

УДК 536.25  
PACS 06.20.-f, 07.50.Qx

## Экспериментальное исследование влияния концентрации на параметры наножидкости

**И. Н. Черепанов, В.А. Попов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15  
email: che-email@yandex.ru

В коллоидных системах зависимость свойств среды от концентрации примеси является более сложной, чем в грубодисперсных взвесьях. Во многих работах показано, что вязкость коллоидной смеси зависит не только от концентрации примеси, но и от материала частиц и их размера. Кроме этого, в большинстве коллоидов применяются стабилизаторы, препятствующие образованию крупных скоплений слипшихся частиц (агрегатов). Две наножидкости, состоящие из одинаковых компонентов, могут значительно отличаться по своим характеристикам ввиду разного фракционного состава или способа стабилизации. В наножидкостях существует большое количество механизмов транспорта примеси, для анализа которых необходимо знать физические свойства конкретной жидкости, используемой в эксперименте, например, конвективном. В работе проведены исследования температурной и концентрационной зависимости вязкости, плотности и коэффициента преломления для коллоидной системы Ludox, в которой жидкостью носителем является вода, а коллоидной примесью – сферические частицы  $\text{SiO}_2$  размером порядка 32 нм. Если зависимость показателя преломления от концентрации известна, то можно производить обратные измерения, т.е. измерять долю примеси по показателю преломления коллоида. Это может быть удобнее по ряду причин, например: меньший объем образца, возможность измерения без отбора образца. Исследования параметров проводились в интервале массовой концентрации от 0 до 10 % и в интервале температур от 20 до 30 °С. Установлены интервалы изменения температуры и концентрации коллоидной суспензии, когда справедливо приближение постоянной вязкости.

**Ключевые слова:** наножидкость; коллоид; вязкость; коэффициент преломления

*Поступила в редакцию 01.06.2017; принята к опубликованию 05.07.2017*

## Experimental study of the influence of concentration on the parameters of a nanofluid

**I. N. Cherepanov, V.A. Popov**

Perm State University, Bukirev St. 15, 614990, Perm;  
email: che-email@yandex.ru

It is known that the properties of colloidal suspensions have more complex dependence on concentration of the impurity (nanoparticles) than for rough suspensions. The viscosity of the colloidal mixture does not depend only on the volume fraction of the impurity, but also on the material and the size of the particles. In addition, the stabilizers are used in most colloids to prevent the nanoparticles aggregation. Two nanofluids consisting of the identical components can have significantly different properties because of different fractional composition and the method of stabilization. Nanofluids are characterized by many mechanisms of transport impurity. To analyze these mechanisms we must know the physical properties of the liquid. In our experimental research the tempera-

ture and concentration dependence of viscosity has been investigated for the water suspension “Ludox” containing nanoparticles  $\text{SiO}_2$  with a diameter of 32 nm. Also, its density and refractive index has been measured. Backward analysis is possible when the dependence of the refractive index on concentration is known. The measurements are made in interval of mass concentration from 0 to 10% in temperature interval from 20 to 30 °C. The temperature and concentration range of constant viscosity approximation validity has been determined.

**Keywords:** nanofluid; colloid, viscosity; coefficient of refraction

Received 01.06.2017; accepted 05.07.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-26-32

## 1. Введение

Конвективные течения в однородных жидкостях и бинарных смесях возникают, когда появляются малые неоднородности плотности, обусловленные температурной или концентрационной неоднородностью смеси [1]. В смесях были обнаружены конвективные течения различной сложности, которые не наблюдаются в однокомпонентных жидкостях, такие как локализованные структуры [2], бегущие волны [3], перебросовые течения [4]. При этом на условия возникновения течения и его структуру могут оказывать влияние множество факторов. В отличие от однородных жидкостей в коллоидах наблюдаются такие эффекты, как гравитационное расслоение смеси [5, 6], эффект термодиффузии [7, 8], магнитофорез, агрегирование частиц [9], сложная магнитная реология частиц, концентрационная зависимость вязкости и др.

