



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

CRMD-Orléans/LPSCM et ENS-Marrakech

THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

présentée par :

ABDELLAH HADAoui

soutenue le : **16 décembre 2010 à 14h30**

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université d'Orléans
et de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech**

Discipline/S spécialité : Physique des Matériaux

Effets de taille et de concentration sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides

THÈSE dirigée par :

**Marie-Louise SABOUNGI
El Hassani Lahcen AMEZIANE**

Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech

RAPPORTEURS :

**Yahya BOUGHALEB
Christophe JOSSE RAND**

Professeur, Université Chouaïb Doukkali El-jadida
Maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie

JURY :

**Mohammed FLIYOU
Marie-Louise SABOUNGI
Christophe JOSSE RAND
Rodolphe HEYD
El Hassani Lahcen AMEZIANE
Yahya BOUGHALEB
Gerald LELONG
Abdelaziz KOUMINA**

Professeur, Université Cadi Ayyad de Marrakech, Président du jury
Professeur, Université d'Orléans
Maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Maître de conférences, Université d'Orléans
Professeur, Université Cadi Ayyad de Marrakech
Professeur, Université Chouaïb Doukkali El-jadida
Maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie Paris
Professeur, Université Cadi Ayyad de Marrakech

Table des matières

1	État de l'art de la synthèse	5
1.1	Différentes voies de synthèse des nanoparticules	5
1.2	Méthodes physiques	6
1.3	Méthodes chimiques	7
2	Synthèse par décomposition thermique des précurseurs organométalliques	9
2.1	Présentation	10
2.2	Généralités et synthèse de nanoparticules de cuprite	10
2.2.1	Généralités	10
2.2.2	Rappel du principe de la méthode de décomposition thermique	10
2.3	Synthèse de NP de Cu_2O par décomposition thermique des précurseurs organométalliques	11
2.4	Résultats de la synthèse des particules de cuprite	14
2.4.1	Taille des particules	14
2.4.2	La diffraction des Rayons X (DRX)	19
2.5	Préparation des nanofluides cuprite/glycérol	21
2.5.1	Généralités	21
2.5.2	Synthèse des nanofluides	22
2.6	Conclusion	23
3	Rhéologie des nanofluides	29
3.1	Introduction	30

TABLE DES MATIÈRES

3.2	Rappels de rhéologie	30
3.2.1	Grandeurs rhéologiques	30
3.3	Les rhéomètres	32
3.3.1	Présentation	32
3.3.2	Les rhéomètres rotatifs	33
3.4	Quelques lois rhéologiques des suspensions	35
3.4.1	Présentation	35
3.4.2	Loi d'EINSTEIN	35
3.4.3	Lois des suspensions concentrées	36
3.5	Protocoles et résultats expérimentaux	36
3.5.1	But de l'étude et rappels sur les échantillons à étudier	36
3.5.2	Viscosité dynamique	37
3.6	Conclusion	41
4	Méthode 3ω	45
4.1	État de l'art	46
4.1.1	Présentation	46
4.1.2	Méthodes transitoires	47
4.2	Méthode 3ω	54
4.2.1	Présentation	54
4.2.2	Théorie de la « ligne chauffante »	58
4.2.3	Méthode 3ω	66
4.3	Limitations de la méthode	84
4.3.1	Rayon fini du fil	84
4.3.2	Influence du rayonnement thermique	85
4.3.3	Influence de la convection et des contacts électriques	86
4.3.4	Effets de bord conductifs du récipient	92
4.3.5	Conséquences	94
4.4	Conclusion générale	97

5	Caractérisation thermique des nanofluides	103
5.1	Introduction	104
5.2	Modes d'échange de l'énergie thermique	104
5.2.1	Transferts thermiques conductifs	105
5.2.2	Transferts thermiques convectifs	106
5.2.3	Transferts thermiques radiatifs	107
5.3	Rappels sur le comportement thermique des nanofluides	107
5.3.1	Nanofluides à base de nanotubes de carbone	109
5.3.2	Nanofluides à base de nanoparticules	111
5.4	Modélisation du comportement thermique	111
5.4.1	Présentation	112
5.4.2	Lexique	113
5.4.3	Modèle de MAXWELL	114
5.4.4	Modèle de Hamilton-Crosser	114
5.4.5	Modèle de BRUGGEMEN	114
5.4.6	Modèle de XUAN	115
5.4.7	Modèle de CHON	115
5.5	Validation du dispositif de mesure	115
5.6	Caractérisation thermique du nanofluide Cu ₂ O/Glycérol	117
5.6.1	Objectifs de l'étude	117
5.6.2	Effet de la taille et de la température	118
5.6.3	Effet de la fraction volumique ϕ	122
5.7	Conclusion	128
	Annexes	137
A	Dispositifs expérimentaux	137
A.1	Présentation	137
A.2	Dispositif avec pont diviseur	138

TABLE DES MATIÈRES

A.3 Dispositif avec pont de Wheatstone	140
B Fonctions spéciales	143
B.1 Fonction spéciale « Exponentielle Intégrale »	143
B.2 Fonction spéciale « Fonction de Bessel modifiée »	143
B.3 Fonctions spéciales « sinus et cosinus intégrales »	144

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est le résultat d'une collaboration scientifique entre le Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD/CNRS) d'Orléans, le Laboratoire de Physique de Solide et des Couches Minces (LPSCM/FSSM) et l'Équipe de Physique des Nanostructures de l'École Normale Supérieure de Marrakech (EPN/ENS). Je tiens à remercier le Professeur MARIE-LOUISE SABOUNGI, le Professeur Abdelkader OUTZOURHIT, et le Professeur Mohammed FLIYOU de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs. Je leur suis gré de la confiance qu'ils m'ont témoignée et de la liberté qu'ils m'ont laissée pour faire évoluer ce travail de recherche.

Je voudrais exprimer ici une reconnaissance toute particulière à RODOLPHE HEYD. Je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa gentillesse, son écoute attentive, son efficacité, sa grande passion pour la recherche et sa grande disponibilité au cours de la préparation de ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de mon profond respect, je le remercie pour son aide qui va au-delà de l'encadrement.

Je souhaite également remercier Madame MARIE-LOUISE SABOUNGI et Monsieur E. L. HASSANI AMEZIANE, mes deux directeurs de thèse, pour m'avoir guidé dès mes débuts et avoir su initier des collaborations qui se sont révélées fructueuses. Je les remercie particulièrement pour leurs patience à mon égard. Ils constituent pour moi des modèles en ce qui concerne les relations humaines et aussi un modèle de gentillesse et de dévouement envers autrui. Je les remercie, pour leur aide tant financière qu'administration.

Je suis très honoré de l'intérêt qu'ont porté les rapporteurs et les membres du jury à ce travail, je les en remercie.

J'exprime également mes remerciements les plus vifs à F. WARMONT, R. BENOÎT et A. PINEAU pour avoir réalisé et discuté les résultats du MET, de l'XPS et de DRX.

Je tiens à remercier M. E. ACHOUR pour sa contribution au montage du projet CNRST-CNRS "SMP14/09" qui a permis le financement d'un mois et demi de stage de recherche au CRMD/CNRS d'Orléans dans le cadre de cette thèse.

Une pensée toute particulière pour A. KOUMINA qui m'a soutenu et a facilité mon intégration au département de physique de l'École Normale Supérieure de Marrakech.

TABLE DES MATIÈRES

Tous mes remerciements vont également à F. Muducin, C. Pipeau, N. Nourry, Jennifer, Haj Khalid et Haj Salah et Philipe (Fifi le mécano) pour leur aide d'administration et du matériel.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues du CRMD, du LPSCM et de l'EPN : Julie, Ludovick, Kévin, Sarah, Laura, Btissame, Charlotte, Sebatien, Mesbah, Abou elaawalim, Ismail, Elmouden et Sabil.

Ma très affectueuse reconnaissance va à tous les membres de ma famille et notamment à ma maman A. Jabeur qui m'a soutenu durant toutes ces années.

Enfin, j'adresse mes amicales salutations à tous les enseignants que j'ai rencontrés durant toutes mes études.

J'ai une pensée pour mon père et mon grand-père qui ne sont malheureusement plus de ce monde et qui auraient été contents pour moi.

Présentation

Les nanoparticules représentent aujourd'hui un enjeu technologique et économique majeur. Elles permettent des innovations très prometteuses dans de nombreux domaines fondamentaux tels que : la santé, l'énergie ou l'industrie.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'apport potentiel des nanoparticules dans le domaine des *transferts thermiques*. Une exploitation plus systématique des sources inépuisables d'énergie (solaire, éolien, géothermie, ...) n'est pas suffisante pour relever le déficit énergétique des générations futures. Toutes les solutions doivent être explorées et la voie des économies d'énergie est une contribution importante à développer.

Les transferts thermiques, très fréquents dans le monde industriel et technologique (liquide de refroidissement pour moteur, huiles de lubrification, liquides caloporteurs des panneaux solaires et des échangeurs thermiques, ...) font souvent appel à des liquides très peu conducteurs de la chaleur (table 1). Les métaux quant à eux présentent les plus grandes conductivités thermiques disponibles mais ne permettent pas des contacts thermiques aisés.

Liquides λ (W/mK)	Eau 0,56	Glycérol 0,285		
Métaux λ (W/mK)	Fer 80	Cuivre 400	Argent 430	Nanotubes de carbone 2500

Table 1: Conductivités thermiques λ de quelques matériaux usuels (température ambiante).

Une réponse possible à la question de l'amélioration des transferts thermiques consiste à utiliser à la fois les propriétés d'écoulement des liquides et la grande conductivité thermique des métaux solides. L'utilisation de **nanofluides** à base de particules métalliques ou de nanotubes de carbone est certainement la solution la plus prometteuse dans cette voie. C'est Choi qui a introduit pour la première fois en 1995 le concept de nanofluide, il s'agit d'une suspension stable dans un liquide de nanoparticules de tailles inférieures à 200 nm.

Depuis 1995 de nombreuses études ont été menées sur divers nanofluides, parmi lesquels Al_2O_3 /Eau, CuO/eau et CNT/eau sont les plus fréquemment rencontrés. Malheureusement cette prolifération d'études est aussi accompagnée d'une prolifération de ré-

sultats contradictoires tant au niveau expérimental que théorique. Cette grande dispersion des résultats montre que la nature du nanofluide et son mode de synthèse sont de toute première importance. Nous avons par conséquent essayé de dégager quelques paramètres physiques clés permettant de mieux décrire ou de mieux prédire les résultats obtenus ou attendus.

Un des premiers paramètres physiques à considérer est la **taille des nanoparticules** utilisées. Ainsi les nanoparticules de cuivre ou d'argent vendues actuellement dans le commerce présentent au sein d'un même lot une grande dispersion de tailles et de morphologies, comme le montre la figure 1.

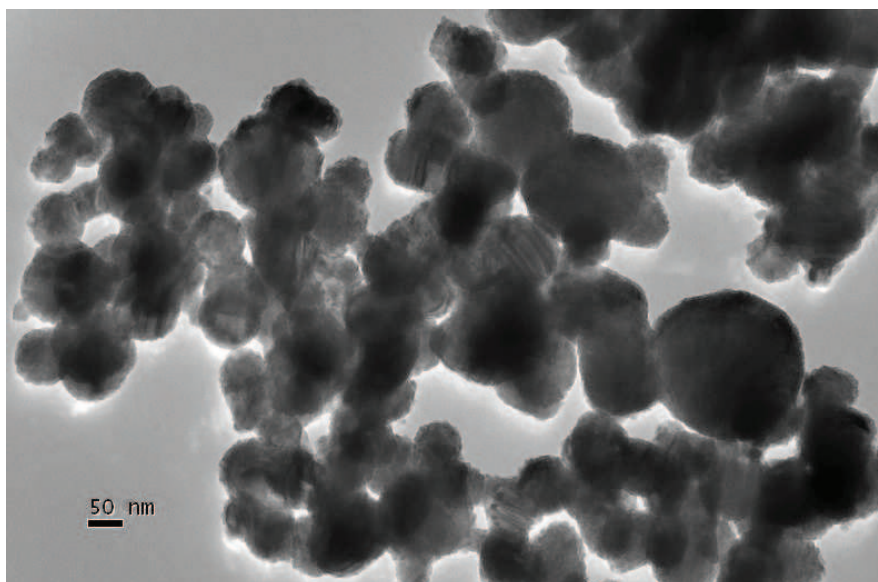


Figure 1: Nanoparticules de cuprite de rayon moyen 150 nm, achetées chez Aldrich.

Les lots du commerce ne permettent pas une étude précise de l'influence de la taille et de la morphologie des nanoparticules sur les propriétés physiques macroscopiques des nanofluides. Nous avons donc cherché à synthétiser nous-même des nanoparticules métalliques de tailles et de morphologies données. Pour cela nous avons utilisé et amélioré la méthode de synthèse par micelles inverses dont la présentation fait l'objet du **chapitre 2**. Un rapide état de l'art des méthodes de synthèse des nanoparticules fait l'objet du **chapitre 1**.

L'**état de surface** des nanoparticules au sein du fluide hôte est un autre paramètre impor-

TABLE DES MATIÈRES

tant à considérer afin de dégager l'influence réelle des nanoparticules sur les propriétés physiques du nanofluide. Ainsi nous avons choisi le système Cu_2O /Glycérol qui ne nécessite aucun traitement chimique de surface et permet de réaliser des suspensions homogènes et stables sans avoir recours à des additifs chimiques perturbateurs. On peut donc espérer que le cuivre confèrera au glycérol une fraction de son importante conductivité thermique.

Ce travail de recherche porte principalement sur l'étude des effets réels de taille et de concentration des nanoparticules de Cu_2O sur les **propriétés thermiques et rhéologiques** des nanofluides. L'étude des propriétés rhéologiques des nanofluides fait l'objet du **chapitre 3**.

L'étude des propriétés thermiques des nanofluides pose le délicat problème de l'influence de la *convection* sur la détermination de la conductivité thermique effective du liquide. Dans le but de déterminer les propriétés réelles du système, nous avons adapté au cas des liquides la méthode de caractérisation thermique 3ω fréquemment utilisée avec les solides isolants. Cette méthode présente l'intérêt de permettre des excitations thermiques suffisamment faibles pour rendre l'influence de la convection quasi-négligeable. La description détaillée de cette méthode et l'évaluation de ses principales limitations font l'objet du **chapitre 4**.

