

Progress of Research on the Boundary Slip of Fluid Flows at the Micro-Nanometer Scale*

Wei Luo

School of Civil Engineering and Architecture, Southwest Petroleum University, Chengdu
Email: 296426413@qq.com

Received: Dec. 3rd, 2012; revised: Dec. 11th, 2012; accepted: Dec. 29th, 2012

Abstract: The exploitation of unconventional oil and gas resources, such as, shale gas and special low permeability reservoirs, has attracted the attention of the countries all over the world, these unconventional oil and gas reservoir is widespread in the micro-nanometer pore, the research of fluid seepage discipline in the micro-nanometer pore is the theoretical foundation of the effective development of these reservoir. Besides, with the development of Micro Electro Mechanical systems technology, it's necessary to reveal fluid seepage discipline in the micro-nanometer pore. Starting from the hotspot issues in micro-nanometer fluid flowing, this paper describes the present state of research in this field, then introduces the molecular dynamics simulation method with emphasis in the application of the micro-nanometer fluid seepage. Finally, the research tendency of micro-nanometer fluid seepage in the future is forecast.

Keywords: Micro-Nano Scale; Flowing; Boundary Slip; Molecular Dynamics

微纳米尺度下流体边界滑移研究进展*

罗 伟

西南石油大学土木工程与建筑学院, 成都
Email: 296426413@qq.com

收稿日期: 2012 年 12 月 3 日; 修回日期: 2012 年 12 月 11 日; 录用日期: 2012 年 12 月 29 日

摘 要: 页岩气、特低渗透油气藏等非常规油气资源开发已经引起世界各国的高度重视, 这些非常规油气储层中普遍存在微纳米孔隙, 微纳米孔隙中流体渗流规律的研究是这类储层有效开发的理论基础。同时, 随着微机电技术的发展, 也迫切需要揭示微机电系统中微纳米孔隙流体运动规律。本文从微纳尺度流动研究中的若干热点问题入手, 在总结微纳渗流的研究现状的基础上, 重点介绍了分子动力学模拟方法在微纳米尺度渗流中的应用, 最后并对微纳渗流的研究趋势进行了展望。

关键词: 微纳尺度; 流动; 边界滑移; 分子动力学

1. 引言

21 世纪以来, 世界经济进入新的发展周期, 各国对石油天然气资源的需求直线上升。面对巨大的能源需求, 世界油气产能建设和生产却相对不足, 于是人们开始更多地关注非常规石油天然气资源。页岩气、致密油、煤层气、超低渗油气藏等非常规资源是未来

油气产业发展的重点, 已经引起世界各国的高度重视, 成为常规油气资源的重要补充。页岩气、煤层气、超低渗油气藏等的共同特点是储层中发育微纳米孔隙, 储层孔隙结构复杂。揭示微纳米孔隙中流体的运动规律是实现这类致密储层有效开发的理论基础^[1]。同时, 纳米技术作为当前发展最迅速、涉及范围最广的科学技术之一, 被誉为 21 世纪的科技新星, 对工业技术革新、产业升级具有十分重要的意义, 随着技

*资助信息: 国家自然科学基金(51174170)资助。

术的飞速发展, 纳米技术涉及的范围也越来越广^[2]。微纳米孔隙内流体运动规律的研究同样也是微机电系统优化设计、微纳米材料制造等领域的基础理论。

已有研究表明, 在微米尺度下, 气体薄膜的流动已不遵守宏观流动规律。相对于气体分子, 液体分子间的距离更小, 微米尺度下液体流动的研究结果大多与宏观流动规律相吻合^[3]。而在纳米尺度下, 液体流动体系的尺度已经接近于分子的平均自由程, 所以常规连续介质假定不再适用; 另外由于尺度朝着微米甚至纳米级发展, 面体比(面积与体积的比值)、表面力与体积力的比值的相对重要性相应地发生了变化。

纳米级孔道中流体与孔道壁的边界滑移问题是国内外对于纳米级流动的主要研究热点之一。同时, 疏水表面微通道的电渗流是目前纳米流动研究的新兴方向, 本文概括了微纳米级流动中边界滑移问题和电渗流问题的国内外研究现状, 并简要介绍在纳米级孔隙渗流中应用广泛的分子动力学模拟方法。

