

УДК 532.133; 532.2; 544.773; 538.93

В. Я. Рудяк

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008, Россия*

valery.rudyak@mail.ru

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЯЗКОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ*

Представлен систематический обзор исследований вязкости наножидкостей. Рассмотрены известные экспериментальные данные и данные молекулярно-динамического моделирования. Показано, что вязкость наножидкостей не описывается классическими теориями. В общем случае она зависит не только от концентрации наночастиц, но также от их размера. С уменьшением размера частиц вязкость наножидкостей увеличивается. Методом молекулярной динамики показано, что коэффициент вязкости наножидкостей зависит также от материала наночастиц. При малых концентрациях наночастиц зависимость коэффициента вязкости наножидкости от температуры определяется соответствующей зависимостью базовой жидкости. Помимо этого наличие наночастиц может менять реологию наножидкостей. Наножидкости на основе дистиллированной воды с частицами оксида меди при объемных концентрациях наночастиц выше 0,25 % оказываются неньютоновскими. Показано, что они являются степенными жидкостями, причем индекс жидкости и показатель консистентности зависят от концентрации частиц. Предложены корреляции, определяющие зависимость коэффициента вязкости от концентрации наночастиц и их размера. Подробно обсуждаются причины неклассического поведения наножидкостей.

Ключевые слова: наножидкости, наногазовзвеси, процессы переноса, вязкость, реология, неньютоновские жидкости, метод молекулярной динамики.

Введение

Наножидкости представляют собой двухфазную среду, состоящую из несущего флюида и наночастиц, т. е. частиц с характерными размерами от 1 до 100 нм. Типичными несущими жидкостями являются вода, органические жидкости, полимерные растворы. В качестве твердых наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов и их окислы. Самой маленькой наночастицей можно считать фуллерен, диаметр которого около 1 нм. Промежуточное положение занимают вирусы, их размеры порядка десятков нанометров.

Исследование физики наножидкостей и их свойств переноса началось сравнительно недавно. Оно было инициировано различными их приложениями. Наножидкости уже с успехом используются или планируется их использование в химических процессах, включая катализ, для охлаждения различных устройств, в био-, МЭМС- и нанотехнологиях различного назначения, при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии, новых лекарственных и косметических препаратов, систем распознавания загрязнений различного типа и очистки воздуха и воды, новых смазочных материалов, лаков и красок, для доставки лекарственных препаратов, нано-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-01-00052).

сенсоров и наноактюаторов. Этот перечень можно продолжить.

Поскольку приложение наножидкостей всегда связано с тем или иным их течением, то определяющую роль играет вязкость наножидкостей. Тем не менее, несмотря на значительность накопленного экспериментального материала, здесь все еще отсутствуют систематические данные, а результаты экспериментов часто противоречивы. Появившиеся недавно два хороших обзора [1, 2], тем не менее, фактически не исправили ситуацию. Высокая мотивация в получении адекватных данных по коэффициентам вязкости инициировала одновременное проведение серии специальных измерений более чем в тридцати лабораториях по всему миру. Однако результаты этих измерений также не прояснили ситуацию [3]. Связано это с тем, что измерения проводились без надлежащего контроля изменения температуры, в достаточно узком диапазоне объемных концентраций наночастиц, при большом разбросе размеров наночастиц и для разных несущих жидкостей. Поэтому для реального продвижения в понимании того, что такое вязкость наножидкостей, необходим еще один критический обзор полученных результатов. Этот обзор должен позволить сформулировать основные особенности вязкости наножидкостей и выявить параметры, определяющие ее. Именно такую цель и ставит перед собой автор. Кроме этого в статье содержится и ряд новых данных.

Ниже не обсуждаются методы получения наножидкостей. Практически во всех работах сегодня пользуются двухстадийным методом: для приготовления наножидкости нанопорошок добавляется в определенной пропорции в несущую жидкость. Затем дисперсная система механически перемешивается и подвергается ультразвуковой обработке, чтобы разрушить конгломераты наночастиц. В наших экспериментах [4–7] время обработки определялось так, чтобы измеряемая вязкость не менялась при увеличении времени обработки.

Вязкость молекулярных смесей и наногазовзвесей

Спектр размеров наночастиц меняется на два порядка. Наименьшие наночастицы всего в два-три раза больше обычных неорганических молекул. На верхнем пределе на-

ночастицы близки по размерам к обычным броуновским. По этой причине ясно, что механизмы процессов переноса малых наночастиц в определенных ситуациях должны быть близки к процессам переноса обычных молекул, а больших – к механизмам процессов переноса броуновских частиц. Но указанные механизмы процессов переноса существенно различны. Поэтому, чтобы разобраться в характеристиках процесса переноса импульса в наножидкостях, определяющих ее вязкость, необходимо проанализировать и молекулярные системы, и дисперсные системы с крупными макроскопическими частицами. Однако прежде отметим, что уже поверхностный анализ спектра размеров наночастиц показывает, что свойства переноса наножидкостей должны зависеть от размера частиц. Вывод достаточно необычный для классической физики процессов переноса. Классические соотношения для коэффициентов вязкости Эйнштейна [8] от размеров дисперсных частиц не зависят.

Процессы переноса в газах при обычных давлениях описываются системой кинетических уравнений Больцмана, решая которые для коэффициента вязкости бинарной смеси газов можно получить следующее выражение [9]:

$$\eta = (1 + Z) / (X + Y), \quad (1)$$

где

$$X = \frac{x_1^2}{\eta_1} + 2 \frac{x_1 x_2}{\eta_{12}} + \frac{x_2^2}{\eta_2},$$

$$Y = 0,6 A_{12}^* \times$$

$$\times \left\{ \mu \frac{x_1^2}{\eta_1} + 0,5 x_1 x_2 \frac{(1 + \mu)^2}{\mu} \frac{\eta_{12}}{\eta_1 \eta_2} + \frac{1}{\mu} \frac{x_2^2}{\eta_2} \right\},$$

$$Z = 0,6 A_{12}^* \times$$

$$\times \left\{ \mu x_1^2 + 2 x_1 x_2 \left[\frac{(1 + \mu)^2}{4 \mu} \left(\frac{\eta_{12}}{\eta_1} + \frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) - 1 \right] + \frac{1}{\mu} x_2^2 \right\},$$

$$\eta_i = \frac{5}{16} \frac{(\pi m_i kT)^{1/2}}{\pi \sigma_{ii}^2 \Omega_i^{(2,2)*}},$$

$$\eta_{12} = \frac{5}{16} \frac{(\pi m_{12} kT)^{1/2}}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}}.$$

Здесь x_1, x_2 – молярные доли компонентов 1 и 2; $\mu = m_1 / m_2$, m_1, m_2 – массы молекул первого и второго сорта; T – температура;

$A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}$, $\Omega_{12}^{(l,m)*}$ – приведенные Ω -интегралы, σ_{ii} и σ_{ij} – параметры парного потенциала взаимодействия, характеризующие эффективные сечения рассеяния молекул одного сорта и перекрестные взаимодействия. Если имеется смесь газов с малой добавкой одного из них (для определенности второго) и эта добавка содержит молекулы с большой массой, в формулах (1) появляются малые параметры, и они упрощаются:

$$\eta = \eta_1 \left[1 + 1,2\sqrt{2}x_2 \frac{s^2}{\mu} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} + O(1) \right]. \quad (2)$$

Таким образом, малое добавление в легкий газ более тяжелого будет приводить к увеличению вязкости смеси по сравнению с вязкостью легкого компонента. Такое увеличение в общем случае не монотонно зависит от концентрации тяжелого компонента и существенно изменяется с увеличением температуры [10].

В работах [11–17] была построена кинетическая теория наногазовзвесей и, в частности, показано, что коэффициент вязкости наногазовзвеси снова можно описывать выражением (1), где индекс 2 относится к наночастицам, а $\sigma_2 = 2R$, R – радиус наночастицы. Расчет коэффициента вязкости наногазовзвеси, таким образом, как и для молекулярных смесей газов сводится к расчету соответствующих Ω -интегралов для потенциала взаимодействия молекула-наночастица RK [11; 12; 18]. Коэффициент вязкости наногазовзвеси (1) является многопараметрической функцией и существенно меняется с изменением размеров наночастиц, их концентрации и температуры газозвеси. При малых значениях молярной доли дисперсной фазы, $x_2 \ll 1$, коэффициент (1) принимает вид

$$\eta = \eta_1 + \Delta\eta = \eta_1 \left\{ 1 + \frac{x_2}{1 + 0,6A_{12}^*\mu} \times \left[0,3A_{12}^* \frac{(1+\mu)^2}{\mu} \frac{\eta_{12}}{\eta_1} + 2 - 1,2A_{12}^* - 2 \frac{\eta_1}{\eta_{12}} \right] \right\}. \quad (3)$$

Функция (3) существенно зависит от отношения масс μ , радиуса наночастиц, температуры, параметров потенциала взаимодействия. В частности, при определенных значениях этих величин функция (3) может