Finalement l'étude de la conductivité thermique des nanofluides est exposée au **chapitre 5**. Les valeurs remarquables obtenues pour le nanofluide Cu_2O /Glycérol montrent l'influence néfaste des résistances thermiques interfaciales que peuvent introduire les traitements de surface des nanoparticules ou les additifs chimiques. Nous proposons dans cette partie un modèle simple qui permet de tenir compte de cette influence.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1

État de l'art de la synthèse

Sommaire

1.1	Différentes voies de synthèse des nanoparticules	5
1.2	Méthodes physiques	6
1.3	Méthodes chimiques	6

1.1 Différentes voies de synthèse des nanoparticules

Il existe deux approches dans l'élaboration des nanomatériaux : l'approche « *bottom-up* » et l'approche « *top-down* ».

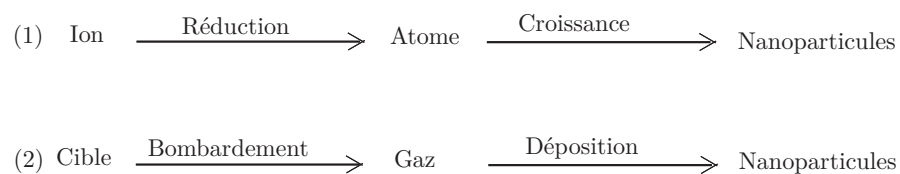


Figure 1.1: (1) : Étapes de synthèse des nanoparticules par les méthodes chimiques. (2) : Étapes de fabrication des nanoparticules par les approches physiques.

Dans l'approche « *bottom-up* » typique [1], la matière est assemblée atome par atome, en général par des méthodes chimiques, pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Les méthodes de micelles inverses, de radiolyse gamma ou

de réduction par des polyols (PEO, PVA...) sont des exemples d'approche bottom-up.

Dans l'approche « *top-down* » [1], on part à l'inverse, d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique comme par exemple par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou par laser pulsé.

Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées, encapsulées dans une matrice hôte. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure et par exemple de l'oxydation dans le cas des métaux. L'encapsulation évite aussi une éventuelle agglomération des nanoparticules en particules plus grosses appelées aussi cluster et dont les propriétés physico-chimiques, se rapprochant de celle du matériau massif, sont bien moins intéressantes.

Le choix d'une méthode de synthèse est dicté par l'utilisation finale des nanoparticules : nanofluides, capteurs, bandes magnétiques, ... Dans notre étude les nanoparticules sont préférées libres puisqu'elles seront introduites ensuite dans un liquide hôte.

1.2 Méthodes physiques

La méthode la plus simple consiste à subdiviser un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Toutefois, cette méthode présente d'importantes limitations car elle ne permet pas un contrôle précis des distributions de taille.

Afin d'obtenir un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie, on peut utiliser d'autres méthodes physiques plus sophistiquées comme :

- la pulvérisation d'un matériau cible, par exemple à l'aide d'un plasma (pulvérisation cathodique), ou d'un faisceau laser intense (ablation laser). K. SAKUMA et K. ISHII [2] ont ainsi synthétisé des nanoparticules magnétiques de Co-Pt et Fe de taille 4 à 6 nm ;
- le chauffage à très haute température (évaporation thermique) d'un matériau de manière à ce que les atomes qui le constituent s'évaporent. Ensuite un refroidissement adéquat de ces vapeurs permet une agglomération en nanoparticules [3].

En général, les méthodes physiques nécessitent un matériel coûteux pour un rendement en nanoparticules souvent très limité. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont la plupart du temps déposées ou liées à un substrat.

1.3 Méthodes chimiques

Aujourd'hui un grand nombre de méthodes de synthèse par voie chimique sont disponibles et présentent l'avantage d'être en général simples à mettre en œuvre et d'être souvent quantitatives et peu coûteuses.

Ces méthodes permettent d'obtenir des particules avec une distribution de tailles relativement étroite et de morphologies variées.

Comme dans le cas de la voie physique, les nanoparticules peuvent être synthétisées sous deux formes : libres à l'état de poudre relativement facile à disperser dans un liquide ou un gel hôte, ou enrobées dans une matrice solide (silice mésoporeuse par exemple) ou un polymère.

Nous citons ici les méthodes chimiques les plus couramment utilisées

Décomposition de précurseurs organométalliques : l'utilisation de précurseurs organométalliques permet d'élaborer différents systèmes de nanoparticules. Le procédé repose sur la décomposition, dans un solvant organique judicieusement choisi, d'un composé organométallique, dans lequel le métal est généralement à bas degré d'oxydation. Ceci permet d'éviter l'emploi de réducteurs chimiques puissants qui engendrent souvent des impuretés qui s'adsorbent à la surface des particules et sont difficiles à éliminer. La décomposition est réalisée par élimination des ligands de coordination. Cette élimination se fait en général par chauffage. D. K. LEE et al.[4] ont élaboré des nanoparticules de 13 nm de cobalt et de fer par décomposition thermique de CoCl_2 et FeCl_2 , en présence de polymères organiques.

Voie radiolytique : le principe de la *synthèse radiolytique* des nanoparticules consiste à réduire des ions métalliques en solution au moyen d'espèces produites (en général des électrons) par radiolyse. Dans de telles solutions, les ions métalliques en solution sont en

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE

concentration suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'effet direct des rayonnements sur ces ions. La synthèse peut donc se décrire en deux parties (i) la radiolyse du solvant, et (ii) les réactions de réduction des ions métalliques par les espèces produites par radiolyse suivies par la coalescence des atomes produits. R. BENOIT et al. [5] ont ainsi synthétisé des nanoparticules de bismuth dans de la silice.

Les méthodes chimiques ont souvent un rendement bien supérieur à celui des méthodes physiques.

Parmi toutes les méthodes chimiques que nous venons de présenter, deux ont retenu notre attention dans la perspective de nos applications : la synthèse par *polymères réducteurs* et la synthèse par *décomposition thermique des précurseurs organométalliques*.

Parmi ces deux méthodes, c'est la synthèse par décomposition thermique des précurseurs organométalliques qui présente de loin les plus grands rendements. Nous l'avons donc systématiquement mise en œuvre dans notre étude et c'est par conséquent la seule que nous présenterons dans ce mémoire.

Chapitre 2

Synthèse par décomposition thermique des précurseurs organométalliques

Sommaire

2.1	Présentation	9
2.2	Généralités et synthèse de nanoparticules de cuprite	9
2.2.1	Généralités	9
2.2.2	Rappel du principe de la méthode de décomposition thermique	10
2.3	Synthèse de NP de Cu_2O par micelles inverses	11
2.4	Résultats de la synthèse des particules de cuprite	13
2.4.1	Taille des particules	13
2.4.2	La diffraction des Rayons X (DRX)	18
2.5	Préparation des nanofluides cuprite/glycérol	20
2.5.1	Généralités	20
2.5.2	Synthèse des nanofluides	21
2.6	Conclusion	22

2.1 Présentation

Les propriétés physico-chimiques spectaculaires des nanomatériaux (métaux, semi-conducteurs ou matériaux hybrides) ouvrent des perspectives d'application dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie ou l'environnement. Le développement actuel des nouvelles technologies oblige la synthèse de la matière à basses dimensions. Dans ce chapitre nous décrivons la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de cuprite (Cu_2O) qui formeront les inclusions utilisées dans les nanofluides que nous étudions. Devant la difficulté à se procurer des nanoparticules de tailles homogènes faiblement dispersées et de forme sphérique, nous avons décidé de synthétiser nos propres particules métalliques à base de cuivre.

2.2 Généralités et synthèse de nanoparticules de cuprite

2.2.1 Généralités

La cuprite (Cu_2O) est un semi-conducteur de type P de gap 2,17 eV [6, 7], de structure cubique [8], il est peu toxique et bon marché [9]. La synthèse des oxydes de cuivre a été largement étudiée. Il existe des méthodes de synthèse physiques et chimiques, cependant la voie chimique est la plus courante car elle permet un meilleur contrôle de la taille à l'échelle nanométrique, citons par exemple : la voie sol-gel [10], la radiolyse gamma [11], le dépôt potentiostatique [12] et la décomposition thermique [8]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une autre voie chimique : la synthèse par décomposition thermique de composés organométalliques. Cette méthode est relativement simple et rapide. De manière générale, la synthèse par voie chimique peut se décomposer suivant une phase de nucléation et une phase de croissance. Pour obtenir la taille désirée de nanoparticules il faut pouvoir contrôler et/ou limiter chacune de ces deux étapes.

2.2.2 Rappel du principe de la méthode de décomposition thermique

Une approche différente de la synthèse des oxydes de cuivre est la réduction suivie de la décomposition thermique de précurseurs organométalliques. Cette synthèse permet de produire

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

des nanoparticules d'oxydes de cuivre stabilisées de manière stérique par des molécules de tensioactifs (acide oléique, CTAB, ...) [13]. Lorsque la synthèse se fait dans un solvant apolaire, les molécules de tensioactifs s'organisent sous forme de micelles inverses à l'intérieur desquelles peuvent intervenir les phases de nucléation-croissance.

Dans la synthèse par décomposition thermique, différents paramètres nous permettent de contrôler la taille et la polydispersité des particules. Ainsi la taille des particules est influencée par la nature du précurseur métallique, la température et la durée de la réaction. En règle générale, la température de la réaction est fixée par la température d'ébullition du solvant choisi.

Dans un premier temps, les ions métalliques qui vont former les atomes de métal constitutifs de la nanoparticule sont mis en présence des réactifs. Durant cette phase, la température contrôle la réaction de décomposition thermique et de réduction des espèces organométalliques. Les germes nécessaires à la croissance des nanoparticules sont produits à partir des premiers atomes métalliques formés, c'est la **nucléation** ou germination. Lors de la nucléation, l'ajout de molécules de tensioactifs à la solution peut limiter la vitesse de croissance. L'étape suivante est l'arrêt de la germination dû à la diminution de la quantité d'atomes métalliques disponibles en solution (consommation des atomes), ainsi, une fois la nucléation stoppée c'est la phase de **croissance** des nanoparticules qui prend place.

2.3 Synthèse de NP de Cu_2O par décomposition thermique des précurseurs organométalliques

La synthèse utilisée dans le cas présent comprend quatre étapes :

1. La première étape consiste à mélanger 260 mg de précurseur d'acétyl-acétonate de cuivre (II) (97%) et 12 mL d'oleylamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) dans un ballon tricol équipé d'un reflux. Cette solution est dégazée pendant 15 minutes à l'argon sous agitation constante à 80°C .

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES



Figure 2.1: Le montage utilisé pour la synthèse de nanoparticule par décomposition thermique ou micelles inverses.

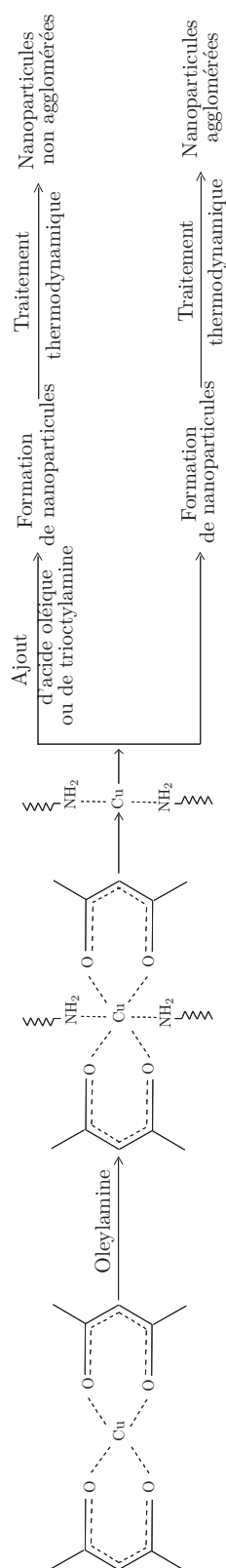


Figure 2.2: Mécanisme de synthèse des nanoparticules de cuprite par décomposition thermique.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCURSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

2. Dans la deuxième étape, toujours sous atmosphère inerte, la température du bain d'huile dans lequel chauffe le ballon est augmentée brutalement à 190°C. À ce stade, 5 mL d'acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$ (à 90%) (ou 5 mL de trioctylamine) sont ajoutés à l'aide d'une seringue et le mélange est laissé à cette température pendant 4 heures.
3. Pendant la troisième étape, après avoir laissé la suspension recouvrer la température ambiante, les nanoparticules sont récupérées pour être purifiées. Pour cela, 40 mL d'éthanol absolu sont versés dans le flocculat et ce mélange est centrifugé à 6000 tours par minute (tr/min) pendant 15 minutes. Le surnageant est jeté tandis que le précipité est redispersé dans 40 mL d'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 30 min. Il est conseillé de réaliser cette opération (redispersion à l'aide de l'ultrason dans l'éthanol puis centrifugation à 6000 tr/min) au moins 7 fois pour enlever le maximum de molécules chimiques provenant des divers réactifs utilisés pendant la synthèse de ces nanoparticules.
4. Dans la dernière étape, pour extraire une poudre formée de nanoparticules de cuprite sans agglomération, on laisse sécher les nanoparticules dispersées dans l'éthanol absolu à une température de 40°C. Pour stabiliser la composition chimique de la cuprite et limiter l'oxydation par l'oxygène de l'air, on place la poudre de nanoparticules dans une étuve à 40° C et à une pression inférieure à 100 mBar pour une durée de 48 heures.

Il reste à caractériser le produit de cette synthèse.

2.4 Résultats de la synthèse des particules de cuprite

2.4.1 Taille des particules

La taille des particules de cuprite est une information importante. L'un des moyens pour évaluer leur diamètre, leur forme et leur dispersion est la visualisation des nanoparticules au Microscope Électronique en Transmission (MET). Pour cela, une petite quantité de nanoparticules est diluée dans un solvant approprié (l'alcool absolu) et mis dans un bain à ultrasons pendant 30 mn afin de casser les agrégats éventuels.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

Pour observer les nanoparticules au MET, il faut déposer et laisser sécher à température ambiante une goutte de dilué sur des grilles de microscope. Les images suivantes sont réalisées sur un microscope PHILIPS CM20-200 KV.

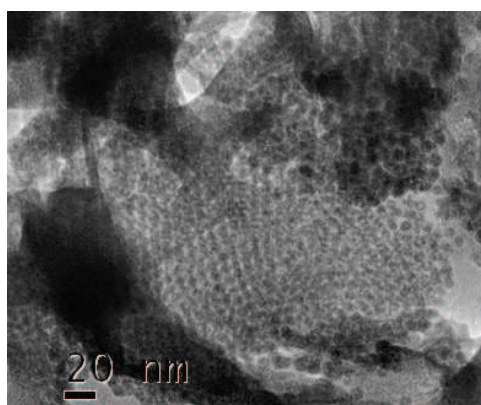


Figure 2.3: Image MET des nanoparticules de cuprite préparées avec l'oleylamine.