2. 微纳米孔隙中流体边界滑移研究现状

边界滑移是指固体渗流通道壁面与流体分子之间存在相对运动速度。大量实验研究成果表明, 在宏观尺度下边界滑移不会发生, 即使发生, 但由于其对于宏观流动的影响很小, 可以忽略不计。经典流体力学和渗流力学研究中, 一般都假定固液边界上没有滑移, 即固体渗流通道壁面与流体分子之间的相对滑移速度为零, 这就是经典的“无滑移边界条件”^[4]。该假设被大量的宏观实验所证实, 并被广泛应用于流体流动相关问题的理论研究分析, 工程应用和实验研究等。但随着微纳流动和微机电系统的研究和发展, 人们通过一些现代测量手段和分子运动模拟方法研究发现, 无滑移边界条件假设在微纳流动中不再成立, 即边界滑移在很多情况下都可能发生。下面从微尺度流体流动以及纳米尺度液体流动两个方面阐述微孔道中流体边界滑移问题研究现状。

2.1. 微米尺度流体流动

在微米尺度通道气体流动中, 气体的流动已不再遵守宏观的流动规律, 早在 1909 年 Knudsen 就完成了稀薄气体动力学的先期实验, 并用 Kn 数(气体分子平均自由程与流体分子的特征尺度的比值)来划分气体的流动区域。 $Kn \leq 0.001$ 时, 流动位于连续介质区,

气体分子之间的碰撞频率远高于气体分子与固体壁面之间的碰撞频率, 此时, 经典的无滑移 N-S 方程可继续用于描述气体的流动。 $0.001 < Kn \leq 0.01$ 时, 流动位于滑移区, 气体分子之间的碰撞仍然高于气体分子与固体壁面之间的碰撞, 但是在固体通道表面会有速度滑移以及温度跳跃出现, 此时, 可以用修正过得有滑移的 N-S 方程描述流体的流动。 $0.1 < Kn \leq 10$ 时, 流动位于过渡区, 气体分子间的碰撞频率与气体分子和壁面的碰撞频率位于同一量级, 该区域的流动对计算模型的要求比较高, 可采用包含碰撞积分项在内的 Boltzmann 方程或对流动物理进行直接模拟的 DSMC(Direct Simulation Monte Carlo)方法描述。 $Kn > 10$ 时, 流动位于自由分子区, 主要以气体分子与壁面之间的碰撞为主, 可采用无碰撞积分项的 Boltzmann 方程进行描述^[5]。

由于液体分子的平均自由程比气体小得多, 而微管道的尺寸与液体分子的平均自由程相比比较大, 且所研究的液体大多数为小分子液体, 所以有关微尺度液体流动的研究结果大多与宏观流动规律相吻合^[3]。

2.2. 纳米尺度下液体流动

科研人员对纳米尺度下液体流动的研究主要从实验, 分子动力学模拟两方面进行。目前实验设备及技术手段还达不到测试纳米尺度下的标准, 所以实验结果精度较差, 难以达到理想的效果。通过实验研究得到的结果由于受到实验条件和测量精度的限制, 对液体流动的流动规律以及流动机制的认识还非常有限。

在分子动力学模拟研究方面, 已经取得了一些成果。Thompson 和 Robbins^[6]采用 Lennard-Jones(L-J)液体(液态氩)模拟了 2 个平板间的剪切流动, 着重研究了液体在壁面附近形成的有序结构及平板间流体的速度剖面。之后, Thompson 和 Troian^[7]在模拟中得到了液体在 8.4 nm 通道内的无滑移和滑移流动, 并且揭示了滑移长度和速度剪切率的关系。Sun 等^[8]、Barrat 等^[9]和 Nagayama 等^[10]对纳米通道流动的分子动力学模拟研究都表明流体在疏水性表面会存在明显的速度滑移, 例如文献^[8]获得液体和表面的接触角为 140° 时的滑移长度达到了 30 个分子直径尺度, 但是流体和表面为亲水性时则没有速度滑移发生。Cieplak 等^[11]通过模拟揭示了流体在微通道内的密度分层分布现