Реальный вклад каждого фактора в общую картину зачастую определить довольно сложно. Отметим, что различные механизмы формирования неоднородностей плотности могут приводить к внешне похожим течениям при определенных условиях. Так, например, при подогреве снизу коллоидной суспензии с отрицательной термодиффузией в слое жидкости возникает градиент концентрации, направленный в сторону более нагретой нижней границы [10]. Подобный профиль концентрации может формироваться и за счет гравитационного разделения смеси, когда концентрация тяжелых частиц больше в нижних слоях жидкости [11].

В эксперименте определить природу разделения смеси зачастую бывает довольно проблематично, особенно в непрозрачных средах, таких как магнитные жидкости.

Решить данную проблему можно при помощи методов численного моделирования. В математической модели необходимо задать различные механизмы сегрегации или их комбинации и проследить эволюцию системы в различных условиях. Затем, сравнивая результат компьютерного моделирования с экспериментальными данными, можно сделать предположение о том или ином вкладе

конкретных внутренних механизмов разделения в общую картину течения.

При моделировании, как правило, используются упрощенные модели конвекции, в которых коэффициенты переноса (теплопроводность, вязкость, диффузия) считаются постоянными. В приближении Буссинеска [1] полагается малое отклонение плотности от среднего значения.

В случае грубодисперсных смесей справедливо уравнение Эйнштейна [12, 13], согласно которому вязкость линейно растет с объемной долей примеси, а коэффициент увеличения вязкости зависит от формы частиц, но не от их размера.

В наножидкостях зависимость вязкости от концентрации является более сложной. На характер данной зависимости оказывают влияние множество параметров частиц (размер, плотность, фракционность, материал) и жидкости носителя [14, 15]. По-видимому, подобное поведение связано с большим количеством дисперсных частиц. Если рассмотреть две дисперсные среды со сферическими частицами радиусом  $r_1$  и  $r_2$ , отношение числа частиц в единице объема при равной концентрации описывается отношением

$$\frac{N_1}{N_2} = \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^3. \quad (1)$$

Данное выражение легко получить, если полагать, что число частиц в объеме  $V$  можно определить как:

$$N = \frac{3V\varphi}{4\pi r^3}, \quad (2)$$

где  $\varphi$  – объемная доля примеси. Так, например, в одном моле наножидкости на основе воды с  $r_1=20$  нм и  $\varphi=1\%$  содержится  $N \approx 10^{16}$ .

Большое количество частиц, с одной стороны, говорит об их плотном расположении (расстояние между ними не велико, порядка 200 нм), с другой стороны, это приводит к увеличению суммарной площади примесной фазы, а, следовательно, к увеличению вклада поверхностных эффектов. Последнее и приводит к влиянию материала частиц и среды носителя на свойство системы.

Несмотря на большое количество эмпирического материала [14, 15], на сегодняшний день отсутствуют универсальные теоретические зако-

ны, характеризующие зависимость параметров смесей от концентрации коллоидных частиц.

Для согласованности экспериментальных и теоретических исследований необходимо производить их при одинаковых условиях, что требует исследования параметров конкретной наножидкости, используемой в эксперименте.

Данная работа посвящена изучению зависимости параметров дисперсной среды от концентрации коллоидных частиц. Это является необходимым этапом в процессе проведения комплексного исследования по конвекции коллоидов, включающего в себя численное моделирование и экспериментальное изучение конвективного течения.

## 2. Постановка задачи

В качестве рабочей жидкости использовалась коллоидная суспензия Ludox TMA, состоящая из частиц  $\text{SiO}_2$  взвешенных в воде [10]. Базовый раствор имеет массовую концентрацию примеси 34% и плотность  $1.23 \text{ г/см}^3$ .

Примеси представляет собой шарообразные частицы с характерным диаметром 32 нм и эффективной плотностью  $2.4 \text{ г/см}^3$  [7]

Заявленное производителем значение плотности золя было проверено на вибрационном плотномере DMA 5000 M. Результаты показали, что характеристики соответствуют образцу с точностью до заявленной погрешности  $\Delta\rho = \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .

