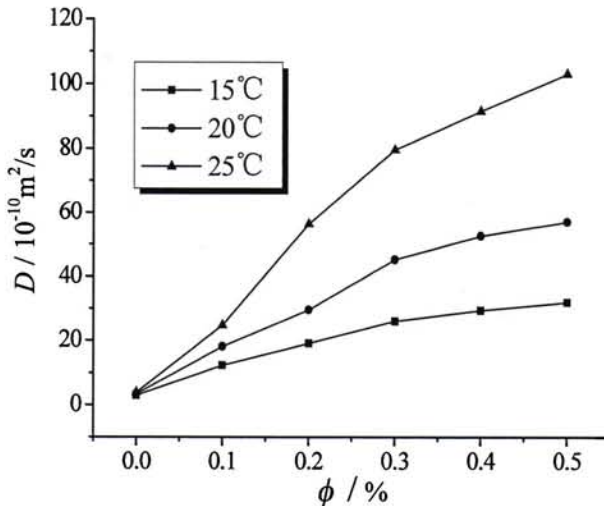


图4.15 罗丹明B在不同粒子体积份额Cu-水纳米流体中的扩散系数

从图4.15中可看出, 罗丹明B在纳米流体中的扩散系数大于其在去离子水中的扩散系数, 且扩散系数随着纳米流体中粒子体积份额的增加而增大。当温度为15℃时, 实验测得罗丹明B在去离子水中的扩散系数为 $2.97 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 罗丹明B在体积份额为0.1%的纳米流体中的扩散系数为 $1.23 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 比在水中提高了3.14倍。而当体积份额增大到0.5%时, 扩散系数为 $3.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 比在水中提高了10.71倍。纳米粒子的加入极大地强化了流体内的传质。这种扩散系数的变化趋势与已报道过的纳米流体导热系数随粒子体积份额的变化趋势极为相似, 主要原因是加入水中的纳米粒子会不停地做不规则布朗运动, 粒子的这种运动将引起流体内部的微对流。因此, 纳米流体内部的传热和传质不仅仅是静态导热和分子自由扩散, 还将伴随有对流传热和对流扩散传质。这样, 流体内部的传热和传质就因为纳米粒子的加入而得到了强化。随着粒子体积份额的增加, 单位体积流体内的纳米粒子数增多, 由粒子运动引起的微对流增强, 流体内的对流传热和对流扩散传质加剧, 从而导致导热系数和扩散系数增大。

另外, 温度也是影响纳米流体内部传质的重要因素。如图4.16所示, 当体积份额一定时, 扩散系数随着温度的增加而增大。由4.2节的理论分析结果可以很好地解释这一现象。这主要是因为温度越高流体内纳米粒子的布朗运动越剧烈, 粒子布朗运动的雷诺数增大, 由粒子运动引起的流体内部的微对流加剧, 从而强化了流体内部的对流传质过程。

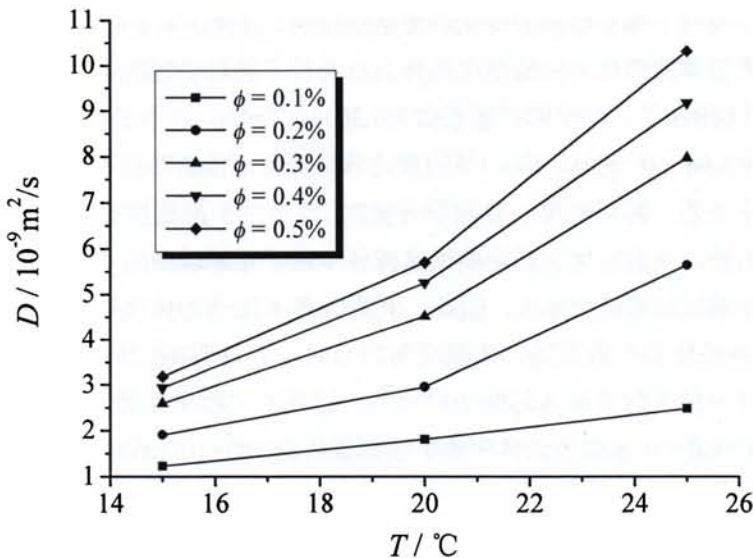


图4.16 温度对Cu-水纳米流体扩散系数的影响

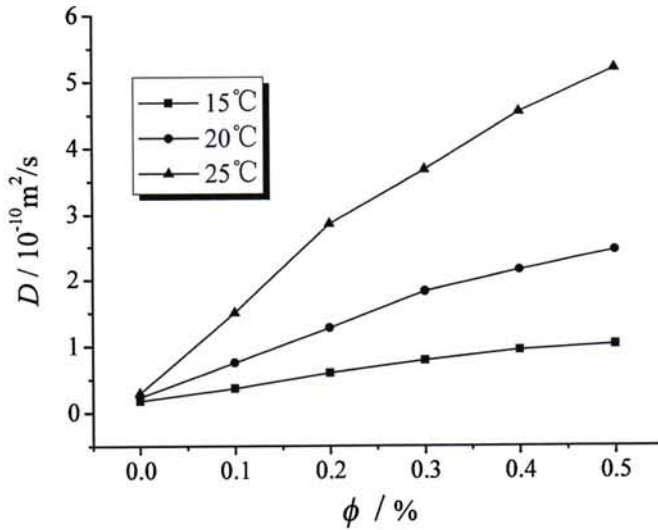


图4.17 罗丹明B在Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数

为了研究基液属性对纳米流体传质的影响，我们用乙二醇代替水作为基液，制备得到了体积份额分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%以及0.5%的Cu-乙二醇纳米流体。测量了温度分别为15℃、20℃、25℃时罗丹明B在Cu-乙二醇纳米流体中的传质扩散系数，测量结果示于图4.17中。比较图4.15和图4.17的结果可以看出，两种不同纳米流体的传质扩散系数随着温度以及粒子体积份额的变化趋势是相同的，这也证实了4.2节中的理论分析是正确的，即纳米流体的传质会随着温度的升高以及粒子体积份额的增大而增强。当温度为25℃时，罗丹明B在乙二醇中的扩散系数为 $0.30 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ，远小于罗丹明B在去离子水中的扩散系数 $3.96 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 。由4.2节的理论分析结果可以解释这种现象。这主要是因为水的粘度远小于乙二醇的粘度，导致罗丹明B在水中的扩散速度远大于其在乙二醇中的扩散速度。另外，基液粘度也是影响纳米流体中粒子布朗运动的一个重要因素。粘度越小，粒子的布朗运动雷诺数越大。因此，水基Cu纳米流体的传质扩散系数要大于乙二醇基Cu纳米流体的传质扩散系数。在温度为25℃时，罗丹明B在体积份额为0.5%的Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数为 $5.20 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ，比在乙二醇中提高了约16倍。罗丹明B在体积份额为0.5%的Cu-水纳米流体中的扩散系数达到 $1.03 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ ，比在水中提高了约25倍。纳米粒子的加入大大强化了基液内的传质，且水基纳米流体的强化传质效果要比乙二醇基的强化传质效果更好。这就是因为水的粘度比乙二醇的小，纳米粒子在水中的布朗运动比在乙二醇中更加剧烈。这再次证明了纳米粒子的布朗运动引起流体内的微对流是纳米流体强化传质的主要原因。

需要注意的是本文实验中所用的Cu-水纳米流体以及Cu-乙二醇纳米流体，在制备的时候均未加入表面活性剂。原因有两个：(1)本文所使用的纳米粒子粒径为25nm，制备得到的纳米流体的体积份额不超过0.5%。在实验过程中，对每个样品的测量持续时间小于3分钟。在这个较短的实验测量时间内，可以认为纳米流体是稳定的，不需要添加分散剂

来维持其稳定性。(2)当向纳米流体中添加分散剂以后,纳米流体的表面张力会发生改变,这导致了实验过程中向纳米流体中滴入染色滴时,染色滴不能立即融入纳米流体中,而是迅速沿着流体表面散开,因此我们测不到真实的扩散过程。对于没有添加表面活性剂的纳米流体,染色滴能迅速融入其中,然后在纳米流体中扩散。

4.4 本章小结

本章从实验和理论两个方面对纳米流体的强化传质特性进行了较为系统的研究。首先对纳米流体中的传质过程进行了理论研究,分析了悬浮纳米粒子的运动对于纳米流体内部传质过程的影响。研究表明正是由于纳米粒子的不规则运动引起了流体内部的微对流,使得纳米流体内产生了附加的对流传质,强化了传质效率。通过传热传质的比拟,本文提出了计算纳米流体有效质扩散系数的方法,得到了纳米流体有效质扩散系数的准则方程。分析表明,影响纳米流体传质扩散系数的主要因素是粒子和基液的属性、温度、粒子体积份额。当粒子和基液一定时,影响纳米流体传质的主要因素是温度以及粒子的体积份额。接下来,本章设计了可以精确测量纳米流体传质扩散系数的光学实验系统,实验测量了罗丹明B在不同温度条件下的不同粒子体积份额的Cu-水以及Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数,分析研究了纳米流体中粒子体积份额、温度以及基液属性等因素对传质的影响。结果表明:罗丹明B在纳米流体中的扩散系数明显大于其在基液中的扩散系数,纳米粒子的加入引起了流体内部的微对流,强化了流体内部的传质过程;且随着粒子体积份额的增大,流体内部的微对流加剧,扩散系数随着粒子体积份额的增大而增大;对于一定粒子体积份额的纳米流体,当温度升高时,纳米粒子的布朗运动加剧,流体内部的微对流增强,从而导致扩散系数随着温度的升高而增大。

本章对纳米流体传质所做的一些探索性工作对于搞清楚纳米流体的传质机理以及拓展纳米流体在工程中的应用有很重要的指导意义。由于实验条件的限制,本文所测的纳米流体传质扩散系数的实验数据有限,没有足够的实验数据来统计得到纳米流体传质扩散系数的准确表达式,纳米流体强化传质的实验工作有待于进一步的完善和发展。

5 纳米流体光学特性研究

5.1 引言

纳米流体是由纳米粒子和基液组成的混合物。当光线照射到纳米流体中时，纳米粒子对入射光线有散射和吸收作用，纳米流体表现出一些特殊的光学性质。已有研究者尝试利用纳米流体对太阳辐射的吸收特性将其应用于太阳能集热器中。对于粒子具有磁性的纳米磁流体而言，外加磁场能够改变其内部粒子的聚集结构特征，从而改变其光学特性。纳米磁流体拥有不同于普通纳米流体的光学特性，如双折射、磁光效应等。最近，纳米磁流体的磁光特性吸引了许多研究者，他们将纳米磁流体应用于一些光学装置，并取得了一些不错的效果，纳米磁流体在光学领域有着广阔的应用前景。研究纳米磁流体的光学特性，搞清楚纳米磁流体的磁光特性机理，对于拓展纳米磁流体的应用有重要的指导意义。消光系数是纳米磁流体光学特性的一个主要参数，它决定着纳米磁流体对光线的吸收和衰减能力。本章的目的是建立实验和理论方法对纳米流体的消光系数进行研究，重点研究纳米磁流体的磁光特性，分析粒子的粒径大小、粒子体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响。

5.2 纳米流体消光系数的实验测量

纳米流体的消光系数是影响其光学特性的重要参数，已报道的关于纳米流体光学特性的实验研究多数是测量纳米磁流体薄膜透射率，而测量纳米流体光学参数的实验较少。本节的目的是基于薄膜透射原理，建立直接测量纳米流体消光系数的实验方法。

5.2.1 实验原理及方法

随着制造技术的进步，半透明薄膜的光谱透过率可以用分光光度计精确测量。基于薄膜透射原理，我们可以建立纳米流体消光系数的测量方法。测量步骤如下：首先，制备得到两个不同厚度的纳米流体薄膜，用分光光度计测量得到纳米流体薄膜的光谱透射率。然后，根据薄膜透射原理建立两个不同厚度纳米流体薄膜的透射方程。最后，通过求解这两个透射方程能够得到纳米流体的消光系数。

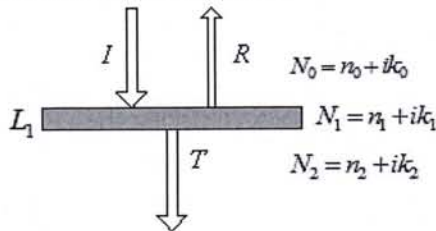


图 5.1 半透明平板对垂直入射光的反射和透射

当光线垂直入射到一个半透明平板上，反射率 R 和透射率 T 可以由下式计算得到：

$$R = \rho_{01} + \frac{\rho_{12}(1 - \rho_{01})^2 e^{-2\xi_1 L_1}}{1 - \rho_{01}\rho_{12}e^{-2\xi_1 L_1}} \quad (5.2.1)$$

$$T = \frac{(1 - \rho_{12})(1 - \rho_{01})e^{-\xi_1 L_1}}{1 - \rho_{01}\rho_{12}e^{-2\xi_1 L_1}} \quad (5.2.2)$$

$$\rho_{ij} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2} \quad (5.2.3)$$

$$\xi_1 = \frac{4\pi k_1}{\lambda} \quad (5.2.4)$$

其中， n 表示折射率， k 表示消光系数， L 表示厚度， λ 表示波长，下标 i 和 j 代表不同的媒介。

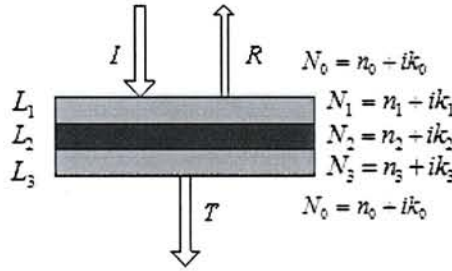


图 5.2 纳米流体薄膜对垂直入射光的反射和透射

由图 5.2 可知，制备得到的纳米流体薄膜是个三层膜结构。它的有效透射率 T_{eff} 可以由有效界面法则计算得到^[167]：

$$T_{\text{eff}} = \frac{T_1 T_3 e^{-\xi_2 L_2}}{1 - R_3^2 e^{-2\xi_2 L_2}} \quad (5.2.5)$$

$$R_1 = \rho_{01} + \frac{\rho_{12}(1 - \rho_{01})^2 e^{-2\xi_1 L_1}}{1 - \rho_{01}\rho_{12}e^{-2\xi_1 L_1}} \quad (5.2.6)$$

$$T_1 = \frac{(1 - \rho_{12})(1 - \rho_{01})e^{-\xi_1 L_1}}{1 - \rho_{01}\rho_{12}e^{-2\xi_1 L_1}} \quad (5.2.7)$$

$$R_3 = \rho_{21} + \frac{\rho_{10}(1 - \rho_{21})^2 e^{-2\xi_3 L_3}}{1 - \rho_{21}\rho_{10}e^{-2\xi_3 L_3}} \quad (5.2.8)$$

$$T_3 = \frac{(1 - \rho_{21})(1 - \rho_{10})e^{-\xi_3 L_3}}{1 - \rho_{21}\rho_{10}e^{-2\xi_3 L_3}} \quad (5.2.9)$$

$$\xi_2 = \frac{4\pi k_2}{\lambda} \quad (5.2.10)$$

5.2.2 纳米流体薄膜的制备

为了制作纳米流体薄膜，我们需要两个 JGS3 红外石英玻璃和一片聚酯薄膜。如图

5.3 所示。玻璃片的尺寸为 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ ，聚酯薄膜的中间被挖掉直径约为 30mm 的圆块。