象,同时指出滑移还和壁面附近流体的组织行为有关。Travis等^[12,13]对 Poiseuille 流进行了系列模拟研究,对比了不同通道尺寸下的速度分布与宏观控制方程结果的差别。曹炳阳等^[14]模拟了气体的二维 Poiseuille 流,研究了壁面粗糙度对气体在壁面处的速度滑移的影响。徐超等^[15]模拟了三维 Couette 流,研究了壁面温度及壁面作用势强弱对滑移速度的影响。

大量研究成果表明,在微纳尺度下的流体流动中,流体与边界之间确实会发生滑移现象,滑移长度从几个纳米到几十微米甚至上百微米不等,这就意味着边界滑移对微/纳米尺度下的流体系统性能会有着重要影响,而在宏观尺度上其影响基本可以忽略不计。同时微纳通道表面湿润性与粗糙度是影响边界滑移的重要因素,除此之外,流体的粘度及其化学性质、微通道表面可能存在的纳米气泡或气体层等因素对流体流动的边界滑移行为也有着重要影响。

3. 微纳米孔隙中流体边界滑移的力学表征

1738年, Bernoulli 首次提出了流体流动的无滑移边界条件假设(见图 1(a))。该观点随后得到了 Du Buat 和 Coulomb 的实验证实,但同时也遭到了当时其他一些学者的反对。其中 Girard 和 Prony 认为在固体表面上可能存在一定厚度的流体层,整个层内流体与固体表面无相对运动,即形成所谓的黏滞层,而在该黏滞层与流体的交界面上流体产生滑移(见图 1(b))。至于黏滞层的厚度,则认为与固液界面的疏液特性(湿润性)有关。如水银/玻璃这种高疏液性界面上,黏滞层厚度被认为是零。

Navier 则在此时提出了线性滑移边界条件假设,该假设认为滑移速度与局部剪切率成正比,即

$$v_s = b \frac{\delta v_x}{\delta z} \Big|_{\text{wall}} \quad (1)$$

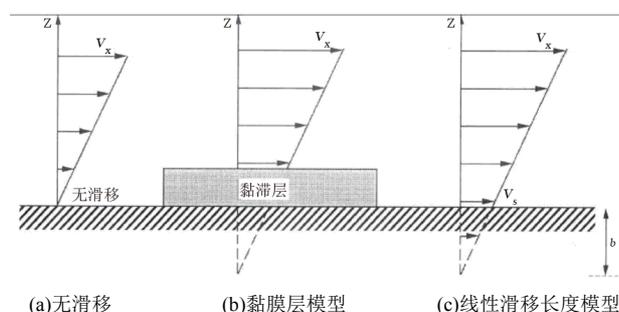


Figure 1. Speed boundary model of fluid flowing
图 1. 流体流动时的速度边界模型

式中 b 称之为滑移长度,是虚构固体表面(在此表面上滑移速度为零)与实际界面的距离,如图 1(c)所示, v_x 是流体沿固体表面 x 方向的切向流动速度, z 是沿界面法向方向坐标。式(1)被称之为“滑移长度模型”(slip length model, SLM),由于 b 为常数,式(1)也常被称为“线性滑移长度模型”。

1879年 Maxwell 在研究稀薄气体运动及其黏性阻力时基于分子运动理论推导出下面的 1 阶泰勒展开近似滑移本构方程

式中 σ 为界面切向动量调节系数($0 < \sigma < 1$),物理意义为气体分子在固体表面发生漫反射的分子数比例数。在实际方程中常常假定固体表面足够粗糙,气体分子发生漫反射,于是 σ 取近似值为 1。 λ 为气体分子平均自由程,当 $\sigma = 1$, $b = \lambda$ 时,(2)式与式(1)在形式上完全相同,后来人们在使用滑移长度模型时也没有严格区分流体是液体还是气体。但严格来讲式(1)并没有从理论上被证明适用液体,而只是 Navier 所做的假设。实际中流体是形成黏滞层还是如线性滑移长度模型所述直接在固体表面产生滑移,即使采用当前最先进的实验观测手段也难以做出严格区分,不过已有的一些分子动力学模拟表明,随着固液界面性质的变化,固液界面上的液体分子可以在无滑移、形成液体黏滞层和在固体表面上直接发生边界滑移这几种状态之间变化。

