

## Эффективный коэффициент теплопроводности нанокompозита при наличии промежуточного слоя между фуллеренами и матрицей

© Г.Н. Кувыркин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

*Построена математическая модель переноса тепловой энергии в композите, модифицированном фуллеренами. Получены оценки эффективного коэффициента теплопроводности такого композита при наличии промежуточного слоя между фуллеренами и матрицей, в том числе с использованием двойственной вариационной формы математической модели процесса стационарной теплопроводности в неоднородном твердом теле. Получено ограничение на интервал изменения объемной концентрации фуллеренов, в пределах которого представленные оценки сохраняют смысл.*

**Ключевые слова:** композит, эффективный коэффициент теплопроводности, фуллерен, матрица, промежуточный слой.

**Введение.** В развитие математической модели переноса тепловой энергии в нанокompозите, модифицированном фуллеренами [1], учтена возможность возникновения промежуточного слоя, отделяющего фуллерен от матрицы и имеющего коэффициент теплопроводности  $\lambda_*$ , отличающийся от коэффициента теплопроводности  $\lambda_m$  материала матрицы. Наличие промежуточного слоя может быть связано, например, с возможным химическим взаимодействием фуллерена с полимерной матрицей [2]. Представительный элемент такого композита примем в виде составной шаровой частицы радиусом  $R$ , в центре которой помещена сферическая оболочка с внешним радиусом  $R_0$  и толщиной  $h$ . Такую оболочку будем считать приемлемым приближением к геометрической форме фуллерена [3, 4]. Оболочка окружена шаровым промежуточным слоем толщиной  $(R_* - R_0)$ , а материал матрицы заполняет шаровой слой толщиной  $(R - R_*)$ . По аналогии со свойствами анизотропного пирографита [1, 5] примем коэффициент теплопроводности сферической оболочки в радиальном направлении пренебрежимо малым по сравнению с коэффициентом теплопроводности  $\lambda_0$  в тангенциальных направлениях.

**Математическая модель.** Составная шаровая частица по своей внешней поверхности радиусом  $R$  контактирует с изотропной однородной средой, занимающей неограниченную область и соответствующей рассматриваемому композиту с искомым значением  $\lambda$  эффективного коэффициента теплопроводности. Таким образом, композит

представлен четырехфазной моделью, включающей в себя трехфазную составную частицу и окружающую ее изотропную однородную среду.

Установившееся распределение температуры  $T$  в описанной модели удовлетворяет уравнению Лапласа, которое в сферической системе координат с началом в центре фуллерена имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (1)$$

Примем, что на большом по сравнению с радиусом  $R$  расстоянии  $r$  от начала координат задан вектор градиента температурного поля в однородной среде, направленный по оси сферической системы координат, от которой происходит отсчет угловой координаты  $\theta$ , т. е. при  $r \rightarrow \infty$  распределение температуры в этой среде описывается функцией  $T_\infty(r, \theta) = Gr \cos \theta$ , где  $G$  — модуль вектора градиента. Несложно проверить, что эта функция удовлетворяет уравнению (1), причем благодаря параллельности заданного вектора градиента температурного поля оси отсчета угловой координаты  $\theta$  распределение температуры симметрично относительно этой оси и не зависит от угловой координаты  $\varphi$ , т. е.  $\partial^2 T / \partial \varphi^2 \equiv 0$ .

Наличие составной частицы вызывает при конечных значениях  $r$  возмущение температурного поля в однородной среде, описываемое слагаемым  $(B/r^2) \cos \theta$  [6], также удовлетворяющем уравнению (1). Таким образом, установившееся распределение температуры в этой среде можно задать соотношением

$$T(r, \theta) = Gr \cos \theta + \frac{B}{r^2} \cos \theta, \quad r \geq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad (2)$$

в котором постоянный коэффициент  $B$  определяется условием теплового взаимодействия однородной среды с составной частицей.