Смеси меньшей концентрации  $C$  приготавливались путем разбавления базового раствора дистиллированной водой. Для расчета необходимых пропорций использовались соотношения

$$m_i = \frac{C}{\hat{C}} M; \quad m_w = \left(1 - \frac{C}{\hat{C}}\right) M, \quad (3)$$

где  $M$  – масса раствора требуемой концентрации,  $\hat{C}$  – концентрация базового раствора,  $m_i$  – масса исходного раствора Ludox с концентрацией  $\hat{C}$ ,  $m_w$  – масса дистиллированной воды.

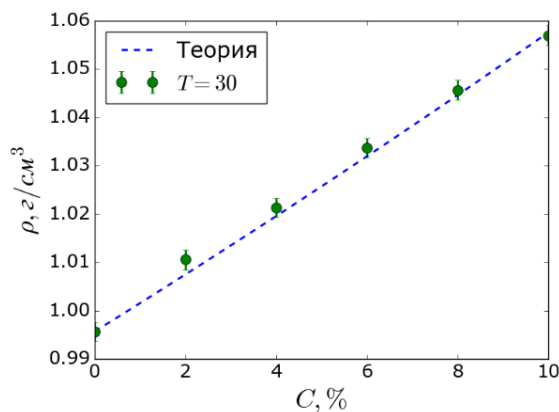
Измерение массы компонентов ( $m_i$  и  $m_w$ ) производилось на аналитических весах ЛВ-210-А, имеющих абсолютную погрешность измерения 0.4 мг, что дает относительную погрешность получаемой концентрации порядка  $\Delta C/C \approx 0.05$ .

В работе изучались смеси с концентрацией до  $C_{\max} = 10\%$ .

Для определения плотности и вязкости раствора применялся вискозиметр Штабингера SVM3000 (Anton Paar), позволяющий измерять требуемые свойства в широком интервале температур. Точность прибора для плотности и вязкости составляет  $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$  и 0.1% соответственно. Для фиксации температуры во время измерений прибор имеет встроенный термостат.

Растворы перед измерениями интенсивно перемешивались механически, а затем выдерживались в ультразвуковой ванне с частотой воздействия 40 кГц порядка 10 мин, чтобы исключить гравитационное расслоение.

## 3. Результаты



**Рис. 1.** Зависимость плотности от концентрации при  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , штриховая линия отображает теоретическую зависимость (4)

Для всех растворов было проведено измерение плотности в интервале температур от 20 до 30  $^\circ\text{C}$  с шагом в 2  $^\circ\text{C}$ . Зависимость плотности от концентрации приведена на рис. 1. Пунктирная линия показывает теоретическую зависимость плотности, рассчитанную по формуле

$$\rho = \left( \frac{C}{\rho_s} + \frac{1-C}{\rho_f} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где  $\rho_f$  – плотность жидкости носителя,  $\rho_s$  – плотность наночастиц,  $C$  – массовая концентрация примеси. В формуле (4) плотности жидкости и частиц примеси полагались  $\rho_f = 0.99568$ ,  $\rho_s = 2.4$ . Отметим, что ввиду малой доли примеси погрешность определения плотности частиц будет вносить малый вклад в абсолютную погрешность плотности.

Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют теоретическим расчетам, что подтверждает высокую точность приготовления растворов необходимой концентрации.

При небольших отклонениях зависимость плотности от температуры и концентрации можно описать линейной функцией:

$$\rho = \rho_0(1 - \alpha(T - T_0) + \beta(C - C_0)), \quad (5)$$

где коэффициенты теплового и концентрационного расширения  $\alpha$ ,  $\beta$  определяются соотношениями:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}; \quad \beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}. \quad (6)$$

Уравнение состояния (5) остается справедливым при условии:

$$\alpha \delta T \ll 1; \quad \beta \delta C \ll 1. \quad (7)$$

Параметр  $\beta$  можно рассчитать теоретически из выражения для плотности (2):

$$\beta = \rho \left( \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_s} \right). \quad (8)$$

Отметим, что коэффициент  $\beta$  зависит от температуры и концентрации, так как он пропорционален плотности суспензии  $\rho(T, C)$ . Коэффициенты теплового и концентрационного расширения рассчитывались по значениям плотности согласно уравнениям (6).