目前应用的最多的边界滑移物理模型是滑移长度模型和极限剪应力模型。

滑移长度模型由于其数学形式比较简单,其对于相关问题的数值计算分析带来很大的方便。但某些实验研究表明,滑移长度并不是一个常数,而是与剪切率相关,Craig 等、Zhu 等以及 Sanchez 等人发现边界滑移只有在剪切率达到某一定极限值之后才会发生,不同固液边界上该极限剪切率是不同的。同时,Thompson 等人采用分子动力学模拟揭示了滑移长度随速度剪切率的关系,并获得了从线性到非线性过渡的临界速度剪切率。

极限剪应力模型是描述边界滑移的另一个常用模型,它最早是用来描述弹性流体动力润滑问题中润滑剂的流变学行为。Bair 和 Winer 提出了极限剪应力公式。

其中 τ_L 是极限剪应力, τ_0 是初始极限剪应力, κ 为塑形压力系数,类似于固体力学中的摩擦系数。大

量实验研究表明,在类似钢/油这种湿润性表面, τ_0 的值在 0.16~8 Mpa 之间,比例系数 κ 的值在 0.007~0.15 之间,而且与温度有关。

4. 微纳米孔隙中流体流动的数值模拟方法

4.1. 用分子动力学方法模拟微纳米孔隙中流体流动

分子动力学模拟是目前在纳米尺度液体流动研究领域中的应用的最为广泛的方法。它以发现边界滑移、研究边界滑移的产生机理以及各种因素对边界滑移的影响规律为主要目的,从原子/分子的水平上来研究事物的本质,不引入常规假设,因而有可能成为研究在纳米尺度通道内流体流动与传热的有力工具。

分子动力学(MD)诞生于 1957 年, Alder 等^[16]用 MD 研究了硬球系统的相变理论,开创了利用 MD 方法来研究物质行为的先河。从此 MD 登上了科学发展历史的舞台,随着计算机技术的发展,MD 被广泛用来研究材料科学、生物科学、纳米科学等不同领域。

分子动力学方法是建立在力场和牛顿力学基础上的计算方法,与蒙特卡罗计算方法相比,分子动力学方法中的粒子运动有正确的物理依据。此方法的优点为精准性高,可同时获得系统的动态与热力学统计资料,并可广泛地应用于各种系统及各类特性的探讨。

典型的分子动力学模拟过程主要包括 3 个步骤:

1) 设定模拟时所采用的模型(包括确定初始条件和几何形状); 2) 确定分子间作用势能; 3) 趋于平衡的计算过程。

第一步中的模型是根据模拟要求在一个二维或三维体系中规则的放置一系列的分子,并且根据一定温度条件下的麦克斯韦分布,分别给每一个分子赋予随机速度。

第二步中所用的分子作用势能是用于描述分子之间的相互作用。目前应用的最多的是 Lennard-Jones 势能函数。即

$$v_s = \frac{2-\sigma}{\sigma} \lambda \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (2)$$

其中 r 为原子之间距离, ε 为能量参数, σ 为距离参数。

第三步按照以上给出的初始条件、边界条件和运动方程,就可以进行分子动力学模拟。为使系统达到

平衡,模拟中需要一个趋衡过程。在这个过程中,通过增加或移出系统的能量,直至达到整个系统具有所要求的能量。然后,再对运动方程中的时间向前积分若干步,使系统持续给出确定能量值。这时系统已经达到所要求的平衡态。