为了制备纳米流体薄层，聚酯薄膜被夹在两块玻璃中间，纳米流体被填入聚酯薄膜中间被挖掉的圆形区域。最后，在玻璃片外面加了一个附加的设备，将两片玻璃夹紧。如图 5.4 所示，附加设备是两块铝制平板，平板之间用螺丝连接。使用不同厚度的聚酯薄膜，我们就能制作得到不同厚度的纳米流体薄膜。图 5.5 所示为制备得到的纳米流体薄层。

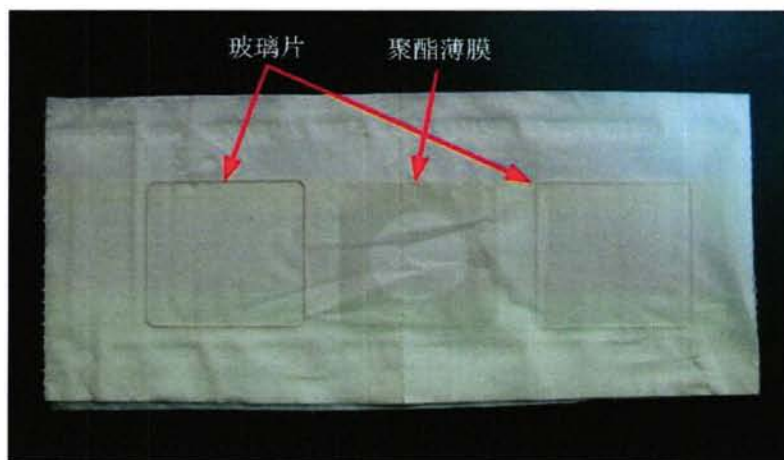


图 5.3 玻璃片和聚酯薄膜

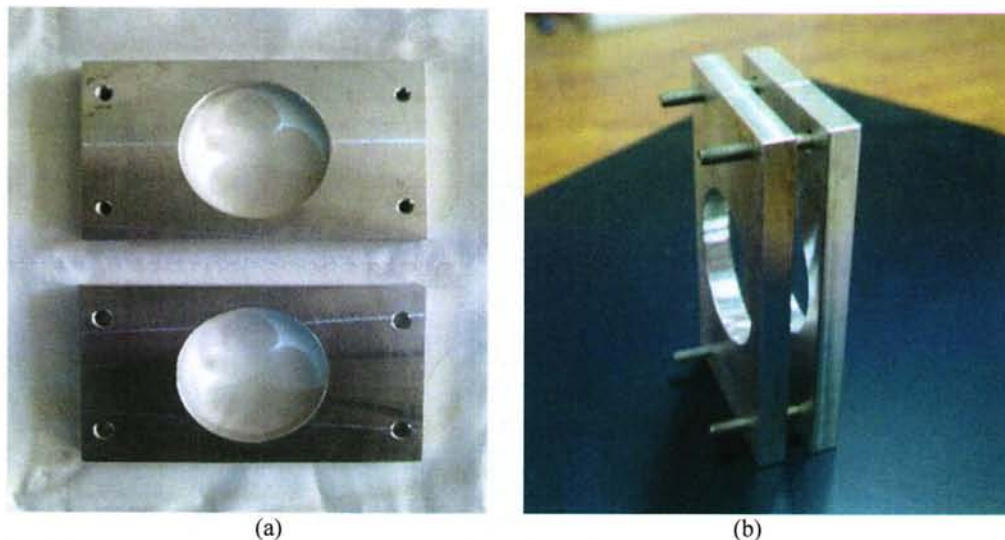


图 5.4 磁流体薄层的夹板



图 5.5 制备得到的纳米流体薄层

5.2.3 误差分析

为了验证该实验方法的精度，我们测量了水在 25°C 时的消光系数。首先，我们制备得到了两个不同厚度的水膜。然后，用 Lambda 950 分光光度计测量了两个水膜的透射率，结果见图 5.6。依据方程(5.2.1)~(5.2.10)，我们建立了两个不同厚度水膜的透射率方程。利用 Levanberg-Marquardt 算法和全局优化算法求解透射率方程得到水的消光系数，结果见图 5.7。从图 5.7 中可看出本文方法所测得的结果与 Hale 和 Query^[168]的实验结果吻合的很好。

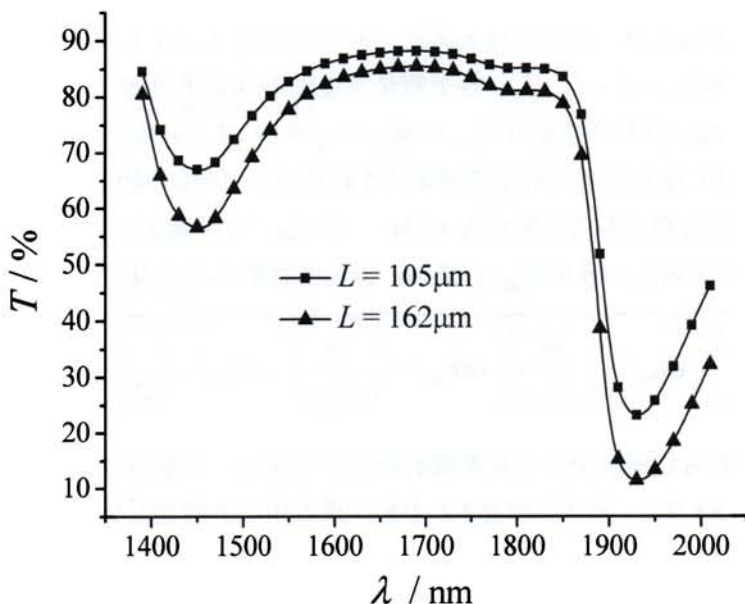


图 5.6 水薄膜的光谱透射曲线

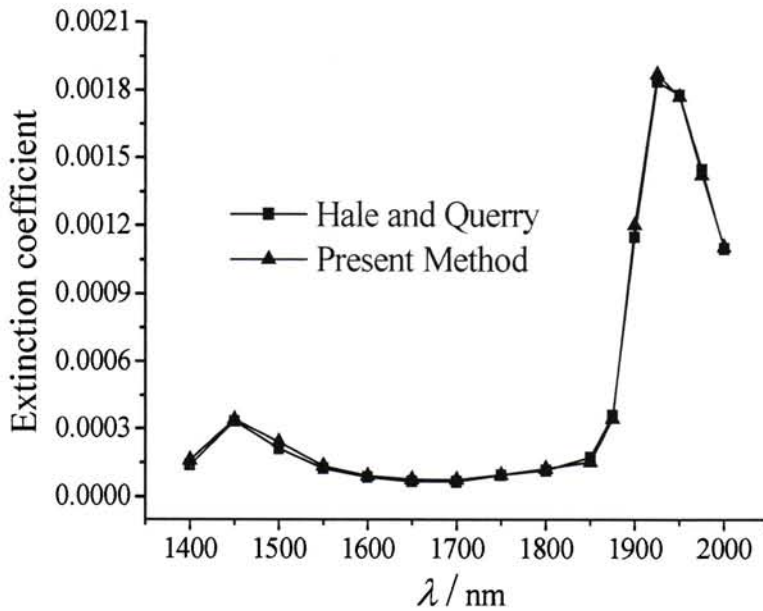


图 5.7 水的消光系数随波长的变化

数据的不确定度主要来源于结构参数的测量误差和玻璃的透射率误差。为了估算测量的不确定度,用 L_{w1} 表示厚水膜的厚度, L_{w2} 表示薄水膜的厚度, T_{eff1} 表示薄的水膜的透射率, T_{eff2} 表示厚的水膜的透射率。实验中用一个测量不确定度为 $1\mu\text{m}$ 的千分尺来测量厚度。对于薄水膜,测得两块玻璃片的厚度分别为 L_1 和 L_2 ,总厚度为 L 。因此,薄水膜的厚度为 $L_{w1} = L - L_1 - L_2$,各个测量厚度的不确定度为 $\delta L = \delta L_1 = \delta L_2 = 1\mu\text{m}$ 。因此, L_{w1} 和 L_{w2} 的不确定度为 $\delta L_{w1} = \delta L_{w2} = \sqrt{\delta L^2 + \delta L_1^2 + \delta L_2^2} = 1.732\mu\text{m}$ 。

Lambda 950 分光光度计测量透射率的不确定度为 0.1%。考虑实验过程中的操作误差,透射率测量的相对不确定度定为 0.5%。即 T_{eff1} 的不确定度为 $\delta T_{\text{eff1}} = 0.005T_{\text{eff1}}$, T_{eff2} 的不确定度为 $\delta T_{\text{eff2}} = 0.005T_{\text{eff2}}$ 。最后,消光系数的不确定度可以表示为:

$$\delta k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial L_{w1}}\right)^2 \cdot \delta L_{w1}^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial L_{w2}}\right)^2 \cdot \delta L_{w2}^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial T_{\text{eff1}}}\right)^2 \cdot \delta T_{\text{eff1}}^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial T_{\text{eff2}}}\right)^2 \cdot \delta T_{\text{eff2}}^2} \quad (5.2.11)$$

从上式我们可以得到消光系数测量的相对不确定度,测量得到水的消光系数的相对不确定度在表 5.1 中。图 5.7 和表 5.1 中的结果表明水的消光系数和相对不确定度随着波长的改变而变化。当 $\lambda=1700\text{nm}$ 时,测量得到水的消光系数为 $k=7.4\times 10^{-5}$,相对不确定度为 16.53%。当 $\lambda=1925\text{nm}$ 时,水的消光系数为 $k=1.87\times 10^{-3}$,相对不确定度为 4.47%。测量的相对不确定度随着消光系数的增加而减小。这表明本文的实验方法对于消光系数较大的液体是准确而适用的。

表 5.1 水的消光系数的测量相对不确定度

λ (nm)	相对不确定度 (%)
1400	9.57
1450	5.92
1500	7.60
1550	10.94
1600	13.43
1650	15.72
1700	16.53
1750	14.31
1800	12.17
1850	10.93
11875	4.67
1900	4.67
1925	4.47
1950	4.49
1975	4.59
2000	4.74

5.2.4 不同体积份额纳米流体消光系数的测量结果及分析

为了测量不同体积份额纳米流体的消光系数，我们首先用化学共沉淀法制备得到了体积份额分别为 0.1%，0.3%和 0.5%的水基 Fe_3O_4 纳米流体，然后对这几种不同体积份额的纳米流体，分别制作得到两个不同厚度的纳米流体薄膜。在实验条件为 25℃时，利用 Lambda 950 分光光度计测量了纳米流体薄膜的光谱透射率，实验结果在图 5.8 中。

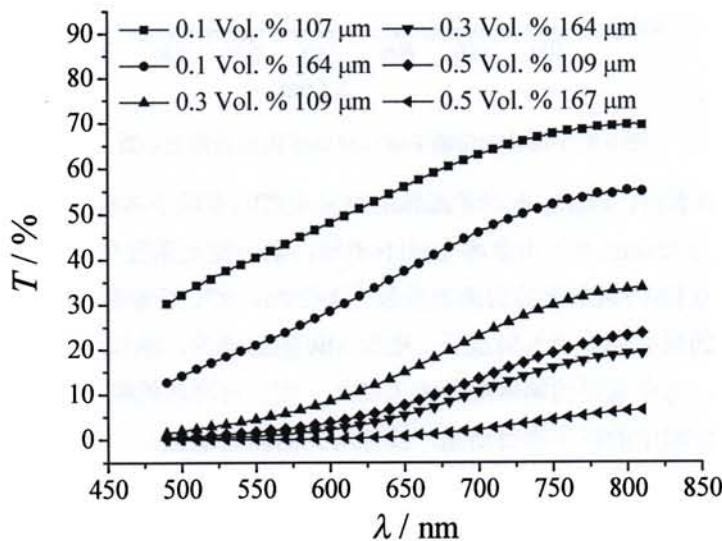


图 5.8 Fe_3O_4 -水纳米流体薄层的光谱透射曲线

根据测量得到的纳米流体薄层的透射率,可以计算得到纳米流体的消光系数。图 5.9 显示了计算得到的不同体积份额 Fe_3O_4 -水纳米流体消光系数的值。测量不确定度的结果由表 5.2 给出。很明显,测得的纳米流体的消光系数和测量的相对不确定度随着纳米流体粒子体积份额以及波长的改变而变化。实验测量的最大相对不确定度为 1.73% (此时 $\lambda=550 \text{ nm}$, 粒子体积份额为 0.1%)。

表 5.2 不同体积份额 Fe_3O_4 -水纳米流体消光系数的测量相对不确定度

ϕ	$\lambda \text{ (nm)}$						
	500	550	600	650	700	750	800
0.1%	1.67%	1.73%	1.68%	1.69%	1.67%	1.69%	1.72%
0.3%	1.59%	1.60%	1.60%	1.61%	1.63%	1.65%	1.66%
0.5%	1.58%	1.59%	1.60%	1.60%	1.61%	1.62%	1.63%

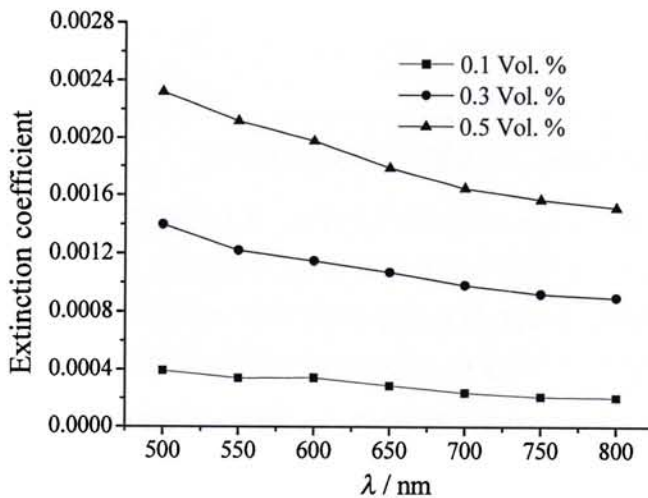


图 5.9 不同体积份额 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数

从图 5.9 可以看出, Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数随着粒子体积份额的增大而增大。当入射光的波长为 800nm 时,由参考文献[168]知,水的消光系数是 $k=1.25 \times 10^{-7}$, 实验测得体积份额为 0.1%的纳米流体的消光系数为 $k=2.06 \times 10^{-4}$ 。后者是前者的 1647 倍。这是因为纳米粒子的尺寸远小于入射波长。根据 Mie 散射理论,纳米粒子的光学特性主要表现为吸收特性,水中悬浮的纳米粒子大大增加了流体对光线的吸收。随着粒子体积份额的增加,单位体积中的粒子数目增加,流体对光的吸收增强。