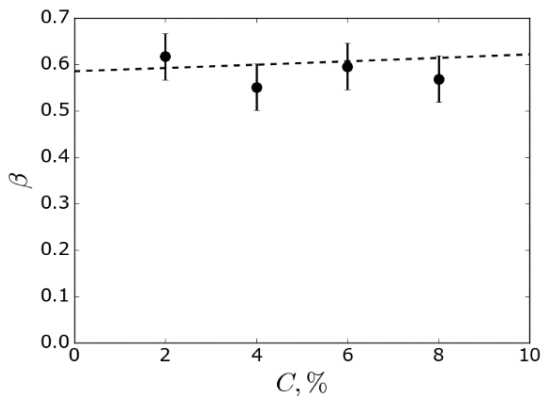


Рис. 2. Коэффициент концентрационного расширения, пунктирная линия отображает теоретическую зависимость (8)

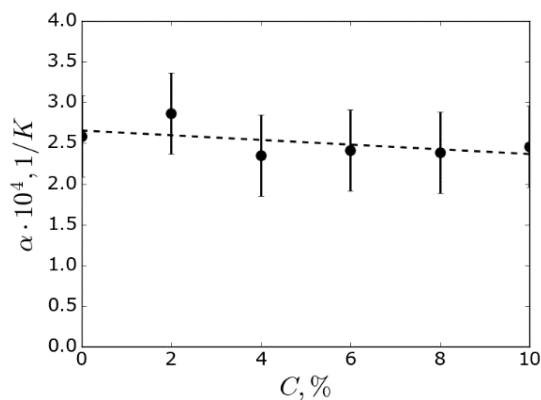


Рис. 3. Коэффициент теплового расширения, пунктирная линия – тренд

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента концентрационного расширения от массовой доли тяжелой компоненты. Полученные результаты соответствуют теоретическим данным в пределах погрешности эксперимента.

Коэффициент теплового расширения является малой величиной, что приводит к сильному влиянию погрешностей прибора. Так, на рис. 3 приведена зависимость коэффициента теплового расширения. Видно, что в рассматриваемом интервале отклонение данного параметра не превышает погрешности измерения и его можно считать не зависящим от концентрации.

Зная коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ , можно оценить порядок отклонения тепловых и концентрационных неоднородностей, для которых справедливо приближение Буссинеска. Исходя из соотношений (7) получим:

$$\delta T \sim 500 K; \quad \delta C \sim 10\%. \quad (9)$$

Также была изучена зависимость вязкости от температуры (рис. 4) и концентрации (рис. 5)

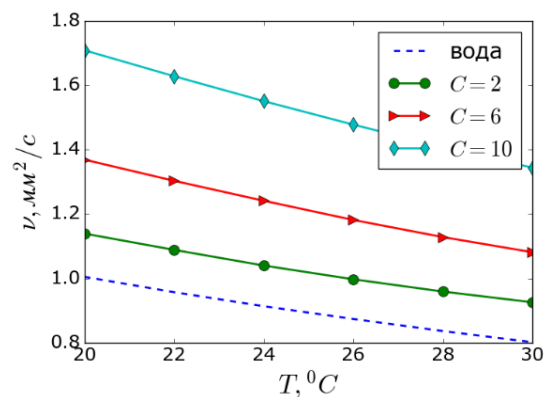


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости от температуры

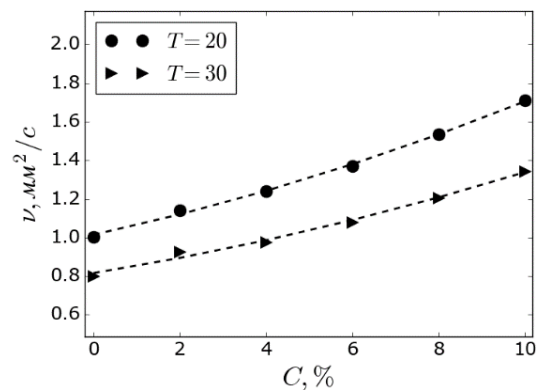


Рис. 5. Зависимость кинематической вязкости от концентрации

При малых значениях  $C$  вязкость можно аппроксимировать линейной функцией концентрации и температуры:

$$\nu = \nu_0(1 + A(T - T_0) + B(C - C_0)), \quad (10)$$

$$A = \frac{1}{\nu_0} \frac{\partial \nu}{\partial T}; \quad B = \frac{1}{\nu_0} \frac{\partial \nu}{\partial C}. \quad (11)$$

