

Détermination des propriétés thermiques de liquides électroconducteurs et corrosifs – Appareillage de mesure et méthodes spécifiques

J.-P. Garnier^{1*}, J.- P. Maye¹, A. J.-J. Kadjo¹, et S. Martemianov¹

¹Laboratoire d'Etudes Thermiques, UMR CNRS 6608, Université de Poitiers - ENSMA,
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France.

*Auteur correspondant : jean.philippe.garnier@univ-poitiers.fr

Résumé – Une méthode de détermination quasi-simultanée de la conductivité thermique λ et de la diffusivité thermique a de liquides électro-conducteurs et très corrosifs est présentée. Cette méthode met en œuvre successivement deux variantes de la technique du fil chaud en régime transitoire associées à une cellule de mesure (brevetée) avec sonde thermique à fils de tantale et gérées par LabView®. Des mesures absolues de λ et a à partir d'échantillons liquides de faibles volumes ($< 2 \text{ cm}^3$) ont été réalisées pour l'acide nitrique pur avec des incertitudes maximales respectivement inférieures à 5% et 12%.

1. INTRODUCTION

La technique du fil chaud en régime transitoire (en anglais THW : Transient Hot Wire method) a été utilisée couramment pour mesurer la conductivité thermique λ des matériaux ; pour les liquides, en particulier, cette technique est maintenant devenue la principale méthode pour la plupart des applications. Dans des conditions favorables, λ peut être déterminée avec une incertitude inférieure à 0.5 % [1, 2]. Plusieurs auteurs ont également proposé des mesures simultanées de λ et de la diffusivité thermique a par la technique THW [3-5], avec toutefois des procédures expérimentales complexes.

Pour les liquides électriquement conducteurs, le fil doit être isolé électriquement par dépôt d'une fine couche d'isolation à sa surface. Un certain nombre de techniques de dépôt ont été utilisées à cette fin (dépôt de polyester [6], dépôt de silice [7], dépôt d'oxyde d'aluminium [5, 8], dépôt d'oxyde de tantale [9-13]). Dans ces travaux, dont l'objectif n'était pas la miniaturisation des échantillons liquides, les volumes de ceux-ci étaient suffisamment grands ; ces volumes d'échantillons liquides, rarement précisés par les utilisateurs de la technique THW, sont généralement supérieurs à 40 cm^3 (50 cm^3 [13], 80 cm^3 [9],...).

Une catégorie particulière de liquides électriquement conducteurs et fortement corrosifs, appelés *spéciaux* dans le présent travail, est représentée par des liquides à base d'acide nitrique. Ces liquides techniquement importants peuvent être très énergiques et explosifs pendant leur manipulation ; ils doivent alors être expérimentés dans des salles spécifiques et sécurisées lorsque le volume de l'échantillon liquide n'est pas assez petit. Jusqu'à présent, aucune tentative n'a été effectuée pour adapter la méthode THW à ces liquides *spéciaux* afin de mesurer leurs propriétés thermiques. Le but du travail présenté est l'élaboration d'une méthode de mesure basée sur la technique THW adaptée aux mesures de conductivité et de diffusivité thermiques de petits ($< 2 \text{ cm}^3$) échantillons de liquides *spéciaux*.

2. PRINCIPE DE LA METHODE THW

2.1. Mesure de la conductivité.

Le principe de la méthode THW est basé sur le fait qu'un fil métallique infiniment long (rayon : r_0), immergé dans un milieu fluide (conductivité et diffusivité thermiques : λ et a , respectivement) de température initiale uniforme T_0 et soumis à un flux de chaleur linéique q , est susceptible de provoquer des transferts purement conductifs et unidimensionnels au sein du fluide. La température instantanée $T(t)$ du fil est donnée par [2] :

$$T(t) - T_0 = \Delta T(t) = \left(\frac{q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \right) \ln \left(\frac{4 \cdot F_o}{C} \right) \quad (1)$$

où γ représente la constante d'Euler ($\gamma = 0,5772.$) avec $C = e^\gamma = 1,781$ et F_o est le nombre de Fourier défini par :

$$F_o = \frac{a \cdot t}{r_0^2} \quad (2)$$

L'équation (1) est la solution analytique du modèle idéal de conduction thermique, uniquement valable pour $F_o \gg 1$ et pendant un intervalle de temps limité (sans transferts convectifs dans le milieu liquide).