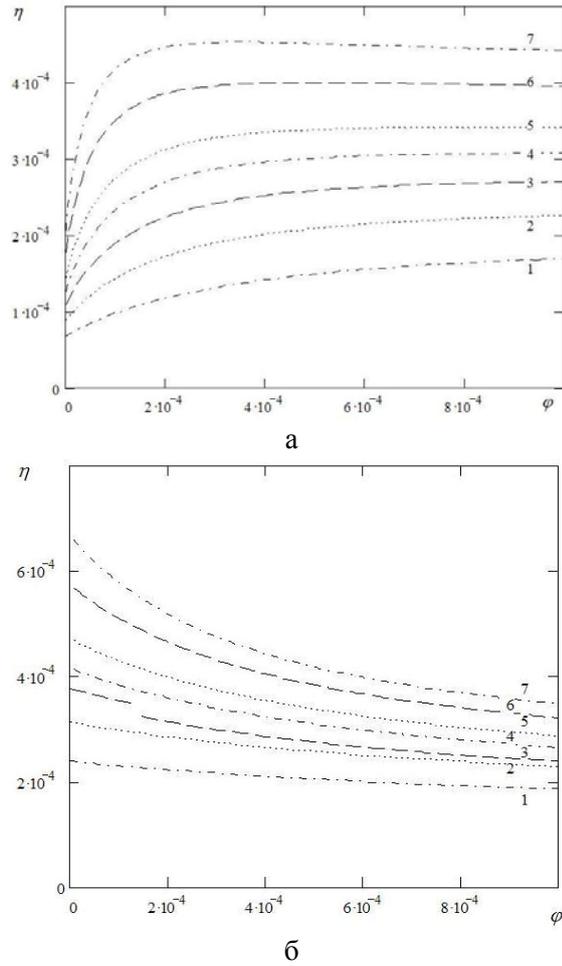


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента вязкости (пуаз) (а) наногазовзвеси частиц H_2-U и (б) газозвеси частиц Zn в Ne от объемной концентрации дисперсных частиц (Кривая 1 соответствует $T = 200$ К, 2 – $T = 300$ К, 3 – $T = 400$ К, 4 – $T = 500$ К, 5 – $T = 600$ К, 6 – $T = 800$ К, 7 – $T = 1000$ К [13])

менять знак. Это означает, что при добавлении в газ малых объемных долей твердых дисперсных частиц эффективная вязкость среды может не только повышаться, но и понижаться.

Конкретные расчеты показали, что это действительно так. В качестве примера на рис. 1, а показана зависимость коэффициента вязкости наногазовзвеси H_2-U от объемной доли частиц диаметром 1 нм при разных температурах. При концентрациях $2 \cdot 10^{-4}$ и комнатных температурах вязкость наногазовзвеси превышает вязкость несущего газа на 90 %. Этот эффект существенно зависит от температуры, и при $T = 1000$ К отношение $\eta / \eta_1 \sim 2,3$ при тех же концентрациях.

С другой стороны, коэффициент вязкости газозвеси $Zn-Ne$ с наночастицами того

же размера, как показано на рис. 1, б, убывает. При комнатной температуре и $\varphi = 2 \cdot 10^{-4}$ эффективная вязкость этой газозвеси примерно на 15 % ниже вязкости неона, и этот эффект растет с увеличением температуры. Таким образом, характер поведения эффективной вязкости газозвеси определяется ее составом и параметрами компонентов. Зная эти параметры, можно предсказать, как будет вести себя эффективная вязкость. При малых объемных концентрациях можно исходить из формулы (3). Кроме того, для газозвеси обычно $\mu = m_1 / m_2 \ll 1$ и $s = \sigma_1 / \sigma_2 \ll 1$, причем $\mu\alpha = s^3$, где α – отношение плотности материала дисперсных частиц к плотности молекул несущего газа. Учитывая малость указанных параметров, из формулы (3) можно получить еще одну полезную оценку:

$$\eta = \eta_1 \left\{ 1 + x_2 \left[1, 2\sqrt{2} \frac{\alpha \Omega_1^{(2,2)*}}{s \Omega_{12}^{(1,1)*}} + 2 - 1, 2A_{12}^* - \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{s^2} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)*}}{\Omega_1^{(2,2)*}} \right] \right\}. \quad (3a)$$

При большом различии размеров молекул несущего газа и наночастиц последний член в формуле (3a) может стать доминирующим, и следует ожидать уменьшения эффективной вязкости по сравнению с вязкостью газа. Здесь, конечно, необходимо учитывать величину параметра α и значения Ω -интегралов, которые могут меняться в 2–3 раза.

Полученные с помощью кинетической теории результаты затем были подтверждены экспериментально при изучении диффузии наночастиц [19–21]. Основной вывод, который можно в результате сделать, сводится к тому, что вязкость газозвесей с достаточно малыми частицами, во-первых, существенно отличается от вязкости обычных молекулярных смесей, а во-вторых, не описывается классической теорией Эйнштейна [8], согласно которой коэффициент эффективной вязкости дисперсной жидкости зависит лишь от концентрации дисперсных частиц:

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\varphi], \quad (4)$$

и он всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости η_0 , здесь φ – объемная концентрация дисперсных частиц.

Вязкость крупнодисперсных жидкостей

Впервые влияние дисперсных частиц на вязкость суспензии было изучено в уже цитированной классической работе Эйнштейна. Рассматривая движение изолированной частицы в жидкости, он определил возмущения, вносимые ею в поле течения, вычислил затем эффективный тензор напряжений и получил для коэффициента вязкости выражение (4). Сопоставление с экспериментами формулы (4) показало, что она удовлетворительно описывает вязкость дисперсной жидкости при объемных концентрациях частиц $\varphi \leq 10^{-2}$. В данной статье нас интересуют системы, концентрации частиц в которых порядка 10 %. Для этого необходимо учесть гидродинамические возмущения, обусловленные взаимодействием близко расположенных дисперсных частиц. Соответствующая теория была разработана Бэтчелором [22; 23], который получил к формуле (4) поправку порядка φ^2 :

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\varphi + 6,2\varphi^2]. \quad (5)$$

Близкие идеи были реализованы и в работе [24], и в некоторых других.

Принципиально иной подход использовался для вычисления вязкости дисперсной жидкости в работе Муни [25], который для моделирования вязкости рассматривал возможное структурообразование дисперсной жидкости. Позднее этот подход развивался в ряде работ, в частности в [26] получена формула

$$\eta = \eta_0 [\varphi_m / (1 - \varphi)]^\alpha, \quad (6)$$

где φ_m – объемная концентрация частиц при их максимальной упаковке; α – параметр, определяемый свойствами среды. Для разреженной дисперсной жидкости $\alpha = 2,5$. Позднее формула (6) модифицировалась в ряде работ (см.: [27; 28]). Достаточно полный перечень использовавшихся формул можно найти в обзорах [1; 2], однако важно подчеркнуть, что при не слишком больших концентрациях практически все формулы приводят к соотношению типа (5), в котором второй коэффициент обычно изменяется от 4,3 до 7,6. Таким образом, формулы типа (5) при десятипроцентной концентрации дисперсных частиц дают увеличение коэффициента вязкости примерно на 25–30 %.

Практически все классические теории вязкости описывают зависимость эффективного коэффициента вязкости лишь от объемной концентрации частиц. Вместе с тем коэффициент вязкости даже однородной жидкости сильно зависит от температуры. Поскольку последовательная теория вязкости жидкостей отсутствует, обычно используют эмпирические или полуэмпирические формулы. Типичной является зависимость, предложенная Андраде [29; 30]:

$$\eta = Ae^{B/T}, \quad (7)$$

где A и B – некоторые константы. На практике для расчета коэффициента вязкости жидкости широко используется корреляция, предложенная Орриком и Эрбаром [10]:

$$\ln \eta = A + BT^{-1} + \ln(\rho M), \quad (8)$$

где ρ – плотность жидкости, а M – ее молекулярная масса, постоянные A и B для ряда жидкостей можно найти в [10]. Применяются и некоторые другие полуэмпирические корреляции (см.: [10]), но качественно характер зависимости коэффициента вязкости от температуры остается таким же, как и в (7), (8). Формула (8) учитывает и физические свойства жидкости: ее молекулярный вес и плотность.

Механизмы переноса импульса в газах и жидкостях различны. В газах выравнивание импульса в системе обусловлено кинетическими механизмами: импульс переносится молекулами в процессе их движения и при соударении молекул. Поскольку с ростом температуры скорость молекул растет, увеличивается и интенсивность передачи импульса в единицу времени, а значит, растет и вязкость газа. Кинетический механизм переноса импульса в жидкостях также имеет место. Однако молекулы в жидкости достаточно плотно упакованы, настолько, что здесь трудно говорить о длине свободного пробега молекул. Кинетический механизм переноса импульса здесь также связан с соударениями молекул. С другой стороны, такие соударения хотя и перераспределяют импульс в системе, делают это локально, вблизи выделенной молекулы. Чтобы сгладить крупномасштабные флуктуации импульса в жидкости, этого не достаточно. В жидкости имеет место ближний порядок, и перенос импульса молекулами сопровождается его разрушением. Таким образом, вязкость в жидкости будет существенным образом зависеть от ее структуры. Ближний

порядок в жидкостях формируется на масштабах, которые могут меняться от одного до нескольких нанометров. Таким образом, если в газах вязкость формируется на масштабах порядка длины свободного пробега, то в жидкости – на мезомасштабах, которые больше характерного размера молекул.

Таким образом, все основные и экспериментальные, и теоретические работы фиксировали зависимость коэффициента вязкости от концентрации дисперсных частиц и от температуры. При малых концентрациях частиц эффективный коэффициент вязкости дисперсной жидкости увеличивался по сравнению с коэффициентом вязкости базовой жидкости пропорционально ϕ . При дальнейшем увеличении концентрации коэффициент вязкости описывался формулой вида (5). Зависимость коэффициента вязкости от температуры в общем случае укладывается в классическое соотношение (7). В экспериментах не фиксировалась зависимость коэффициента вязкости от размера дисперсных частиц.