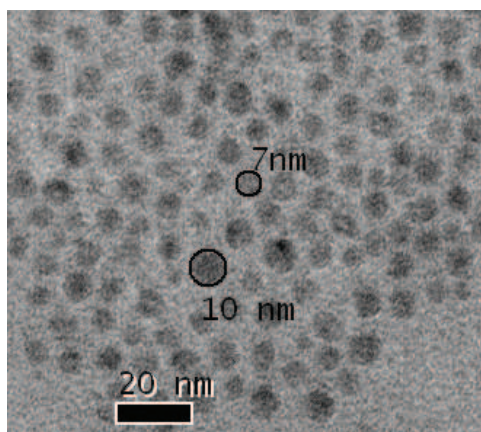


Figure 2.4: Image MET des nanoparticules de cuprite préparées avec l'oleylamine et l'acide oléique.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

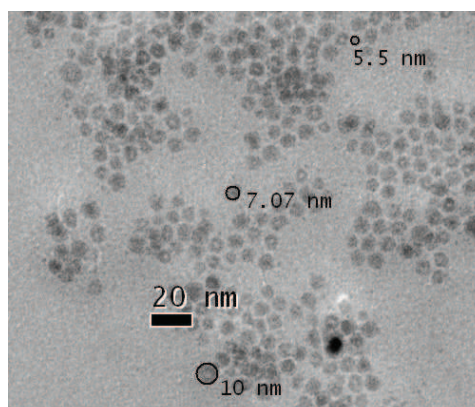


Figure 2.5: Image MET des nanoparticules de cuprite préparées avec l'oleylamine et le trioctylamine.

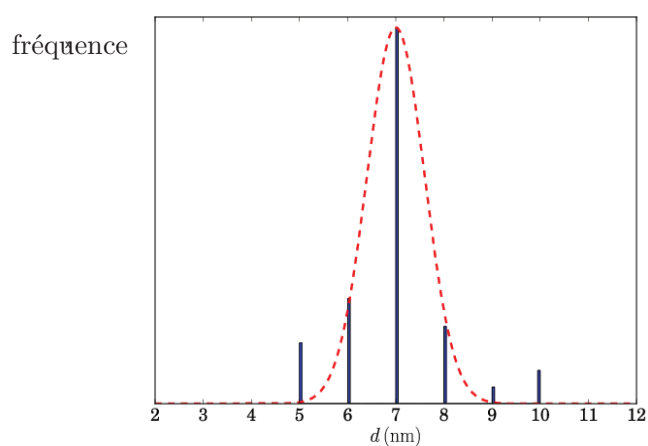


Figure 2.6: Distribution de la taille de cuprite en utilisant l'oleylamine et l'acide oléique.

Les images MET présentées ci-dessus montrent des nanoparticules de cuprite synthétisées :

- tout d'abord en utilisant le précurseur d'acétyl-acétonate de cuivre(II) et uniquement l'oleylamine [8]. On observe que les nanoparticules de cuprite sont agglomérées sous forme d'un amas d'un grand diamètre.
- puis en utilisant l'oleylamine et l'acide oléique ou le trioctylamine. On observe que l'ajout de l'un de ces deux **surfactants** permet une bonne séparation des nanoparticules et évite ainsi leur agrégation. La distribution de la taille des particules est très étroite et centrée

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

sur 7 nm. La forme des particules est bien sphérique. L'acide oléique (ou le trioctylamine) sont utilisés comme surfactant pour limiter la croissance des nanoparticules [14, 15].

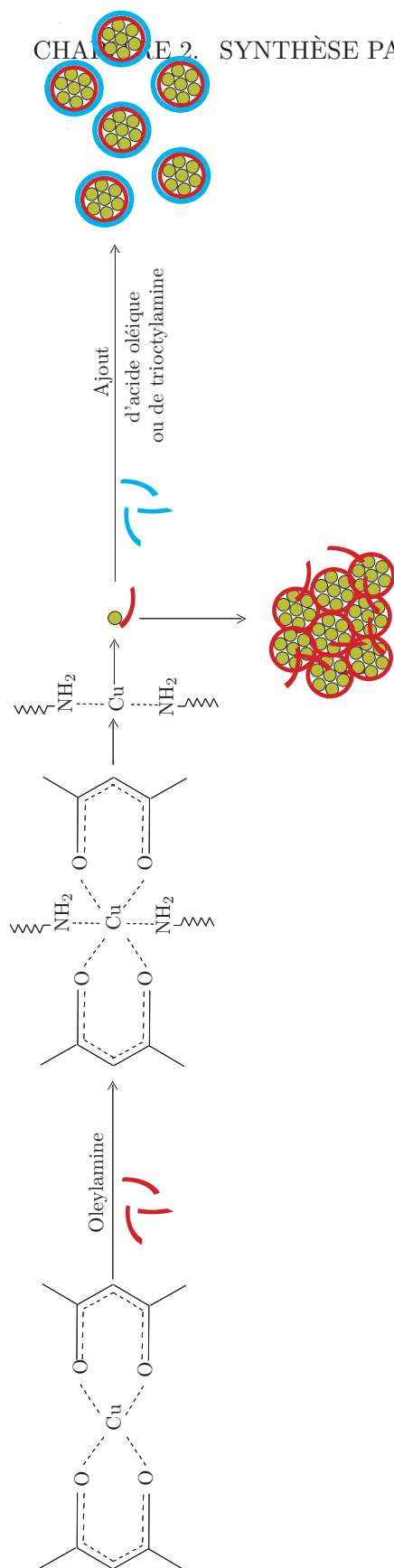


Figure 2.7: Mécanisme de synthèse des nanoparticules de cuprite par décomposition thermique avec et sans acide oléique.



Figure 2.8: Molécule d'acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$.

Cette limitation de l'agglomération des nanoparticules en amas est due à la longueur de deux chaînes d'acide oléique mises bout à bout, chaque chaîne mesurant 1,75 nm [16]. Par conséquent, les chaînes d'acide entourant deux particules voisines s'interpénètrent fortement sans que les nanoparticules ne puissent s'agglomérer lors de la croissance.

2.4.2 La diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX est une technique utilisée pour identifier les phases cristallisées majoritaires, c'est la méthode que nous avons utilisé pour déterminer la structure et la composition des nanoparticules synthétisées.

Préparation des échantillons pour la DRX : Le diffractogramme de poudre est collecté avec un diffractomètre Philips utilisant une radiation $CuK\alpha_1$ ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$). Les nanoparticules sont séchées et compactées sur un support en PVC.

Le spectre des rayons X donne des informations sur la cristallinité des oxydes de cuivre. La largeur des raies peut indiquer un effet dû à la taille réduite des particules.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

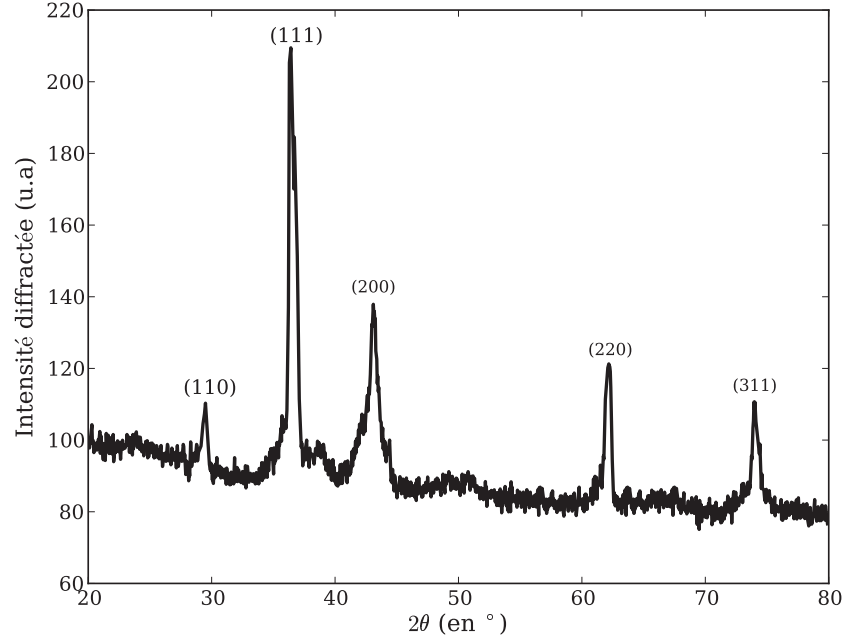


Figure 2.9: Diffractogramme de poudre de cuprite synthétisée par décomposition thermique.

Nous avons indexé les pics de Bragg de ce diffractogramme en effectuant le rapport de la position du pic par rapport au pic le plus intense (pic de référence). Ce rapport au carré est un entier naturel :

$$\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_r)} = \frac{N_i^2}{N_r^2}$$

le pic de référence étant le pic correspondant aux indices de Miller (1 1 1), on prendra :

$$\theta_r = 36,4/2 = 18,2^\circ \quad \text{et } N \text{ théorique} \quad N_r^2 = h^2 + k^2 + l^2 = 1 + 1 + 1 = 3$$

	$2\theta(^{\circ})$	N_i^2	N_i	h	k	l	N_t^2	N_t
1	29,5	1,9934	1,4119	1	1	0	2	1,4142
2	36,4	3	1,7321	1	1	1	3	1,7321
3	42,3	4,0035	2,0019	2	0	0	4	2
4	61,6	8,0629	2,8395	2	2	0	8	2,8284
5	73,8	11,0860	3,3296	3	1	1	11	3,3166

Table 2.1: Indexation des pics du diffractogramme de la figure 2.9

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

Les valeurs calculées à partir des données expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques. L'indexation des pics correspond au groupe d'espace cubique .

La loi de Bragg $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$ et l'expression du paramètre de maille établie pour une maille cubique $a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ permet de moyenner sur chaque pic la valeur de a .

	$2\theta(^{\circ})$	$d \text{ (Å)}$	$a \text{ (Å)}$
1	29,5	3,0255	4,2787
2	36,4	2,4663	4,2717
3	42,3	2,1349	4,2698
4	61,6	1,5044	4,2550
5	73,8	1,2829	4,2550

Table 2.2: Détermination du paramètre de maille de la cuprite.

Dans le tableau 2.2, on voit que le paramètre de la maille cubique calculé est proche de la valeur de la littérature qui vaut $a = 4,2696 \text{ Å}$.

2.5 Préparation des nanofluides cuprite/glycérol

2.5.1 Généralités

La mise en suspension des nanoparticules métalliques ou des oxydes et le contrôle de la stabilité de ces suspensions sont des enjeux majeurs en vue d'applications thermiques et biomédicales par exemple. Le paragraphe suivant explicite les différents paramètres à prendre en compte pour la préparation d'un nanofluide stable dans le temps.

Un nanofluide est une dispersion colloïdale de particules dans un solvant généralement aqueux ou peu visqueux. Afin de rendre la suspension homogène et stable, des interactions répulsives entre les nanoparticules sont nécessaires pour éviter leur agglomération.

La stabilisation des dispersions diluées de particules chargées peut être décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Elle donne la hauteur de la barrière énergétique nécessaire pour éviter les contacts entre particules, c'est la stabilité cinétique. La stabilité de la suspension résulte d'un équilibre entre les forces attractives et répulsives entre les particules. Les forces qui vont à l'encontre de la stabilité sont les forces attractives de type Van der Waals, magnétiques ou le poids.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

La stabilisation de la suspension a une *contribution électrostatique* ou bien *stérique par adsorption* de macromolécules à la surface des particules, créant ainsi un volume exclu.

Les paramètres à considérer pour obtenir une suspension électrostatique stable sont : le pH de la solution, la nature et la concentration des électrolytes (force ionique) [17], tandis que les facteurs influençant la stabilité stérique sont multiples comme la force d'interaction surface-macromolécule, le taux de couverture de la surface des particules, la taille des particules adsorbées [18].

2.5.2 Synthèse des nanofluides

L'objectif principal de notre étude expérimentale est l'étude de l'effet de la taille et de la concentration des nanoparticules de cuprite (Cu_2O) sur la viscosité et la conductivité thermique des liquides lors de leur mise en suspension stable. Le liquide choisi comme milieu caloporteur est le glycérol (Glycerol for molecular biology, 99%) dans lequel les nanoparticules peuvent rester en suspension stable grâce à sa viscosité relativement importante et à la faible masse des nanoparticules. Nous avons fait ce choix pour deux raisons : d'une part le glycérol est chimiquement inerte vis à vis de la cuprite et aucune réaction chimique ne changera la nature chimique des nanoparticules de cuprite. D'autre part aucun agent chimique ne sera utilisé pour stabiliser les nanoparticules en suspension dans le glycérol ce qui évite toute influence qui pourrait masquer les effets à étudier.

Afin d'éviter tout chevauchement des résultats dus à la résolution des appareils de caractérisations lors de l'étude en fonction de la taille des nanoparticules, nous avons choisi deux tailles assez différentes de nanoparticules : 7 nm et 150 nm. Les nanoparticules de 7 nm de diamètre ont été préparées au laboratoire par décomposition thermique et les nanoparticules de 150 nm de diamètre proviennent de la société Aldrich (figure 1).

Différentes concentrations de nanoparticules ont été préparés.

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

Type de nanoparticules	Liquide porteur	Taille de nanoparticules	ϕ (%)
Cu ₂ O	Glycérol	7 nm	0,63-0,31-0,16-0,078
Cu ₂ O	Glycérol	150 nm	0,63-0,31-0,16-0,078

Table 2.3: Informations sur les nanofluides préparés à base de nanoparticules de cuprite.



Figure 2.10: Nanofluides Cu₂O/glycérol préparés pour les études thermiques et rhéologiques.

2.6 Conclusion

En se basant sur le travail effectué par XIAOWANG LIU [8] qui a synthétisé des clusters d'oxydes de cuivre en utilisant seulement l'acéthyl-acétonate de cuivre(II) et l'oleylamine, nous avons amélioré la synthèse en ajoutant un autre *surfactant* : l'acide oléique 90% ou le trioctylamine [14, 15] qui sont connus pour être des surfactants efficaces dans la protection de surface des nanoparticules lors de la phase de croissance. L'utilisation d'un tel surfactant permet d'éviter l'agglomération grâce à la longueur de sa chaîne carbonée. Nous avons pu ainsi synthétiser des nanoparticules de cuprite bien séparées.