Dans la pratique, la réponse $e(t)$ du fil à la surchauffe $\Delta T(t)$ résultant de l'effet Joule dû au passage d'un courant constant i à travers celui-ci est donnée par :

$$e(t) = R(t) \cdot i = R_0 (1 + \beta_0 \cdot \Delta T(t)) i \quad (3)$$

où $R(t)$ est la résistance électrique instantanée du fil (correspondant à une température $T(t)$ de fil) et β_0 le coefficient de température du fil (défini pour $R(T_0) = R_0$) déterminé à partir d'un étalonnage expérimental.

En tenant compte des équations (1) et (3), la conductivité thermique λ peut-être déduite de :

$$\lambda = \left(\frac{q \cdot R_0 \cdot \beta_0 \cdot i}{4 \cdot \pi} \right) \cdot \left(\frac{de(t)}{d(\ln t)} \right)^{-1} \quad (4)$$

où $de(t)/d(\ln t)$ est une constante numérique déduite des données expérimentales pour les valeurs de t assurant l'absence de convection thermique et $F_o \gg 1$.

2.2. Mesure de la diffusivité

En considérant la source de chaleur linéique q (§.2.1) précédente (fil chaud), immergée dans un milieu liquide infini, et l'hypothèse du régime de conduction thermique pur, la température instantanée du liquide $T(r, t)$ à une distance r de la source de chaleur est donnée par Carslaw et Jaeger [14] :

$$T(r, t) - T_0 = \Delta T(r, t) = -\frac{q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} Ei \left(\frac{-r^2}{4 \cdot a \cdot t} \right) \quad (5)$$

où Ei est la fonction Intégrale Exponentielle. L'équation (5) est réduite à (1) pour $r = r_0$ et $F_o \gg 1$.

Pour une distance r fixée, la fonction $\Delta T(r, t)$ passe par un maximum (correspondant à un temps t_m) lorsque :

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

La diffusivité thermique a peut alors être déterminée à partir de la mesure de t_0 , t_m et r selon l'expression (8) qui a déjà été utilisée pour la détermination de a dans les sols [15, 18] :

$$a = \frac{r^2}{4} \left[\frac{1/(t_m - t_0) - 1/t_m}{\ln(t_m / (t_m - t_0))} \right] \quad (7)$$

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental est composé d'un système de mesure électrique (§.3.2) associé à une cellule spécifique en acier inoxydable (§.3.1) équipée d'une sonde indépendante en tantale. Le dispositif constitué de la cellule et de la sonde a été breveté [19].

3.1. Sonde à deux fils en tantale.

La sonde de mesure (figure 1) est composée de deux fils parallèles en tantale (longueurs approximatives : 15 mm et 2 mm). Le grand fil (25 μm de diamètre) est utilisé pour la détermination de la conductivité λ (§.2.1) et de la diffusivité a (comme source de courant constant d'intensité I pendant une durée t_0) tandis que le petit fil (5 μm de diamètre) est utilisé uniquement pour la détermination de a (§.2.2), comme thermomètre à résistance (alimenté par un courant constant d'intensité $i \approx 1 \text{ mA}$).

Les deux fils en tantale sont soudés à leurs extrémités sur des broches en tantale (diamètre : 1 mm) partiellement incorporées (figure 1) dans une tige en céramique de 4 mm de diamètre pour constituer la sonde deux fils. Les éléments en tantale (fils et broches), qui doivent être immergés dans les liquides *spéciaux*, sont électriquement isolés in situ par une fine couche (70 nm) de pentoxide de tantale (Ta_2O_5), selon un procédé décrit par Alloush et al [9].