Зависимость вязкости наножидкостей от концентрации наночастиц

Исследование вязкости наножидкостей достаточно настойчиво ведется около пятнадцати лет примерно в тридцати группах во всем мире. Однако все еще не получена универсальная формула, которая позволила бы описать коэффициент вязкости любой наножидкости. Более того, измерения нередко приводят к прямо противоположным результатам. Почему так происходит?

Долгое время считалось, а многими считается и сегодня, что вязкость наножидкости, так же как и вязкость обычной дисперсной жидкости, определяется лишь массовой концентрацией частиц. Примечательно, что специально проводимые контрольные измерения, выполненные в рамках международного проекта, также рассматривали зависимость коэффициента вязкости лишь от объемного содержания частиц [3]. Что удалось достаточно надежно установить? При малых концентрациях коэффициент вязкости всех измерявшихся наножидкостей в разы выше, чем это предсказывается теорией Эйнштейна (4). Коэффициент повышения a (см. (9)), однако, во всех работах оказался различным. В статье [3] приведены данные для трех наножидкостей с крупными нано-

частицами (100 нм) Al_2O_3 в поли-альфаолефине. Коэффициент a оказался примерно на порядок больше, чем это предсказывает теория Эйнштейна (4). В работе [31], где исследовалась наножидкость на основе этиленгликоля с частицами TiO_2 , была получена корреляция, где коэффициент $a = 10,6$. В работе [32] предложена корреляция с коэффициентом $a = 18,64$, здесь измерения проводились для наножидкости на основе воды с частицами Fe_2O_3 со средним размером 67 нм. Гарг с коллегами [33] для наножидкости на основе этиленгликоля с 200 нм частицами Cu получил корреляцию с коэффициентом $a \approx 11$. При изучении вязкости наножидкости на основе воды с наночастицами Al_2O_3 в [34] этот коэффициент равнялся 7,3. Используемая в этой работе корреляция была построена по экспериментальным данным [35–37]. Следует при этом сказать, что указанные эксперименты были выполнены на различных наножидкостях.

При увеличении объемной (или массовой) концентрации наночастиц во всех случаях получается квадратичная зависимость коэффициента вязкости от φ :

$$\eta = \eta_0 [1 + a\varphi + b\varphi^2], \quad (9)$$

однако коэффициент b , так же как и коэффициент a , не универсален, но существенно превосходит соответствующую зависимость для обычной дисперсной жидкости. Приведем несколько корреляций, полученных в разное время. Одна из первых корреляций была получена для наножидкости с частицами TiO_2 [38]:

$$\eta = \eta_0 [1 + 5,45\varphi + 108,2\varphi^2].$$

Год спустя была предложена экспериментальная корреляция для наночастиц на основе воды с частицами Al_2O_3 [39]:

$$\eta = \eta_0 [1 + 7,3\varphi + 123\varphi^2].$$

В [31] для наножидкости на основе этиленгликоля с частицами TiO_2 предложена формула

$$\eta = \eta_0 [1 + 10,6\varphi + (10,6\varphi)^2],$$

а для наножидкости на основе воды с частицами Cu –

$$\eta = \eta_0 [0,995 + 3,645\varphi + 468,72\varphi^2].$$

Вторая корреляция, однако, не вполне удовлетворительна в пределе $\varphi \rightarrow 0$.

Наконец, в работе [37] предложена корреляция, полученная на основе изучения наножидкости с частицами Al_2O_3 и CuO :

$$\eta = \eta_0 [1,475 - 0,319\varphi + 0,051\varphi^2 + 0,009\varphi^3].$$

Она также имеет дефект в пределе $\varphi \rightarrow 0$ и при малых концентрациях наночастиц.

В статье [32] с учетом обработки экспериментальных данных [40] предложена корреляция для наножидкости на основе воды с частицами Fe_2O_3 :

$$\eta = \eta_0 [1 + 18,64\varphi + 248,3\varphi^2].$$

При изучении вязкости наножидкости воды с наночастицами Al_2O_3 в [34] предложена корреляция

$$\eta = \eta_0 [1 + 7,3\varphi + 123\varphi^2].$$

Можно привести еще несколько данных, однако уже этого вполне достаточно, чтобы сделать вывод, о том, что коэффициент вязкости наножидкостей растет значительно быстрее с увеличением концентрации частиц, чем коэффициент вязкости обычной дисперсной жидкости. Кроме того, все приведенные корреляции очень разные, универсальности в полученных зависимостях нет. Напротив, формула Эйнштейна и ее обобщения на более высокие концентрации универсальны и зависят только об объемной концентрации частиц. Почему наблюдается подобная неуниверсальность? Возможных причин, по-видимому, две. Коэффициенты a и b в (9) могут зависеть от размера наночастиц и от материала.

Зависимость вязкости наножидкостей от размера наночастиц. Молекулярно-динамическое моделирование

Принципиальный дефект всех обсуждавшихся корреляций состоит даже не в их неуниверсальности, а в том, что ни одна из них в пределе не переходит в соответствующие формулы для коэффициента вязкости дисперсной жидкости. Как уже отмечалось, наночастицы занимают по своим размерам промежуточное положение между обычными молекулами и макроскопическими дисперсными частицами. Более того, са-

мые крупные наночастицы по размерам близки к обычным броуновским частицам. Поэтому свойства наножидкостей с такими частицами должны быть близки свойствам дисперсных жидкостей с субмикронными частицами. В этой связи естественно ожидать, что формула для коэффициента вязкости наножидкости с крупными частицами переходит в соответствующую формулу для обычных дисперсных жидкостей, когда диаметр наночастицы стремится к диаметру обычной дисперсной частицы. Естественно поэтому считать, что коэффициент вязкости наножидкостей должен быть функцией размера наночастиц. Как было показано, коэффициент вязкости наногазовзвесей существенно зависит от размера наночастиц.

В работах же [41–43] методом молекулярной динамики для системы твердых сфер впервые было показано, что, действительно, коэффициент вязкости наножидкости зависит от размера наночастиц. В расчетах безразмерный радиус наночастиц R/r (r – радиус молекулы несущей жидкости) равнялся 2, 3, 4. Зависимость коэффициента вязкости такой наножидкости от объемной концентрации наночастиц представлена на рис. 2 (кривые 1–3 соответствуют $R/r = 2, 3, 4$). Зависимость коэффициента вязкости наножидкости от размера наночастиц здесь вполне очевидна, коэффициент вязкости растет с уменьшением размера частиц.

Использовавшийся в [41–43] для расчетов потенциал является, конечно, модельным, и в ряде случаев приводит даже к качественно неправильным результатам (например, дает неправильную зависимость коэффициентов переноса от температуры). Поэтому в работе [44] было проведено моделирование коэффициента вязкости наножидкости для реальных потенциалов. Рассматривались наножидкости на основе аргона с частицами алюминия и лития. Размер наночастиц варьировался от 1 до 4 нм, а их объемная концентрация менялась от 1 до 12 %. Для моделирования применялся стандартный метод молекулярной динамики, для интегрирования уравнений Ньютона использовалась схема Шофилда. Взаимодействие молекул несущей среды между собой описывалось потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (10)$$

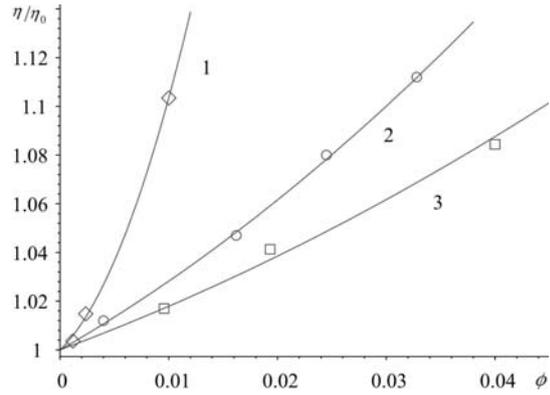


Рис. 2. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносuspензии от объемной концентрации частиц при различных отношениях радиусов частицы и молекулы

где $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между центрами молекул i и j . Взаимодействие же молекул несущей среды с наночастицей задавалось потенциалом РК [18] (см. также: [12; 13; 16]):

$$\Psi(r) = \Psi_9(r) - \Psi_3(r), \quad (11)$$

$$\Psi_i = C_i \left\{ \left[\frac{1}{(r-R)^i} - \frac{1}{(r+R)^i} \right] - \frac{a_i}{r} \left[\frac{1}{(r-R)^{i-1}} - \frac{1}{(r+R)^{i-1}} \right] \right\},$$

где $i = 9, 3$,

$$a_9 = 9/8,$$

$$a_3 = 3/2,$$

$$C_9 = (4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^{12}) / 45V_p,$$

$$C_3 = (2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6) / 3V_p,$$

$$V_p^{-1} = \rho_p / m_p.$$

Здесь ρ_p – плотность материала наночастицы; m_p – масса молекулы (атома) вещества, из которого состоит наночастица; R – радиус наночастицы; $\sigma_{ij}, \epsilon_{ij}$ – параметры потенциала (10) взаимодействия молекулы несущей жидкости с молекулой наночастицы.

В качестве потенциала взаимодействия наночастиц используется специально построенный потенциал [45], который для монодисперсных наночастиц имеет вид

$$U(r, R) = U_7(r, R) - U_1(r, R), \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
U_7(r, R) &= \frac{\pi^2 \tilde{\epsilon} \tilde{\sigma}^{12}}{315 V_p^2} \times \\
&\times \left\{ \frac{R^2}{r} \left[\frac{1}{(r-2R)^7} + \frac{2}{r^7} + \frac{1}{(r+2R)^7} \right] - \right. \\
&- \frac{R}{3r} \left[\frac{1}{(r-2R)^6} - \frac{1}{(r+2R)^6} \right] - \\
&\left. - \frac{1}{30r} \left[\frac{1}{(r-2R)^5} - \frac{2}{r^5} + \frac{1}{(r+2R)^5} \right] \right\}, \\
U_1(r, R) &= \frac{2\pi^2 \tilde{\epsilon} \tilde{\sigma}^6}{3 V_p^2} \times \\
&\times \left[\ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) + 2R^2 \left(\frac{1}{r^2 - 4R^2} + \frac{1}{r^2} \right) \right].
\end{aligned}$$

Здесь R – радиус наночастиц; $\tilde{\epsilon}$ и $\tilde{\sigma}$ – параметры потенциала Леннард-Джонса (10) взаимодействия молекул (атомов) наночастицы.