Le choix de la méthode de synthèse par *décomposition thermique* est imposée par l'utilisation finale de ces nanoparticules qui seront mises en suspension dans des liquides hôtes pour en renforcer les propriétés thermiques. Cette mise en œuvre pratique, qui pourrait avoir des applications techniques dans l'industrie, nécessite une méthode de synthèse à rendement élevé, ce que permet *la décomposition thermique* puisque son rendement peut aller jusqu'à 17% en masse

CHAPITRE 2. SYNTHÈSE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PRÉCUSEURS ORGANOMÉTALLIQUES

de nanoparticules par rapport à la masse de précurseur utilisée.

D'autre part nous avons vu que cette méthode de synthèse a permis de produire des nanoparticules sphériques et de taille bien définie, cela nous permet de considérer ces nanoparticules comme assez proches des modèles théoriques élémentaires disponibles, facilitant ainsi la vérification expérimentale des modèles en vigueur dans le domaine des nanofluides thermiques.

Bibliographie

- [1] D. UNG. *Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques : fils d'argent auto-organisés*. Université Paris 7, (2005) 16-17.
- [2] H. Sakuma, K. Ishii. *Gas flow sputtering: Versatile process for the growth of nanopillars, nanoparticles, and epitaxial thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321** (2009) 872-875.
- [3] Y. Singh, J.R.N. Javier, S. H. Ehrman, M. H. Magnusson, K. Deppert. *Approaches to increasing yield in evaporation/condensation nanoparticle generation*. Journal of Aerosol Science **33** (2002) 1309-1325.
- [4] D. K. Lee, Y. H. Kim, X. L. Zhang, Y. S. Kang. *Preparation of monodisperse Co and Fe nanoparticle using precursor of M^{2+} -oleate₂ ($M = Co, Fe$)*. Current Applied Physics **6** (2006) 786-790.
- [5] R. Benoit, F. Warmont, V. Meynen, K. De Witte, P. Cool, M. T. Delapierre, M-L. Sabounji. *Optimisation of the surface properties of SBA-15 mesoporous silica for in-situ nanoparticle synthesis*. Microporous and Mesoporous Materials **120** (2009) 2-6.
- [6] J. P. DAHL, A. C. SWXTENDXZK. *Energy bands in curous oxide*. J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press. 27 (1966) 931-942.

- [7] Y. M. Lu, C. Y. Chen, M. H. Lin. *Effect of hydrogen plasma treatment on the electrical properties of sputtered N-doped cuprous oxide films*. Thin Solid Films. **480-481** (2005) 482-485.
- [8] X. Liu, B. Geng, Q. Du, J. Ma, X. Liu. *Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles through a single-precursor route*. Materials Science and Engineering A. **448** (2007) 7-14.
- [9] L. Huang, F. Peng, H. Yu, Hongjuan Wang. *Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion*. Solid State Sciences **11** (2009) 129-138.
- [10] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh. *Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film*. Thin Solid Films. **517** (2009) 6700-6706.
- [11] P. He, X. Shen, H. Gao. *Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption*. Journal of Colloid and Interface Science. **284** (2005) 510-515.
- [12] A. L. Daltin, A. A., J. P. Chopart. *Potentiostatic deposition and characterization of cuprous oxide films and nanowires*. Journal of Crystal Growth. **282** (2005) 414-420.
- [13] L. Zhang, R. He, H. C. Gu. *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied Surface Science. **253** (2006) 2611-2617.
- [14] H. Shao, Y. Huang, H. L., Yong, J. Suh, C. O. Kim. *Effect of PVP on the morphology of cobalt nanoparticles prepared by thermal decomposition of cobalt acetate*. Current Applied Physics. **6s1** (2006) e195-e197.
- [15] C. Evangelisti, N. Panziera, M. Vitulli, P. Pertici, F. Balzano, G. U.Barretta, P. Salvadori. *Supported rhodium nanoparticles obtained by Metal Vapour Synthesis as catalysts in the preparation of valuable organic compounds*. Applied Catalysis A: General **339** (2008) 84-92.

BIBLIOGRAPHIE

- [16] M. Pauly, B. P. Pichon, A. Demortière, Julie Delahaye, C. Leuvrey, G. Pourroy, S. B. Colin. *Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique*. Superlattices and Microstructures **46** (2009) 195-204.
- [17] L. Vayssieres. *On the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions*. International Journal of Nanotechnology **2 4** (2005) 411-439.
- [18] J.-P. Jolivet, C. Chaneac , E. Tronc. *Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks*. Chemical Communications **5** (2004) 481-487.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 3

Rhéologie des nanofluides

Sommaire

3.1	Introduction	29
3.2	Rappels de rhéologie	30
3.2.1	Grandeurs rhéologiques	30
3.3	Les rhéomètres	31
3.3.1	Présentation	31
3.3.2	Les rhéomètres rotatifs	33
3.4	Quelques lois rhéologiques des suspensions	34
3.4.1	Présentation	34
3.4.2	Loi d'EINSTEIN	35
3.4.3	Lois des suspensions concentrées	35
3.5	Protocoles et résultats expérimentaux	36
3.5.1	But de l'étude et rappels sur les échantillons à étudier	36
3.5.2	Viscosité dynamique	36
3.6	Conclusion	41

3.1 Introduction

Les progrès importants en physique et chimie ont permis dès la fin des années 90 la synthèse des particules de dimensions nanométriques, qui, dispersées dans un liquide porteur, constituent des nanofluides; leur synthèse répondait au besoin d'améliorer la diffusivité thermique des liquides de refroidissement en y ajoutant une phase solide (nanoparticules métalliques) de meilleure conductivité thermique et qui reste en suspension stable.

L'augmentation annoncée de la conductivité thermique de ces suspensions a atteint des niveaux inexplicables et très différents de ceux prévus par les modèles classiques. Ce sujet a donc suscité un grand intérêt ces dernières années car il conjugue des aspects fondamentaux (échanges thermiques aux interfaces à petite échelle) et appliqués. Concernant ce dernier point, il faut quantifier précisément le bilan énergétique global de l'écoulement d'un nanofluide, c'est-à-dire connaître entre autres sa *viscosité* car un écoulement visqueux dissipe de l'énergie par frottement interne au fluide.

La rhéologie des nanofluides a donné lieu à beaucoup moins de recherches que le comportement thermique, et jusqu'à notre époque, l'analyse des propriétés rhéologiques des nanofluides reste superficielle. La prédominance des effets de surface et l'influence du mouvement brownien sont les deux éléments distinguant une suspension classique d'un nanofluide. Tant d'un point de vue thermique que rhéologique, la présence d'agrégats et leur taille auront une influence sur les propriétés de transport des nanofluides.

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude de la viscosité des nanofluides que nous avons préparés, pour différentes concentrations et différentes températures.

3.2 Rappels de rhéologie

3.2.1 Grandeurs rhéologiques

La rhéologie étudie l'écoulement ou la déformation d'un corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées. Si on considère le fluide en écoulement sous cisaillement continu représenté figure 3.1, trois grandeurs fondamentales permettent de décrire les déformations du fluide :

- la *contrainte de cisaillement* notée en général τ exprimée en N/m^2 ;
- le *taux de cisaillement* (ou gradient de vitesse) noté en général $\dot{\gamma} = v/d$, exprimé en s^{-1} ;
- la *viscosité dynamique* de cisaillement η exprimée en Pa.s.

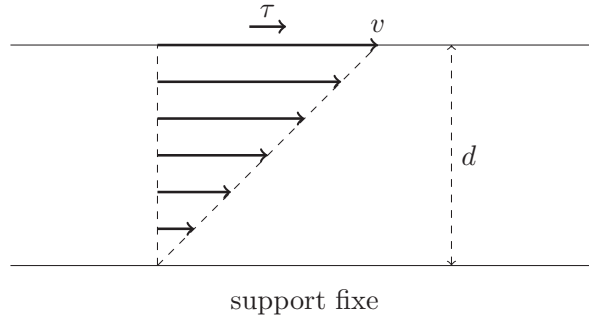


Figure 3.1: Fluide sous cisaillement continu : v est la vitesse de la lame supérieure de fluide par rapport au support fixe et d est l'épaisseur de la couche de fluide considérée.

Dans le cas important des fluides *newtoniens*, la viscosité dynamique ne dépend pas du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, elle est donc constante à paramètres thermodynamiques constants. On peut définir la viscosité dynamique d'un fluide newtonien par la relation :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

avec $\eta = \text{cste}$. Bon nombre de liquides simples comme l'eau, certaines huiles ou le **glycérol** sont newtoniens. Ce modèle convient également aux cas des suspensions diluées dont la concentration volumique en particules ne dépasse pas quelques pourcents. On définit encore la viscosité cinématique ν est définie par:

$$\nu = \eta / \rho \quad (3.2)$$

avec ρ est la masse volumique du fluide exprimée en kg/m^3 . La viscosité cinématique s'exprime en m^2/s ou en Stokes ($1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$).

3.2.1.1 Puissance dissipée dans le fluide par la contrainte

Un écoulement visqueux dissipe de l'énergie mécanique par frottement interne au fluide. La puissance mécanique dP_f dissipée par la force élémentaire $dF = \tau dS$ s'exprime par :

$$dP_f = d\vec{F} \cdot \vec{v} \quad (3.3)$$

On en déduit la puissance volumique dissipée pour un fluide newtonien : $P_f^v = \frac{dP_f}{dx dy dz} = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2$. Plus la viscosité dynamique est importante plus il y a de puissance mécanique dissipée par les forces visqueuses au sein du fluide en écoulement. Au niveau du bilan énergétique d'une machine (moteur, compresseur, ...) cette perte est néfaste et doit être limitée. Il est donc important de chiffrer l'influence des nanoparticules en suspension sur la viscosité dynamique du nanofluide.

3.3 Les rhéomètres

3.3.1 Présentation

Les rhéomètres permettent d'obtenir des rhéogrammes qui servent à décrire les propriétés d'écoulement d'un matériau. La représentation la plus courante consiste à exprimer la variation de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Il existe au moins deux grandes familles de rhéomètres : les rhéomètres rotatifs et les rhéomètres capillaires.

Nous disposons au laboratoire d'un rhéomètre rotatif **Malvern Kinexus** (figure 3.2), avec lequel nous avons déterminé la viscosité dynamique de nos suspensions en utilisant une géométrie cône-plan. Cet appareil permet un contrôle en contrainte et en vitesse, il est équipé d'éléments Peltier qui permettent d'assurer une régulation de température avec une résolution de 0,01 °C, entre -40 °C et +200 °C.



Figure 3.2: Rhéomètre Kenixus avec ses géométries cônes.

Nous donnons maintenant une description succincte des principaux résultats concernant le fonctionnement de ce type d'appareil.

3.3.2 Les rhéomètres rotatifs

3.3.2.1 Présentation

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une en rotation autour de son axe (le rotor) et l'autre immobile (le stator). Il existe trois géométries rotor/stator différentes : plan-plan, cône-plan ou bien encore à cylindres coaxiaux (plus communément appelée géométrie de Couette). Les grandeurs rhéologiques accessibles sont d'une part le taux de cisaillement déterminé à partir de la géométrie de la surface et de la vitesse de rotation, et d'autre part, la contrainte de cisaillement mesurée à partir du couple à appliquer pour maintenir le mouvement du rotor. Ces deux grandeurs permettent d'établir le rhéogramme. $\tau = f(\dot{\gamma})$, signature de l'écoulement du matériau, et d'en déduire la viscosité dynamique par

exemple.

Nous avons utilisé la géométrie cône-plan dont nous rappelons maintenant quelques résultats.

3.3.2.2 La géométrie cône-plan

Dans cette géométrie, le fluide est cisailé entre un cône mobile caractérisé par son rayon r et son angle α , et un plan fixe.

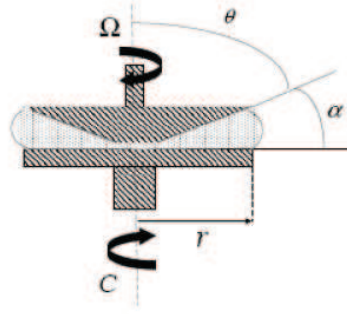


Figure 3.3: Géométrie cône-plan.

Avec les notations de la figure 3.3 les grandeurs rhéologiques sont données par les expressions suivantes [1] :

$$\dot{\gamma} = \Omega / \alpha \quad (3.4)$$

et

$$\tau = \frac{3C}{2\pi r^3} \quad (3.5)$$

avec C le couple.

Comme le montre l'équation (3.4), le taux de cisaillement est indépendant du rayon r . Cette géométrie présente donc l'avantage d'un cisaillement uniforme et constant dans tout l'entrefer entre le cône et le plan, ce qui engendre une déformation homogène du liquide. Par contre la déformation de la surface libre à haute vitesse de rotation peut constituer un inconvénient notable. Par exemple, à haut cisaillement, un phénomène d'éjection de la matière peut intervenir, le volume mesuré diminue ce qui entraîne une chute du couple transmis.

3.3.2.3 La rhéométrie oscillante

Cette technique de mesure rhéologique consiste à imposer un mouvement harmonique au fluide avec les géométries précédemment citées. Ces déformations permettent d'obtenir les propriétés *viscoélastiques* du fluide.

Le glycérol pur et les nanofluides $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ que nous avons synthétisés étant **newtoniens**, ils ne présentent pas de propriétés visco-élastiques, nous n'avons pas pratiqué par conséquent de rhéométrie en mode oscillant sur nos échantillons.

3.4 Quelques lois rhéologiques des suspensions

3.4.1 Présentation

Dans le domaine des nanofluides, on peut distinguer deux types de suspensions. Une suspension diluée se caractérise par une très faible fraction volumique en espèce solide. Les particules étant très éloignées les unes des autres, aucune interaction à courte ou longue distance ne vient perturber leur trajectoire. Pour ce type de suspension, la viscosité augmente linéairement en fonction de la concentration en éléments solides. Les suspensions concentrées, que nous n'avons pas étudiées, sont caractérisées par des concentrations volumiques qui dépassent 50%.

La littérature contient de nombreuses équations gouvernant la viscosité dynamique d'une suspension η à partir de la viscosité dynamique du fluide hôte η_0 et de la fraction volumique en espèces solides ϕ ou C .

3.4.2 Loi d'Einstein

EINSTEIN a été le premier qui a étudié l'évolution de la viscosité d'une suspension diluée en fonction de la fraction volumique de solide [2]. Il a lié la viscosité à la dissipation d'énergie dans la suspension par des particules sphériques et rigides. EINSTEIN a finalement abouti à une relation simple valable uniquement dans le cas d'une suspension très diluée ($\phi \leq 0,02$) de sphères monodisperses [2, 3] :

$$\eta_{nf} = \eta_f (1 + 2,5 \phi) \quad (3.6)$$

avec $\phi = \frac{V_s}{V_s + V_f}$ la fraction volumique de solide, V_s le volume de la phase solide en suspension et V_f le volume du fluide hôte.