Для задач гидродинамики распространено приближение, в котором вязкость считается постоянной. Данное приближение справедливо при условии малого отклонения вязкости от среднего значения:

$$A\delta T \ll 1; \quad B\delta C \ll 1. \quad (12)$$

Таким образом, определив характерные значения параметров  $A$  и  $B$ , мы можем определить границы применимости приближения постоянной вязкости. Вязкость от температуры зависит довольно слабо и параметры  $A = 2 \times 10^{-2}$  1/К, что позволяет пренебрегать температурной зависимостью вязкости в интервале температуры:

$$\delta T \ll \frac{1}{A} = 50 \text{ К}. \quad (13)$$

Зависимость вязкости от концентрации определяется параметром  $B \approx 17$ , что позволяет оценить характерную разность концентрации как:

$$\delta C \ll \frac{1}{B} = 0.05. \quad (14)$$

Отметим, что зависимость вязкости от концентрации оказалась более сильной, чем предсказывает формула Эйнштейна [11,12]. При малых концентрациях наличие примеси твердых частиц увеличивает динамическую вязкость по закону:

$$\eta = \eta_0(1 + \bar{B}\varphi), \quad (15)$$

где  $\varphi$  – объемная концентрация частиц  $\bar{B}$  – параметр, зависящий от формы частиц, для сферических частиц  $\bar{B} = 2.5$  [12]. С математической точки зрения данный параметр можно записать как:

$$\bar{B} = \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial \eta}{\partial C}. \quad (16)$$

Для сопоставления значений, полученных в эксперименте с данными, приведенными в [12], необходимо перевести массовую концентрацию, использованную в данной работе, в концентрацию объемную (которая используется при выводе теоретической зависимости в [12]). А также обратим внимание на то, что в [12] рассматривается динамическая вязкость  $\eta$ .

В мелкодисперсных смесях, золях и коллоидах вязкость описывается квадратичной функцией по объемной концентрации [14]:

$$\eta = \eta_0(1 + \bar{B}_1\varphi + \bar{B}_2\varphi^2). \quad (17)$$

На рис. 6 отображена зависимость нормированной вязкости от объемной доли твердой фазы для двух значений температур, а также линейная и квадратичная аппроксимация данной зависимости.

В рассматриваемом интервале параметров аппроксимации (15) и (17) отличаются незначительно. Коэффициенты рассчитывались методом

наименьших квадратов и в случае аппроксимации (15)  $\bar{B} = 17$ , а для (17)  $\bar{B}_1 = 14$ ,  $\bar{B}_2 = 90$ . Среднее квадратичное отклонение вязкости при температуре 20 °С в случае линейной и квадратичной функции составило  $R_l = 2.7 \cdot 10^{-2}$  и  $R_s = 1.3 \cdot 10^{-2}$  соответственно. Видно, что кривые приведенной вязкости хорошо согласуются для разной температуры.

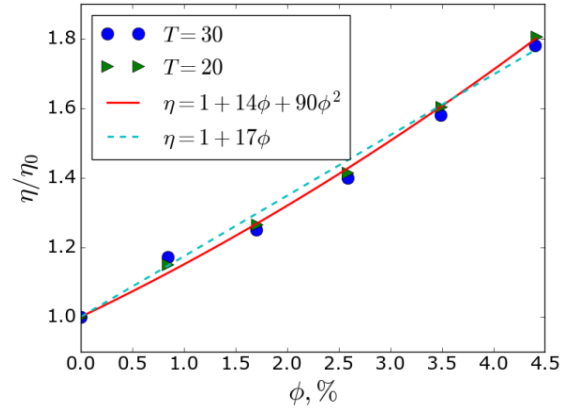


Рис. 6. Зависимость нормированной вязкости от объемной концентрации

Зависимость нормированного показателя преломления  $n$  при увеличении массовой доли примеси приведена на рис. 7. Поведение показателя преломления хорошо описывается линейной функцией. Зависимости нормированного  $n$  от массовой доли примеси при различных температурах не накладываются.