Потенциалы (11) и (12) были построены в предположении, что взаимодействие молекул несущей среды с атомами наночастиц и атомов наночастиц между собой описываются потенциалом вида (10) соответственно с параметрами σ_{12} , ϵ_{12} и $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\epsilon}$.

Поскольку используемые потенциалы имеют бесконечный радиус действия, то в процессе моделирования их необходимо обрезать. Для потенциала (10) радиус обрезания равнялся $2,5\sigma$, а для потенциала (11) он выбирался таким, чтобы сила, действующая на молекулу со стороны наночастицы, была равна силе взаимодействия двух молекул на радиусе обрезания для потенциала (10). Параметры потенциала взаимодействия молекул аргона были такими: $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 119,8 \text{ K}$ [9]. Для расчета параметров потенциалов (11) и (12) использовались следующие параметры потенциала (10): для лития $\sigma = 3,95 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 500 \text{ K}$ [46], для алюминия – $\sigma = 2,551 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 857,6 \text{ K}$. Последние параметры были получены на основе данных по модулю Юнга и строению кристаллической решетки (кубическая гранцентрированная) методом, аналогичным описанному в работе [47]. Параметры σ_{12} , ϵ_{12} определялись с помощью простейших комбинационных соотношений:

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma \tilde{\sigma}}, \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon \tilde{\epsilon}}.$$

Коэффициент сдвиговой вязкости рассчитывался по формуле Грина – Кубо [48]:

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{V}{3k_B T} \times \\
&\times \int_0^\tau \langle J_{xy}(t) J_{xy}(t+t_1) + J_{yz}(t) J_{yz}(t+t_1) + \\
&+ J_{zx}(t) J_{zx}(t+t_1) \rangle dt_1,
\end{aligned} \quad (13)$$

где x_y – компонента тензора напряжений для бинарной смеси имеет вид

$$\begin{aligned}
J_{xy} &= \frac{1}{V} \left[\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha \dot{x}_i \dot{y}_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1, i \neq j}^{N_1} F_{x,ij} y_{ij} + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{2} \sum_{\alpha=2, i \neq j}^{N_2} F_{x,ij} y_{ij} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} F_{x,ij} y_{ij} \right].
\end{aligned} \quad (14)$$

Здесь индекс $\alpha = 1$ относится к молекулам, 2 – к наночастицам, m_i – масса частицы (молекулы или наночастицы), V – объем системы, T – температура среды, τ – время выхода на плато значение [49], F – сила, действующая на молекулу или наночастицу, x , y – координаты молекулы или наночастицы, N_1 и N_2 – число молекул и наночастиц соответственно. Угловые скобки в (13) означают усреднение по ансамблю. Соотношения (13), (14) были получены в [48] для молекулярной системы, однако в монографии автора [50] было показано, что такой же вид они будут иметь и для дисперсной системы, в частности для наножидкостей.

Чтобы ответить на вопрос о характере зависимости коэффициента вязкости от размера наночастиц, были проведены расчеты для наножидкостей на основе аргона с наночастицами лития диаметром 1, 2, 4 нм при температуре 300 К. Полученные данные аккумулированы на рис. 4 для двух различных концентраций, $\phi = 2\%$ (линии 1 и 2 слева) и $\phi = 4\%$ (линии 3 и 4 справа). Здесь представлена зависимость нормированного коэффициента вязкости $\eta_r = \eta / \eta_0$ от диаметра наночастиц, кружки соответствуют данным для наножидкости, а штриховые линии – формуле (5). С уменьшением размера наночастиц коэффициент вязкости растет. Полученные данные можно аппроксимировать следующей корреляцией:

$$\eta_r = \eta_B + (5,25\phi + 40,94\phi^2) \exp(-0,208D/d), \quad (15)$$

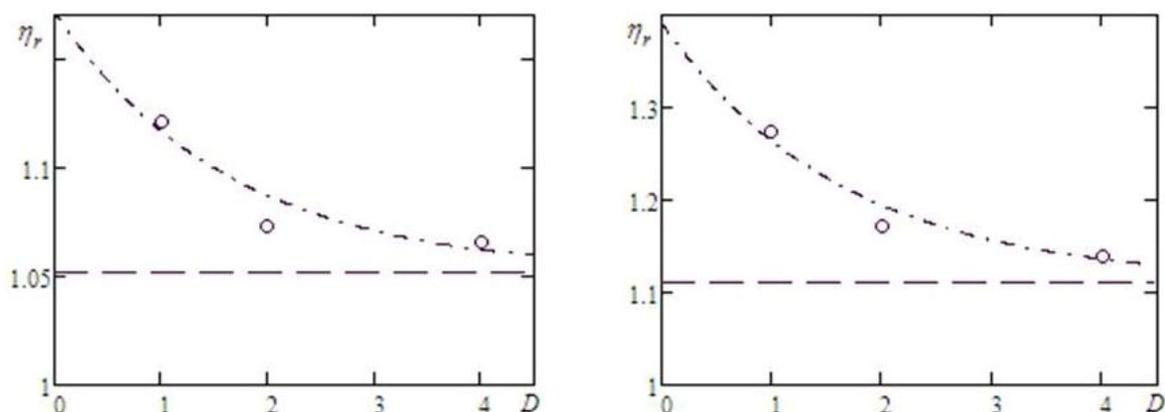


Рис. 3. Зависимость нормированного коэффициента эффективной вязкости от диаметра наночастиц (нм) Li в Ar. $\rho = 0,707$, $T = 300$ К, $\phi = 2\%$ (слева), $\phi = 4\%$ (справа)

где D – диаметр наночастиц, d – диаметр молекул. Этой аппроксимации на рис. 4 соответствует штрихпунктирная линия. В пределе $D/d \gg 1$ корреляция (15) переходит в формулу Бэтчелора.

Здесь следует отметить важное обстоятельство. В данном примере фактически рассматривается наножидкость на основе очень плотного газа. Аргон становится жидкостью при существенно более низких температурах, и тогда относительный коэффициент вязкости оказывается значительно больше. В частности, в наножидкости Ag–Al при плотности несущей среды $\rho = 0,707$, объемной концентрации $\phi = 9,91\%$ алюминиевых наночастиц диаметром 2 нм, при температуре $T = 140$ К имеем относительный коэффициент вязкости $\eta_r = 1,90$, в то время как при $T = 300$ К он равнялся $\eta_r = 1,45$.

Зависимость вязкости наножидкостей от размера наночастиц.

Экспериментальные данные

Понимание того, что размер частиц может влиять на вязкость наножидкости, появилось у экспериментаторов практически в то же время, когда вышла работа [41]. Тем не менее работ, в которых изучается зависимость коэффициента вязкости от размера наночастиц все еще чрезвычайно мало. В данных, приведенных в обзоре [2], их всего примерно четверть от общего числа публикаций, посвященных изучению коэффициента вязкости наножидкостей. Это и

неудивительно, поскольку исследование зависимости коэффициента вязкости от размера наночастиц существенно сложнее, чем измерение для какого-либо одного размера. Во-первых, необходимо одновременно проводить измерения по крайней мере с тремя-четырьмя размерами наночастиц при одной базовой жидкости. Во-вторых, нужно аккуратно следить за распределением частиц по размерам. В-третьих, возможно, многих обескураживали прямо противоположные выводы относительно влияния размера наночастиц. Так, в статье [51] отмечается практически независимость коэффициента вязкости наножидкости от размера наночастиц. Здесь изучалась наножидкость на основе пропилен гликоля с наночастицами Al_2O_3 со средним размером 27, 40 и 50 нм. Однако точность экспериментов была низкой: около 3% при 20 °С и около 11% при 40 °С. Констатируемая авторами этой статьи независимость вязкости от размера частиц вполне может объясняться неточностью выполненных измерений. На это указывает, в частности, и не систематическая зависимость коэффициента вязкости наножидкости от температуры.

С другой стороны, указание на то, что с увеличением размера частиц вязкость наножидкости может расти, встречается в двух известных нам работах [37; 52]. В работе [52] изучалась вязкость наножидкости на основе воды с достаточно крупными частицами TiO_2 (95, 132 и 230 нм). Объемные концентрации наночастиц были низкими (меньше 2%). Точность измерения не пре-

вышает 3 %, но именно в этих пределах отмечается увеличение коэффициента вязкости с ростом размера наночастиц. Кроме того, в этих экспериментах не контролировалось распределение частиц по размерам и возможное их агломерирование.