À l'ordre 2 en ϕ , la formule d'EINSTEIN s'écrit :

$$\eta_{nf} = \eta_f \left(1 + 2,5 \phi + k_2 \phi^2 \right) \quad (3.7)$$

avec k_2 compris entre 5,2 et 6,2.

3.4.3 Lois des suspensions concentrées

Dans le domaine des suspensions concentrées ($\phi > 0,5$), des relations empiriques ou semi-empiriques basées en partie sur la relation d'EINSTEIN ont été développées [2]. Dans ce domaine, la viscosité de la suspension n'est plus essentiellement gouvernée par la viscosité du fluide hôte et la fraction volumique solide mais elle dépend également de l'organisation optimale de cette fraction solide à sec, caractérisée par la compacité maximale d'empilement granulaire ϕ_m . Trois relations sont fréquemment utilisées dans le domaine des suspensions concentrées (table 3.2).

Nom de l'équation	Équation
Mooney [2]	$\eta_{nf} = \eta_n \exp \left(\frac{25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right)$
Krieger-Dougherty [4]	$\eta_{nf} = \eta_n \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2,5\phi_m}$
Quémada [5]	$\eta_{nf} = \eta_n \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2}$

Table 3.1: Quelques modèles semi-empiriques de la viscosité dynamique pour des suspensions concentrées.

3.5 Protocoles et résultats expérimentaux

3.5.1 But de l'étude et rappels sur les échantillons à étudier

L'objectif de notre étude expérimentale est l'analyse de l'influence de la taille des nanoparticules de cuprite (Cu_2O) sur la viscosité du liquide hôte lorsque l'on passe de l'échelle microscopique (150 nm) à l'échelle nanoscopique (7 nm). Le liquide choisi comme milieu porteur est le glycérol (Glycerol for molecular biology, 99%) dans lequel les nanoparticules peuvent rester en suspension

stable grâce à une viscosité importante. Différentes concentrations volumiques de nanoparticules ont été utilisées.

Type de nanoparticules	Liquide hôte	Taille des nanoparticules	ϕ (%)
Cu ₂ O	Glycérol	7 nm	0,63-0,31-0,16-0,078
Cu ₂ O	Glycérol	150 nm	0,63-0,31-0,16-0,078

Table 3.2: Informations sur les nanofluides préparés à base de nanoparticules de cuprite.

3.5.2 Viscosité dynamique

3.5.2.1 Viscosité dynamique du glycérol

Nous avons mesuré la viscosité du liquide hôte en fonction de la température, à l'aide du rhéomètre rotatif Khinexus Malvern équipé d'une géométrie cône-plan. Le glycérol est un liquide newtonien dans la plage de températures que nous avons étudiées (0–70 °C). Les résultats sont représentés figure 3.4.

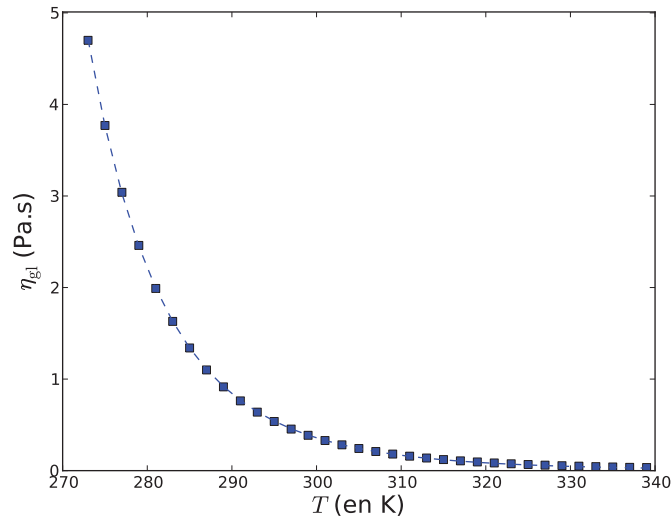


Figure 3.4: Viscosité dynamique du glycérol en fonction de la température absolue T . Mesures obtenues pour une rampe de contraintes de 0,01 Pa à 10 Pa.

La loi d'Arrhenius habituelle [6] ne permet pas une très bonne description des données, en revanche une loi du même type mais légèrement modifiée par Chen [7] pour l'éthylène-glycol

(EG) permet un très bon accord avec nos mesures :

$$\eta_{gl} = A \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (3.8)$$

avec dans le cas du glycérol $A = 4,411 \times 10^{-7}$ Pa.s, $B = 4,098$ K et $T_0 = 130,45$ K avec $R^2 \geq 0,99998$.

3.5.2.2 Viscosité dynamique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol-150 nm}$

Nous avons évalué l'influence sur la viscosité de la mise en suspension de diverses concentrations de nanoparticules de cuprite de diamètre moyen 150 nm. L'ensemble des résultats est représenté figure 3.5 pour les diverses fractions volumiques de nanoparticules que nous avons préparées. Pour chaque température, les mesures obtenues avec une rampe de contraintes de 0,01 Pa à 10 Pa montrent un **comportement newtonien** du nanofluide et ce pour toute concentration étudiée. Cette dernière propriété est couramment observée pour des suspensions diluées ($C_0 \leq 5\%$) de particules sphériques.

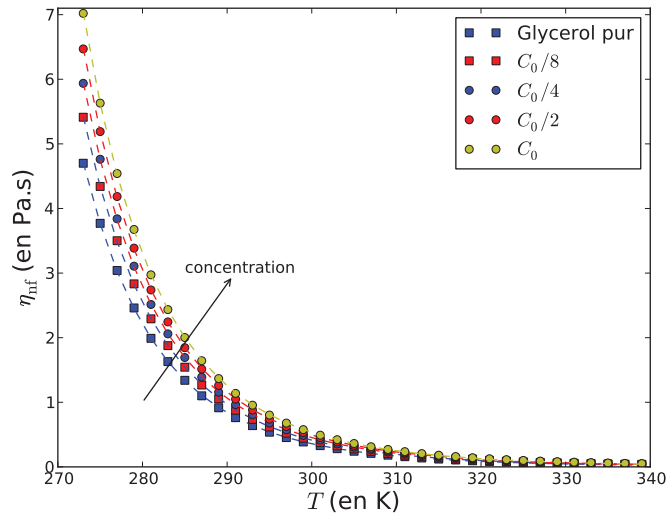


Figure 3.5: Influence de la fraction volumique en nanoparticules sur la viscosité dynamique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol-150 nm}$ avec $C_0 = 0,625\%$. Mesures obtenues pour une rampe de contraintes de 0,01 Pa à 10 Pa.

CHAPITRE 3. RHÉOLOGIE DES NANOFLUIDES

On note plusieurs résultats importants :

1. L'inclusion de nanoparticules augmente considérablement la viscosité dynamique du fluide sur toute la plage de températures étudiées. On observe une augmentation d'environ 50% de la viscosité du fluide pour une fraction volumique maximale $C_0 = 0,625\%$. C'est une augmentation importante qui peut engendrer des pertes mécaniques internes au fluide non négligeables et constituent un handicap pour les applications technologiques.
2. La loi d'évolution de la viscosité avec la température n'est pas modifiée (table 3.3) par l'inclusion des nanoparticules et obéit encore à (3.8). Cette observation peut traduire le fait que, vues les faibles fractions volumiques étudiées, les nanoparticules de 150 nm ne modifient pas considérablement les interactions entre les molécules du glycérol. C'est donc le solvant qui impose la loi de variation de la viscosité avec la température.

ϕ	A (10^{-7} Pa.s)	B (K)	T_0 (K)
0	4,411	4,098	130,450
$C_0/8$	5,486	4,057	131,170
$C_0/4$	5,710	4,085	130,670
$C_0/2$	6,150	4,091	130,560
C_0	6,535	4,103	130,350

Table 3.3: Influence de la fraction volumique ϕ en nanoparticules sur les paramètres de (3.8) pour des nanoparticules de diamètre 150 nm, avec $C_0 = 0,625\%$, $R^2 > 0,99998$.

3. L'augmentation de viscosité entraînée par l'inclusion des nanoparticules trouve son origine dans la dissipation visqueuse supplémentaire due à l'écoulement relatif du fluide hôte et des nanoparticules. Nous suivons le raisonnement qu'Einstein a utilisé pour établir la viscosité d'une suspension diluée de particules microscopiques sphériques, expression [8] que nous rappelons ici :

$$\eta_{nf} = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\phi \right) \quad (3.9)$$

avec η_0 la viscosité dynamique du fluide hôte et ϕ la fraction volumique. Einstein considère les sphères suffisamment éloignées les unes des autres (suspension diluée) pour que l'écoulement du fluide hôte au voisinage d'une sphère ne soit pas perturbé par la présence

des autres sphères. Il ajoute ensuite les effets de chaque sphère et en déduit une **augmentation** de la viscosité du fluide donnée par (3.9) et qui traduit les pertes par frottement autour de ces sphères. Ce modèle reste qualitativement valable comme en témoignent les courbes de la figure 3.5, cependant l'augmentation obtenue avec des nanoparticules est environ 30 fois plus forte que celle prévue par la loi d'Einstein pour des sphères microscopiques. Il n'existe pas à notre connaissance de modèle permettant d'expliquer cet écart.

3.5.2.3 Viscosité dynamique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol-7 nm}$

Nous avons évalué de même l'influence de la mise en suspension de diverses concentrations de nanoparticules de cuprite d'un diamètre moyen de 7 nm cette fois. L'ensemble des résultats est représenté figure 3.6 pour les diverses fractions volumiques de nanoparticules que nous avons préparées. Pour chaque température, les mesures obtenues avec une rampe de contraintes de 0,01 Pa à 10 Pa montrent encore un **comportement newtonien** du nanofluide et ce pour toute concentration étudiée.

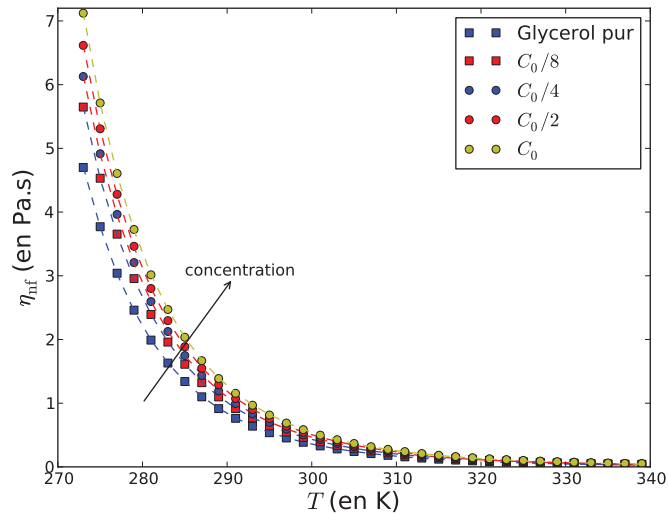


Figure 3.6: Influence de la fraction volumique en nanoparticules sur la viscosité dynamique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol-7 nm}$. Mesures obtenues pour une rampe de contraintes de 0,01 Pa à 10 Pa.

On note plusieurs résultats importants :

1. Comme précédemment l'inclusion de nanoparticules a considérablement augmenté la viscosité dynamique du fluide sur toute la plage de températures étudiées et en des proportions très proches de celles observées avec les nanoparticules de diamètre 150 nm. Ce résultat est important et il traduit le fait qu'à fraction volumique égale, l'augmentation de la viscosité **dépend très peu de la taille** des nanoparticules. Cette observation confirme la discussion du paragraphe précédent puisque le modèle d'Einstein prévoit de même qu'à fraction volumique égale, l'augmentation de la viscosité ne dépend pas de la taille des particules sphériques mais seulement de la concentration volumique : $\phi = V_{np}/V$ avec V le volume du mélange et V_{np} le volume total des nanoparticules.
2. Comme précédemment la loi d'évolution de la viscosité avec la température n'est pas modifiée (table 3.4) par l'inclusion des nanoparticules et obéit encore à (3.8). Nous tirons les mêmes conclusions qu'avec les nanoparticules de diamètre 150 nm.

ϕ	A (10^{-7} Pa.s)	B (K)	T_0 (K)
0	4,411	4,098	130,450
$C_0/8$	5,450	4,083	130,700
$C_0/4$	5,770	4,096	130,500
$C_0/2$	6,190	4,099	130,420
C_0	6,740	4,094	130,500

Table 3.4: Influence de la fraction volumique ϕ en nanoparticules sur les paramètres de (3.8) pour des nanoparticules de diamètre 7 nm, avec $C_0 = 0,625\%$, $R^2 > 0,99998$.

3.6 Conclusion

Notre étude expérimentale de l'influence des nanoparticules de cuprite sur la viscosité dynamique du glycérol a abouti à plusieurs résultats importants et originaux.

L'inclusion dans le glycérol de nanoparticules sphériques de Cu_2O en faibles proportions modifie considérablement la viscosité du glycérol, près de 50% d'augmentation pour une fraction volumique $C_0 = 0,625\%$. L'inclusion des nanoparticules ne change pas la loi de comportement

du fluide hôte, bien décrite par le modèle de Chen. Cette observation peut traduire le fait que les nanoparticules, en faible concentration, ne modifient pas notablement les interactions entre les particules de glycérol. Ce dernier impose donc sa loi de comportement en fonction de la température.

À fractions volumiques égales, la taille des nanoparticules est sans influence notable sur la viscosité du nanofluide, confirmant la pertinence du modèle d'Einstein qui attribue l'augmentation de la viscosité aux pertes mécaniques par frottements visqueux du fluide hôte sur les nanoparticules.

Afin d'élucider l'importante augmentation de viscosité, dépassant de plus de 30 fois celle prévue par la relation d'Einstein, il nous semble intéressant d'étudier dans l'avenir les propriétés dynamiques du glycérol à l'échelle moléculaire, en présence des nanoparticules. Un projet de réservation de temps de faisceau de neutrons a été initié dans ce sens.

Ces augmentations considérables de viscosité représentent un obstacle non négligeable à l'utilisation des nanofluides avec des machines telles que les moteurs, les compresseurs, Il est donc important pour l'avenir de tels fluides de pouvoir établir un bilan énergétique qui tient compte de ces aspects mécaniques.