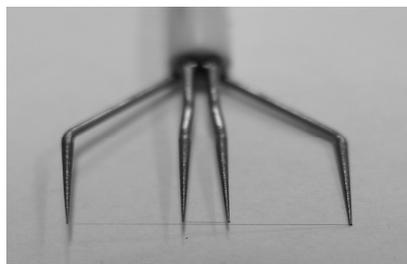


Figure 1: Sonde deux fils

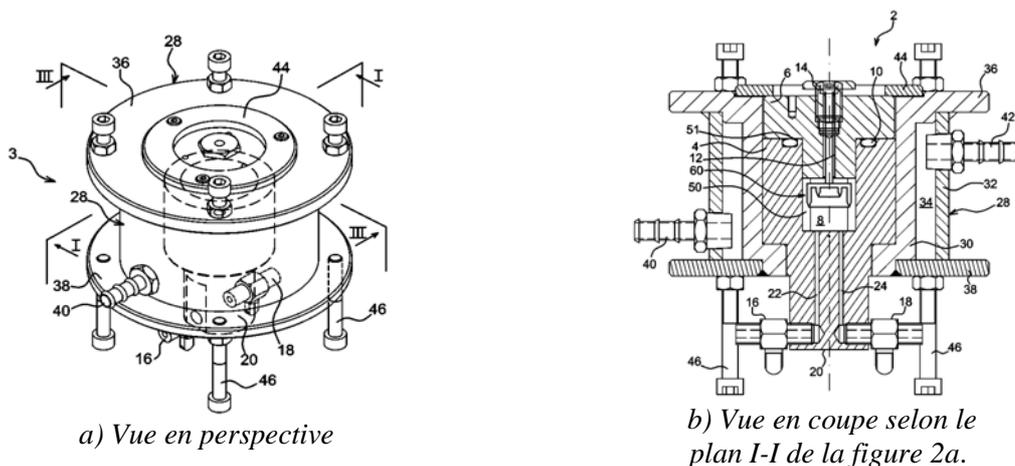


Figure 2 : Cellule de mesure de la conductivité et de la diffusivité thermiques d'un fluide [19].

La cellule de mesure (figure 2) comprend une cellule réceptacle inférieure (4) et une cellule réceptacle supérieure (6) adaptée de manière à délimiter une chambre de mesure (8) pouvant contenir un échantillon de fluide (2 cm^3) ; la cellule réceptacle supérieure (6) comporte un passage (12) pour l'introduction d'une sonde (60) dans la chambre de mesure. Cette cellule brevetée [19] permet d'effectuer des mesures dans une gamme de pression 0,1-1 Mpa et pour des températures comprises 0°C et 80°C.

3.2. Système de mesure

Le système électrique de mesure se compose d'un sourcemètre (Keithley 2400), d'un nanovoltmètre (Keithley 2182), d'un pont de Wheatstone (Dantec 55M01), d'un oscilloscope (Tektronix TDS 3014) et d'un micro-ordinateur. Le sourcemètre et le nanovoltmètre sont à la fois utilisés pour la détermination de λ et a tandis que la détermination de a requiert également l'utilisation d'un pont de Wheatstone (dispositif spécifique pour la mesure de la température avec un fil froid) ; l'oscilloscope est utilisé pour enregistrer la réponse thermique (donnée par le petit fil) à l'impulsion de chaleur (donnée par le grand fil).