В работе [37] изучалась вязкость жидкости на основе воды с наночастицами Al_2O_3 (36 и 47 нм). Использовались промышленные образцы наножидкостей (Nanophase Technologies, USA) с неизвестными дисперсантами. Наличие любых дисперсантов может существенно менять свойства наножидкостей, и без соответствующей информации результаты экспериментов трудно оценивать и анализировать. Далее, авторы [37] не приводят никаких данных о распределениях наночастиц в жидкости по размерам. Кроме того, при измерении коэффициента вязкости температура наножидкости не контролировалась, она изменялась с 22 до 25 °С. Изменение температуры на три градуса приводит к изменению коэффициента вязкости на несколько процентов (в зависимости от кон-

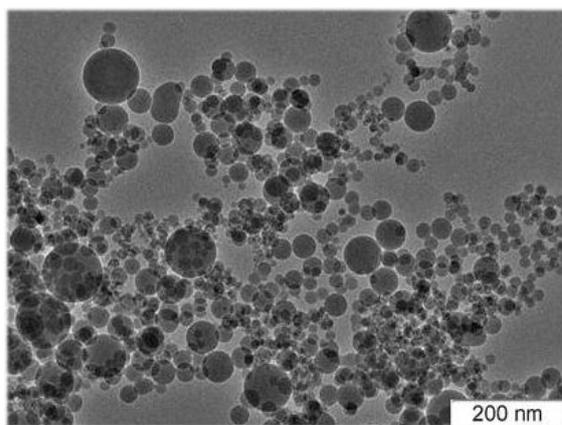


Рис. 4. Электронная фотография наночастиц оксида кремния со средним размером 28,3 нм

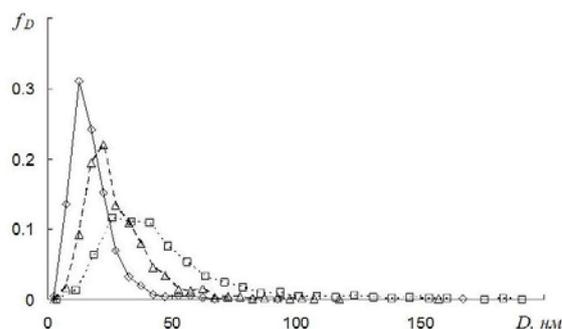


Рис. 5. Дифференциальные распределения наночастиц SiO_2 по размерам

центрации наночастиц, при больших концентрациях вплоть до 10–12 %), о чем свидетельствуют и данные [37]. Но отличия коэффициентов вязкости двух сопоставляемых наножидкостей и колеблются в основном в этом диапазоне. Если измерения коэффициента вязкости наножидкости с частицами 36 нм проводились при температуре 25 °С, а с частицами 47 нм – при температуре 22 °С, то полученные результаты вполне объяснимы. Более того, приводимые затем авторами данные об изменении коэффициента вязкости в зависимости от температуры свидетельствуют о том, что вязкость жидкости с уменьшением размера наночастиц повышается. Здесь также утверждается, что влияние размера наночастиц увеличивается с ростом их концентрации.

Одной из первых работ, где показано, что вязкость наножидкости растет с уменьшением размера частиц, является статья [53], где изучалась вязкость наножидкости на основе раствора этиленгликоля и воды с наночастицами Al_2O_3 трех размеров: 20, 50 и 100 нм. Эффект существенно зависел от температуры и был тем больше, чем ниже оказывалась температура наножидкости.

Весьма обстоятельно изучена зависимость коэффициента вязкости наножидкости на основе воды с частицами SiC в статье [54]. Были рассмотрены наножидкости с частицами четырех размеров: 16, 29, 66 и 90 нм. Максимальную вязкость имели наножидкости с наименьшими частицами, а минимальную – с наибольшими, причем если увеличение вязкости наножидкости (концентрация наночастиц составляла 4,1 %) по сравнению с вязкостью базовой жидкости с частицами 90 нм составило 30 %, то с частицами 16 нм – около 85 %.

Наконец недавно был выполнен специальный цикл экспериментов по измерению зависимости коэффициента вязкости наножидкости на основе этиленгликоля с частицами SiO_2 от размера наночастиц [4; 5] (см. также [55]). Эксперименты проводились с наножидкостями со средним размером частиц 18,1, 28,3 и 45,6 нм. Нанопорошок частиц SiO_2 получен при испарении исходного кварцевого материала с последующей конденсацией паров вещества в виде твердых наночастиц [56]. Для нагрева в составе установки использовался линейный ускоритель непрерывного действия с фокусирован-

ным пучком электронов, выпускающимся в атмосферу воздуха при энергии 1,4 МэВ. Массовая концентрация наночастиц в этиленгликоле изменялась от 0,5 до 13 %, это соответствовало объемной концентрации от 0,25 примерно до 7 %. Измерения вязкости выполнялось на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II+Pro с адаптером малой пробы (диаметр стакана 20 мм) с использованием шпинделя SC4-18 с внешним диаметром 17,5 мм. Точность измерений была не ниже одного процента. Для контрольных измерений использовался также капиллярный вискозиметр ВПЖ 2 с диаметром капилляра 1,31 мм. Чтобы обеспечить измерения при заданной температуре, эксперименты проводились с использованием термостата. Были выполнены тестовые измерения коэффициента вязкости чистого этиленгликоля. Полученное значение коэффициента вязкости 17,1 сП при температуре $T = 25^\circ\text{C}$ согласуется с точностью порядка процента с известными экспериментальными данными [31]. Данные, полученные капиллярным и ротационным вискозиметрами, в пределах точности измерений были одинаковы.

Поскольку главной целью данной работы было определение зависимости коэффициента вязкости наножидкости от размеров наночастиц, необходимо было максимально точно определить средний размер частиц в жидкости и их распределение по размерам. Типичная электронная фотография наночастиц со средним размером 28,3 нм представлена на рис. 4. Дифференциальные распределения частиц по размерам, полученные с помощью обработки ансамбля подобных фотографий, представлены на рис. 5. Здесь ромбики соответствуют частицам со средним размером 18,1 нм, треугольники – 28,3 нм, квадратики – 45,6 нм. Было установлено, что во всех случаях данные распределения фактически являются логнормальными.

Полученные зависимости превышения коэффициента вязкости $\Delta\eta = \eta / \eta_0 - 1$ от объемной концентрации наночастиц представлены на рис. 6, а, эти измерения выполнены при температуре 25°C . Здесь снова ромбики соответствуют частицам со средним размером 18,1 нм, треугольники – 28,3 нм, квадратики – 45,6 нм, линия соответствует значению коэффициента вязкости (4), $\Delta\eta = 2,5\phi$. Коэффициенты вязкости для всех

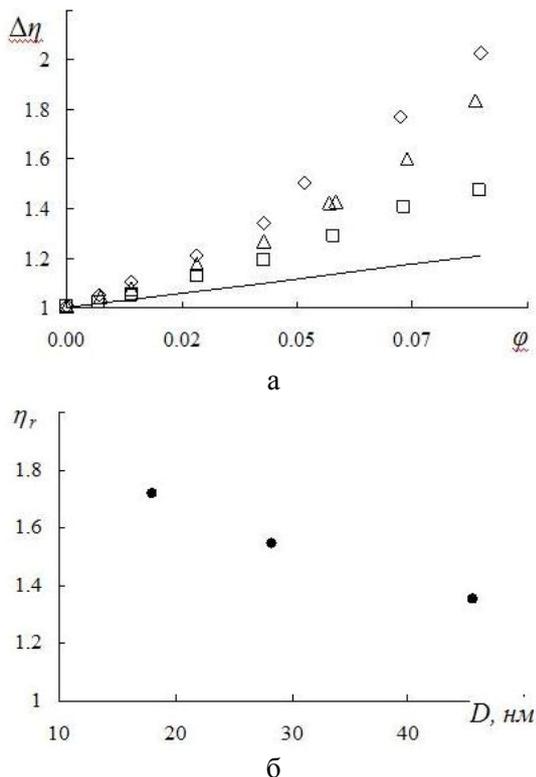


Рис. 6. Зависимость относительного коэффициента вязкости наножидкости этиленгликоля с наночастицами SiO_2 от их объемной концентрации (а) и от размера наночастиц при объемной концентрации 6,75 % (б)

трех жидкостей разнятся и с уменьшением размера наночастиц растут. С увеличением концентрации частиц коэффициент вязкости существенно увеличивается, при массовой концентрации наночастиц 7 % вязкость наножидкости с наиболее крупными частицами увеличилась на 40 %, а с самыми маленькими – почти на 80 %.

Характер зависимости коэффициента вязкости наножидкостей от среднего размера наночастиц представлен на рис. 6, б и хорошо аппроксимируется следующей корреляцией:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_B + 13,427e^{-0,013D/d}(\phi + 38,33\phi^2).$$

Здесь D и d – диаметры наночастицы и молекулы несущей жидкости соответственно. Размер молекулы этиленгликоля был взят равным 0,3 нм [57].

Зависимость вязкости наножидкостей от температуры

Как уже говорилось, зависимость коэффициента вязкости наножидкости от темпе-

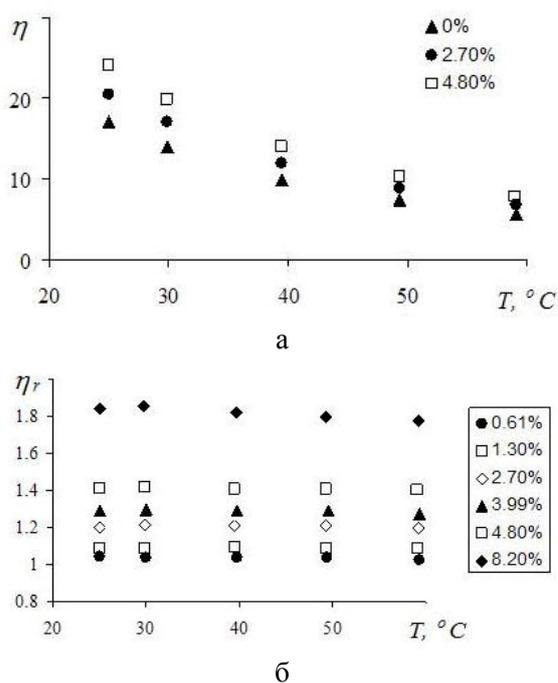


Рис. 7. Зависимость коэффициента вязкости наножидкости с наночастицами SiO_2 размером 28,3 нм (а) от температуры для разных объемных концентраций (б)

ратуры является ее важнейшей теплофизической характеристикой. В жидкостях, в отличие от газов, коэффициент вязкости с ростом температуры уменьшается. Из физических соображений следует ожидать такого же поведения и для наножидкости. Практически во всех известных работах, где такая зависимость определялась, вязкость наножидкости с ростом температуры действительно падает. Исключение составляет статья [51], где получены весьма противоречивые данные.