Bibliographie

- [1] J.-P. Guillemin. *Rhéologie de suspensions concentrées de matériaux énergétiques recyclables-Modélisation du temps de coulée*. Thèse soutenue à Saint-Étienne, le 25 janvier (2008).
- [2] J.P. Guillemin, A. Werckerle, L. Brunet, O. Bonnefoy, G. Thomas. *Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée*. *Rhéologie* **10** (2006) 40-48.
- [3] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsu. *Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids-Hysteresis phenomenon*. *International Journal of Heat and Fluid Flow* **28** (2007) 1492-1506.
- [4] L. Struble, G.-K. Sun. *Viscosity of Portland Cement Paste as a Function of Concentration*. *Advn Cem Bas Mat* **2** (1995) 62-69.
- [5] A. M. Wierenga, A. P. Philipse. *Low-shear viscosity of isotropic dispersions of (Brownian) rods and fibres; a review of theory and experiments*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **137** (1998) 355-372.
- [6] R. B. Bird, W. E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Transport phenomena, 2end ed.* John Wiley & Sons (2002).
- [7] H. Chen, S. Witharana, Y. Jin, C. Kim, Y. Ding. *Predicting thermal conductivity of liquid suspensions of nanoparticles (nanofluids) based on rheology*. *Particuology* **7** (2009) 151-157.
- [8] L.D. Landau, E.M. Lifshitz *Fluid mechanics, 2end ed.* Pergamon Press, Oxford (1987), pp 73-75.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 4

Méthode 3ω

Sommaire

4.1	État de l'art	47
4.1.1	Présentation	47
4.1.2	Méthodes transitoires	48
4.2	Méthode 3ω	56
4.2.1	Présentation	56
4.2.2	Théorie de la « ligne chauffante »	60
4.2.3	Méthode 3ω	68
4.3	Limitations de la méthode	86
4.3.1	Rayon fini du fil	86
4.3.2	Influence du rayonnement thermique	87
4.3.3	Influence de la convection et des contacts électriques	88
4.3.4	Effets de bord conductifs du récipient	94
4.3.5	Conséquences	96
4.4	Conclusion générale	99

Nous présentons dans ce chapitre le principe et la mise en œuvre de la méthode 3ω en caractérisation thermique des liquides. Il s'agit d'une variante de la méthode transitoire qui présente

l'intérêt de fonctionner avec de faibles excitations, limitant ainsi l'influence de convection naturelle.

Nous avons adapté cette méthode à la mesure de la conductivité thermique des nanofluides, synthétisés en général en petites quantités.

Nous avons conduit une étude détaillée des limitations de la méthode afin d'estimer la précision des mesures et de valider l'utilisation d'un dispositif aussi simple et bon marché pour la caractérisation thermique des nanofluides.

4.1 État de l'art

4.1.1 Présentation

Au fil des années de nombreuses techniques ont été élaborées pour mesurer la conductivité thermique des liquides. Un certain nombre de ces techniques sont également utilisées pour les nanofluides. Nous avons rassemblé figure 4.1 une classification des principales techniques de mesure disponibles aujourd'hui, on distingue principalement les méthodes dites *transitoires* des méthodes *quasi-statiques*.

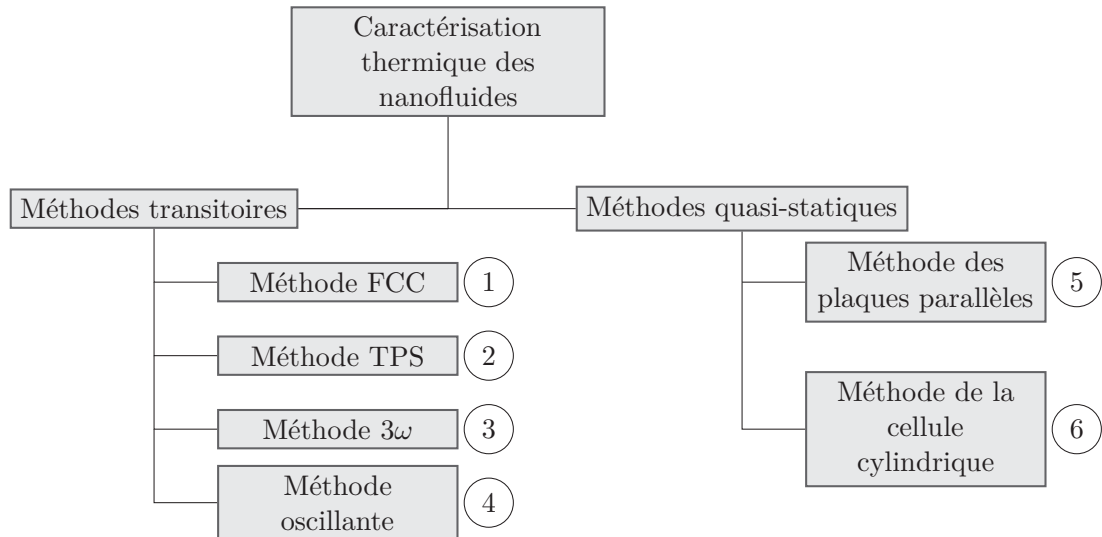


Figure 4.1: Classement des principales méthodes de caractérisation thermique des liquides disponibles aujourd'hui. Le chiffre indique la prééminence de la méthode dans un classement fondé sur le nombre de publications, d'après [1].

4.1.2 Méthodes transitoires

Les méthodes transitoires utilisent la génération « brutale » de chaleur dans l'échantillon à caractériser grâce à l'effet Joule produit dans une ligne chauffante, en général métallique, mise en contact thermique avec l'échantillon. On mesure alors la rapide¹ variation temporelle $\Delta T(t)$ de la température de la ligne chauffante qui résulte de cette excitation thermique brève, via la variation de sa résistance électrique $\Delta R(t)$.

Les méthodes transitoires présentent les avantages suivants :

- elles sont beaucoup plus rapides (quelques minutes au plus) que les méthodes quasi-statiques (jusqu'à quelques heures), permettant ainsi de limiter l'influence de la convection sur les mesures ;
- elles permettent de déterminer à la fois la conductivité thermique et la chaleur spécifique du milieu à caractériser ;
- la ligne chauffante peut être utilisée à la fois comme source d'excitation thermique et comme thermomètre, éliminant ainsi les problèmes délicats de placement relatif précis du capteur et de la source de chaleur. Cette propriété permet même d'envisager dans certains cas très favorables des mesures absolues ne nécessitant théoriquement pas d'étalonnage du dispositif ;
- les grandeurs qui contiennent l'information sont électriques, ce qui facilite grandement la conception du dispositif instrumental, de son interfaçage et rend l'extraction et le traitement des données aisés ;
- aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire ;
- les gammes de conductivité thermique balayées peuvent être importantes : de 0,01 W/mK à 100 W/mK.

Bien évidemment ces méthodes ont aussi quelques inconvénients, peu nombreux cependant :

¹Les méthodes transitoires doivent cette appellation à la rapide et brève variation de température qui résulte de l'excitation thermique brutale de la ligne chauffante. On limite volontairement la durée de la mesure afin de rester dans le régime transitoire.

- la ligne chauffante doit avoir un rayon a_1 très faible (devant les dimensions du récipient) ce qui peut compliquer l'installation du fil et sa manipulation (les rayons courants sont de l'ordre de 10 à 25 μm) ;
- la longueur L du fil doit vérifier de préférence la relation $L/a_1 \gg 1$ afin de limiter les erreurs dues aux effets de bord des contacts électriques et à la convection. Cette contrainte n'est pas facile à réaliser lorsque l'on doit caractériser de très petits échantillons.
- le milieu à caractériser doit être isolant pour que le courant électrique $i(t)$ qui traverse le filament chauffant ne traverse pas aussi une partie du fluide. En général on utilise une gaine isolante en téflon ou en kapton de très faible épaisseur $e \leq a_1$. Ces deux matériaux présentent l'intérêt d'être d'assez bons conducteurs thermiques et d'introduire de très faibles erreurs dans la détermination des caractéristiques thermiques du fluide sondé.

Nous décrivons succinctement trois des six méthodes rappelées figure 4.1. Nous nous limitons volontairement à des méthodes transitoires car elles sont systématiquement utilisées dans les publications récentes.

4.1.2.1 Méthode FCC

La méthode du Fil Chaud à excitation Constante, plus connue sous l'appellation anglo-saxonne THW (Transient Hot Wire), utilise un très fin fil de platine qui plonge dans le fluide à caractériser. Un courant électrique constant est brutalement mis en circulation dans le fil, y provoquant par effet Joule le dégagement d'une énergie thermique constante qui chauffe le fluide environnant. Plus la conductivité thermique du liquide environnant est grande, plus l'augmentation de température du fil est faible. C'est ce principe qui est utilisé pour mesurer la conductivité thermique. L'expérience dure un maximum de 10 à 200 secondes, elle est donc très rapide. Le fil de platine sert à la fois de source d'énergie thermique et de capteur de température.

Cette méthode obéit à la théorie de la ligne chauffante développée par Carslaw et Jaeger [2] et la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ du fil de rayon a_1 est donnée en bonne approximation

pour des temps t assez longs devant $t_\ell = a_1^2/4\alpha$ par la relation :

$$\Delta T(a_1, t) \approx \frac{\dot{q}_{\text{DC}}}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\alpha t}{a_1^2} - \frac{\dot{q}_{\text{DC}}\gamma}{4\pi\lambda} \quad (4.1)$$

avec λ la conductivité thermique du fluide, α sa diffusivité thermique, $\dot{q}_{\text{DC}}$ la puissance linéique dégagée par effet Joule dans le fil de platine et γ la constante d'Euler.

On peut facilement déterminer la conductivité thermique λ du milieu dans lequel plonge le fil en utilisant (4.1) à partir de l'enregistrement de la température instantanée du fil chauffant, à condition de connaître avec précision la puissance thermique linéique $\dot{q}_{\text{DC}}$.

Nous avons représenté figure 4.2 l'allure typique de $\Delta T(a_1, t)$ en fonction de $\ln t$, dans le cas de l'eau pure à température et pression ambiantes, avec :

- $\lambda = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $c = 4,2 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
- $a_1 = 25 \text{ }\mu\text{m}$;
- $\dot{q}_{\text{DC}} = 1,0 \text{ W.m}^{-1}$.

En mesurant la température du filament chauffant à deux instants t_a et $t_b > t_a$ séparés par un intervalle de temps convenable, et vérifiant tous deux l'approximation $t \gg t_\ell = a_1^2/4\alpha$, on obtient très simplement la conductivité thermique du milieu par la relation :

$$\lambda = \frac{\dot{q}_{\text{DC}}}{4\pi} \frac{\ln t_b/t_a}{\Delta T_b - \Delta T_a} \quad (4.2)$$

On notera qu'en représentation semi-logarithmique (figure 4.2), les points a et b utilisés pour le calcul de λ sont situés sur la partie linéaire de la courbe. Ceci facilite beaucoup le choix, à partir des résultats expérimentaux, de points a et b convenables pour le calcul de λ .

D'autre part, pour tout instant $t > t_\epsilon$, les points qui s'écartent de la droite en représentation semi-logarithmique témoignent de l'apparition des limitations intrinsèques de la méthode comme :

- les effets de bord conductifs du récipient ;

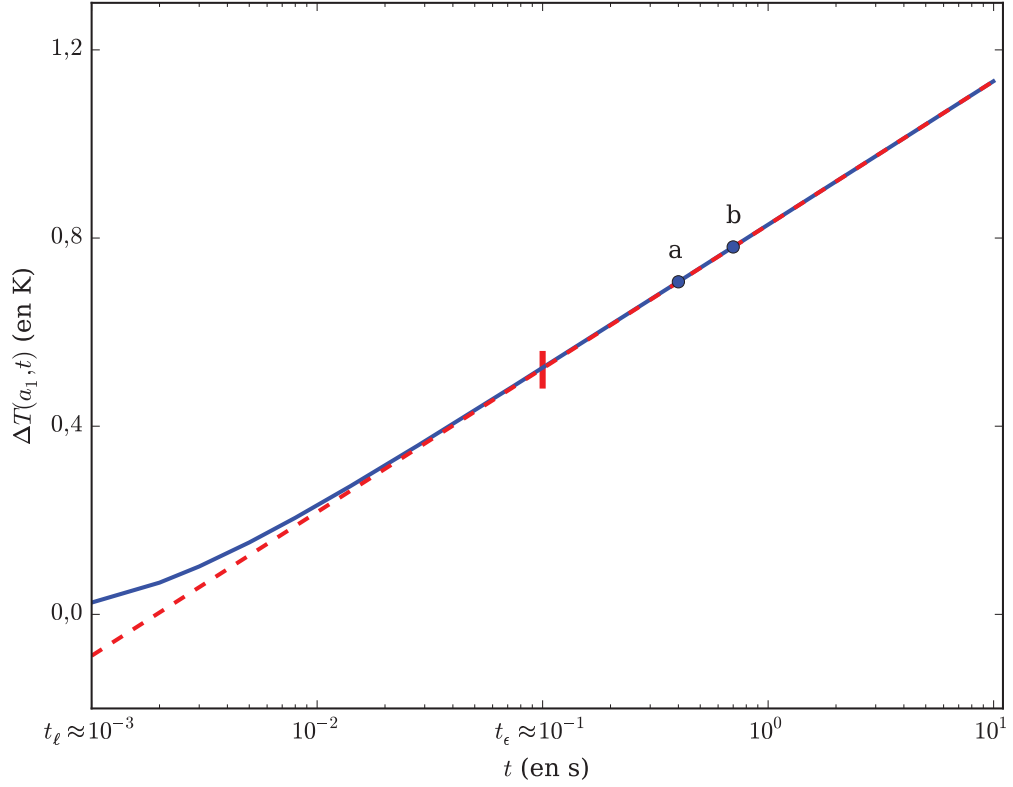


Figure 4.2: Représentation en échelle semi-logarithmique de la variation $\Delta T(a_1, t)$ de la température du filament chauffant plongeant dans de l'eau pure. En trait plein, l'allure de $\Delta T(a_1, t)$ exacte. L'expression approchée (4.1) est représentée en tirets. Le trait vertical rouge marque la borne inférieure $t_\epsilon \approx 10^2 t_\ell$ du domaine d'application de la relation (4.1) pour le calcul de λ .

- les effets de bord conductifs des contacts électriques du fil chauffant ;
- la convection.

Nous avons représenté figure 4.3 le schéma de principe d'un montage utilisé pour exciter le fil chauffant et déterminer sa variation de température $\Delta T(a_1, t)$. On utilise en général une carte d'acquisition connectée à un ordinateur pour acquérir et traiter les signaux informatiques.