Распределение температуры в шаровом слое толщиной  $(R - R_*)$ , заполненном материалом матрицы, описывается функцией, аналогичной соотношению (2) и содержащей два неизвестных коэффициента:  $A_M$  и  $B_M$ , т. е.

$$T_M(r, \theta) = A_M r \cos \theta + \frac{B_M}{r^2} \cos \theta, \quad R_* \leq r \leq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (3)$$

В предположении идеального теплового контакта однородной среды и составной частицы из условий равенства температур и плотности тепловых потоков на сферической поверхности при  $r = R$  получим с учетом соотношений (2) и (3) следующие два равенства:

$$G + \frac{B}{R^3} = A_M + \frac{B_M}{R^3}, \quad \lambda \left( G - \frac{2B}{R^3} \right) = \lambda_M \left( A_M - \frac{2B_M}{R^3} \right). \quad (4)$$

На сферической поверхности радиусом  $R_*$  слой матрицы контактирует с промежуточным слоем, распределение температуры в котором описывается функцией

$$T_*(r, \theta) = A_* r \cos \theta + \frac{B_*}{r^2} \cos \theta, \quad R_0 \leq r \leq R_*, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (5)$$

Из условий идеального теплового контакта на этой поверхности следует

$$A_M + \frac{B_M}{R_*^3} = A_* + \frac{B_*}{R_*^3}, \quad \lambda_M \left( A_M - \frac{2B_M}{R_*^3} \right) = \lambda_* \left( A_* - \frac{2B_*}{R_*^3} \right). \quad (6)$$

На поверхности радиусом  $R_0$  промежуточный шаровой слой контактирует со сферической оболочкой, соответствующей фуллерену. Если считать и на этой поверхности тепловой контакт идеальным, распределение температуры  $T_0(\theta)$  в оболочке будет описываться соотношением (5) при  $r = R_0$ . Из условия теплового баланса в оболочке получаем уравнение

$$\lambda_0 d \left( 2\pi R_0 (\sin \theta) h \frac{dT_0(\theta)}{R_0 d\theta} \right) + \lambda_* \frac{\partial T_*(r, \theta)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} 2\pi R_0 (\sin \theta) R_0 d\theta = 0.$$

Подставляя в это уравнение соотношение (5), имеем

$$-\frac{2\lambda_0 h}{\lambda_* R_0} \left( A_* + \frac{B_*}{R_*^3} \right) + A_M - \frac{2B_M}{R_0^3} = 0,$$

или

$$\frac{B_*}{R_0^3} = A_* \frac{1 - 2\beta}{2 + 2\beta}, \quad (7)$$

где  $\beta_* = (\lambda_0/\lambda_*)h/R_0$ .

Используя равенства (6) и (7), находим

$$A_* = \frac{3A_M(1 + \beta)}{(1 + \beta)(2 + \bar{\lambda}_*) + (1 - 2\beta)(1 - \bar{\lambda}_*)/\bar{R}_*^3},$$

$$\frac{B_M}{A_M R_*^3} = \frac{(1 + \beta)(1 - \bar{\lambda}_*) + (1 - 2\beta)(1 + 2\bar{\lambda}_*)/(2\bar{R}_*^3)}{(1 + \beta)(2 + \bar{\lambda}_*) + (1 - 2\beta)(1 - \bar{\lambda}_*)/\bar{R}_*^3} = C_M,$$

где  $\bar{\lambda}_* = \lambda_*/\lambda_M$  и  $\bar{R}_* = R_*/R_0$ . Последнее соотношение в сочетании с равенствами (4) позволяют найти

$$\frac{B}{GR^3} = \frac{\tilde{\lambda}(1 + C_M \bar{R}_*^3 C_V) - (1 - 2C_M \bar{R}_*^3 C_V)}{2\tilde{\lambda}(1 + C_M \bar{R}_*^3 C_V) + 1 - 2C_M \bar{R}_*^3 C_V}, \quad (8)$$

где  $\tilde{\lambda} = \lambda/\lambda_M$  и  $C_V = R_0^3/R^3$  — объемная концентрация фуллеренов в композите.