Общая библиография статей, где зависимость вязкости наножидкости от температуры изучалась, насчитывает около 50 наименований, часть из которых можно найти в обзорах [1; 2]. Получаемые зависимости коэффициента вязкости от температуры во всех работах достаточно типичны. На рис. 7 в качестве примера приведены данные зависимости коэффициента вязкости от температуры, полученные для наножидкости на основе этиленгликоля [4] с наночастицами диоксида кремния. При всех концентрациях наночастиц вязкость флюидов падает с ростом температуры. Для описания зависимости коэффициента вязкости наножидкости от температуры предлагалось довольно

много различных корреляций, однако все они не универсальны и существенно меняются от концентрации наночастиц, их материала и размера, от вязкости базовой жидкости. По этой причине полезно понять, как зависит от температуры коэффициент относительной вязкости наножидкости $\eta_r = \eta / \eta_0$. Для наножидкости, представленной на рис. 7, а, зависимость η_r от температуры приведена для разных концентраций наночастиц (рис. 7, б). При низких и умеренных концентрациях наночастиц относительный коэффициент вязкости не меняется с ростом температуры и лишь при концентрации 8,2 % несколько снижается (примерно на 3 %). Подобная зависимость наблюдалась и в работах [35; 37; 58], где изучались наножидкости на основе этиленгликоля и частиц TiO_2 , раствора этиленгликоля и воды и частиц SiO_2 и воды с частицами Al_2O_3 и CuO соответственно.

Реология наножидкостей

Вплоть до настоящего времени работ, в которых систематически изучалась бы реология наножидкостей, совсем немного. Это не удивительно, поскольку реологическое поведение наножидкости зависит от многих факторов: концентрации наночастиц, их размера, материала, температуры. Тем не менее полезно сделать краткий обзор характерных результатов.

Реология наножидкости на основе воды с частицами Fe_2O_3 с концентрациями от 2 до 4 % изучалась в [59]. Для стабилизации наножидкости здесь использовались полимерные дисперсанты (polyvinylpyrrolidone or polyethylene oxide). Было установлено, что при концентрации наночастиц меньше 0,02 % наножидкость оставалась ньютоновской. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц имело место неньютоновское поведение наножидкости. Важно отметить, что было зарегистрировано наличие предельного напряжения.

Наножидкость на основе воды с такими же частицами изучалась затем в [39], но здесь концентрации наночастиц были существенно выше: от 5 до 20 % по весу. Тем не менее во всех случаях наножидкость вела себя как ньютоновская. Использувавшиеся частицы были достаточно крупные, со сред-

ним размером 67 нм. Ньютонское поведение наножидкости на основе этиленгликоля с частицами меди отмечается также в [33], здесь частицы были крупными (средний размер 200 нм), а их концентрации не превышали 2 %.

В общем случае, как показано в [35], реологическое поведение зависит от температуры наножидкости. Последнее, конечно, не удивительно. В [35] изучалось реологическое поведение наножидкости на основе воды и этиленгликоля с наночастицами SiO₂ трех размеров: 20, 50 и 100 нм. При концентрации наночастиц 6 % наножидкости с частицами 50 нм проявляли ньютоновское поведение при температурах выше -10 °С, но становились неньютоновскими при более низких температурах.

По-видимому, достаточно определенно можно говорить, что практически все наножидкости начинают проявлять неньютоновские свойства при некоторой пороговой их концентрации. При этом реология наножидкостей в общем случае зависит от размера частиц. Неньютоновское поведение наножидкости проявляется тем раньше, чем выше объемные концентрации частиц и чем размер этих частиц меньше. Это подтверждается экспериментами с наножидкостями на основе этиленгликоля с частицами SiO₂ [6]. С этим связано и то, что в работе [61], где изучалась реология наножидкости на основе пропанол (propanol) с частицами Al₂O₃ размером 10 нм, неньютоновское поведение регистрировалось уже при 0,5 % объемного содержания наночастиц.

Реология наножидкости на основе дистиллированной воды с наночастицами CuO со средним размером 55 нм изучалась в [6]. Для стабилизации наножидкости здесь использовался биополимер (ксантановая камедь). Его массовая концентрация не превышала 0,03 %. Объемная концентрация наночастиц варьировалась в диапазоне от 0,25 до 2 %. Вязкость наножидкости в представленных экспериментах измерялась при помощи ротационного вискозиметра OFITE-900. Точность измерений составляла около 1 %. Прежде всего было установлено, что коэффициент вязкости исследуемых наножидкостей существенно зависит от скорости сдвига.

На рис. 8 представлена зависимость эффективного коэффициента вязкости μ на-

ножидкостей от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Эти измерения выполнены при температуре 25 °С. Коэффициент вязкости наножидкости с минимальной концентрацией наночастиц (0,25 %) не меняется с ростом скорости сдвига, т. е. данная наножидкость является ньютоновской. Все остальные наножидкости оказываются неньютоновскими. Установлено, что их реология хорошо описывается моделью степенной жидкости:

$$\mu = K\dot{\gamma}^{n-1}.$$

Входящие в эту формулу параметры представлены в таблице. С увеличением концентрации наночастиц ϕ индекс наножидкости n уменьшается, а параметр K , напротив, растет. Полученные данные с высокой точностью описываются следующими корреляциями:

$$n = 1 - 36,3\phi + 5\phi^2,$$

$$K = 0,001 + 1\phi - 230\phi^2 + 37000\phi^3.$$

Зависимость вязкости наножидкости от материала наночастиц

Выше указывалось, что одной из причин неуниверсальности существующих корреля-

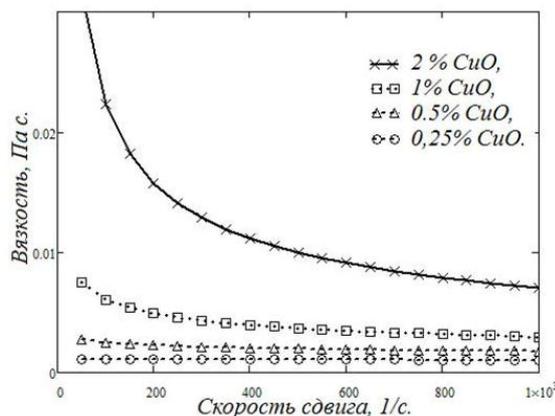


Рис. 8. Зависимость коэффициента вязкости наножидкости от скорости сдвига

Зависимость реологических параметров наножидкости

ϕ , %	n	K , $\text{Па} \times \text{с}^n$
2	0,502	0,223
1	0,697	0,025
0,5	0,853	0,005

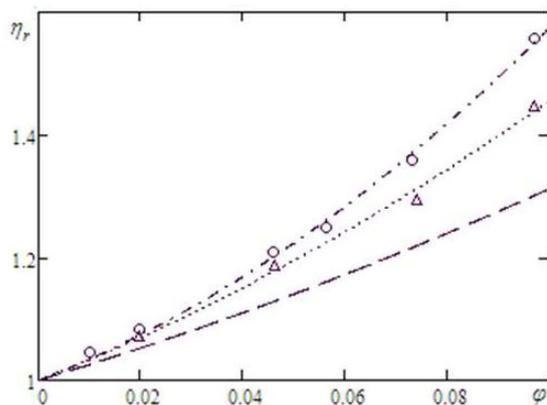


Рис. 9. Зависимость относительного коэффициента вязкости наножидкости от объемной концентрации наночастиц из разных материалов

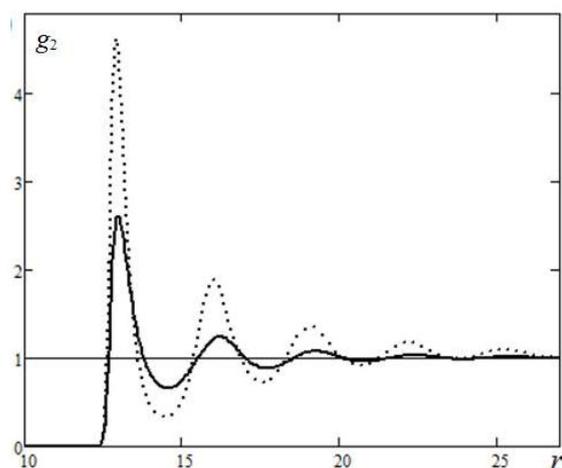


Рис. 10. Парные функции g_2 распределения наночастица-молекула при одинаковом давлении

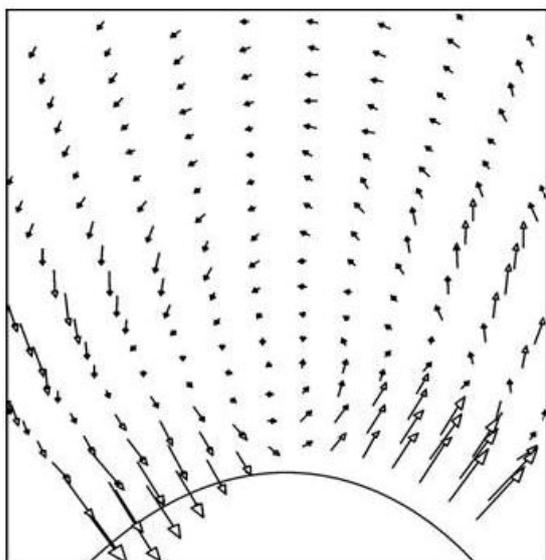


Рис. 11. Поле скорости несущей жидкости в окрестности наночастицы

ций для коэффициента вязкости наножидкостей является его возможная зависимость от материала наночастиц. Для наногазовзвесей это обстоятельство представляется вполне естественным. Экспериментально изучить такую зависимость чрезвычайно сложно, поскольку необходимо измерять вязкость наножидкостей, изготовленных на основе одной и той же базовой жидкости, но с частицами из разных материалов. Причем размеры наночастиц (а вообще говоря, и распределения по размерам) должны быть одинаковы.