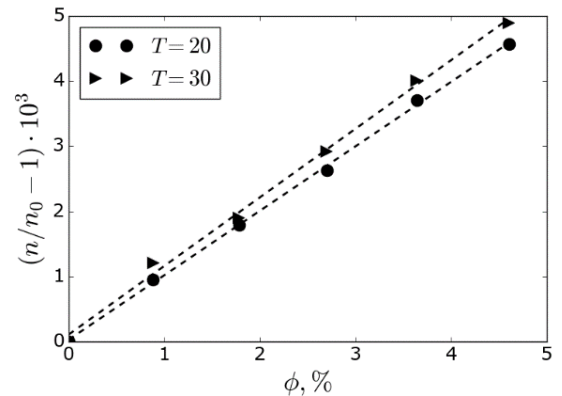


Рис. 7. Зависимость показателя преломления от объемной доли примеси

Таким образом, измеряя показатель преломления при известной температуре, можно определить концентрацию наночастиц в образце. Данный способ может оказаться предпочтительнее в ряде случаев. Например, для измерения показателя преломления требуется, как правило, образец меньшего объема, чем для измерения плотности.

Показатель преломления смеси зависит от объемной доли частиц  $\varphi$  как [16]:

$$n = n_1\varphi + n_2(1 - \varphi), \quad (18)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  показатели преломления наночастиц и жидкости носителя соответственно. Таким образом, по наклону прямой на рис. 7 можно определить коэффициент преломления наночастиц. Расчет показателя преломления по данным для 20°C дает значение  $n_1=1.46$ , что хорошо согласуется с табличными данными для диоксида кремния.

#### 4. Заключение

Проведено экспериментальное исследование зависимости параметров коллоидной суспензии от концентрации. Показано, что концентрационная зависимость вязкости не подчиняется закону Эйнштейна.

Также получена зависимость параметра концентрационного и теплового изменения плотности от температуры и концентрации семи.

На основании полученных данных определены границы применимости приближения Буссинеска и приближения постоянной вязкости в задачах тепловой конвекции наножидкостей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№16-31-60074).

#### Список литературы

1. Герцуни Г. З., Жуховицкий Е. М., Непомнящий А. А. Устойчивость конвективных течений. М.: Наука, 1989. 320с.
2. Tarau, A. V., Smorodin B. L., Lücke M. Collisions of localized convection structures in binary fluid mixtures // *New Journal of Physics*. 2012. Vol. 14, 093055.
3. Smorodin B. L., Cherepanov I. N., Myznikova B. I., Shliomis M. I. Traveling-wave convection in colloids stratified by gravity // *Physical Review E*. 2011. Vol. 84, 026305.
4. Глухов А. Ф., Демин В. А., Путин Г. Ф. Разделение смесей и тепломассоперенос в связанных каналах // Письма в журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 17. С. 45–51.
5. Shliomis M. I., Smorodin B. L. Onset of convection in colloids stratified by gravity // *Physical Review E*. 2005. Vol. 71, 036312.
6. Путин Г. Ф. Экспериментальное исследование влияния барометрического распределения на течения ферромагнитных коллоидов // Мат. 11-го Рижского совещания по магнитной гидродинамике, 1984. Вып. 3. С. 15–18.
7. Donzelli D., Cerbino R., Vailati A. Bistable Heat Transfer in a Nanofluid // *Physical Review Letters*. 2009. Vol. 102, 10503.
8. Черепанов И. Н., Смородин Б. Л. Возникновение конвекции в коллоидной суспензии при положительном эффекте термодиффузии // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2013,. Вып. 2 (24). С. 5–9.