解辉等^[17]运用分子动力学模拟方法研究了在质量力驱动下不同浸润性壁面纳米通道中气泡的分布及其运动状况,并提出了一种统计纳米通道中气泡运动速度的方法。顾晓坤等^[18]采用分子动力学方法研究了水在硅通道中的流动现象,模拟表明水在光滑硅表面存在微小的负速度滑移,滑移长度约为 0.1 nm,进而可通过在壁面构造纳米结构以及在通道中注入气体来改变和控制纳米通道中的流体输运。元文鹏等^[19]通过分子动力学的方法,研究了水分子进出狭窄碳纳米管的过程,发现管口处水分子的偶极垂直于碳管时容易流出碳管,这个发现表明可以通过调控碳纳米管内的水分子偶极方向控制管内的水分子流动。

5. 结论

随着自然科学朝着精密化、智能化、微型化的发展,对于微纳尺度下的流动规律和产生机制的研究显得十分重要。本文总结了目前在微纳尺度流动中的研究热点,即边界滑移问题的研究现状,并且简要介绍了用于边界滑移问题研究的最为广泛的分子动力学模拟方法。从近十几年的研究成果可以看出,对边界滑移问题的研究主要集中在对滑移的影响因素的研究,而对边界滑移影响的主要因素为微纳通道的湿润性,粗糙度,以及流体粘性以及微通道表面可能存在的纳米气泡或气体层等,在对边界滑移的影响因素的研究中可以再进一步进行。但是在利用实验手段的研究过程中,由于现有的实验条件和手段的限制下,对于其研究成果,仍然存在争议。近年来,微纳通道流体的渗流与电场及流体传热的耦合作用已经得到了广泛的关注,这可能成为今后微纳尺度研究的一个新的热门研究方向。

参考文献 (References)

- [1] 李治平, 李智锋. 页岩气纳米级孔隙渗流动态特征[J]. 开发工程, 2012, 32(4): 1-4.
- [2] 周兆英, 杨兴. 微/纳机电系统[J]. 仪表技术与传感器, 2003, (2): 1.

- [3] 凌智勇, 丁建宁, 杨继昌等. 微流动的研究现状及影响因素[J]. 江苏大学学报, 2002, 23(6): 1.
- [4] 吴承伟, 马国军, 周平. 流体流动的边界滑移问题研究进展[J]. 力学进展, 2008, 38(3): 265-282.
- [5] 黄大革, 张根烜. 微尺度流动模型研究[J]. 电子机械工程, 2007, 23(3): 59-64.
- [6] P. A. Thompson, M. O. Robbins. Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary condition. *Physical Review A*, 1990, 41(12): 6830-6837.
- [7] P. A. Thompson, S. M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 1997, 389(6649): 360-362.
- [8] M. Sun, C. Ebner. Molecular dynamics study of flow at a fluid-wall interface. *Physical Review Letters*, 1992, 69: 3491-3494.
- [9] J. L. Barrat, L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts. *Physical Review Letters*, 1999, 82(23): 4671-4674.
- [10] G. Nagayama, P. Cheng. Effects of interface wettability on micro-scale flow by molecular dynamics simulation. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 2004, 47: 501-513.
- [11] M. Cieplak, J. Koplik and J. R. Banavar. Boundary conditions at a fluid-solid interface. *Physical Review Letters*, 2001, 86(5): 803-806.
- [12] K. P. Travis, B. D. Todd and D. J. Evans. Poiseuille flow of molecular fluids. *Physica A*, 1997, 240(1-2): 315-327.
- [13] K. P. Travis, K. E. Gubbins. Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(4): 1984-1994.
- [14] 曹炳阳, 陈民, 过增元. 粗糙微通道内气体流动的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(增刊): 131-134.
- [15] 徐超, 何雅玲, 王勇. 纳米通道滑移流动的分子动力学模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2005, 26(6): 912-914.
- [16] B. J. Alder, T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*, 1957, 27: 1208-1209.
- [17] 解辉, 刘朝. 纳米通道内表面浸润性对气泡的作用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2537-2542.
- [18] 顾晓坤, 陈民. 纳米硅通道内滑移现象的分子动力学模拟[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(10): 1724-1726.
- [19] 亓文鹏, 涂育松, 万荣正等. 提高水分子流出纳米碳管速度的特殊水分子偶极排布研究[J]. 应用数学和力学, 2011, 32(9): 1030-1036.