图 5.9 表明,在波段 500~800 nm, Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数随着波长的增加而减小。这是因为悬浮的纳米粒子的光学特征对纳米流体的光学特性有重要的影响。由文献[169]可知, Fe_3O_4 的消光系数随着波长的增加而减小,又纳米粒子对光的散射很弱,

因此纳米粒子对光的吸收随着波长的增加而减小。以上的现象表明, 纳米粒子的光学参数对纳米流体的光学性质有重要的影响。

5.3 纳米流体消光系数的理论计算

纳米流体是由粒子和基液组成的两相混合物, 由于粒子的加入, 纳米流体具有了一些特殊的光学性质。对于颗粒分散于均匀介质中的两相复合物, 目前研究者通常用有效介质(EMT)模型或者辐射传递(RTE)模型来预测其光学特性。RTE 模型适用于粒子粒径大小与波长相当或者大于波长时的情形。利用辐射传递方程可以分析颗粒分散体系的辐射传递过程, 但辐射传递模型的数值解较为复杂, 若用 RTE 模型来研究纳米流体的光学特性, 计算过程中要考虑纳米粒子对光的吸收和散射, 计算过程过于复杂。

为了避免辐射传递方程模型中复杂的数值计算以及对边界条件的依赖, 研究者提出了有效介质理论。有效介质理论将多相分散的非均匀介质体系通过有效介质特性方程视为均匀单一分散体系, 研究整个体系的辐射特性。由于有效介质理论将不均匀体系视为均匀体系进行研究, 此类方法对于分散相的体积份额以及分散粒子的粒径有着严格的要求。有效介质理论只适用于颗粒粒径远小于辐射波波长的情形。目前, 比较常用的研究纳米流体光学特性的有效介质模型是 Maxwell-Garnett Theory (MGT)。

对于纳米磁流体, 当外加磁场作用时, 纳米磁流体表现出一些特殊的光学性质。这是因为外加磁场作用时磁性粒子沿着磁场方向形成了链状结构。由于纳米磁流体中的粒子发生了聚集, 分布不再均匀, 因此 MGT 理论不再适用于研究纳米磁流体的光学特性。为了对纳米磁流体的磁光特性机理进行研究, 我们必须找到一种新的理论方法, 该方法可以考虑到纳米磁流体的粒子聚集结构对光学特性的影响。本节将建立这种新的理论方法, 重点研究纳米磁流体的光学各向异性机理。

5.3.1 基于纳米流体微结构的消光系数的计算方法

由前文的研究可知, 纳米磁流体特殊的光学性质与其内部粒子的聚集结构有着密切的关系。外加磁场作用引起纳米磁流体微观结构的变化, 从而导致了纳米磁流体光学性质的改变。要搞清楚纳米流体的光学特性机理, 我们需要建立理论模型, 研究光与纳米流体的相互作用机理。需要计算基液对光的衰减作用, 纳米流体内部粒子对光的吸收和散射作用以及粒子散射场之间的相互作用。首先我们用本文第 3 章所介绍的动力学方法可以模拟得到纳米磁流体在不同粒子粒径、不同粒子体积份额、不同外加磁场作用下的微观结构。然后用 Mackowski^[141,142]改进的 T 矩阵方法对不同结构特征的纳米磁流体的消光系数进行计算。 T 矩阵方法是一种研究粒子团散射的有效方法, 考虑了光与粒子间的相互作用以及粒子与粒子间的多次散射, 能得到精确的计算结果。

5.3.1.1 粒子团散射问题的 T 矩阵计算方法

求解粒子团的散射问题，就是要在包含粒子团的空间区域对 Maxwell 方程组进行求解。 T 矩阵方法建立了粒子团的入射场和散射场展开系数间的关系，给出了 Maxwell 方程组的解析解。下文介绍 T 矩阵方法求解粒子团散射的具体思路。粒子团总的散射场等于粒子团中每个粒子散射场的叠加：

$$\mathbf{E}_s = \sum_i^{N_s} \mathbf{E}_s^i \quad (5.3.1)$$

N_s 表示团簇结构中的粒子个数，每个球的散射场可由矢量球谐波展开表示为：

$$\mathbf{E}_s^i = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[a_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + b_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \quad (5.3.2)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ 表示入射波长为 λ 时的波数。 a_{mn}^i 和 b_{mn}^i 是展开系数， $\mathbf{N}_{mn}^{(3)}$ 和 $\mathbf{M}_{mn}^{(3)}$ 是矢量谐波。谐波上的上标(3)表示它们是基于球汉克尔函数 $h_n(kr)$ 的。每个球的内部场可以由以下的展开式表示：

$$\mathbf{E}_1^i = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[d_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(m^i kr^i, \theta^i, \phi^i) + c_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(m^i r^i, \theta^i, \phi^i) \right] \quad (5.3.3)$$

其中 $m^i = n^i + ik^i$ 表示球 i 的复折射率，上标(1)表示谐波是基于球贝塞尔函数 $j_n(mkr)$ 的。

我们的目的是确定每个球的散射系数(a_{mn}^i , b_{mn}^i)。将电场和磁场的边界条件应用到团簇中每个粒子的表面上。到达每个粒子表面上的场可分为两部分：第一部分为来自外部的入射场，第二部分为其它所有粒子的散射场。对于某个球粒子 i ，到达粒子表面的外部的入射场可展开为：

$$\mathbf{E}_0^i = - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[p_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + q_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \quad (5.3.4)$$

其中，系数(p_{mn}^i , q_{mn}^i)由入射场的传播方向和偏振方向确定。系数对入射场方向和偏振的依赖关系比较复杂，在下文有详细讨论。

第二部分来自所有其它粒子的散射场。为了得到这部分场的公式，我们需要将不同粒子散射场的展开系数以粒子 i 为中心重新做球谐波展开。对于 $r^i < R^j$ 的情形， R^j 表示球 i 和 j 中心间的距离。由加法定理可得：

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) = \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \left[A_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{M}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + B_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{N}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) = \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \left[A_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{M}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + B_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{N}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) = & \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \left[A_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{N}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + B_{mnkl}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{M}_{kl}^{(1)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

叠加系数 A 和 B 完全依赖于由球粒子 i 和 j 的相对位置, 即由 kR^j , Θ^j and Φ^j 决定。叠加系数的上标(3)表示该系数是基于球汉克尔函数。对于 $r^i > R^j$ 的情形, 由加法定理可得:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) = & \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \left[A_{mnkl}^{(1)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{M}_{kl}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + B_{mnkl}^{(1)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{N}_{kl}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) = & \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \left[A_{mnkl}^{(1)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{N}_{kl}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) + B_{mnkl}^{(1)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) \mathbf{M}_{kl}^{(3)}(kr^i, \theta^i, \phi^i) \right] \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

其中, 叠加系数的上标(1)表示该系数是基于球贝塞尔函数的。不管 R^j 的值为多少, 加法定理在此种情况下是一致收敛的。利用递推关系来计算叠加系数在文献[141]中有详细的讨论。

将场边界条件应用在每个球上, 并应用方程(5.3.6)和(5.3.7)所给出的加法定理, 我们可以得到所有球散射系数间的线性关系。对每个球的散射场展开取一个足够的截断阶数 $n = N_i^i$, 这种线性关系可以表示为:

$$a_{mn}^i = \bar{a}_n^i \left\{ p_{mn}^i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_l^j} \sum_{k=-l}^l \left[A_{klmn}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) a_{kl}^j + B_{klmn}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) b_{kl}^j \right] \right\} \quad (5.3.10)$$

$$b_{mn}^i = \bar{b}_n^i \left\{ q_{mn}^i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_l^j} \sum_{k=-l}^l \left[A_{klmn}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) b_{kl}^j + B_{klmn}^{(3)}(kR^j, \Theta^j, \Phi^j) a_{kl}^j \right] \right\} \quad (5.3.11)$$

这里 \bar{a}_n^i 和 \bar{b}_n^i 是 TM 和 TE Lorenz/Mie 系数:

$$\bar{a}_n^i = \frac{m^i \psi_n'(x^i) \psi_n(m^i x^i) - \psi_n(x^i) \psi_n'(m^i x^i)}{m^i \xi_n'(x^i) \psi_n(m^i x^i) - \xi_n(x^i) \psi_n'(m^i x^i)} \quad (5.3.12)$$

$$\bar{b}_n^i = \frac{\psi_n'(x^i) \psi_n(m^i x^i) - m^i \psi_n(x^i) \psi_n'(m^i x^i)}{\xi_n'(x^i) \psi_n(m^i x^i) - m^i \xi_n(x^i) \psi_n'(m^i x^i)} \quad (5.3.13)$$

其中, $x^i = ka^i$ 是球 i 的尺度参数, ψ_n 和 ξ_n 是 Ricatti-Bessel 函数。

方程(5.3.10)和(5.3.11)能合并成:

$$\mathbf{a}_{mnp}^i = \bar{\mathbf{a}}_{np}^i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_l^j} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 H_{mnpklq}^{ij} \mathbf{a}_{klq}^j = \bar{\mathbf{a}}_{np}^i \mathbf{p}_{mnp}^i \quad (5.3.14)$$

方程(5.3.14)中增加的下标 p 和 q 分别表示 TM 模式及 TE 模式, 它们的取值是 1 或

2. 因此 $\mathbf{a}_{mn1}^i = a_{mn}^i$ 和 $\mathbf{a}_{mn2}^i = b_{mn}^i$, \mathbf{p}_{mnp}^i 和 $\bar{\mathbf{a}}_{np}^i$ 同理。 H 表示基于汉克尔函数的叠加系数, 可表示为:

$$H_{mn1kl}^{ij} = H_{mn2kl}^{ij} = A_{klmn}^{(3)}(kR^{ij}, \Theta^{ij}, \Phi^{ij}) \quad (5.3.15)$$

$$H_{mn1kl2}^{ij} = H_{mn2kl1}^{ij} = B_{klmn}^{(3)}(kR^{ij}, \Theta^{ij}, \Phi^{ij}) \quad (5.3.16)$$

展开的阶数 N_i 主要依赖于球的尺度参数以及球之间靠得有多近。 N_i 的取值越大, 计算结果越准确, 但计算耗时越长。 N_i 的选取有一个通用的参考准则。这个准则是由 Wiscombe^[170] 提出, 被 Bohren 和 Huffman^[171] 修改过。对于大多数情况, 该准则都能很好地估算出合适的截断阶数。这个准则可以表示为:

$$N_i^i = x^i + 4(x^i)^{1/3} + 2 \quad (5.3.17)$$

令 M^i 表示每个球的未知散射系数的总数目, 则:

$$M^i = 2N_i^i(N_i^i + 2) \quad (5.3.18)$$

通过对方程 5.3.14 进行变换, 我们能确定球粒子群的转换矩阵 T :

$$\mathbf{a}_{mnp}^i = \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_j} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 T_{mnpklq}^{ij} \mathbf{p}_{klq}^j \quad (5.3.19)$$

这个矩阵代表了来自每个球的单独的散射场, 不能代表整个粒子群的散射场。

以粒子系的坐标原点 \mathbf{p}^0 为展开点, 可以得到入射场的展开系数。要想得到以粒子 i 的中心 \mathbf{p}^i 为展开点的入射场展开系数, 可以通过如下转换得到:

$$\mathbf{p}_{mnp}^i = J_{mnpklq}^{i0} \mathbf{p}_{klq}^0 \quad (5.3.20)$$

总散射场的展开系数可以表示为:

$$\mathbf{a}_{mnp}^0 = \sum_{i=1}^{N_s} J_{mnpklq}^{0i} \mathbf{a}_{klq}^i \quad (5.3.21)$$

由以上的一些方程我们可以得到:

$$\mathbf{a}_{mnp}^0 = \sum_{i,j} J_{mnpn'n'p'}^{0i} T_{m'n'p'k'l'q'}^{ij} J_{kl'q'klq}^{j0} \mathbf{p}_{klq}^0 = T_{mnpk'l'q}^0 \mathbf{p}_{klq}^0 \quad (5.3.22)$$

当我们确定了粒子系的坐标 (x,y,z) 后, 入射波的传播方向可以由极性角 β 和方位角 α 确定。若入射辐射为线偏振平面波, 给定欧拉角 α , β 以及 γ , 通过坐标变换我们可以得到新的坐标系 (x',y',z') 。在新坐标系中入射波沿着 z' 方向传播, 偏振方向为 x' 方向。在这种情况下, 球 i 的入射场系数可以表示为:

$$(p_{mn}^i, q_{mn}^i) = (p_{mn}, q_{mn}) \exp [i[Z^i \cos \beta + (\sin \beta) \times (X^i \cos \alpha + Y^i \sin \alpha)]] \quad (5.3.23)$$

$$p_{mn} = -i^{n+1} \frac{1}{E_{mn}} [\tau_{mn}(\beta) \cos \gamma - i\pi_{mn}(\beta) \sin \gamma] \times \exp(-im\alpha) \quad (5.3.24)$$

$$q_{mn} = -i^n \frac{1}{E_{mn}} [\tau_{mn}(\beta) \sin \gamma + i\pi_{mn}(\beta) \cos \gamma] \times \exp(-im\alpha) \quad (5.3.25)$$

式中, X^i, Y^i 及 Z^i 表示粒子 i 在粒子系坐标中的位置。

$$E_{mn} = \frac{n(n+1)}{2n+1} \cdot \frac{n(n+m)!}{(n-m)!} \quad (5.3.26)$$

$$\tau_{mn}(\beta) = \frac{d}{d\beta} P_n^m(\cos \beta) \quad (5.3.27)$$

$$\pi_{mn}(\beta) = \frac{m}{\sin \beta} P_n^m(\cos \beta) \quad (5.3.28)$$

其中, P_n^m 是相关联的勒让德函数。

对于给定状态的入射辐射, 粒子团中的粒子 i 的消光截面可以由光学理论得到^[172]:

$$C_{ext}^i = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}(E_{mn} \mathbf{p}_{mnp}^{i*} \mathbf{a}_{mnp}^i) \quad (5.3.29)$$

式中, 上标*表示共轭。

粒子 i 的消光系数可表示为:

$$Q_{ext}^i = C_{ext}^i / \pi a_i^2 \quad (5.3.30)$$

式中, a_i 表示粒子 i 的半径。由能量守恒可得整个粒子群的消光截面为:

$$C_{ext} = \sum_{i=1}^{N_s} C_{ext}^i \quad (5.3.31)$$

5.3.1.2 物理模型及边界条件设定

利用第 3 章中所介绍的数值方法, 我们可以模拟得到不同粒子粒径、不同粒子体积份额的水基 Fe_3O_4 纳米磁流体在有无外加磁场作用下的微观结构。基于模拟得到的纳米磁流体的微观结构, 我们建立理论模型, 引入可以计算光与粒子间相互作用以及粒子间多次散射的 T 矩阵方法, 对纳米磁流体的光学特性进行研究。具体方法如下: 模拟得到的纳米磁流体微结构元胞中有 N 个粒子, 在计算粒子对光的散射和吸收作用时, 为了考虑粒子受到周围粒子散射场的影响, 我们采用周期性边界条件对模拟得到的纳米磁流体微结构元胞进行扩展, 如图 5.10 所示。