При замене составной шаровой частицы равновеликим шаром радиусом  $R$  с искомым коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  исчезают возмущения температурного поля в окружающем ее однородном ма-

териале. При этом в правой части соотношения (2) второе слагаемое станет равным нулю, т. е.  $B = 0$ . Из этого условия, согласно равенству (8), получим

$$\tilde{\lambda} = \frac{1 - 2C_M \bar{R}_*^3 C_V}{1 + C_M \bar{R}_*^3 C_V}. \quad (9)$$

В случае отсутствия промежуточного слоя ( $\bar{R}_* = 1$  и  $\bar{\lambda}_* = 1$ )  $C_M = (1 - 2\beta_*)/(2 + 2\beta_*)$  и равенство (9) переходит в полученную в [1] формулу

$$\tilde{\lambda} = \frac{2 + 2\beta - 2(1 - 2\beta)C_V}{2 + 2\beta + (1 - 2\beta)C_V},$$

где  $\beta = (\lambda_0/\lambda_m)h/R_0$ . Следует отметить, что применительно к композиту, модифицированному фуллеренами, которые представлены в использованной выше модели сферической оболочкой с фиксированным значением  $R_0$  радиуса внешней поверхности, реально достижимое значение  $C_V < 1$ . При заданном значении  $\bar{R}_* = R_*/R_0$  в силу наличия промежуточного слоя даже при предельно плотной упаковке шаров с внешним радиусом  $R_*$ , допускающей непосредственный контакт между ними, наибольшее возможное значение объемной концентрации таких шаров  $C_* = \pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,7405$  [7]. При такой упаковке шаров одинакового радиуса возникают пустоты двух видов: тетраэдрические, каждая из которых окружена четырьмя оболочками с центрами в вершинах правильного тетраэдра с длиной ребра  $2R_*$ , и октаэдрические, каждая из которых окружена шестью оболочками с центрами в вершинах октаэдра с той же длиной ребра. В этих пустотах уже не удастся поместить шар радиусом  $R_*$ , и применительно к композиту они могут быть заполнены лишь материалом матрицы. Таким образом, в случае модификации композита фуллеренами одного типа с фиксированным условным радиусом  $R_0$  внешней поверхности и внешним радиусом  $R_*$  промежуточного слоя рассмотренная выше модель сохраняет смысл лишь при условии  $C_V \leq C_V^* = C_*/\bar{R}_*^3$ .

**Двусторонние оценки.** Равенство (7) по форме совпадает с соотношением между коэффициентами  $B_*$  и  $A_*$  в случае, если промежуточный шаровой слой вместо сферической оболочки покрывает сплошной шар радиусом  $R_0$  из материала с коэффициентом теплопроводности  $\lambda_1 = 2\beta_*\lambda_*$ . Распределение температуры в таком шаре определяет функция  $T_1(r, \theta) = A_1 r \cos \theta$ . Используем замену сферической оболочки сплошным шаром для оценки возможной погрешности формулы (9) с помощью двойственной вариационной формулировки задачи стационарной теплопроводности [8, 9], позволяющей получить двусторонние оценки эффективного коэффициента теплопроводности рассматриваемого композита.