9. Фертман В. Е. Магнитные жидкости. М.: Высшая школа, 1988. 184 с.
10. Bernardin M., Comitani F., Vailati A. Tunable heat transfer with smart nanofluids // *Physical Review E*. 2012. Vol. 85, 066321.
11. Черепанов И. Н., Смородин Б. Л. Конвекция стратифицированной коллоидной суспензии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2013. Т. 144. С. 1099–1106.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001. 736 с.
13. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990. 487 с.
14. Рудяк В. Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей // Вестник новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Вып. 1. С. 5–22.
15. Рудяк В. Я., Белкин А. А., Егоров В. В. Об эффективной вязкости наносуспензий // Журнал технической физики. 2009. Вып. 8, С. 18–25.
16. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.

#### References

1. Gershuni G. Z., Zhukhovitskij E. M., Nepomnjaschij A. A. *Ustojchivost' konvektivnyh techenij* (Stability of convective flows). M.: Nauka, 1989, 320pp. (In Russian).
2. Taraut A. V., Smorodin B. L., Lücke M. Collisions of localized convection structures in binary fluid mixtures. *New Journal of Physics*, 2012, vol. 14, 093055.
3. Smorodin B. L., Cherepanov I. N., Myznikova B. I., Shliomis M. I. Traveling-wave convection in colloids stratified by gravity. *Physical Review E*, 2011, vol. 84, 026305.
4. Glukhov A. F., Demin V. A., Putin G. F. Separation of mixtures and heat and mass transfer in connected channels. *Technical Physics Letters*. 2008, vol. 34, no. 9, pp. 747–749.
5. Shliomis M. I., Smorodin B. L. Onset of convection in colloids stratified by gravity. *Physical Review E*, 2005, vol. 71, 036312.
6. Putin G. F. Eksperimental'noe issledovanie vlijanija barometricheskogo raspredelenija na techenija ferromagnitnyh kolloidov (Experimental study of barometric distribution influence on flows of ferromagnetic colloids). *Proceeding of the 11th Council on Magnetic Hydrodynamics in Riga*, 1984, vol. 3, pp. 15–18 (In Russian).
7. Donzelli D., Cerbino R., Vailati A. Bistable heat transfer in a nanofluid. *Physical Review Letters*. 2009, Vol. 102, 10503.
8. Cherepanov I. N., Smorodin B. L. The convective instability in colloid suspension with positive thermodiffusion. *Bulleitn of Perm Universi-*

- ty. *Series: Physics*. 2013, vol. 2 (24), pp. 5–9 (In Russian).
9. Fertman V. E. *Magnitnye zhidkosti* (Magnetic liquids). Moscow: Vysshaja shkola, 1988, 184pp. (In Russian).
  10. Bernardin M., Comitani F., Vailati A. Tunable heat transfer with smart nanofluids. *Physical Review E*. 2012, vol. 85, 066321.
  11. Cherepanov I. N., Smorodin B. L. Convection of a stratified colloidal suspension. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 117 (5), pp. 963–969.
  12. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Course of Theoretical Physics, vol. 6. Fluid dynamics*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1987. 552 p.
  13. Evstratova K. I., Kupina N. A., Malahova E. E. *Fizicheskaja i kolloidnaja himija* (Physical and colloid chemistry). Moscow: Vysshaja shkola, 1990, 487 pp. (In Russian).
  14. Rudjak V. Ya. Modern status of researches of nanofluids viscosity. *Vestnik NSU. Series: Physics*, 2015, vol. 1, pp. 5–22 (In Russian)
  15. Rudjak V. Ya., Belkin A. A., Egorov V. V. On the effective viscosity of nanosuspensions. *Technical Physics*. 2009, vol. 54, pp. 1102–1109.
  16. Ioffe B.V. *Refraktometricheskie metody himii* (Refractometric Methods in Chemistry). Leningrad: Himija, 1983, 352 p.

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Черепанов И. Н., Попов В. А. Экспериментальное исследование влияния концентрации на параметры наножидкости // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 2 (36). С. 26–32. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-26-32

**Please cite this article in English as:**

Cherepanov I. N., Popov V. A. Experimental study of the influence of concentration on the parameters of a nanofluid. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 2 (36), pp. 26–32. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-26-32