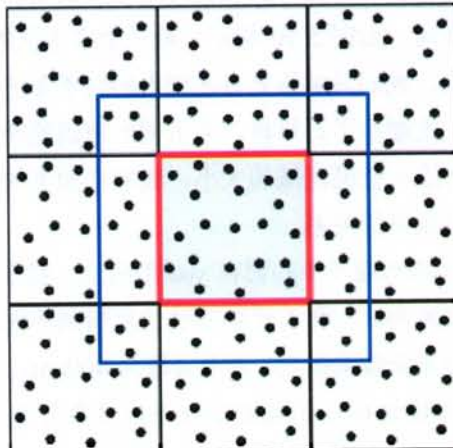


图 5.10 处理计算区域的二维示意图

图 5.10 中间的红色框所示为模拟得到的磁流体元胞。用 Mackowski^[5,6]提出的 T 矩阵方法对拓展后的整个粒子系进行计算，可以得到每个粒子的消光系数。我们只需要计算得到红色元胞内的 N 个粒子的消光系数，就可以统计得到纳米磁流体的消光系数。假设计算得到元胞内粒子 i 的消光系数为 $Q_{ext,i}$ 。则纳米磁流体中粒子总的吸收系数为：

$$\alpha_{ext,p} = \sum_{i=1}^N \gamma_i Q_{ext,i} \cdot \pi a_i^2 \quad (5.3.31)$$

式中， γ_i 表示单位体积中粒子 i 的个数，令 k_f 表示纳米磁流体基液的消光系数，则纳米磁流体基液的吸收系数为：

$$\alpha_{ext,f} = \frac{4\pi k_f}{\lambda} \quad (5.3.32)$$

由上式(5.3.31)和(5.3.32)可得纳米磁流体的有效吸收系数为：

$$\alpha_{ext} = \alpha_{ext,p} + \alpha_{ext,f} = \sum_{i=1}^N \gamma_i Q_{ext,i} \cdot \pi a_i^2 + \frac{4\pi k_f}{\lambda} \quad (5.3.33)$$

则纳米磁流体的有效消光系数 k 可表示为：

$$k = \frac{\lambda \sum_{i=1}^N \gamma_i Q_{ext,i} \cdot \pi a_i^2}{4\pi} + k_f \quad (5.3.34)$$

若粒子的体积份额为 ϕ ，所有粒子半径均为 a ，则 (5.3.34) 式可以化为

$$k = \frac{3\lambda\phi \overline{Q_{ext}}}{16\pi a} + k_f \quad (5.3.35)$$

式中， $\overline{Q_{ext}}$ 表示所有粒子的平均消光系数， λ 表示入射光的波长。

若不考虑粒子之间的多次散射，将粒子散射简化成独立散射，则可以用 Mie 散射理论计算得到单个粒子的消光系数，然后代入(5.3.34)式中，即可得到独立散射模型的结果。

用 T 矩阵方法计算粒子团的散射时，所需计算机内存是与粒子数的平方成正比的，粒子数越多所需计算机内存越大，计算所耗费的时间也大大增加。为了减少计算量，我们对拓展后的结构做一个截断，如图 5.10 所示，取一个立方区域（蓝框所围区域），该立方区域将元胞包含在中间。我们只对该立方区域内的粒子系进行计算，得到元胞内各粒子的消光截面，这样就大大减少了计算量。为了得到精确的结果，我们需要取合适的蓝框区域的大小。为了确定这个蓝框区域的大小，我们作如下的计算，研究两个粒子间相互影响的强弱与粒子相隔距离的关系。

如图 5.11 所示，设两个球形粒子中心都在 yoz 平面上，粒子中心间距为 L ，粒子中心连线与光线入射方向的夹角为 θ 。用 T 矩阵方法计算得到不同参数下的两个粒子总的消光系数。计算中入射光为完全线偏振光，波长 λ 取为 400nm，粒子直径取为 $d=10\text{nm}$ ，粒子的折射率为 2.5，消光系数为 0.5，假设粒子处于折射率为 1.3，消光系数为 0 的介质中。计算得到两个粒子总的消光系数结果示于图 5.12 中。

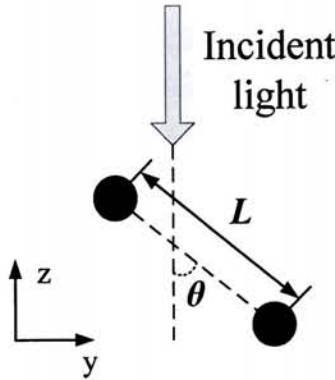


图 5.11 两个粒子位置关系示意图

从图 5.12 可以看出粒子间的相互影响随着粒子间距的增大而减小，当粒子间距大于 $9d$ 时，粒子间的相互影响可以忽略。从图 5.12 中可以看出，对于给定的粒子间距，当入射光方向与两个粒子的连线方向垂直 ($\theta = \pi/2$)，且光的偏振方向与粒子连线方向平行时 (y 方向偏振光)，两个粒子之间的相互影响是最强的。考虑到本文研究对象为水基 Fe_3O_4 磁流体，我们对直径均为 20nm 的两个 Fe_3O_4 粒子在水中的相互影响进行了计算研究。我们只对 $\theta = \pi/2$ ， y 方向的偏振光进行了计算，计算波段为 $400\sim 800\text{nm}$ 。计算中 Fe_3O_4 粒子的光学参数参考文献[169]，水的光学参数参考文献[168]。

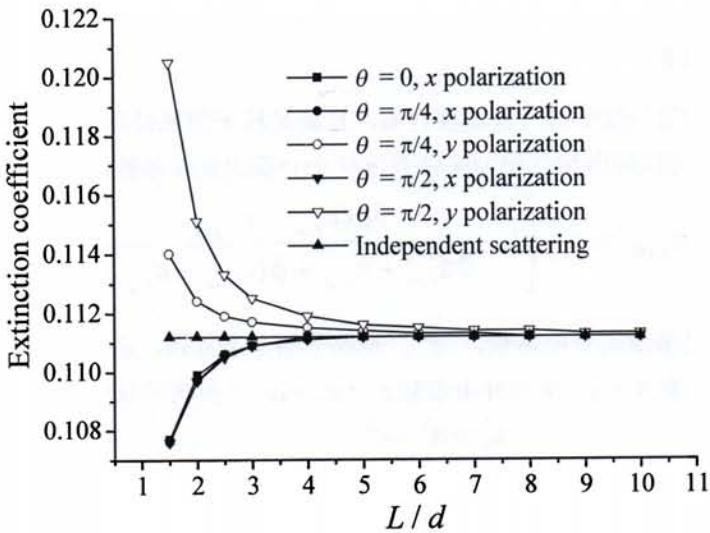


图 5.12 两个粒子之间的距离对消光系数的影响

图 5.13 所示为入射波长为 400nm 时的计算结果。从图 13 中可以看出，当粒子间距大于 $8d$ 时，粒子间的相互影响可以忽略。在其它波长下，粒子之间的相互影响随着粒子距离的增加衰减得更快。对于本文要研究的小粒子，由 Mie 理论可知， $\pi d/\lambda$ 的值越小，粒子对光的散射作用越弱，即粒子之间的相互影响越弱。下文的计算中，入射光的波长均大于 400nm ，粒子粒径均小于 20nm 。根据以上分析，我们确定了要计算的区域（图

5.10 中的蓝框区域)的边长取为 $L+16d$, 也就是在计算元胞内粒子的消光系数时将元胞周围厚度为 $8d$ 的一层粒子的影响计算在内。这样做充分考虑了元胞内每个粒子与周围粒子之间的多次散射, 使得计算结果更加精确。

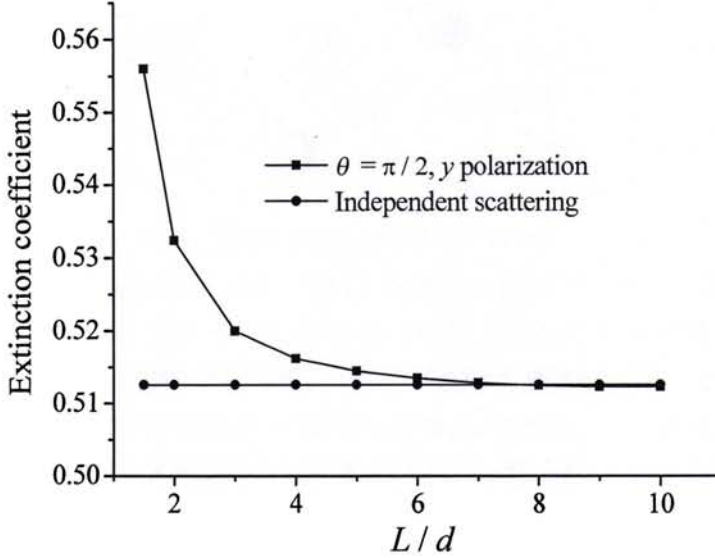


图 5.13 两个 Fe_3O_4 粒子在水中的总消光系数随粒子间距的变化($\lambda = 400\text{nm}$)

5.3.1.3 计算精度分析

当球形粒子均匀分散于另一种连续介质, 且满足粒子的粒径远小于波长, 粒子体积份额 $\phi < \pi/6$ 时, 可以应用 MG 模型来计算该复合介质的光学参数。

$$\varepsilon_{r,eff} = \varepsilon_{r,w} \left[1 - \frac{3\phi(\varepsilon_{r,w} - \varepsilon_{r,p})}{2\varepsilon_{r,w} + \varepsilon_{r,p} + \phi(\varepsilon_{r,w} - \varepsilon_{r,p})} \right] \quad (5.3.36)$$

其中, $\varepsilon_{r,w}$ 是基液的介电常数, $\varepsilon_{r,p}$ 是粒子的介电常数, ϕ 是粒子体积份额。

介质的复折射率 $N = n + ik$ 与介电常数 $\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''$ 之间的关系为^[171]:

$$\varepsilon_r' = n^2 - k^2 \quad (5.3.37)$$

$$\varepsilon_r'' = 2nk \quad (5.3.38)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} + \varepsilon_r'}{2}} \quad (5.3.39)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} - \varepsilon_r'}{2}} \quad (5.3.40)$$

由式(5.3.36)和(5.3.40)可以计算得到复合介质的有效消光系数。

为了验证本文模型的正确性，我们用本文模型计算了球形粒子均匀分布于基液的纳米流体的消光系数，并与独立散射模型以及经典的 MG 模型的结果进行了比较。结果见图 5.14。计算中，我们取粒子直径 $d=10\text{nm}$ ，粒子的光学参数为： $n_p=2.5$ ， $k_p=0.5$ ；基液的光学参数为： $n_f=1.3$ ， $k_f=0$ 。粒子的体积份额取为： $\phi=0.01$ 。

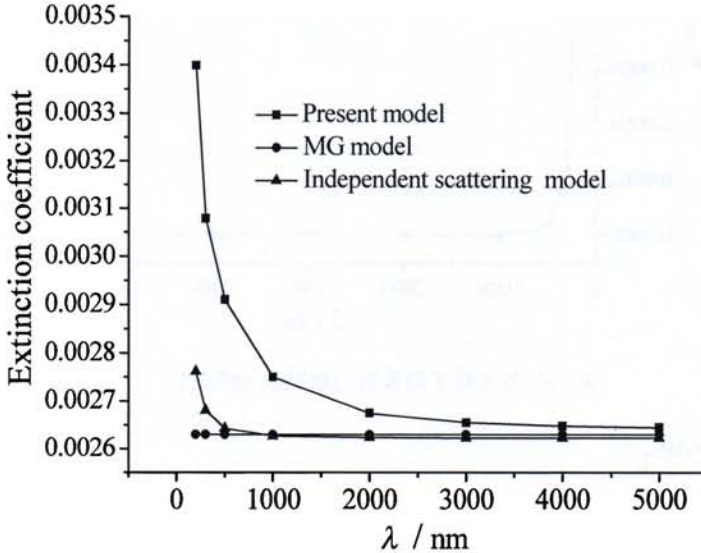


图 5.14 三种模型计算结果的比较

从图 5.14 可以看出，当给定了粒子和基液的光学参数时，由 MG 模型计算得到的消光系数不随波长变化。而由本文模型以及独立散射模型计算得到的纳米流体的消光系数均随着波长的增大而减小最终趋向于一个恒定值，这个恒定值与 MG 模型的结果一致。另外，独立散射的结果要小于本文模型的计算结果，波长越小，两者的差值越大。随着波长的增加，两者结果趋向一致。以上三种模型结果的差异，可以由 Mie 理论来解释。

图 5.15 所示为 Mie 理论计算得到的单个粒子的散射系数随波长的变化结果。从图中可以看出，当波长较小时，粒子对光线的散射作用较强，此时粒子之间的多次散射作用较强，增加了粒子的消光系数；随着波长的增大，粒子对光的散射作用减弱，粒子间的多次散射对消光系数的影响减小，独立散射结果与本文模型的计算结果趋向一致。当波长很大时，粒子的散射系数几乎为零，此时粒子之间的相互影响可以忽略，三种模型的计算结果趋向一致。图 5.14 所示的三种模型计算结果的比较既验证了 MG 模型的使用范围（即波长要远大于粒子直径），同时也证明了本文模型的正确性。