On peut désormais trouver de telles sondes de conductivité thermique commercialisées par des industriels. Malheureusement elles sont très coûteuses par rapport à la relative simplicité du capteur et sont souvent mal adaptées à la caractérisation de faibles quantités.

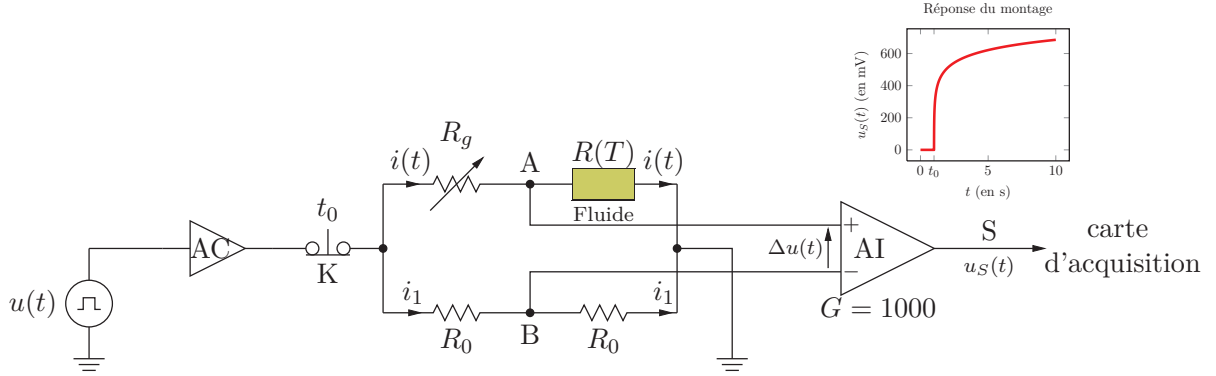


Figure 4.3: Montage comportant un pont de Wheatstone utilisé en méthode FCC pour déterminer la variation de température du fil de platine. AC : Amplificateur de Courant, AI : Amplificateur d'Instrumentation de gain $G=1000$. En encart la tension $u_S(t)$ est l'image électrique de la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ du fil chauffant.

4.1.2.2 Méthode 3ω

La méthode 3ω est une autre variante de la méthode transitoire qui utilise cette fois un courant électrique harmonique $i(t) = \hat{I} \cos \omega_0 t$ plutôt qu'un courant constant comme en méthode FCC. Avec les moyens modernes de détection (amplificateur à détection synchrone, amplificateur d'instrumentation, analyse harmonique, ...) cette méthode permet d'utiliser des courants excitateurs de faibles amplitudes, limitant ainsi les pertes par rayonnement thermique, ainsi que l'influence de la convection dans le liquide et l'apparition des phénomènes non linéaires d'auto-échauffement du liquide et du fil chauffant.

Le courant harmonique $i(t)$ génère par effet Joule au sein du filament une puissance thermique de pulsation $\omega = 2\omega_0$ qui engendre elle-même une variation de la température du fil, et donc de sa résistance électrique, comportant chacune une composante de pulsation $2\omega_0$. Finalement la tension électrique aux bornes du fil présentera une très faible composante harmonique (quelques μV) de pulsation $\omega = 3\omega_0$ qui contient toute l'information sur le processus de chauffage et donc sur les propriétés thermiques du fluide. C'est de la détection de cette tension que la méthode tire son nom.

C'est Cahill [3] qui a proposé pour la première fois les équations qui régissent en méthode

3ω , la variation harmonique de température $\Delta T(t)$ d'un mince ruban chauffant (figure 4.4) de largeur $2b$, déposé par pulvérisation sur un substrat solide isolant.

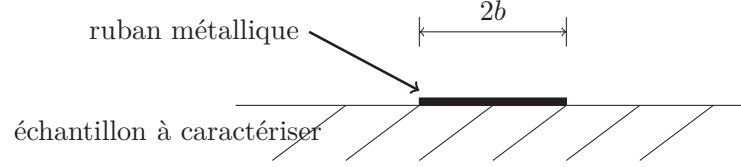


Figure 4.4: Ruban métallique de largeur $2b$ déposé par pulvérisation sur un substrat semi-infini à caractériser.

En supposant le substrat semi-infini, Cahill a montré que l'amplitude $\Delta\hat{T}$ de la température moyennée sur toute la largeur du ruban est donnée par :

$$\Delta\hat{T} = \frac{P}{L\pi\lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2 kb}{(kb)^2(k^2 + q^2)^{1/2}} dk \quad (4.3)$$

avec P/L l'amplitude de la puissance électrique linéique apportée au ruban par effet Joule, $1/q = (\alpha/i2\omega)^{1/2}$ et $i = \sqrt{-1}$.

La méthode a été principalement appliquée à la caractérisation thermique des solides isolants et des couches minces [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Nous étudions plus en détails l'application de la méthode 3ω au cas des liquides au paragraphe 4.2.

4.1.2.3 Méthode TPS

La méthode de la source plane transitoire (TPS : Transient Plate Source) est une autre variante de la méthode transitoire qui utilise cette fois un filament chauffant enroulé en double spirale (figure 4.5) qui sert à la fois de capteur de température et de source d'excitation thermique du fluide. Le capteur est protégé par une gaine de kapton souple qui permet une utilisation polyvalente (liquides, solides, gels, ...), il doit cependant être entièrement immergé dans le milieu à caractériser.

Lorsque le capteur est excité par une puissance électrique constante son élévation de température

est donnée [1] par :

$$\Delta T(\tau) = \frac{1}{\alpha_R} \left[\frac{R(\tau)}{R_0} - 1 \right] \quad (4.4)$$

avec α_R le coefficient de température de la résistance R du capteur, R_0 la résistance électrique du capteur quand $\tau = 0$ et $\tau = \sqrt{t\alpha/a_1^2}$, avec t le temps, α la diffusivité thermique du fluide et a_1 le rayon de la double spirale.

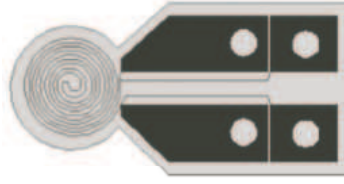


Figure 4.5: Sonde utilisée en méthode TPS pour exciter thermiquement l'échantillon et mesurer la température du filament chauffant.

La température du filament chauffant est donnée [1] en absence de convection par :

$$\Delta T(\tau) = \frac{W}{\pi^{\frac{3}{2}} a_1 \lambda} D(\tau) \quad (4.5)$$

avec W la puissance électrique reçue par la sonde et :

$$D(\tau) = \int_0^\tau d\sigma \sigma^{-2} \int_0^1 \nu d\nu \int_0^1 u du \times \exp\left(\frac{-u^2 - \nu^2}{4\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{u\nu}{2\sigma^2}\right) \quad (4.6)$$

I_0 est une fonction de Bessel modifiée et $D(\tau)$ un facteur géométrique.

La méthode TPS a été utilisée [10] pour déterminer la conductivité thermique du nanofluide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Les principaux inconvénients de ce capteur sont le prix de sa commercialisation (en 2008 plus de 10000 € avec l'instrumentation) et ses dimensions qui le rendent difficile à utiliser avec de faibles quantités.

4.2 Méthode 3ω

4.2.1 Présentation

4.2.1.1 Champs d'application de la méthode 3ω

Nous avons vu paragraphe 4.1.2.2 que la méthode 3ω a été initialement mise en œuvre en 1990 par Cahill pour la caractérisation thermique des solides isolants et des couches minces [3]. Depuis cette méthode a suscité beaucoup d'intérêt et de nombreux efforts ont porté d'une part sur l'amélioration de la précision des mesures et d'autre part sur l'adaptation de cette méthode au cas des fluides.

La méthode 3ω a ainsi été appliquée à la caractérisation thermique des liquides [6, 11, 12, 13, 14] et des nanofluides [15, 16, 10, 1].

La grande sensibilité de cette méthode et son caractère absolu ont aussi permis d'envisager son application en caractérisation des écoulements des gaz et des liquides [17, 18, 19].

4.2.1.2 La méthode 3ω en caractérisation des liquides

L'application des méthodes transitoires à la caractérisation thermique des liquides pose le délicat problème de l'apparition de la convection naturelle au sein du fluide. La méthode 3ω n'échappe pas à cette problématique. Nous pouvons évaluer l'impact de la convection naturelle sur la qualité des mesures en comparant, dans l'équation de la chaleur (4.49) au sein du fluide, le terme de transfert d'énergie thermique par advection $\rho_0 c \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T$ au terme de transfert conductif $\lambda \nabla^2 T$. Pour cela on forme le rapport $|\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T|/|\alpha \nabla^2 T|$ avec $\alpha = \lambda/\rho_0 c$ la diffusivité thermique du fluide. En introduisant les nombres adimensionnés de Grashof Gr et de Prandtl Pr définis par [20] :

$$\text{Gr} = \frac{g \beta \delta T L^3}{\nu^2} \quad (4.7)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (4.8)$$

avec g l'intensité du champ de pesanteur, β le coefficient de dilatation du fluide, L une longueur caractéristique de l'écoulement, δT une variation spatiale caractéristique de la température du fluide et $\nu = \eta/\rho$ sa viscosité cinématique, on peut écrire le rapport $|\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T|/|\alpha \nabla^2 T|$ sous la

forme :

$$\frac{|\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T|}{|\alpha \nabla^2 T|} = \text{Gr}^{1/2} \text{Pr} \quad \text{pour Gr grand} \quad (4.9)$$

$$\frac{|\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T|}{|\alpha \nabla^2 T|} = \text{GrPr} = \text{Ra} \quad \text{pour Gr petit} \quad (4.10)$$

avec Ra le nombre adimensionné de Rayleigh défini par :

$$\text{Ra} = \frac{g\beta\delta T L^3}{\alpha\nu} \quad (4.11)$$

Pour estimer si le transfert thermique au sein du fluide est plutôt dû à la convection naturelle ou plutôt à la conduction, on peut calculer les nombres de Grashof, de Prandtl et de Rayleigh. Si Gr est petit devant 1, nous utilisons la relation (4.10), sinon nous utilisons la relation (4.9).

Nous avons évalué les nombres Gr, Pr et Ra dans le cas du glycérol pour deux températures de mesure extrêmes (20 °C et 100 °C) et pour deux configurations : fil sonde horizontal et fil sonde vertical. La table 4.1 rassemble les propriétés physiques du glycérol nécessaires au calcul de ces nombres.

Paramètres	20 °C	100 °C
λ (W/mK)	0,285	0,296
α (10^{-8} m ² /s)	9,24	9,08
ρ (kg/m ³)	1260	1208
η (Pa/s)	1,5	0,015
ν (m ² /s)	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
β (K ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$

Table 4.1: Paramètres physiques du glycérol pur pour deux températures extrêmes.

Fil sonde horizontal : dans ces conditions on peut prendre comme longueur caractéristique L de l'écoulement le rayon a_2 du récipient qui n'a jamais dépassé 1 cm dans notre étude. Le gradient de température est à considérer ici entre le fil et le bord du récipient. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$T_i = 293 \text{ K}$	$\delta T = 1 \text{ K}$	$\delta T = 10 \text{ K}$	$T_i = 373 \text{ K}$	$\delta T = 1 \text{ K}$	$\delta T = 10 \text{ K}$
Gr	$3,5 \times 10^{-3}$	35×10^{-3}	Gr	37,2	372
Pr	12632	12632	Pr	137	137
Ra	44	440	$\text{Gr}^{1/2}\text{Pr}$	835	2638

Pour $T_i = 293 \text{ K}$ le nombre de Grashof étant petit devant 1 on peut utiliser le nombre de Rayleigh pour conclure quant au mode de transfert thermique prépondérant au sein du fluide. On admet couramment que le transfert est principalement conductif tant que $Ra \leq 2000$, ceci est vrai pour chacune des deux variations de température du fil $\delta T = 1 \text{ K}$ et $\delta T = 10 \text{ K}$. On en déduit dans le cas du glycérol qu'à des températures proches de l'ambiante, l'influence de la convection sur nos mesures thermiques est négligeable.

Lorsque la température de mesure T_i augmente, la viscosité cinématique du glycérol diminue fortement ce qui peut engendrer, en présence d'un gradient de température, un mouvement de convection important au sein du fluide comme en témoigne la très forte valeur de $\text{Gr}^{1/2}\text{Pr}$. Dans ces conditions les mesures ne sont plus possibles au bout d'instantes très courts (quelques secondes) et la détermination de la conductivité est rapidement entachée d'erreurs dues à la convection en particulier pour des valeurs de δT importantes. Comme la convection favorise le transfert d'énergie thermique du fil vers le fluide, la température du filament chauffant est plus faible qu'en absence de convection et la conductivité thermique mesurée λ_m est supérieure à la conductivité réelle λ du liquide. On commet alors une erreur *systématique par excès*.

Il faut toutefois noter que les mesures restent très bonnes aux températures proches de l'ambiante ($Ra \ll 2000$). D'autre part elles sont d'autant meilleures que δT est faible. C'est certainement là que réside l'atout majeur de la méthode 3ω par rapport à la méthode FCC. En effet la grande sensibilité des détecteurs synchrones modernes permet de détecter fidèlement les signaux électriques images de variations de température δT du fil inférieures à 1 K , ce que permet difficilement la méthode FCC.

Fil sonde vertical : il faut prendre en compte cette fois la différence de température $\delta T_{\max}$ entre un point du fil (*cf* figure 4.6), où elle est maximale, et les contacts électriques où

elle vaut T_i . La longueur caractéristique L_c à considérer dépend beaucoup de la nature du fluide, elle ne dépasse certainement pas $L_F/2$, la demi-longueur du fil. Seule la partie supérieure du fil génère de la convection dans cette configuration car il n'y a pas d'instabilité de densité dans la partie inférieure². La résolution des équations de la chaleur 2D par la méthode des éléments finis montre que la variation de température maximale du fil $\delta T_{\max}$ n'est que très légèrement supérieure à la variation δT de température moyennée³ sur toute la longueur du fil. Dans cette situation et à température ambiante, le nombre de Rayleigh peut s'écrire $Ra = g\beta\delta T_{\max}L_c^3/\alpha\nu$, avec $L_c \leq L_F/2$ et $\delta T_{\max} \approx \delta T$. Nous avons utilisé des fils de longueur $L_F \approx 2$ cm, donc les valeurs de Ra sont au pire égales à celles du tableau précédent.

δT (K)	0,29	1,16	2,64	4,72	7,45
$\delta T_{\max}$ (K)	0,31	1,25	2,82	5,05	7,97
L_c (cm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\hat{I}$ (mA)	50	100	150	200	250
Ra	1,7	6,83	14,41	27,6	43,5

Table 4.2: Valeurs du nombre de Rayleigh pour du glycérol à 20 °C, sondé par un fil de platine de longueur $L_F = 2$ cm et de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$. On note $\hat{I}$ l'amplitude du courant électrique qui traverse le fil.