Область  $V$ , содержащую представительный элемент в виде половины составной частицы радиусом  $R$ , выберем в виде прямого цилиндра с достаточно большой площадью  $S_0$  параллельных оснований, одно из которых соответствует в сферических координатах значению  $\theta = \pi/2$ , а точки второй имеют координаты  $r \cos \theta = H$ , т. е. высота цилиндра равна  $H$ , причем  $H \gg R$ . Боковую поверхность цилиндра примем идеально теплоизолированной, температуру основания при  $\theta = \pi/2$  положим равной нулю, а на втором основании зададим температуру  $GH$ . Однородный материал в части области вне составной частицы имеет коэффициент теплопроводности  $\lambda$ . Таким образом, в неоднородной цилиндрической области объемом  $V_0 = HS_0$ , ограниченной поверхностью  $S$ , распределение температуры  $T(M)$  и коэффициент теплопроводности  $\Lambda(M)$  являются функциями координат точки  $M \in V$ , причем функция  $\Lambda(M)$  кусочно-постоянная и принимает значения  $\lambda_1$  при  $0 \leq r \leq R_0$ ,  $\lambda_*$  при  $R_0 \leq r \leq R_*$ ,  $\lambda_m$  при  $R_* \leq r \leq R$  и  $\lambda$  при  $r \geq R$ .

Примем для минимизируемого функционала [9] в качестве допустимого

$$J[T] = \frac{1}{2} \int_V \Lambda(M) (\nabla T(M))^2 dV(M), \quad (10)$$

где  $\nabla$  — дифференциальный оператор Гамильтона, линейное по высоте цилиндра распределение температуры с постоянной составляющей градиента  $G$ . В этом случае из формулы (10) получим

$$J_1[T] = \frac{G^2}{2} \left( \lambda HS_0 - \frac{2\pi R^3}{3} \lambda + 2\pi \frac{R^3 - R_*^3}{3} \lambda_m + 2\pi \frac{R_*^3 - R_0^3}{3} \lambda_* + 2\pi \frac{R_0^2}{3} \lambda_1 \right). \quad (11)$$

Для максимизируемого функционала [9]

$$I[q] = -\frac{1}{2} \int_V \frac{(\mathbf{q}(M))^2}{\Lambda(M)} dV(M) - \int_S T(P) \mathbf{q}(P) \cdot \mathbf{n}(P) dS(P), \quad P \in S, \quad (12)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор внешней нормали к поверхности  $S$ , в качестве допустимого распределения вектора плотности теплового потока  $\mathbf{q}$  примем постоянное значение  $q = -\lambda G$  единственной составляющей этого вектора, перпендикулярной основаниям цилиндра. Тогда формула (12) примет вид

$$I_1[q] = -\frac{(\lambda G)^2}{2} \left( \frac{HS_0 - 2\pi R^3/3}{\lambda} + 2\pi \frac{R^3 - R_*^3}{3\lambda_m} + 2\pi \frac{R_*^3 - R_0^3}{3\lambda_*} + 2\pi \frac{R_0^2}{3\lambda_1} \right) + \lambda G^2 HS_0. \quad (13)$$

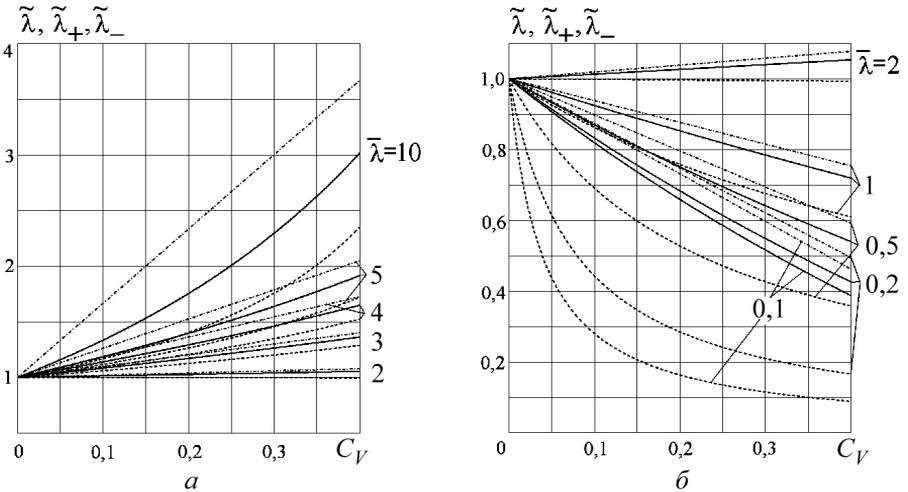
Принятые допустимые распределения температуры и плотности теплового потока для неоднородной области отличаются от действительных и поэтому значения  $J_1[T]$  и  $I_1[q]$  не будут совпадать, причем  $J_1[T] > I_1[q]$ . В промежутке между этими значениями должно быть расположено и значение  $J_0 = (\lambda/2)G^2HS_0$  минимизируемого функционала (10) для однородной области с коэффициентом теплопроводности  $\lambda$ . Тогда при  $(R_0/R)^3 = C_V$  с учетом формулы (11) из условия  $J_1[T] \geq J_0$  получим