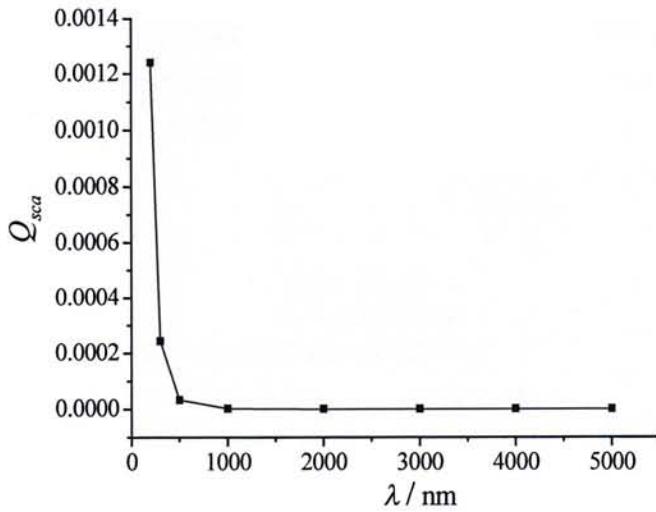


图 5.15 单个粒子的散射系数随波长的变化

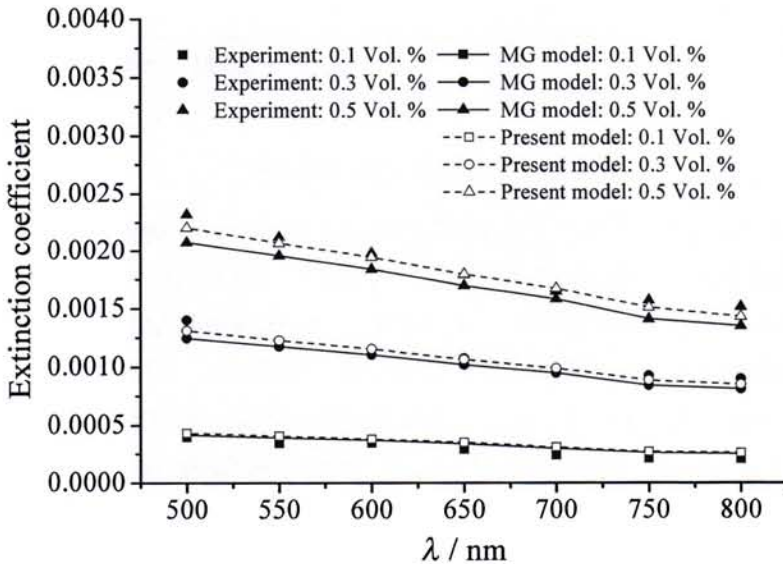


图 5.16 纳米流体消光系数的理论计算结果与实验结果的对比

为了进一步验证本文模型的正确性，我们对工程中常用的水基 Fe_3O_4 纳米磁流体的消光系数进行了计算，并与上文的实验结果进行了比较，计算结果示于图 5.16 中。从图 5.16 可以看出，本文模型的计算结果与上一章中的实验结果符合的很好，这也证明了本文模型的合理性。当粒子体积份额为 0.1% 时，本文模型的计算结果与 MG 模型的计算结果差别很小，都与实验结果符合的很好。随着粒子体积份额的增大，本文模型的计算结果与 MG 模型的计算结果差别增大。当粒子体积份额为 0.5% 时，本文模型的计算结果要大于 MG 模型的计算结果。这是因为本文模型考虑了粒子散射场间的影响，得到了更精

确的理论结果,因此本文模型的计算结果比MG模型的计算结果更靠近实验值。

以上的结果表明,当纳米流体内粒子体积份额很小的时候,粒子之间相距较远,粒子之间的相互影响可以忽略,在计算纳米流体的消光系数时,可以不考虑粒子之间的相互影响。此时,可以用MG模型来预测纳米流体的消光系数。当纳米流体的粒子体积份额较大时,粒子之间的相互作用不能忽略,此时用MG模型来计算纳米流体的消光系数会得到比实际更低的结果,我们可以用本文所提出的考虑了粒子间相互影响的模型来计算纳米流体的消光系数。

5.3.2 纳米磁流体各向异性消光系数的研究

由上文的研究可知,本文所建立的计算纳米流体消光系数的理论方法考虑了粒子的聚集结构特征以及粒子之间的多次散射,可以用来分析粒子粒径、体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响,探索纳米磁流体光学各向异性机理。本文以 Fe_3O_4 -水纳米磁流体为例进行研究。首先利用第3章所建立的动力学方法模拟得到不同粒子粒径、不同粒子体积份额、不同外加磁场作用下 Fe_3O_4 -水纳米磁流体的微观结构。模拟参数的选取参考3.2.3节。基于纳米磁流体的微观结构,利用5.3.1节介绍的理论方法计算得到纳米磁流体的消光系数。

5.3.2.1 粒子粒径对纳米磁流体消光系数的影响

为了研究粒子粒径对纳米磁流体消光系数的影响,我们计算了粒径 d 分别为5nm、10nm和20nm,体积份额为1%的水基 Fe_3O_4 纳米流体的消光系数值。结果示于图5.17中。从图5.17可以看出,纳米磁流体的消光系数随着粒子粒径的增大而增大。这与文献[109]中的实验结论是一致的。由文献[168]知,水在可见光波段的消光系数很小,可以忽略不计,纳米磁流体在可见光波段的消光系数主要由磁粒子的消光系数决定。

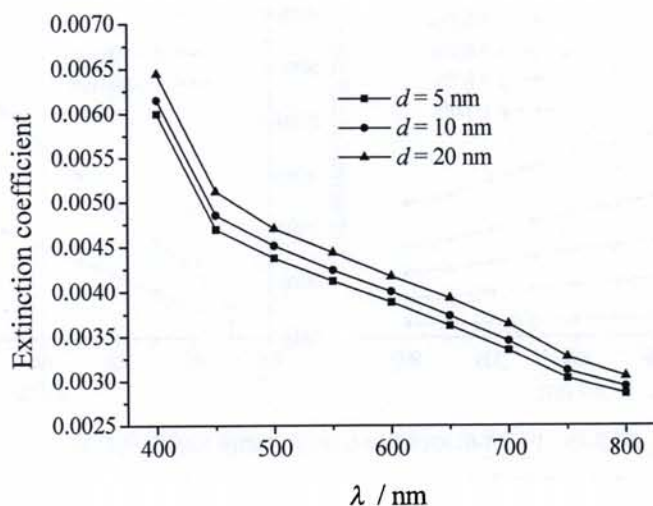


图 5.17 不同粒子粒径时 Fe_3O_4 -水纳米磁流体的消光系数($\phi = 1\%$)

图 5.18 所示为由 Mie 理论计算得到的单个粒子的消光系数。从图中可看出粒子的消光系数随着粒径的增大而明显增大。由式(5.3.35)可知,当纳米磁流体的粒子体积份额一定时,粒子消光系数与粒子半径的比值越大,则纳米磁流体的消光系数越大。以上分析揭示了粒径对纳米磁流体消光系数的影响机理。

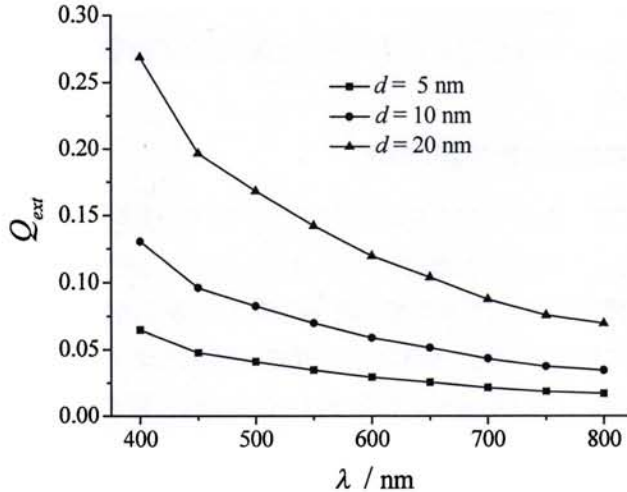


图 5.18 单个粒子的消光系数

5.3.2.2 粒子体积份额对纳米磁流体消光系数的影响

为了研究粒子体积份额对纳米磁流体消光系数的影响,我们计算了粒径为 10nm 体积份额分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%以及 1%的 Fe_3O_4 -水纳米磁流体的消光系数。结果如图 5.19 所示。

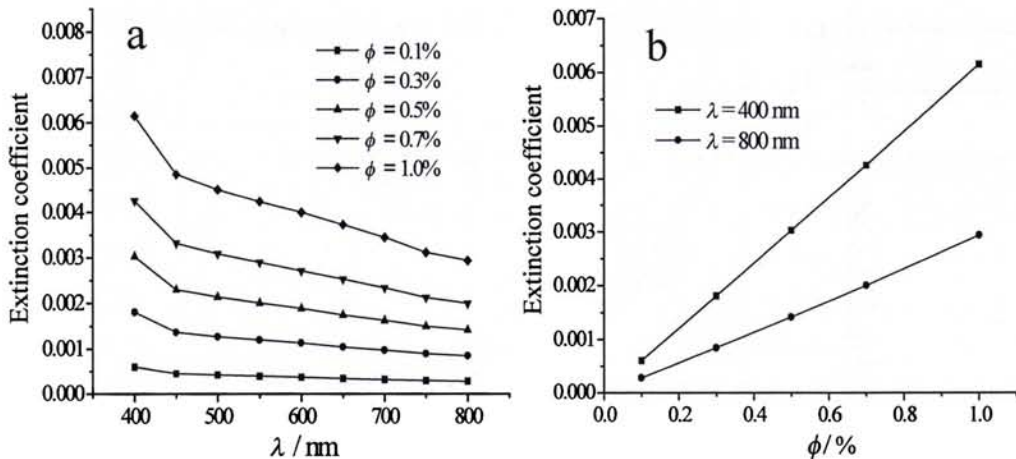


图 5.19 不同体积份额 Fe_3O_4 -水纳米磁流体的消光系数

(a)消光系数随波长的变化; (b)消光系数随体积份额的变化

从图 5.19 的结果可以看出,纳米磁流体的消光系数随着粒子体积份额的增大而近似

线性增大。这主要是因为粒子总消光系数的大小决定了纳米磁流体消光系数的大小。纳米磁流体的粒子体积份额越大，单位体积内的粒子数越多，粒子总的消光系数就越大。而且单位体积内的粒子数是与磁流体的体积份额成正比的。故纳米磁流体的消光系数随着粒子体积份额的增大近似线性增大。式(5.3.35)能很直观地反映这一现象。

5.3.2.3 外加磁场对纳米磁流体消光系数的影响

实验研究表明，外加磁场作用时，纳米磁流体会呈现光学各向异性特征。为了研究纳米磁流体的光学各向异性特征，我们对不同外加磁场作用下 Fe_3O_4 -水纳米磁流体在平行于磁场方向和垂直于磁场方向的两个主要方向的消光系数进行了计算。计算中粒子粒径取为 10nm，粒子体积份额为 1%。

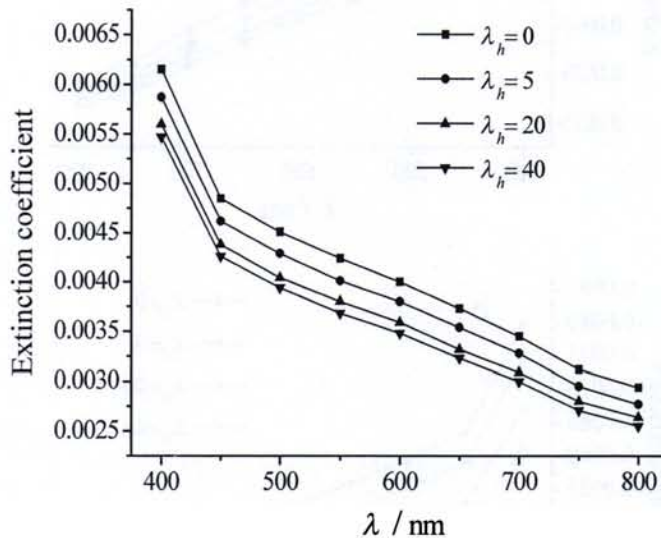


图 5.20 Fe_3O_4 -水纳米磁流体平行于磁场方向的消光系数

图 5.20 所示为计算得到的纳米磁流体在平行于磁场方向的消光系数。图中 λ_h 是表示磁场强度大小的无量纲量。从图 5.20 中的结果可以看出，纳米磁流体在平行于磁场方向的消光系数要小于不加磁场时的消光系数。而且，外加磁场强度越大，纳米磁流体的消光系数越小。这个结论与文献[107]中的实验结论是一致的。这主要是因为，当外加磁场作用时，纳米磁流体内的粒子沿着磁场方向形成了链状结构。当光线沿着磁场方向入射时，粒子的链状结构特征使得总的消光效果减弱。且外加磁场强度越大，粒子的链状结构特征越明显，消光效果越弱。

图 5.21 所示为计算得到的纳米磁流体在垂直于磁场方向的消光系数。我们分别计算了入射光的偏振方向和磁场方向平行以及入射光的偏振方向和磁场方向垂直两种情况下的消光系数。图 5.21 中的结果表明，两种情况下的消光系数完全不同。如图 5.21(a)所示，当入射光的偏振方向和磁场方向垂直时，纳米磁流体的消光系数是小于不加磁场时的值。

且磁场强度越大，纳米磁流体的消光系数越小；如图 5.21(b)所示，当入射光的偏振方向和磁场方向平行时，纳米磁流体的消光系数大于不加磁场时的消光系数。且磁场强度越大，消光系数越大。纳米磁流体表现出特殊的光学各向异性。

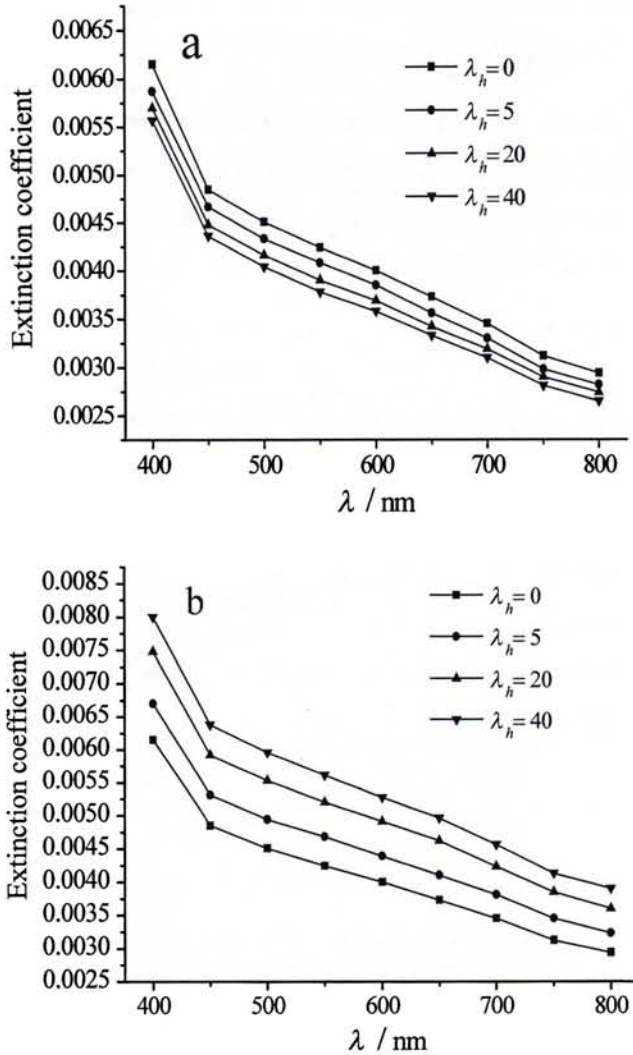


图 5.21 Fe_3O_4 -水纳米磁流体在垂直于磁场方向的消光系数

(a) 入射光偏振方向与磁场方向垂直；(b) 入射光偏振方向与磁场方向平行

以上的计算结果表明，外加磁场作用时，纳米磁流体的结构出现各向异性，正是这种结构各向异性特征决定了纳米磁流体的光学各向异性特征。我们可以通过外加不同的磁场来实现对纳米磁流体光学特征的控制。本文所建立的模型，能够很好地揭示纳米磁流体光学特性的微观机理，可以用于纳米磁流体光学特性研究。