Les différents éléments sont reliés à un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une interface GPIB et une programmation sous LabView® (National Instruments), spécifiquement écrite pour la détermination de λ et a , commande les instruments et enregistre les données expérimentales.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Généralités

Des expériences préliminaires de validation ont été effectuées pour la mesure des conductivité et diffusivité thermiques de l'eau et du toluène, liquides généralement utilisés comme références [2, 11, 12, 15, 18, 20]. Une application originale de la méthode aux mesures des conductivité et diffusivité de l'acide nitrique pur est présentée et discutée dans les §.4.2 et §.4.3.

4.2. Mesure de conductivité thermique

L'acide nitrique est très utilisé en chimie industrielle, en particulier pour la fabrication de propergols (mélange d'ergols assurant la propulsion des moteurs-fusées) ; il est cependant très difficile de trouver dans la littérature des données sur λ et a pour l'acide nitrique, par suite de ses propriétés très corrosives notamment. Cependant, quelques valeurs de λ , pour des concentrations jusqu'à 50 %, ont été publiées par Van Der Held et Van Drunen [21] ; ces valeurs ont été obtenues avec un fil laqué incorporé dans un tube capillaire en verre. Les valeurs de λ des solutions d'acide nitrique concentrées à 10 % et 50 % présentées par ces auteurs sont respectivement de $0,552 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,412 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (sans aucune indication de la température correspondante).

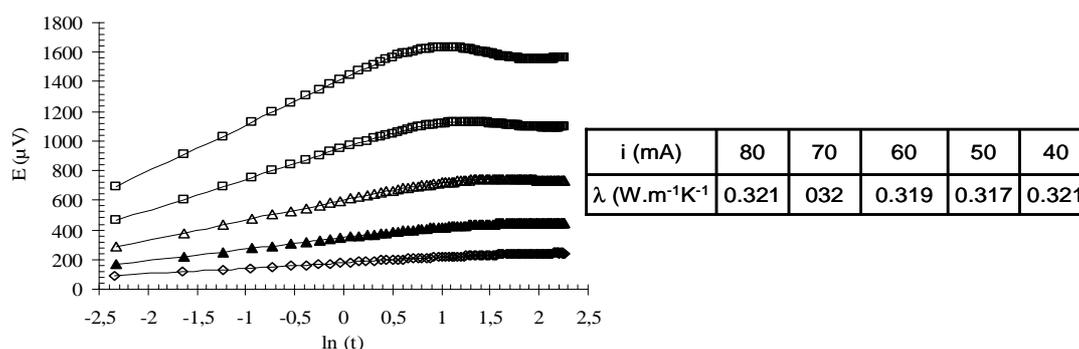


Figure 3 : Réponses typiques du fil chaud en régime transitoire dans l'acide nitrique pur à 0°C pour $i = 80\text{mA}$, 70 mA , 60 mA , 50 mA , 40 mA (\square , \blacksquare , \triangle , \blacktriangle , \diamond) et valeurs correspondantes de λ .

La figure 3 montre les réponses du grand fil (§.3.1) immergé dans une solution d'acide nitrique pur à 0°C , pour cinq valeurs de l'intensité du courant i (80, 70, 60, 50 et 40 mA). Sur cette figure, E représente (à une constante près) la différence de potentiel aux bornes du grand fil. La valeur médiane correspondante de la conductivité thermique est de $0,320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 0°C . Cette valeur est en accord avec les valeurs indiquées dans [21] pour des concentrations moindres, en tenant compte de la dépendance linéaire de λ avec la concentration constatée par ces auteurs.

Il est à noter que l'apparition de la convection naturelle s'identifie facilement pendant l'expérimentation, lorsque la réponse $E [\ln(t)]$ s'écarte de la linéarité. L'analyse de cette figure montre également que, plus les valeurs de i sont grandes, plus tôt apparaît la convection (échauffements plus rapides du fil) ; une surchauffe maximale du fil d'environ $3.9\text{ }^\circ\text{C}$ est obtenue pour $i = 80\text{ mA}$, et inférieure à $1\text{ }^\circ\text{C}$ pour $i \leq 50\text{ mA}$ (d'où un transfert de chaleur par rayonnement négligeable).