$$\tilde{\lambda} \leq 1 - \bar{R}_*^3 C_V + \bar{\lambda}_* C_V (\bar{R}_*^3 - 1 + 2\beta_*) = \tilde{\lambda}_+,$$

а при использовании формулы (13) из условия  $I_1[q] \leq J_0$  найдем

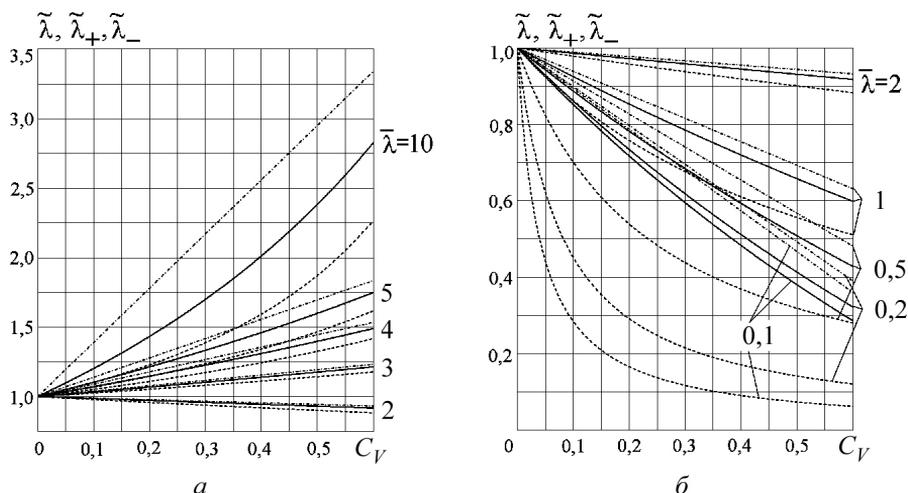
$$\tilde{\lambda} \geq \frac{1}{1 - \bar{R}_*^3 C_V + (\bar{R}_*^3 - 1)C_V/\bar{\lambda}_* + C_V/(2\beta_*\bar{\lambda}_*)} = \tilde{\lambda}_-.$$

**Результаты расчетов.** Для сферической оболочки в составной шаровой частице положим  $R_0 = 0,3899$  нм и  $h^\circ = 0,075$  нм, что соответствует условным параметрам фуллерена  $C_{60}$  [10]. Таким образом, в случае фуллерена  $C_{60}$   $\bar{h} \approx 0,1924$  и  $\beta_* = 0,1924\bar{\lambda}/\bar{\lambda}_*$ , где  $\bar{\lambda} = \lambda_0/\lambda_m$ . Для примера расчета примем параметр  $C_V^* = 0,4$ , что соответствует значению  $\bar{R}_* = 1,234$ , и  $\lambda_* = (\lambda_m + \lambda_0)/2$ , т.е.  $\bar{\lambda}_* = (1 + \bar{\lambda})/2$ . В этом случае  $\beta_* = 0,3848\bar{\lambda}/(1 + \bar{\lambda})$ . На рис. 1, а, б при различных значениях  $\bar{\lambda}$  приведены зависимости от объемной концентрации  $C_V$  верхней  $\tilde{\lambda}_+$  и нижней  $\tilde{\lambda}_-$  оценок отношения  $\tilde{\lambda} = \lambda/\lambda_m$ . Сплошными линиями показаны зависимости отношения  $\tilde{\lambda}$  от параметра  $C_V$ , построенные по формуле (9).