5.4 本章小结

本章从实验和理论两个方面对纳米流体的光学特性进行了研究，建立了可以测量纳米流体消光系数的实验方法，并测量了不同粒子体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数，为理论研究提供了实验数据。通过建立模型，引入 T 矩阵算法，本章建立了一种可以计算纳米流体消光系数的理论方法，计算结果与实验结果比较表明该理论方法有较高的精度。由于该理论方法考虑了粒子的聚集结构特性以及粒子之间的多次散射，可以用来研究纳米磁流体的光学各向异性特征。本文利用该方法重点研究了粒子粒径，体积份额，外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响，研究结果表明：纳米磁流体的消光系数随着粒子体积份额的增加而增大，且增加的趋势近似线性；在粒子体积份额相同时，粒子粒径较大的纳米磁流体的消光系数比粒子粒径小的纳米磁流体的消光系数大；外加均匀磁场作用时，纳米磁流体表现出各向异性的光学特征：在平行于磁场方向，纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而减小，直到达到恒定值；在垂直于磁场方向，若入射光的偏振方向与磁场方向平行，纳米磁流体的消光系数大于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而增大；若入射光的偏振方向与磁场方向垂直，纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值，且消光系数随着磁场强度的增大而减小。本文理论方法的计算结果与已报道的实验结论相符，该方法适用于纳米磁流体光学特性的理论研究。

6 结束语

6.1 主要研究结论

本文对纳米流体的传热、传质以及光学特性进行了研究。在纳米流体传热特性的研究方面,重点研究了纳米流体的导热机理,建立了可以预测纳米流体导热系数的理论模型,探索了几种主要因素对纳米流体导热系数的影响。对于纳米粒子具有磁性的纳米磁流体,研究了外加磁场对纳米磁流体导热系数的影响,探索了纳米磁流体各向异性导热机理。在纳米流体的传质特性研究方面,建立了测量纳米流体传质扩散系数的实验方法,基于传热传质比拟理论,建立了描述纳米流体传质扩散系数的准则方程。将理论分析与实验相结合,对影响纳米流体传质的各种因素进行了分析研究,搞清楚了纳米流体强化传质的主要机理。在纳米流体光学特性的研究方面,建立了测量纳米流体消光系数的实验方法,基于动力学模拟和 T 矩阵方法,建立了可以预测纳米流体消光系数的理论方法。重点研究了外加磁场对纳米磁流体光学特性的作用机理。对影响纳米磁流体光学特性的各种因素进行了分析研究,搞清楚了纳米磁流体光学各向异性的主要机理。本文的研究对于纳米流体在工程领域的应用有一定的指导意义。下面对本文的主要研究内容和结论做具体的描述:

1. 纳米流体导热系数研究

通过对已经报道的关于纳米流体导热系数的研究结果进行综述,搞清楚了影响纳米流体导热系数的各种因素。纳米流体的导热系数可以看作静态导热系数与动态导热系数的相加。本文综合考虑了影响纳米流体导热系数的各种因素,分别给出了纳米流体的静态导热系数模型和动态导热系数模型。然后利用本文给出的理论模型研究了纳米流体的导热系数,搞清楚了几个主要因素对纳米流体导热系数的影响机理。

(1) 纳米流体静态导热系数模型

通过建立导热模型,提出了计算分散相为球形或非球形的两相复合材料有效导热系数的数值方法,与经典理论模型计算结果的对比表明该方法有很高的计算精度。该方法可以计算经典理论模型不能计算的、分散相空间结构非均匀的两相复合物的有效导热系数。

考虑粒子之间的相互影响,引入结构特征参数,对经典的 Maxwell 公式中涉及的体积份额进行了修正,得到了修正 Maxwell 公式。该修正 Maxwell 公式比原来的 Maxwell 公式有更高的精度和更广的适用范围,可以用于计算球形粒子分布非均匀的两相复合物的导热系数。

考虑纳米粒子表面纳米层对导热系数的影响,并利用本文建立的计算两相复合物导热系数的数值方法,可以计算得到具有不同聚集结构特征的纳米流体的静态导热系数。

(2) 纳米流体动态导热系数模型

考虑了纳米粒子的布朗运动对纳米流体导热系数的影响, 建立模型, 推导出了纳米流体动态导热系数的计算式。在公式中引入了聚集结构参数, 将纳米粒子的聚集对导热系数的影响考虑在内了。

最后, 利用本文所提出的纳米流体导热系数的理论模型, 对纳米粒子的聚集、体积份额、粒子属性、纳米粒子尺寸、温度等因素对纳米流体导热系数的影响规律进行了研究。

2. 纳米磁流体微结构的动力学模拟

详细分析了纳米磁流体中磁性粒子受到的各种作用力, 建立了纳米磁流体粒子受力模型及运动方程。在此基础上, 运用动力学方法模拟了在有、无外加磁场作用两种情况下纳米磁流体微观聚集结构随时间的演变过程, 并模拟了不同粒子体积浓度、不同外加磁场强度条件下的纳米磁流体微观聚集结构, 就这些条件对纳米磁流体微观聚集结构的影响进行了研究和分析。结果表明: 当无外加磁场作用时, 纳米磁流体微结构的主要特征是磁性粒子总体上呈现杂乱无章的分布, 一些粒子会聚集在一起形成聚集结构, 纳米磁流体内聚集结构的大小与纳米磁流体的粒子体积份额有关, 粒子体积份额越大, 聚集结构的尺寸越大; 当外加磁场作用时, 纳米磁流体会沿磁场方向磁化, 即粒子的磁矩方向都偏向磁场方向, 磁粒子会在相互的磁偶作用力下形成沿磁场方向的链状结构。链状结构的形状随着外加磁场强度的变化而改变, 当外加磁场强度较小时, 链的形状为弯曲的短链。随着磁场强度的增大, 链状结构变得越来越直, 越来越长。当粒子体积份额较小时, 纳米磁流体内部多为独立的链状结构, 链之间没有聚集。当粒子体积份额较大时, 链状结构会相互吸引形成链状簇团。纳米磁流体的结构特征与磁流体热学特性以及光学特性有着重要的联系, 这部分工作为接下来纳米磁流体各向异性导热的研究以及纳米磁流体光学特性的研究打下了基础。

3. 纳米磁流体各向异性导热系数研究

基于纳米磁流体微结构的动力学模拟以及纳米流体的静态导热系数模型, 给出了计算纳米磁流体各向异性导热系数的理论方法。比较发现该理论方法的计算结果与实验结果符合的很好, 表明该方法是合理的。本文用该方法研究了外加磁场对不同体积份额纳米磁流体导热系数的影响, 探索了纳米磁流体各向异性的导热机理。结果表明: 在外加磁场作用下, 纳米磁流体内的磁性粒子沿磁场方向形成了链状结构, 链上的粒子靠在一起形成了高效的传热通路, 提高了纳米磁流体沿着链方向的导热系数, 使得磁流体沿着外加磁场方向的导热系数要大于其垂直于磁场方向的导热系数。纳米磁流体的结构各向异性特征决定了其导热各向异性特征, 可以通过外加磁场来实现对纳米磁流体传热特性的控制。本章揭示了纳米磁流体各向异性导热的机理, 建立了能很好地预测纳米磁流体导热系数的数值方法, 本章的研究工作对于促进纳米磁流体在热学方面的应用有很好的

理论指导意义。

4. 纳米流体传质特性研究

本文从理论和实验两个方面比较系统地研究了纳米流体强化传质的机理。

(1) 理论方面

分析了悬浮纳米粒子对于纳米流体内部传质过程的影响。研究表明正是由于纳米粒子的不规则运动引起了流体内部的微对流,使得纳米流体内产生了附加的对流传质,强化了传质效率。通过传热传质的比拟,本文提出了计算纳米流体有效质扩散系数的方法,得到了纳米流体有效质扩散系数的准则方程。只要有足够的实验数据,通过对实验数据的整理就能得到纳米流体有效质扩散系数的准确表达式。

(2) 实验方面

根据 Taylor 分散法的思路,设计出了能够定量测量纳米流体传质扩散系数的实验系统。测量了不同温度(15℃、20℃、25℃)条件下罗丹明 B 在不同粒子体积份额(0.1%~0.5%)的 Cu-水以及 Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数,研究了纳米流体中粒子体积份额、温度以及基液属性等因素对传质的影响。结果表明:罗丹明 B 在纳米流体中的扩散系数明显大于其在基液中的扩散系数,纳米粒子的加入引起了流体内部的微对流,强化了流体内部的传质过程;且随着粒子体积份额的增大,流体内部的微对流加剧,扩散系数随着粒子体积份额的增大而增大;对于一定粒子体积份额的纳米流体,当温度升高时,纳米粒子的布朗运动加剧,流体内部的微对流增强,从而导致扩散系数随着温度的升高而增大。罗丹明 B 在 Cu-水纳米流体中的扩散系数要大于其在 Cu-乙二醇纳米流体中的扩散系数。这是因为乙二醇的黏度比水的黏度大,纳米粒子在水中的布朗运动更加剧烈,对传质过程的强化效果更明显。

通过理论与实验相结合,对纳米流体的强化传质机理进行了探索,搞清楚了影响纳米流体强化传质的主要因素。这些工作对于促进纳米流体在工程中的应用有重要的指导意义。

5. 纳米流体光学特性的研究

影响纳米流体光学特性的重要参数是纳米流体的消光系数。本文从实验和理论两个方面对纳米流体的消光系数进行了研究。

(1) 实验方面

根据薄膜透射原理,建立了可以测量纳米流体消光系数的实验方法。首先用该方法测量了水在不同波长下的消光系数,并与文献值进行了对比。分析表明该实验方法适合测量纳米流体的消光系数,有较高的精度。然后用该方法测量了不同粒子体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数,为接下来的理论研究提供了实验数据。

(2) 理论方面

基于动力学模拟和 T 矩阵算法,本文建立了一种可以计算纳米流体消光系数的理论

方法, 计算结果与实验结果比较表明该理论方法有较高的精度。由于该理论方法考虑了粒子的聚集结构特性以及粒子之间的多次散射, 可以用来研究纳米磁流体的光学各向异性机理。本文利用该方法研究了粒子粒径, 体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响。研究表明: 纳米磁流体的消光系数随着粒子体积份额的增加而增大, 且增加的趋势近似线性; 在粒子体积份额相同时, 粒子粒径较大的纳米磁流体的消光系数比粒子粒径小的纳米磁流体的消光系数大; 外加均匀磁场作用时, 纳米磁流体表现出各向异性的光学特征: 在平行于磁场方向, 纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值, 且消光系数随着磁场强度的增大而减小, 直到达到恒定值; 在垂直于磁场方向, 若入射光的偏振方向与磁场方向平行, 纳米磁流体的消光系数大于不加磁场时的值, 且消光系数随着磁场强度的增大而增大; 若入射光的偏振方向与磁场方向垂直, 纳米磁流体的消光系数小于不加磁场时的值, 且消光系数随着磁场强度的增大而减小。本文理论方法的计算结果与已报道的实验结论相符, 该方法适用于纳米磁流体光学特性的理论研究。

6.2 主要创新点

本文的主要创新点包括:

1. 纳米流体导热系数模型的建立

对已有的研究报道进行较为全面的分析, 总结出了影响纳米流体导热系数的各种因素。纳米流体的导热系数可以看作静态导热系数与动态导热系数的相加。综合考虑了影响纳米流体导热系数的各种因素, 建立物理模型, 经过数学分析, 分别得到了纳米流体的静态导热系数模型和动态导热系数模型。新模型很好地解释了纳米流体的导热系数机理。

2. 纳米磁流体各向异性导热研究

考虑磁性纳米粒子之间的相互作用力, 建立数学模型, 利用动力学模拟研究了纳米磁流体在外加均匀磁场作用下的微观结构特征。基于纳米磁流体的微观结构和纳米流体的静态导热模型, 本文建立了计算纳米磁流体各向异性导热系数的新方法。利用该方法探索了纳米磁流体结构与导热系数之间的关系, 研究了外磁场对纳米磁流体导热系数的控制机理。

3. 纳米流体传质扩散系数的理论研究

分析了悬浮纳米粒子的布朗运动对于纳米流体内部传质过程的影响, 并通过传热传质比拟理论, 得到了纳米流体有效质扩散系数的准则方程。依据准则方程对纳米流体中的传质机理进行了研究, 搞清楚了影响纳米流体传质的主要因素。

4. 纳米流体传质扩散系数的实验测量

纳米流体传质扩散系数的测量是一个难点。本文根据 Taylor 分散法的思路, 设计出

了测量纳米流体传质扩散系数的实验系统。以 Cu-水纳米流体为例,开展了纳米流体强化传质的实验研究。研究了粒子体积份额、温度、基液等因素对纳米流体强化传质的影响机理。

5. 纳米流体消光系数的实验测量

本文设计出了测量纳米流体消光系数的实验方法,误差分析表明该方法有较高的精度。测量了不同体积份额的 Fe_3O_4 -水纳米流体的消光系数,为理论研究提供了实验数据。

6. 纳米流体消光系数的理论研究

基于动力学模拟和 T 矩阵方法,建立了可以计算纳米流体消光系数的理论方法。实验验证表明该方法是合理有效的。利用该方法对纳米磁流体的光学各向异性机理进行了探索,研究了粒子粒径、体积份额、外加磁场等因素对纳米磁流体消光系数的影响。

6.3 下一步研究展望

基于本文已做的研究工作,可以在以下几个方面开展进一步的研究工作:

1. 改进纳米流体传质扩散系数的测量方法

本文设计实验系统,测量了未添加分散剂的纳米流体的传质扩散系数。若在纳米流体中添加了分散剂,则本文的实验方法不能测量其扩散系数。主要原因是加入分散剂导致流体的表面张力发生了变化,滴入的染色液滴不能立即溶于纳米流体,而是沿着流体表面迅速散开。如果能对实验方法进行改进,保证染色液滴迅速溶于纳米流体内部进行扩散,则本文试验方法同样可以测量各种添加了分散剂的纳米流体的传质扩散系数。而且可以进一步研究外加磁场对纳米磁流体强化传质的影响。

2. 纳米磁流体消光系数的实验研究

本文建立了测量纳米流体消光系数的实验方法,并测量了没有外加磁场作用时不同体积份额的纳米磁流体的消光系数。外加磁场是影响纳米磁流体光学特性的一个重要因素,如何在实验系统中加入磁场,测量纳米磁流体在外加磁场作用下的消光系数,是接下来非常有意义的工作。

3. 纳米磁流体在直接吸收式太阳能集热器上的应用研究

由于纳米流体特有的传热特性以及光学特性,一些研究者尝试着用纳米流体代替传统的工作介质应用于直接吸收式太阳能集热器,取得了不错的初步效果。他们的研究表明,通过设计合理的结构以及选择合适的纳米流体可以提高太阳能集热器的效率。其中,纳米流体的传热特性及其光吸收特性是影响太阳能集热器效率的两个重要因素。本文的研究表明,通过外加磁场可以很好地控制纳米磁流体的传热特性以及光学特性。如果将纳米磁流体应用于直接吸收式太阳能集热器,然后通过外加磁场对其传热特性及光学特性进行控制,可以提高太阳能集热器的效率。