Avec des erreurs négligeables dues aux transferts radiatifs et convectifs, les principales incertitudes sur la détermination de λ proviennent des effets de bord du fil fini [22] et de l'incertitude relative à la détermination de q dans (4). L'estimation de l'incertitude finale relative à la détermination de λ est inférieure à 5 % ; cette valeur est plus élevée que celles publiées par certains auteurs (§.1) avec de plus grands volumes d'échantillons mais peut être réduite en utilisant la méthode de la double mesure (avec liquide de référence à conductivité connue).

4.3. Mesure de la diffusivité thermique

La figure 4 présente, pour l'acide nitrique pur, la réponse en tension E du fil froid de $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre ($i = 1\text{ mA}$) à un créneau d'intensité constant ($I = 200\text{ mA}$) de durée $t_0 = 10\text{ ms}$ appliquée au fil chaud de $25\text{ }\mu\text{m}$ distant de $110\text{ }\mu\text{m}$ du fil froid ; la diffusivité mesurée a est déterminée à partir de (8) selon une méthode initialement proposée pour la mesure des propriétés thermiques des sols avec des sondes spécifiques à multi aiguilles [15].

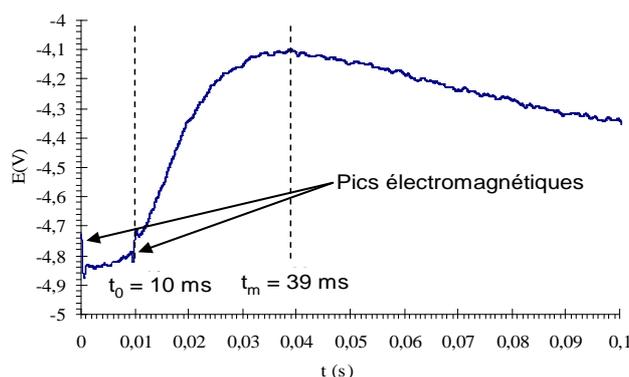


Figure 4 : Réponse typique du fil froid en régime transitoire dans l'acide nitrique pur à $20\text{ }^\circ\text{C}$ (valeur correspondante de la diffusivité thermique : $a = 8.7 \times 10^{-8}\text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

La réponse E (représentative de la réponse en température) est mesurée par un oscilloscope après amplification du signal fourni par pont de Wheatstone. A partir de cette réponse sont déterminés les temps t_0 et t_m utilisés dans (8) : t_0 (durée de l'impulsion de chaleur transférée à partir du fil chaud) est déduit des deux pics électromagnétiques enregistrés par le fil froid au début et à la fin de l'impulsion (figure 4) tandis que t_m (correspondant à $dE/dt = 0$) est déduit d'une identification polynomiale de la réponse $E(t)$. L'inexistence, pour l'acide nitrique, de données publiées dans la littérature n'a pas permis de comparer la valeur de a ($8.7 \times 10^{-8}\text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) déduite de cette expérience.

Les incertitudes sur la détermination de a à partir de (8) résultent principalement des incertitudes sur la mesure de la distance r entre les deux fils et également des déterminations des temps t_0 et t_m . Pour une valeur convenable de r (correspondant à une valeur optimale conduisant à une précision suffisante sur la détermination de t_m), l'incertitude sur la détermination de a est toujours inférieure à 12 % ; cette valeur est légèrement supérieure à celles (7-9 %) [3] généralement obtenues avec la plupart des techniques THW et de plus grands échantillons liquides. Cependant, comme pour la détermination de λ , cette incertitude sur a peut être réduite en utilisant des liquides de référence ayant des diffusivités thermiques mieux connues (réduction des erreurs systématiques liées à la configuration de la sonde).