**Рис. 1.** Зависимости верхней  $\tilde{\lambda}_+$  и нижней  $\tilde{\lambda}_-$  оценок отношения  $\tilde{\lambda} = \lambda/\lambda_m$  от объемной концентрации  $C_V$  при  $\bar{\lambda} = 2 \dots 10$  (а) и  $\bar{\lambda} = 0,1 \dots 2$  (б)

Результаты аналогичных расчетов при  $C_V^* = 0,6$ , что соответствует значению  $\bar{R}_* = 1,073$ , приведены на рис. 2, а, б.



**Рис. 2.** Зависимости верхней  $\tilde{\lambda}_+$  и нижней  $\tilde{\lambda}_-$  оценок отношения  $\tilde{\lambda} = \lambda/\lambda_m$  от объемной концентрации  $C_V$  при  $\bar{\lambda} = 2 \dots 10$  (а) и  $\bar{\lambda} = 0,1 \dots 2$  (б)

Для значений  $\bar{\lambda} \in [1, 5]$  разность  $\tilde{\lambda}_+ - \tilde{\lambda}_-$  сравнительно мала и поэтому возможную погрешность формулы (9) можно считать приемлемой во всем промежутке изменения объемной концентрации фуллеренов. Однако при  $\bar{\lambda} > 5$  и  $\bar{\lambda} < 2$  эта разность становится значительной, особенно в случае  $\bar{\lambda} < 1$  (см. рис. 1, б и 2, б). Причина этого состоит в использовании достаточно простых допустимых распределений температуры и плотности теплового потока при вычислении функционалов, входящих в двойственную вариационную формулировку задачи теплопроводности. Можно ожидать, что построение более близких к действительным распределений позволит уменьшить разность  $\tilde{\lambda}_+ - \tilde{\lambda}_-$  и тем самым точнее оценить возможную погрешность формулы (9).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (проект НШ-255.2012.8).*

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Головин Н.Н., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Оценки эффективного коэффициента теплопроводности композита, модифицированного фуллеренами. *Композиты и наноструктуры*, 2012, № 4, с. 15–22.
- [2] Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов. *Соросовский образовательный журнал*, 2000, № 5, с. 21–25.
- [3] Кац Е.А. *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей*. Москва, Изд-во ЛКИ, 2008, 296 с.
- [4] Поздняков В.А. *Физическое материаловедение наноструктурных материалов*. Москва, МГИУ, 2007, 424 с.
- [5] Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М., Чайкун М.И., Рабинович С.М. Пирографит: получение, структура, свойства. *Успехи химии*, 1965, т. 34, № 1, с. 132–153.

- [6] Карслоу Г., Егер Д. *Теплопроводность твердых тел*. Москва, Наука, 1964, 488 с.
- [7] Шаскольская М.П. *Кристаллография*. Москва, Высшая школа, 1976, 392 с.
- [8] Зарубин В.С. *Инженерные методы решения задач теплопроводности*. Москва, Энергоатомиздат, 1983, 328 с.
- [9] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. *Математические модели механики и электродинамики сплошной среды*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008, 512 с.
- [10] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. *Успехи физических наук*, 1993, т. 163, № 2, с. 33–60.

Статья поступила в редакцию 20.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Кувыркин Г.Н. Эффективный коэффициент теплопроводности нанокомпозита при наличии промежуточного слоя между фуллеренами и матрицей. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/material/890.html>

**Кувыркин Георгий Николаевич** — д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. E-mail: [gнк1914@mail.ru](mailto:gнк1914@mail.ru)