4. 纳米流体技术的研究重点

目前,关于纳米流体的研究报道有很多,已有的研究证明了纳米流体有很好的应用前景。继续开展对纳米流体技术的研究是非常迫切也很有意义的工作。基于已有的研究成果以及自己的一些研究体会,本人认为今后对纳米流体技术的研究最为关键的有以下三点:(1) 纳米流体的制备技术。纳米流体的稳定性是制约着纳米流体应用的关键因素,如何制备得到稳定性更好的纳米流体,应该作为研究的一个重点。可以由两个途径来提高纳米流体的稳定性:一是制备方法的改进,通过更先进的方法制备得到形状和尺度可以控制的纳米粒子;二是通过对纳米粒子表面改性,使得纳米粒子之间不会相互吸引而发生聚集。(2) 纳米流体物性的测试方法。目前,对于纳米流体物性的测试,没有标准的测试系统,各实验室都是通过自己搭建的实验系统来测试纳米流体的物性,实验结果存在差异性。如果能建立统一的测试标准,消除各实验室由于实验误差带来的不确定性,则会加快人们对于纳米流体性质的认识。(3) 纳米流体各种特性的机理研究。由于受到前面两点的制约,人们很难得到标准的实验结果,纳米流体理论研究的进展受到了影响。如果前两点能取得突破的进展,有足够统一的实验数据作为基础,理论的研究也将取得快速进展。到那时,理论的研究成果将成为纳米流体应用的有力指导。

致 谢

博士生活即将结束，回首这几年的时光，一路走来，伴随着老师的指导、同学的帮助以及亲人朋友的支持和鼓励。首先要感谢我的导师宣益民教授，本论文的顺利完成与宣老师的悉心指导是分不开的。本文的选题、论文工作的开展以及论文的完成都凝聚着导师的心血。宣老师宽广深厚的学术功底、严谨踏实的治学态度、不断进取的奋斗精神，让学生敬仰！当我在科研上感到迷茫的时候，是宣老师的指导和鼓励让我找到了方向，继续前进。和宣老师的每一次谈话，我都能得到很大的启发。导师对我的谆谆教诲，我将铭记在心。在此向我的导师表示最衷心的感谢！

感谢李强教授，他对本论文的研究工作给予了许多宝贵意见和帮助，感谢他对我的学习和生活上的关心和帮助。感谢教研室的韩玉阁教授、谭洪副教授、史波副教授、李佳玉老师，感谢他们对我的关心和帮助。

感谢教研室师兄钱吉裕博士、刘广平博士、周陆军博士、连文磊博士、赵凯博士以及师姐陈雪博士，感谢他们对我的科研及生活上的关心和帮助。同时感谢我的同学黄勇博士、马伟博士、沈剑锋博士、张平博士、修观博士、郭锦炎博士、周星博士、郑昊硕士、黄璐硕士、陶玲硕士、孙思硕士、匡柳硕士、马路硕士、王建坤硕士以及课题组的杨理理、黄金国、苟于春、方俊飞、段慧玲、铁鹏、范德松、郑志恒、杨帆等师弟师妹，感谢曾在一起奋斗过的教研室的师兄师姐师弟师妹们！

最想感谢的是我勤劳朴实的父母和我善良的姐姐，感谢他们对我无私的支持和爱！

攻读博士学位期间已发表的相关论文

1. 方晓鹏, 宣益民, 李强. 磁流体各向异性导热研究. 自然科学进展, 2008, 12: 1459-1466
2. 方晓鹏, 宣益民, 李强. 外磁场作用下磁流体薄层的光谱透射特性研究. 工程热物理学报, 2008, 30(8): 1386-1388. (EI 收录)
3. Fang X P, Xuan Y M, Li Q. Anisotropic thermal conductivity of magnetic fluids. Progress in Natural Science, 2009, 19: 205-211. (SCI 收录, IF=1.035)
4. Fang X P, Xuan Y M, Li Q. Experimental investigation on enhanced mass transfer in nanofluids. Applied Physics Letters, 2009, 95: 203108. (SCI 收录, IF=3.844)
5. Fang X P, Xuan Y M, Li Q. Anisotropic thermal transport in magnetic fluids. ASME 2009 2nd Micro/nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference, Shanghai, China. (ISTP 收录)
6. Fang X P, Xuan Y M, Li Q. Measurement of the extinction coefficients of magnetic fluids. Nanoscale Research Letters, 2011, 6: 237. (SCI 收录, IF=2.726)
7. Fang X P, Xuan Y M, Li Q. Theoretical investigation of the extinction coefficient of magnetic fluid, Journal of Nanoparticle Research. (已录用, 修改后发表, SCI 收录, IF=3.287)
8. 方晓鹏, 宣益民, 李强. 纳米流体传质扩散系数的测定. 工程热物理学报, 2011, 32(2): 277-280. (EI 收录)
9. 方晓鹏, 宣益民, 李强. 外磁场作用下磁流体薄层的光谱透射特性研究, 中国工程热物理学会第十四届传热传质学术会议, 2008, 郑州
10. 方晓鹏, 李强, 宣益民. 纳米流体强化传质特性的实验研究, 中国工程热物理学会第十五届传热传质学术会议, 2009, 青岛

参考文献

- 1 Choi S U S. Enhancing Thermal conductivity of fluids with nanoparticles, in: Siginer D A, Wang H P, eds., *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, ASME, 1995: 99-103
- 2 Nethe A, Schoppe T, Stahlmann H. Ferrofluid driven actuator for a left ventricular assist device. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 201: 423-426
- 3 Raj K, Moskowitz B, Casciari R. Advances in ferrofluid technology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 149: 174-180
- 4 Litte R, Beltracchi L. Viscous damper using magnetic ferrofluid. United States Patent 3538469, 1970.
- 5 温利, 周仁魁, 罗长洲. 磁流体密封技术的发展及应用综述. *润滑与密封*. 2002, 6: 86-89
- 6 郑士杰, 周福洪. 铁磁流体的特性及其应用. *功能材料*. 1993, 3: 261-268
- 7 Jordan A, Scholz R, Maier-Hauff K, et al. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 225: 118-126
- 8 Bienkowski A, Szewczyk R. The possibility of utilizing the high permeability magnetic materials in construction of magnetoelastic stress and force sensors. *Sensors and Actuators A*, 2004, 113: 270-276
- 9 Fukunaga H, Ichiki Y, Ikezoe H, et al. New nanostructured magnetic material for choke coils. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 196: 177-178
- 10 Muraok H, Shoji T, Watanabe I, et al. Recording characteristics of perpendicular media deposited on a ferrite disk substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 193: 55-58
- 11 Rosensweig R E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 252: 370-374
- 12 Tangthieng C, Finlayson B A, Maulbetsch J, et al. Heat transfer enhancement in ferrofluids subjected to steady magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 201: 252-255
- 13 Chen Y C, Ma C F, Yuan Z X, et al. Heat transfer enhancement with impinging free surface liquid jets flowing over heated wall coated by a ferrofluid. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2001, 44: 499-502

- 14 Nakatsuka K, Jeyadevan B, Neveu S, et al. The magnetic fluid for heat transfer applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 252: 360-362
- 15 Yamaguchi H, Suzuki Y, Shuchi S. Application of Magnetic Fluid Membrane for Flow Control. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2003, 17 (1): 89-94
- 16 Krishnamurthy S, Bhattacharya P, Phelan P E, et al. Enhanced mass transport in nanofluids. *Nano Letters*, 2006, 6: 419-423
- 17 Li J, Liang D, Guo K, et al. Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 201-210
- 18 盛伟, 武卫东, 张华, 等. Al_2O_3 纳米颗粒对氨水鼓泡吸收过程的强化影响. *化工学报*, 2008, 11(59): 2762-2767
- 19 Masuda H, Ebata A, Teramae K, et al. Alternation of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersion ultra-fine particles (dispersion of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 and TiO_2 ultra-fine particles). *Netsu Bussei (Japan)*, 1993, 4: 227-233
- 20 Hu Z S, Dong J X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium oxide. *Wear*, 1998, 216: 92-96
- 21 Xuan Y M, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, 21: 58-64
- 22 Hong T K, Yang H S, Choi C J. Study of the enhanced thermal Conductivity of Fe nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 064311
- 23 Murshed S M S, Leong K C, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO_2 -water based nanofluids. *International Journal of Thermal Science*, 2005, 44: 367-373
- 24 谢华清, 王锦昌, 程署霞, 等. 热针法测量导热系数研究. *应用科学学报*, 2002, 20 (1): 6-9
- 25 徐敏, 张军, 吴石山, 等. 丁三烯-苯乙烯共聚物溶液导热系数的测定与研究. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (5) : 159-162
- 26 周乐平, 王补宣. 准稳态法测量纳米颗粒悬浮液的热物性. *工程热物理学报*, 2003, 24 (6): 1037-1039
- 27 Lee S, Choi S U S, Li S, et al. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. *ASME Journal of Heat Transfer*, 1999, 121: 280-289
- 28 Das S K, Putra N, Thiesen P, et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement of nanofluids. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2003, 125: 567-574
- 29 Choi S U S, Zhang Z G, Yu W, et al. Anomalously thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 2252-2254
- 30 Murshed S M S, Leong K C, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO_2 -water based

- nanofluids. *International Journal of Thermal Science*, 2005, 44: 367-373
- 31 Xie H, Wang J, Xi T, et al. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized alumina particles. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91: 4568-4572
- 32 李强. 纳米流体强化传热机理研究. 南京理工大学博士学位论文, 2003
- 33 Wang X W, Xu X F, Choi S U S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, 13(4): 474-480
- 34 Xie H, Wang J, Xi T, et al. Dependence of the thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture on the base fluid. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21: 1469-1471
- 35 Chopkar M, Sudarshan S, Das P K, et al. Effect of particle size on thermal conductivity of nanofluid. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39(7): 1535-1542
- 36 Liu M, Lin M, Tsai C Y, et al. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49: 3028-3033
- 37 Xie H, Wang J, Xi T, et al. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles. *International Journal of Thermophysics*, 2002, 23: 571-580
- 38 Wen D, Ding Y. Experimental investigation into convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47: 5181-5188
- 39 Ding Y, Alias H, Wen D, et al. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49: 240-250
- 40 Hong K S, Hong T K, Yang H S. Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 031901
- 41 Zhu H, Zhang C, Liu S, et al. Effects of nanoparticle clustering and alignment on thermal conductivities of Fe₃O₄ aqueous nanofluids. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(2): 1-3
- 42 Wang X, Zhu D, Yang S. Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids. *Chemical Physics Letters*, 2009, 470(1-3): 107-111
- 43 Satoh A, Chantrell R W, Kamiyama S I, et al. Two-Dimension Monte Carlo Simulations to Capture Thick Chainlike Clusters of Ferromagnetic particles in Colloidal Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 178: 620-627
- 44 Satoh A, Chantrell R W, Kamiyama S I, et al. Three Dimension Monte Carlo Simulations of Thick Chainlike Clusters Composed of Ferromagnetic Fine Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 181(2): 422-428
- 45 Aoshima M, Satoh A. Two-Dimension Monte Carlo Simulations of a colloidal dispersion composed of polydisperse ferromagnetic particles in an applied magnetic field. *Journal of*

- Colloid and Interface Science, 2005, 288: 475-488
- 46 Satoh A, Coverdale G N, Chantrell R W. Brownian dynamics Simulations of ferromagnetic Colloidal Dispersions in a Simple Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 209: 44-59
- 47 Enomoto Y, Oba K, Okada M. Simulation study on microstructure formations in magnetic fluids. *Physica A*, 2003, 330: 496-506
- 48 Li Q, Xuan Y M, Li B. Simulation and control scheme of microstructure in magnetic fluids. *Science in China D*, 2007, 50:3371-3379
- 49 Li Q, Xuan Y M, Wang J. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2005, 30: 109-116
- 50 Philip J, Shima P D, Raj B. Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures, *Applied Physics Letters*, 2007, 91: 203108(1-3)
- 51 Maxwell J C. A treatise on electricity and magnetism. 2nd ed. London: Clarendon Press, 1881
- 52 Jeffrey D J. Conduction through a random suspension of spheres. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 1973, 335(1602): 355-367
- 53 Davis R H. The effective thermal conductivity of a composite material with spherical inclusions. *International Journal of Thermophysics*, 1986, 7(3): 609-620
- 54 Lu S, Lin H. Effective conductivity of composite containing aligned spherical inclusions of finite conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(9): 6761-6769
- 55 Hamilton R L, Crosser O K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 1962, 1(3): 182-191
- 56 Jang S P, and Choi S U S. Role of Brownian motion in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(21): 4316-4318
- 57 Prasher R S, Bhattacharya P and Phelan P E. 2005, Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions Nanofluids, *Physics Review Letters*, 2005, 94(2): 025901
- 58 Koo J, Kleinstreuer C. A new thermal conductivity model for nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6(6): 577-588
- 59 Xu J, Yu B, Zou M, Xu P. A new model for heat conduction of nanofluids based on fractal distributions of nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(20): 4486-4490
- 60 Wang B X, Zhou L P, Peng X F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46: 2665-2672

- 61 王补宣, 周乐平, 彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液有效导热系数的分形模型. 自然科学进展, 2003, 13(9): 838-842
- 62 Xuan Y M, Li Q, Hu W D. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. *AIChE Journal*, 2003, 49(4): 1038-1043
- 63 Prasher R, Phelan P E, Bhattacharya P. Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid). *Nano Letters*, 2006, 6(7): 1529-1534
- 64 Keblinski P, Prasher R, Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(7): 1089-1097
- 65 Yu C J, Richter A G, Datta A, et al. Observation of molecular layering in thin liquid films using X-ray reflectivity. *Physical Review Letters*, 1999, 82(2-11): 2326-2329
- 66 Yu W, Choi S U S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(1-2): 167-171
- 67 Xie H, Fujii M, Zhang X. Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 2005, 48(14): 2926-2932
- 68 Xue Q, Xu W M. A model of thermal conductivity of nanofluids with interfacial shells. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(2-3): 298-301
- 69 Leong K C, Yang C, Murshed S M S. A model for the thermal conductivity of nanofluids—the effect of interfacial layer. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(2): 245-254
- 70 Sitprasert C, Dechaumphai P, Juntasaro V. A thermal conductivity model for nanofluids including effect of the temperature-dependent interfacial layer. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(6): 1465-1476
- 71 Tillman P, Hill J M. Determination of nanolayer thickness for a nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2007, 34(4): 399-407
- 72 Keblinski P, Phillpot S R, Choi S U S, et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(4): 855-863
- 73 Nie C, Marlow W H, Hassan Y A. Discussion of proposed mechanisms of thermal conductivity enhancement in nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(5-6): 1342-1348
- 74 Domingues G, Volz S, Joulain K, et al. Heat transfer between two nanoparticles through