Метод молекулярной динамики позволяет сделать идеальный эксперимент, здесь вообще можно использовать монодисперсные наночастицы. Такой эксперимент был выполнен в работе [44] с использованием наножидкостей. Обратимся к рис. 9. Здесь снова плотность несущего флюида равнялась $\rho = 0,707$, а температура – $T = 300$ К, кружки соответствуют данным для наножидкости с частицами Li, треугольники – с частицами Al, диаметр наночастиц равнялся 2 нм. Штриховой линией показана зависимость, выведенная Бэтчелором (5). Сопоставление представленных данных показывает, что коэффициенты вязкости жидкостей с наночастицами из алюминия и лития существенно различны. Таким образом, вязкость наножидкостей действительно зависит от материала наночастиц.

Обсуждение результатов и заключительные замечания

Обзор существующих экспериментальных данных и молекулярно-динамического моделирования коэффициентов вязкости наножидкостей, проведенный в предыдущих разделах этой статьи, позволяет сделать вполне определенные выводы относительно вязкости наножидкостей. Прежде всего, о ньютоновском поведении наножидкостей можно говорить лишь в том случае, когда базовая жидкость является ньютоновской, а концентрация наночастиц не очень велика. По-видимому, объемные концентрации наночастиц в этом случае не превышают 10–15 %. Эффективный коэффициент при таких концентрациях всегда можно представить в виде (9). Теперь, однако, коэффициенты в этом соотношении должны быть функциями размера наночастиц

$$\eta = \eta_0 \left[1 + k_1(D)\varphi + k_2(D)\varphi^2 \right].$$

Все экспериментальные данные и молекулярно-динамическое моделирование свидетельствуют о том, что при фиксированной объемной концентрации частиц вязкость наножидкости оказывается существенно выше, чем вязкость обычных дисперсных жидкостей. Почему? В жидкостях, где имеет место ближний порядок и молекулы ближнего окружения находятся в квазисвязанных состояниях, один из основных механизмов переноса импульса связан с разрушением ближнего порядка и имеет характерные масштабы порядка нанометров. Как влияет на ближний порядок в жидкости наличие наночастицы? На рис. 10 представлены результаты расчетов методом молекулярной динамики радиальных функций распределения наночастица-молекула $g_2(r)$ для наножидкости на основе аргона при температуре 150 °С с наночастицами Li диаметром 2 нм. Сплошная кривая соответствует радиальной функции распределения базовой жидкости, а пунктирная – наножидкости при объемной концентрации наночастиц 10 %. Давление и температура в обоих случаях одинаковы. Наножидкости оказываются более упорядоченными, чем базовая жидкость, причем с ростом концентрации частиц степень упорядоченности несущей жидкости увеличивается. Отметим, что упорядочивание складывается не только из увеличения первого максимума радиальной функции, соответствующего молекулам ближайшего окружения наночастицы. Второй и третий максимумы в суспензии также увеличиваются в несколько раз. Кроме того, появляются пятый, шестой и седьмой максимумы, которые в базовой жидкости практически отсутствуют. Характерный линейный масштаб ближнего порядка молекул вблизи наночастицы оказывается примерно вдвое больше, чем в базовой жидкости. Увеличение же степени упорядоченности флюида приводит к увеличению его эффективной вязкости.

На вязкость дисперсной жидкости оказывает влияние и ее броуновское движение. В процессе такого движения наночастица создает в несущей среде микрофлуктуации плотности и скорости. Такие микрофлуктуации были смоделированы методом молекулярной динамики при движении изолированной наночастицы в молекулярном флюиде [61; 62].

На рис. 11 в некоторый момент времени приведен фрагмент поля скорости несущей жидкости вокруг наночастицы. Стрелки указывают направления скоростей среды и их величины. Скорость наночастицы направлена вправо, дугой изображена часть ее границы. Вблизи поверхности частицы видна вихревая структура. Она имеет тороидальную форму и расположена в плоскости, проходящей через центр частицы и перпендикулярной направлению ее скорости. Диаметр сформированного вихря порядка размера наночастицы. Взаимодействие именно с этими микрофлуктуациями и определяет основной механизм релаксации скорости наночастицы. На создание такой флуктуации затрачивается энергия, что ускоряет релаксацию скорости частицы и увеличивает вязкость среды. Фактически образование микрофлуктуаций полей плотности и скорости подобно генерации возмущений в поле течения жидкости при движении обычной дисперсной частицы, которые и рассматривались в теории Эйнштейна. Эти возмущения, однако, никак не зависели от размера дисперсных частиц. Почему же размер наночастиц столь существенно сказывается на вязкости наножидкости?

Основная причина, на наш взгляд, достаточно проста. В дисперсной среде с макроскопическими частицами при объемных концентрациях меньше или порядка $\varphi \sim 10^{-3}$ расстояния между частицами достаточно велики, и их взаимодействием можно пренебречь. В этом случае коэффициент вязкости дисперсной жидкости и описывается формулой Эйнштейна (4).

В наножидкости частицы имеют размер $\sigma \cdot 10^{-7}$ см, где параметр σ принимает значения от 1 до 10^2 . При той же объемной концентрации среднее расстояние между наночастицами в жидкости равно $l_m^{np} \sim (n_{np})^{-3}$. Числовая плотность наночастиц в этом случае порядка $n_{np} \sim 10^{19} \sigma^{-3}$ и изменяется в зависимости от размера частиц от $2 \cdot 10^{19}$ до $2 \cdot 10^{13}$. Соответственно расстояние между наночастицами $l_m^{np} \sim (n_{np})^{-3}$ изменяется от $4 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ см, т. е. почти всегда порядка размера частиц, и их взаимодействие необходимо учитывать уже при таких низких концентрациях. В формуле (9) для обычных дисперсных жидкостей коэффици-

ент b как раз и учитывает в основном взаимовлияние наночастиц на вносимые ими возмущения в поле скорости дисперсной жидкости. Поэтому для наноожидкостей при малых концентрациях (в линейном приближении по концентрации) наночастиц коэффициент вязкости следовало бы представить в виде $\eta = \eta_0 [1 + (a + b)\phi]$. Именно такое увеличение коэффициента вязкости наноожидкостей при малых объемных концентрациях наночастиц и наблюдается в экспериментах.

Список литературы

1. *Hosseini S. Sh., Shahrjerdi A., Vazifshenas Y.* A review of relations for physical properties of nanofluids // *Australian J. Basic and Applied Sciences*. 2011. Vol. 5 (10). P. 417–435.
2. *Mahbulbul I. M., Saidur R., Amalina M. A.* Latest developments on the viscosity of nanofluids // *International J. Heat and Mass Transfer*. 2012. Vol. 55. P. 874–885.
3. *Venerus D. C. et al.* Viscosity measurements on colloidal dispersions (nanofluids) for heat transfer applications // *Applied Rheology*. 2010. Vol. 20. No. 4. P. 44582.
4. *Рудяк В. Я., Димов С. В., Кузнецов В. В.* О зависимости коэффициента вязкости наноожидкости от размера частиц и температуры // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39, № 17. С. 53–59.
5. *Рудяк В. Я., Димов С. В., Кузнецов В. В., Бардаханов С. П.* Измерение коэффициента вязкости наноожидкости на основе этиленгликоля с частицами двуокиси кремния // *ДАН*. 2013. Т. 450, № 1. С. 43–46.
6. *Гузей Д. В., Минаков А. В., Рудяк В. Я., Дектерев А. А.* Измерение коэффициента теплоотдачи наноожидкости на основе оксида меди в цилиндрическом канале // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40, вып. 5. С. 34–42.
7. *Минаков А. В., Лобасов А. С., Рудяк В. Я., Гузей Д. В., Пряжников М. И.* Измерение критической плотности теплового потока при кипении наноожидкостей на цилиндрическом нагревателе // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40, вып. 13. С. 44–50.
8. *Einstein A.* Eine neue Bestimmung der Molekiildimensionen // *Annalen der Physik*. 1906. Vol. 19. P. 289–306.
9. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
11. *Рудяк В. Я.* Кинетическое описание разреженной мелкодисперсной газозвеси // *Письма в ЖТФ*. 1992. Т. 18, вып. 20. С. 77–80.
12. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л.* Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // *ДАН*. 2001. Т. 381, № 5. С. 364–367.
13. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л.* Диффузия наночастиц в разреженном газе // *ЖТФ*. 2002. Т. 72, № 7. С. 13–20.
14. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л.* О вязкости разреженных газозвесей с наночастицами // *ДАН*. 2003. Т. 392, № 4. С. 624–627.
15. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л., Иващенко Е. Н.* О влиянии физических свойств материала наночастиц на их диффузию в разреженных газах // *Инженерно-физический журнал*. 2008. Т. 81, № 3. С. 76–81.
16. *Рудяк В. Я.* Статистическая аэрогидромеханика. Новосибирск, 2004. Т. 1: Кинетическая теория. 320 с.
17. *Rudyak V. Ya., Krasnolutskiy S. L.* The calculation and measurement of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // *J. Aerosol Sci.* 2003. Vol. 35. Suppl. 1. P. 579–580.
18. *Rudyak V. Ya.* The kinetic equations of rarefied gas suspensions // *Proc. 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics*. Gepadnes-Editors, 1999. Vol. 1. P. 271–278.
19. *Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л., Насибуллин А. Г., Кауппинен Е. И.* О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // *ДАН*. 2002. Т. 386, № 5. С. 624–626.
20. *Рудяк В. Я., Дубцов С. Н., Бакланов А. М.* О зависимости коэффициента диффузии наночастиц от температуры // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34, вып. 12. С. 48–54.
21. *Rudyak V. Ya., Dubtsov S. N., Baklanov A. M.* Measurements of the temperature dependent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600K at atmospheric pressure // *J. Aerosol Sci.* 2009. Vol. 40. No. 10. P. 833–843.
22. *Batchelor G. K.* Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction // *J. Fluid Mech.* 1976. Vol. 74, pt. 1. P. 1–29.
23. *Batchelor G. K.* The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles // *J. Fluid Mech.* 1977. Vol. 83, pt. 1. P. 97–117.