5. CONCLUSION

La technique du fil chaud en régime transitoire (THW) et la cellule de mesure associée (brevetée) sont bien adaptées à la détermination de la conductivité λ et de la diffusivité a des liquides électriquement conducteurs et très agressifs comme l'acide nitrique pur à partir de petits ($< 2 \text{ cm}^3$) échantillons liquides.

Les mesures de λ et a , effectuées indépendamment et successivement selon deux variantes de THW dans de tels liquides (souvent énergétiques), avec le même appareillage et selon un procédé expérimental automatisé sous LabView, ont conduit à des résultats originaux et montré que :

- la conductivité thermique λ peut être déterminée avec une incertitude inférieure à 5 % à partir d'un fil chaud en tantale de 25 μm de diamètre ; la surchauffe du fil et le transfert de chaleur dans le liquide sont respectivement inférieurs à 1°C et 10 mJ, avec une durée de mesure de l'ordre de 1 s.
- la diffusivité thermique a peut être déterminée avec une incertitude inférieure à 12 % à partir d'une sonde à deux fils parallèles en tantale, avec une surchauffe du fil chaud et un transfert de chaleur dans le liquide respectivement inférieurs à 9°C et 6 mJ et une durée de mesure inférieure à 0,1 s.
- dans les deux cas, une détermination plus précise peut être réalisée à partir de mesures relatives utilisant un (ou plusieurs) liquide de référence.

Références

1. S. G. S. Beirao, M. L. V. Ramires, M. Dix and C. A. Nieto de Castro, *Int. J. Thermophys.* **27**:1018 (2006).
2. J. J. Healy, J. J. de Groot and J. Kestin, *Physica.* **82C**:392 (1976).
3. C. A. Nieto de Castro, B. Taxis, H. M. Roder and W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **9**:316 (1988).
4. H. Watanabe. *Int. J. Thermophys.* **18**:2 (1997)
5. X. Zhang and M. Fujii, *Int. J. Thermophys.* **21**:71 (2000).
6. Y. Nagasaka and A. Nagashima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14**:1435 (1981).
7. E. Yamasue, M. Susa, H. Fukuyama, K. Nagata, *J. Crystal Grow* **234** :121 (2002).
8. H. Fukuyama, T. Yoshimura, H. Yasuda and H. Ohta, *Int. J. Thermophys.* **27**:1760 (2006).
9. A. Alloush, W. B. Gosney and W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **3**:225 (1982).
10. K. Kawamata, Y. Nagasaka and A. Nagashima. *Int. J. Thermophys.* **9**:317 (1988).
11. R. A. Perkins, M. L. V. Ramires and C. A. Nieto de Castro, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105**:255 (2000).
12. M. L. V. Ramires, J. M. N. A. Fareleira, C. A. Nieto de Castro, M. Dix, and W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **14**:6 (1993).
13. M. L. V. Ramires and C. A. Nieto de Castro, J. M. N. Fareleira and W. A. Wakeham, *J. Chem. Eng. Data* **39**:186 (1994).
14. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Oxford University Press*, London 1959.
15. K. L. Bristow, G. J. Kluitenberg, C. J. Goding, T. S. Fitzgerald, *Computer and Electronics in Agriculture.* **31**:265 (2001).
16. G J Kuitenberg, J. M. Ham, K. H. Bristaw, *Soi. Sci. Soc. Am. J.* **57**:1451 (1993).
17. D. A. de Vries, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73**:83 (1952).
18. J. R. Bilskie, R. Horton and K. L. Bristow, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **163**:346 (1998)
19. G. Thevenot, J. Saillard, J.-P. Maye, J.-Ph. Garnier. *European Patent Office.* EP 1724572 A1 (2006)
20. W.A. Wakeham and M. Zalaf, *Fluid Phase Equilibria* **36**:183 (1987)
21. E. F. M. Van Der Held and F. G. Van Drunen. *Physica XV.* **10**:865 (1949)
22. P.G. Knibbe, *Int. J. Heat Mass Transfer* **29**:463 (1986)