- near field interaction. *Physical Review Letters*, 2005, 94(8): 085901
- 75 Philippe Ben-Abdallah. Heat transfer through near-field interactions in nanofluids. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(11): 113117
- 76 Olle B, Bucak S, Holmes T C, et al. Enhancement of oxygen mass transfer using functionalized magnetic nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45: 4355-4363
- 77 苏凤民, 马学虎, 陈嘉宾, 等. 双组份纳米流体强化泡状吸收过程的实验研究. *制冷学报*, 2008, 1(29): 8-12
- 78 Kim Jin-Kyeong, Jung Jun Young, Kang Yong Tae. Absorption performance enhancement by nano-particles and chemical surfactants in binary nanofluids, *International Journal of Refrigeration*, 2007, 30: 50-57
- 79 Kang Yong Tae, Kim Hyun June, Lee Kang II. Heat and mass transfer enhancement of binary nanofluids for H₂O/LiBr falling film absorption process, *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31: 850-856
- 80 Prasher R, Bhattacharya P, Phelan, P E. Brownian-Motion-Based Convective-Model for the effective thermal conductivity of nanofluids, *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128: 588-595
- 81 Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. *Transport Phenomena*. New York: Wiley, 1960: 56-60
- 82 Scaffardi L B and Tocho J O. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles, *Nanotechnology*, 2006, 17: 1309-1315
- 83 Scaffardi L B, Pellegrini N, Sanctis O. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy, *Nanotechnology*, 2005, 16: 158-163
- 84 Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 668-677
- 85 赵佳飞. 纳米流体辐射特性机理研究及其在太阳能电热联用系统中的应用研究. 浙江大学博士学位论文, 2009
- 86 蔡洁聪. 纳米流体对太阳能辐射选择吸收特性的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2008
- 87 王辉, 骆仲泐, 蔡洁聪, 等. SiO₂ 纳米流体透射率影响因素实验研究. *浙江大学学报*, 2010, 44 (6): 1143-1148
- 88 寿春晖, 骆仲泐, 王涛, 等. 纳米流体在太阳能光电利用中应用的研究. *上海电力*, 2009, 1: 8-12
- 89 Otanicar T P, Phelan P E, Prasher R S, et al. Nanofluid-based direct absorption solar

- collector. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2010, 2(3): 033102
- 90 Otanicar T P, Phelan P E, Taylor R A, et al. Spatially varying extinction coefficient for direct absorption solar thermal collector optimization. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2011, 133: 024501
- 91 Taylor R A, Phelan P E, Otanicar T P, et al. Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6: 225
- 92 Tyagi H, Phelan P E and Prasher R. Predicted Efficiency of a Low-Temperature Nanofluid-Based Direct Absorption Solar Collector. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2009, 131: 041004
- 93 Davies H W, Llewellyn J P, Magnetic birefringence of ferrofluids. II. Pulsed field measurements. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1979, 12 (8): 1357-1363
- 94 Skibin Y N, Chekanov V V, Raikher Y L. Birefringence in a ferromagnetic liquid. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1977, 45: 496-499
- 95 Taketomi S, Ukita M, Mizukami M, et al. Magneto-optical effects of magnetic fluid. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1987, 56: 3362-3374.
- 96 Horng H E, Hong C Y, Yang H C, et al. Magnetic field dependence of Cotton-Mouton rotation for magnetic fluid films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 201: 215-217
- 97 Horng H E, Hong C Y, Yeung W B, et al. Magnetochromatic Effects in Magnetic Fluid Thin Films. *Applied Optics*, 1998, 37: 2674-2680
- 98 Horng H E, Yang S Y, Lee S L, et al. Magnetochromatics of the magnetic fluid film under a dynamic magnetic field. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 350-352.
- 99 Horng H E, Chen C S and Fang K L, et al. Tunable optical switch using magnetic fluids, 2004, *Applied Physic Letters*, 85: 5592-5594
- 100 Liao W J, Chen X F and Chen Y P, et al. Tunable optical fiber filters with magnetic fluids, *Applied Physic Letters*, 2005, 87: 15122
- 101 Du T, Yuan S and Luo W, Thermal lens coupled magneto-optical effect in a ferrofluid, *Applied Physic Letters*, 1994, 65: 1844-1846
- 102 Viznyuk S A, Pashinin P P and Sukhodolskii A T. Recording dynamic diffraction gratings and optical phase conjugation by light-capillary profiling of thin liquid films. *Optics Communications*, 1991, 85, 254-260
- 103 Horng H E, Hong C Y, Lee S L, et al. Magnetochromatics resulted from optical gratings of magnetic fluid films subjected to perpendicular magnetic fields. *Journal of Applied*

- Physics, 2000, 88: 5904-5908
- 104 Yang S Y, Chen Y F, Horng H E, et al. Magnetically-modulated refractive index of magnetic fluid films. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 4931-4933
- 105 Pu S L, Chen X F, Chen Y P, et al. Measurement of the refractive index of a magnetic fluid by the retroreflection on the fiber-optic end face. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 171904-171906
- 106 Wu K T, Yao Y D and Huang H K. Magnetic and optical studies of magnetic colloidal particles in water and oleic acid. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 6932-6934
- 107 James E M, Kimberly M H and Chris P T. Magnetic-field-induced optical transmittance in colloidal suspensions. *Physical Review E*, 1999, 59(5): 5676-5691
- 108 Fosa G, Badescu R, Calugaru G, et al. Measuring the transmittivity of light: A tool for testing the quality of magnetic liquids. *Optical Materials*, 2006, 28: 461-465
- 109 Rao G N, Yao Y D, Chen Y L and Wu K T, et al. Particle size and magnetic field-induced optical properties of magnetic fluid nanoparticles. *Physical Review E*, 2005, 72 (031408): 1-6
- 110 Zou Y, Di Z Y, and Chen X F. Agglomeration response of nanoparticles in magnetic fluid via monitoring of light transmission. *Applied Optics*, 2011, 50 (8): 1087-1090
- 111 Waterman P C. Matrix formulation of electromagnetic scattering. *Proceedings of the IEEE*, 1965, 53: 805-812
- 112 Modinos A. Scattering of electromagnetic waves by a plane of spheres-formalism. *Physica A*, 1987;141: 575-588
- 113 Peterson B. Multiple scattering of waves by an arbitrary lattice. *Physical Review A* 1977,16: 1363-1370
- 114 Varadan V K. Multiple scattering of acoustic, electromagnetic and elastic waves. In: Varadan V K, Varadan V V, editors. *Acoustic, electromagnetic and elastic wave scattering-focus on the T matrix approach*. New York: Pergamon Press, 1980, p: 103-134
- 115 Waterman P C, Pedersen N E. Electromagnetic scattering by periodic arrays of particles. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59: 2609-2618
- 116 Aydin K, Daisley S E A. Relationships between rainfall rate and 35-GHz attenuation and differential attenuation: modeling the effects of raindrop size distribution, canting, and oscillation. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2002, 40: 2343-2352
- 117 Barber P W. Scattering and absorption efficiencies for nonspherical dielectric objects-biological models. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 1978, 25: 155-159

- 118 Aydin K, Park S H, Walsh T M. Bistatic dual-polarization scattering from rain and hail at S- and C-band frequencies. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 1998, 15: 1110–1121
- 119 Lakhtakia A, Iskander M F, Durney C H. An iterative extended boundary condition method for solving the absorption characteristics of lossy dielectric objects of large aspect ratios. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1983, 31: 640–647
- 120 Paramonov L E, Lopatin V N. Angular dependence of the matrix of light scattering by a suspension of soft spheroidal particles. *Optics and Spectroscopy*, 1989, 66: 94–96
- 121 Quirantes A, Delgado A. Experimental size determination of spheroidal particles via the T-matrix method. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1998, 60: 463–474
- 122 Schuh R, Wriedt T. Light scattering by bent cylindrical fibers for fiber length and diameter characterization. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2003, 20: 243–249
- 123 Bringi V N, Seliga T A. Scattering from non-spherical hydrometers. *Annals of Telecommunications*, 1977, 32: 392–397
- 124 Waterman P C. Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering. *Physics Review D*, 1971, 3: 825–839
- 125 Lakhtakia A, Iskander M F. Theoretical and experimental evaluation of power absorption in elongated biological objects at and beyond resonance. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 1983, 25: 448–453
- 126 Mishchenko M I, Videen G. Single-expansion EBCM computations for osculating spheres. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1999, 63: 231–236
- 127 Baran A J, Francis P N. On the radiative properties of cirrus cloud at solar and thermal wavelengths: a test of model consistency using high-resolution airborne radiance measurements. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2004, 130: 763–778
- 128 Baran A J, Francis P N, Havemann S, et al. A study of the absorption and extinction properties of hexagonal ice columns and plates in random and preferred orientations using exact T-matrix theory and aircraft observations of cirrus. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2001, 70: 505–518
- 129 Laitinen H, Lumme K. T-matrix method for general star-shaped particles: first results. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1998, 60: 325–334
- 130 Schneider J, Brew J, Peden I C. Electromagnetic detection of buried dielectric targets. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 1991, 29: 555–562

- 131 Borghese F, Denti P, Saija R, et al. Macroscopic optical constants of a cloud of randomly oriented nonspherical scatterers. *Il Nuovo Cimento della Società Italiana di Fisica - B: General Physics*, 1984, 81: 29–50
- 132 Borghese F, Denti P, Saija R, et al. Reliability of the theoretical description of electromagnetic scattering from nonspherical particles. *Journal of Aerosol Science*, 1989, 20: 1079–1081
- 133 Fuller K A, Kattawar G W. Consummate solution to the problem of classical electromagnetic scattering by an ensemble of spheres. I: Linear chains. *Optics Letters*, 1988, 13: 90–92
- 134 Hamid A K, Ciric I R, Hamid M. Iterative solution of the scattering by an arbitrary configuration of conducting or dielectric spheres. *IEE Proceedings. part H*, 1991, 138: 565–572
- 135 Stout B, Auger J C, Lafait J. Individual and aggregate scattering matrices and cross-sections: conservation laws and reciprocity. *Journal of Modern Optics*, 2001, 48: 2105–228
- 136 白璐. 群聚球粒子光散射特性研究. 西安电子科技大学硕士论文, 2002
- 137 Cruz L, Fonseca L F, Gómez M. T-matrix approach for the calculation of local fields in the neighborhood of small clusters in the electrodynamic regime. *Physical Review B*, 1989, 40: 7491–7500
- 138 Sahin A, Miller E L. Recursive T-matrix methods for scattering from multiple dielectric and metallic objects. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1998, 46: 672–678
- 139 Vargas W, Cruz L, Fonseca L F, Gómez M. T-matrix approach for calculating local fields around clusters of rotated spheroids. *Applied Optics*, 1993, 32: 2164–2170
- 140 Xu Y. Scattering Mueller matrix of an ensemble of variously shaped small particles. *Journal of the Optical Society of America A: Optics*, 2003, 20: 2093–2105
- 141 Mackowski D W. Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters. *Journal of the Optical Society of America A: Optics*, 1994, 11: 2851–2861
- 142 Mackowski D W, Mishchenko M I. Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of sphere. *Journal of the Optical Society of America A: Optics*, 1996, 13: 2266–2278
- 143 Bruggeman D A. Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus Isotropen Substanzen. *Annalen der Physik. Leipzig*, 1935, 24: 636–679
- 144 Einstein A. Investigation on the theory of Brownian movement. Dover, New York, 1956

- 145 张纪中. 分形. 北京: 清华大学出版社, 1995
- 146 Patel H E, Das S K, Sundararajian T, et al. Thermal conductivity of naked and monolayer protected metal nanoparticle base nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Applied Physics Letters*, 2003, 83: 2931-2933
- 147 Lee D, Kim J W, Kim B G. A New Parameter to Control Heat Transport in Nanofluids: Surface Charge State of the Particle in Suspension. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 4323-4328
- 148 刘俊红, 顾建明. 磁流体的热力学特性和应用. *功能材料与器件学报*. 2002, 8 (3): 314-318
- 149 杨凤昌. 磁偶极子在外磁场中受的力. *纺织基础科学学报*. 1989, 2: 108-110
- 150 何济洲, 缪贵玲. 两个偶极子间的相互作用. *南昌大学学报 (工科版)*. 1996, 3: 96-98
- 151 董启宏. 磁偶极子在外磁场中的相互作用能和势能. *洛阳师范学院学报*. 2003, 2: 35-36
- 152 杨正东. 基于格子 Boltzmann 方法的磁流体特性研究. 南京理工大学硕士论文, 2004
- 153 侯万国, 孙德军, 张春光. *应用胶体化学*. 北京: 科学出版社, 1998
- 154 Morimoto H, Maekawa T, Matsumoto Y. Nonequilibrium Brownian dynamics analysis of negative viscosity induced in a magnetic field subjected to both ac magnetic and shear flow fields. *Physical Review E*, 2002, 65: 061508
- 155 李学慧, 安宏. 磁流体及其应用. *大连大学学报*. 1996, 6(2): 8-10
- 156 李德才. 磁性液体理论及应用. 北京: 科学出版社, 2003
- 157 叶萌. 磁流体流动与能量传递的格子 Boltzmann 方法. 南京理工大学硕士论文, 2005
- 158 Chantrell R W, Coverdale G N, El Hilo M, et al. Modelling of interaction effects in fine particle systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, 157: 250-255
- 159 Kim M M, Zydney A L. Effect of electrostatic, hydrodynamic, and Brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 269: 425-431
- 160 张齐, 王建华. 磁性液体三维蒙特卡罗模拟. *自然科学进展*. 1995, 5(1): 105-113
- 161 Slawska-Waniewska A, Roig A, Gich M, et al. Effect of surface modifications on magnetic coupling in Fe nanoparticle systems. *Physical Review B*, 2004, 70: 054412
- 162 Xuan Y M, Roetzel W. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, 43: 3701-3707
- 163 Acrivos A, Taylor D T. Heat and Mass Transfer from Single Spheres in Stokes Flows. *Physics of Fluids*, 1962, 5: 387-394
- 164 王宇新, 姜忠义. 扩散: 流体系统中的传质. 北京: 化学工业出版社, 2002

- 165 连文磊. 磁性液体热磁对流与传热机理—能量自主传递方法研究. 南京理工大学博士论文, 2010
- 166 Culbertson C T, Jacobson S C, Ramsey J M, Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices. *Talanta*, 2002, 56: 365-373
- 167 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术. 浙江大学出版社, 2006
- 168 Hale G M, Querry M R. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region. *Applied Optics*, 1973, 12: 555-563.
- 169 Tanaka T. Optical constants of polycrystalline 3d transition metal oxides in the wavelength region 350 to 1200nm. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1979, 18(6): 1043-1047
- 170 Wiscombe W J. Improved Mie scattering algorithms. *Applied Optics*, 1980, 19: 1505-1509
- 171 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley-Interscience Press, 1983
- 172 Mackowski D W. Analysis of radiative scattering for multiple sphere configurations. *Proceedings of The Royal Society of London Series A*, 1991, 433: 599-614