24. Acrivos A., Chang E. Y. A model for estimating transport quantities in two-phase materials // *Phys. Fluids*. 1986. Vol. 29. No. 3–4. P. 459–464.
25. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // *J. Colloid Sci.* 1951. Vol. 6–8. No. 1. P. 162–170.
26. Krieger I. M., Dougherty T. J. A mechanism for non-Newtonian Flow in suspensions of rigid spheres // *J. Rheology*. 1959. Vol. 3. No. 1. P. 137–145.
27. Frankel N. A., Acrivos A. On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres // *Chem. Eng. Sci.* 1967. Vol. 22. No. 6. P. 847–853.
28. Krieger I. M. Rheology of monodisperse lattices // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1972. Vol. 3. No. 1. P. 111–136.
29. Andrade E. N., Nature C. Viscosity of Liquids // *Philosophical Magazine*. 1930. Vol. 125. P. 309–324.
30. Andrade E. N., Nature C. A theory of the viscosity of liquids // *Philosophical Magazine*. 1934. Vol. 17. No. 112. P. 497–514.
31. Chen H., Ding Y., He Y., Tan C. Rheological behavior of ethylene glycol based titania nanofluids // *Chemical Physics Letters*. 2007. Vol. 444. P. 333–337.
32. Colla L., Fedele L., Scattolini M., Bobbo S. Water-based Fe₂O₃ nanofluid characterization: Thermal conductivity and viscosity measurements and correlation // *Advances in Mechanical Engineering*. 2012. Vol. 2012. Article ID 674947.
33. Garg J. et al. Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid // *J. Applied Phys.* 2008. Vol. 103. P. 074301.
34. Oueslati F.S., Bennace R. Heterogeneous nanofluids: natural convection heat transfer enhancement // *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. P. 222.
35. Namburu P. K., Kulkarni D. P., Dandekar A., Das D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat and silicon dioxide nanofluids // *Micro Nano Lett.* 2007. Vol. 2. P. 67–71.
36. Namburu P. K., Kulkarni D. P., Mishra D., Das D. K. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2007. Vol. 32. P. 397–402.
37. Nguyen C. T. et al. Viscosity data for Al₂O₃-water nanofluid-hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? // *Int. J. Therm. Sci.* 2008. Vol. 47. P. 103–111.
38. Pak B. C., Cho Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles // *Experimental Heat Transfer*. 1998. Vol. 11. P. 151–170.
39. Wang X., Xu X., Choi S. U. S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture // *J. Thermophysics and Heat Transfer*. 1999. Vol. 13. P. 474–480.
40. Lemmon E. W., Huber M. L., McLinden M. O. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP. Version 8.0. Physical and Chemical Properties Division. National Institute of Standards and Technology. Boulder, Colo, USA, 2007.
41. Rudyak V. Ya., Belkin A. A., Tomilina E. A., Egorov V. V. Nanoparticle drag force and effective viscosity of nanosuspensions // *Book Abstr. of Int. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids*. Algarve. 2007. P. 70.
42. Rudyak V. Ya., Belkin A. A., Tomilina E. A., Egorov V. V. Nanoparticle friction force and effective viscosity of nanofluids // *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vols. 273–276. P. 566–571.
43. Рудяк В. Я., Белкин А. А., Егоров В. В. Об эффективной вязкости наносuspензий // *ЖТФ*. 2009. Т. 79, № 8. С. 18–25.
44. Rudyak V. Ya., Krasnolutskii S. L. Dependence of the viscosity of nanofluids on nanoparticle size and material // *Physics Letters A*. 2014. Vol. 378. P. 1845–1849.
45. Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л., Иванов Д. А. О потенциале взаимодействия наночастиц // *ДАН*. 2012. Т. 442, № 1. С. 54–56.
46. Арефьев К. М. Явления переноса в газе и плазме. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 127 с.
47. Heinz H., Vaia R. A., Farmer B. L., Naik R. R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials // *J. Phys. Chem.* 2008. Vol. 112. No. 44. P. 17281–17290.
48. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 414 с.
49. Рудяк В. Я., Белкин А. А., Иванов Д. А., Егоров В. В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // *ТВТ*. 2008. Т. 46, № 1. С. 35–44.

50. Рудяк В. Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных и гетерогенных сред. Новосибирск, 2005. Т. 2: Гидромеханика. 468 с.
51. Prasher P., Song D., Wang J. Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications // *Applied Phys. Letters*. 2006. Vol. 89. No. 13. P. 133108.
52. He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D., Lu H. Heat transfer and flow behavior of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2007. Vol. 50. No. 11–12. P. 2272–2281.
53. Namburu P. K., Kulkarni D. P., Dandekar A., Das D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids // *Micro & Nano Letters*. 2007. Vol. 2. No. 3. P. 67–71.
54. Timofeeva E.V. et al. Particle size and interfacial effects on thermo-physical and heat transfer characteristics of water-based α -SiC nanofluids // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. No. 21. P. 215703.
55. Rudyak V. Ya. Viscosity of nanofluids. Why it is not described by the classical theories // *Advances in Nanoparticles*. 2013. Vol. 2. P. 266–279.
56. Бардаханов С. П. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // *ДАН*. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
57. Веттегрень В. И., Мачалаба Н. Н., Жаров В. Б., Кулик В. Б., Савицкий А. В. Молекулярный механизм образования геля при добавлении этиленгликоля в раствор полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде // *ЖТФ*. 2011. Т. 81, вып. 6. С. 88–91.
58. Chen H., Ding Y., Tan C. Rheological behavior of nanofluids // *New Journal of Physics*. 2007. Vol. 9. P. 367–371.
59. Phuoc T. X., Massoudi M. Experimental observations of the effects of shear rates and particle concentration on the viscosity of Fe₂O₃-deionized water nanofluids // *Int. J. Thermal Sci*. 2009. Vol. 48. No. 7. P. 1294–1301.
60. Sommers A. D., Yerkes K. L., Runion A. R. A study of the thermal-hydraulic performance and system-level effects of aluminum oxide-propanol nanofluid // *Proc. 14th International Heat Transfer Conference*. Washington, 2010. Paper 22931.
61. Рудяк В. Я., Белкин А. А. О релаксации скорости наночастицы в конденсированной несущей среде // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29, вып. 13. С. 71–79.
62. Rudyak V. Ya., Belkin A. A. Mechanisms of collective nanoparticles interaction with condensed solvent // *Thermophys. & Aeromechanics*. 2004. Vol. 11. No. 2. P. 54–63.

Материал поступил в редколлегию 21.01.2015

V. Ya. Rudyak

*Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering
113 Leningradskaya Str., Novosibirsk, 630008, Russian Federation*

valery.rudyak@mail.ru

MODERN STATUS OF RESEARCHES OF NANOFLUIDS VISCOSITY

In present paper the regular review of researches of nanofluids viscosity is made. Known experimental data and data of molecular dynamic simulation are considered. It is shown, that nanofluid viscosity is not described by the classical theories. All experimental data and molecular dynamics simulations suggest that at a fixed volume concentration of nanoparticles, the nanofluid viscosity is significantly higher than the viscosity of conventional suspensions. Generally it depends not only on concentration наночастиц, but also from their size. The viscosity coefficients increase with decreasing nanoparticle size. It was shown by molecular dynamics method that the viscosity coefficient of nanofluid depends on the nanoparticles material. At low and moderate concentrations of nanoparticles, the relative viscosity coefficient does not change with increasing temperature. In this case the temperature dependence of nanofluid viscosity is determined by the corresponding dependence of based fluid. The nanofluid prepared on distilled water with CuO nanoparticles has the non-Newtonian rheology if the concentration of the particles is more than 0.25 in the volume. It was established that their rheology is well described by the power law fluid model. With an increase in concentration of nanoparticles, nanofluid index decreases, but the consistency parameter K , on the contrary, increases. The correlation defining dependence of the viscosity coefficient on nanoparticles concentration and their size is offered. The reasons of nonclassical behavior of nanofluids are in detail discussed.

Keywords: nanofluids, gas nanosuspensions, transport processes, viscosity, rheology, non-Newtonian fluids, a method of molecular dynamics.