Nous avons rassemblé table 4.2 les valeurs de Ra déduites d'une simulation par éléments finis pour du glycérol à 20 °C. Les valeurs obtenues sont très faibles pour des intensités électriques excitatrices allant jusqu'à 150 mA, limite que nous n'avons jamais dépassée dans notre étude.

On retiendra que le positionnement vertical du fil est le plus favorable et que des intensités excitatrices inférieures à 150 mA permettent de négliger l'effet de la convection à température ambiante. Dans ces conditions la méthode 3ω est tout à fait recommandée pour la mesure de la conductivité thermique des liquides simples, c'est pourquoi nous l'avons systématiquement mise

²Il y a cependant une recirculation du fluide. On peut supposer que le fluide chaud en haut du fil se refroidit ensuite au contact des parois latérales du récipient et arrive à la température T_i au niveau du contact inférieur

³Le signal électrique mesurée en méthodes transitoires est l'image de la température du fil **moyennée** sur toute sa longueur.

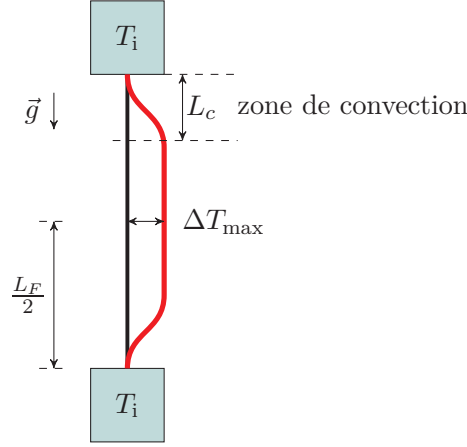


Figure 4.6: En rouge l'allure de la variation de température ΔT du fil chauffant en fonction de la distance au milieu du fil ($z = 0$) en absence de convection notable. En $z = \pm L_F/2$ on a $T = T_i$ et $\Delta T = 0$ et en $z = 0$ on a $\Delta T = \Delta T_{\max}$. La longueur L_c est la longueur caractéristique sur laquelle s'exerce la convection.

en œuvre dans notre étude.

4.2.2 Théorie de la « ligne chauffante »

Tout comme la méthode FCC, La méthode 3ω dérive de la théorie de la **ligne chauffante** idéale développée par Carslaw et Jaeger [2]. Nous présentons les éléments essentiels de cette théorie et nous l'appliquons à la détermination de l'expression de la variation de température d'un fil de platine plongé dans un fluide.

4.2.2.1 Modèle physique idéal

4.2.2.1.1 Présentation du modèle – Équation de la chaleur Le modèle physique **idéal** utilisé dans la méthode de la ligne chauffante est le suivant. Une ligne chauffante **infiniment longue** et **infiniment mince**, conductrice du courant électrique, plonge dans un fluide **immobile** dont la conductivité thermique doit être mesurée. Le fluide est supposé d'**étendues spatiales infinies**. De l'énergie thermique est fournie subitement au fluide grâce à l'effet Joule régnant au sein de la ligne chauffante. L'équation qui gouverne les transferts thermiques dans ce dispositif est l'équation de la chaleur pour un transfert thermique radial (unidimensionnel)

instationnaire, la ligne chauffante étant l'axe de symétrie cylindrique du dispositif. L'équation différentielle de conduction de la chaleur satisfaite par le champ des températures $T(x, y, z, t)$ dans le milieu environnant le fil chauffant s'écrit, dans le système de coordonnées cartésiennes usuelles :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.12)$$

avec $\alpha = \lambda/\rho c$ la diffusivité thermique du milieu (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), λ étant la conductivité thermique du milieu environnant le fil chauffant (en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ étant la masse volumique du fluide (en kg.m^{-3}) et c étant sa capacité thermique massique (en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les caractéristiques physiques du fluide et du fil sont supposées **constantes**, c'est l'**approximation linéaire**.

On note T_i la température initiale du fluide et on écrit $T(r, t) = T_i + \Delta T(r, t)$ la température à un instant t et en un point M du fluide situé à une distance r de la ligne chauffante, avec $\Delta T(r, 0) = 0$. Si on suppose que l'énergie thermique est libérée par la ligne chauffante de manière continue dans le temps entre les instants $t_0 = 0$ et t , alors la variation de température $\Delta T(r, t)$ due à cet échauffement peut s'écrire [2] :

$$\Delta T(r, t) = \frac{1}{4\pi\lambda} \int_0^t \dot{q}(t') e^{-\frac{r^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} \quad (4.13)$$

avec $\dot{q}(t)$ la puissance thermique libérée par unité de longueur du fil chauffant (en W/m). La relation (4.13) est le point de départ de l'application de la méthode de la ligne chauffante en caractérisation thermique.

4.2.2.2 Cas d'une puissance thermique constante

4.2.2.2.1 Présentation Le cas d'une puissance thermique par unité de longueur $\dot{q}(t) = \dot{q}_{\text{DC}}$ *constante* est particulièrement intéressant et peut correspondre par exemple à l'excitation d'un filament métallique par une tension électrique ou un courant électrique d'intensités $\hat{U}$ ou $\hat{I}$ constantes.

Cette situation peut être mise à profit pour déterminer la conductivité thermique d'un fluide de température T_i , c'est la méthode FCC.

4.2.2.2.2 Champ des températures Les propriétés physiques du fluide et de la ligne chauffante étant supposées constantes, on peut écrire ici :

$$\Delta T(r, t) = \frac{\dot{q}_{DC}}{4\pi\lambda} \int_0^t e^{-\frac{r^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} \quad (4.14)$$

En posant le changement de variable $u = \frac{r^2}{4\alpha(t-t')}$ on obtient :

$$\Delta T(r, t) = \frac{\dot{q}_{DC}}{4\pi\lambda} \int_{\frac{r^2}{4\alpha t}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (4.15)$$

On reconnaît la fonction spéciale « Exponentielle Intégrale » Ei (*c.f.* Annexe B, §B.1) :

$$\Delta T(r, t) = -\frac{\dot{q}_{DC}}{4\pi\lambda} \text{Ei} \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (4.16)$$

Cette relation permet de déterminer la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ d'une ligne de longueur L et de rayon a_1 vérifiant $a_1 \ll L$. En effet par continuité de la température à l'interface entre le fil chauffant et le fluide, on a en $r = a_1$:

$$\Delta T(a_1, t) = -\frac{\dot{q}_{DC}}{4\pi\lambda} \text{Ei} \left(-\frac{a_1^2}{4\alpha t} \right) \quad (4.17)$$

Dans le cas pratique où le fil est traversé par un courant électrique d'intensité constante $i(t) = \hat{I}$, la puissance thermique linéique s'écrit $\dot{q}_{DC} = R\hat{I}^2/L$ avec L la longueur du fil chauffant et $R = R[T_i + \Delta T(a_1, t)]$ sa résistance. Puisque R est une fonction du temps, $\dot{q}_{DC}$ ne peut pas à priori être supposée constante et (4.17) n'est pas applicable en toute rigueur. Cependant si l'on peut supposer que $\Delta T(a_1, t) \ll T_i$, on se place alors dans le cadre de l'**approximation linéaire** où l'on peut écrire $R \approx R(T_i) = \text{cte}$, avec T_i la température du fluide loin du fil.

Toutes les mesures que nous avons réalisées dans cette étude ont été placées dans le cadre de l'approximation linéaire puisque la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ du fil a toujours été choisie inférieure à 10 K, pour des températures de mesures T_i comprises entre 273 K et 373 K.

On peut donc écrire la puissance thermique linéique comme :

$$\dot{q}_{\text{DC}} = \frac{R(T_i)\hat{I}^2}{L} = \text{cste} \quad (4.18)$$

D'autre part pour t suffisamment grand devant $t_\ell = a_1^2/4\alpha$, on obtient d'après (B.2) en $r = a_1$:

$$\boxed{\Delta T(a_1, t) \approx \frac{\dot{q}_{\text{DC}}}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\alpha t}{a_1^2} - \frac{\dot{q}_{\text{DC}}\gamma}{4\pi\lambda}} \quad (4.19)$$

avec $\gamma \approx 0,577216$ la constante d'Euler. Nous retrouvons ainsi la relation (4.1) largement utilisée en méthode FCC.

4.2.2.2.3 Limitation temporelle Vue la brièveté des mesures en méthode transitoire (quelque secondes), il est important de pouvoir chiffrer l'effet de la condition $t \gg t_\ell$ sur la précision de la méthode. En introduisant t_ℓ , on peut réécrire (4.19) sous la forme :

$$\Delta T(t_\ell, t) \approx \frac{\dot{q}_{\text{DC}}}{4\pi\lambda} [\ln(t/t_\ell) - \gamma] \quad (4.20)$$

Nous définissons l'erreur relative commise sur la mesure par $\epsilon_t = 1 - (4.20)/(4.17)$:

$$\epsilon_t = 1 - \frac{\gamma - \ln(t/t_\ell)}{\text{Ei}(-t_\ell/t)} \quad (4.21)$$

Nous avons représenté figure 4.7 l'erreur relative ϵ_t exprimée en %. On retiendra que l'erreur relative commise en utilisant l'expression approchée (4.20) est inférieure à 1% dès que $t \geq 100 \times t_\ell$. Nous poserons désormais $t_\epsilon = 100 \times t_\ell$. Les limites temporelles d'utilisation de (4.20) sont rassemblées sous la forme du graphique représenté figure 4.8.

Nous recommandons de ne conserver que les mesures obtenues pour des instants t supérieurs à t_ϵ . Dans le cas du glycérol par exemple, t_ϵ est de l'ordre de 200 ms (*cf* table 4.3), ce qui n'est pas négligeable. Nous avons rassemblé table 4.3 les valeurs de t_ℓ et de t_ϵ pour des matériaux usuels et un fil chauffant de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$.

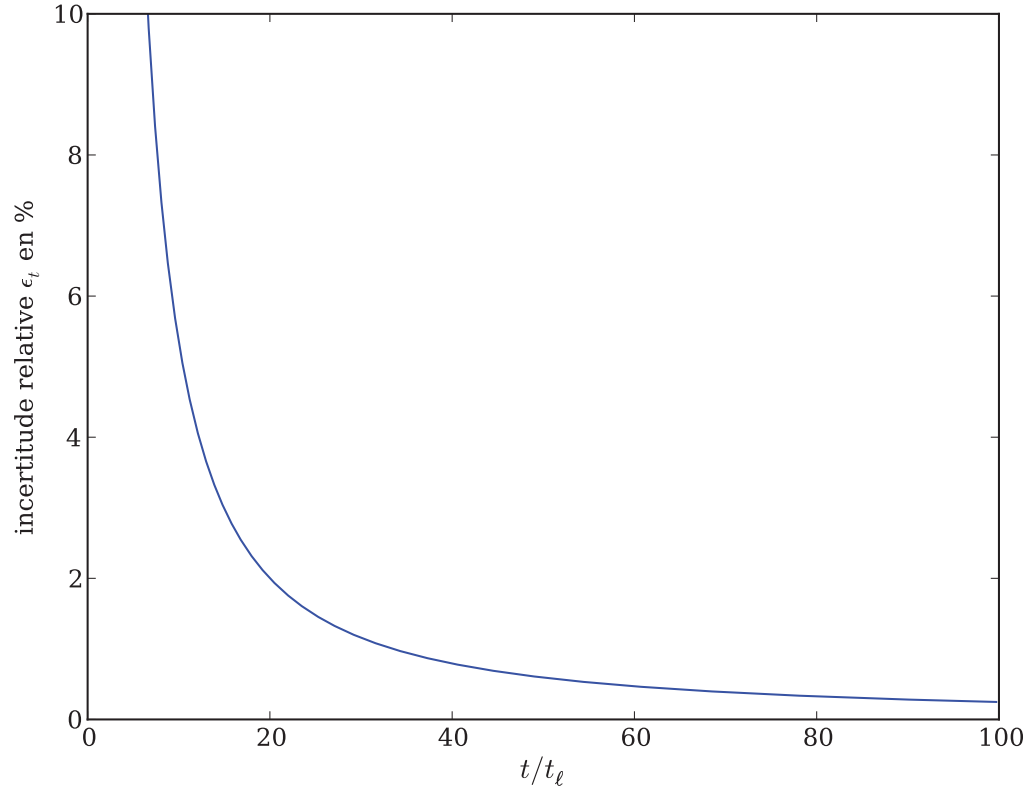


Figure 4.7: Erreur relative commise en utilisant la forme approchée (4.20) plutôt que la forme exacte (4.17).

Milieu	Air	Eau	Glycérol	Silicium	Platine
$\alpha \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	1.99	1.41×10^{-2}	9.24×10^{-3}	8.94	2.51
$t_\ell \text{ (s)}$	$7,8 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$
$t_\epsilon \text{ (ms)}$	0,78	110	170	0,17	0,62

Table 4.3: Ordres de grandeur de t_ℓ et de t_ϵ .

4.2.2.3 Cas d'une puissance thermique harmonique

4.2.2.3.1 Présentation Les capacités modernes d'acquisition et de traitement des signaux, comme la *détection synchrone* ou l'*analyse harmonique*, rendent le cas d'une puissance thermique linéique $\dot{q}(t) = \dot{q}_{AC}(t)$ **harmonique** particulièrement intéressante. La très grande sensibilité de détecteurs synchrones analogiques du type AD630 (Analog Device) ou numériques du type SR

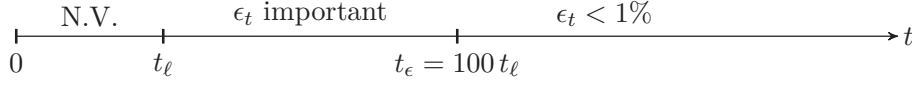


Figure 4.8: Graphique rassemblant les résultats concernant les limites temporelles d'utilisation de la relation (4.20). N.V. : Non Valable.

7265 (Signal Recovery) permet d'utiliser de faibles puissances excitatrices harmoniques, limitant ainsi les écarts à la linéarité et surtout l'apparition de la convection naturelle au sein du fluide.

La puissance thermique harmonique est obtenue par excitation du fil chauffant à l'aide d'une tension électrique harmonique $u(t) = \hat{U} \cos \omega_0 t$ ou d'un courant électrique harmonique $i(t) = \hat{I} \cos \omega_0 t$ de pulsation $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ et peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$\dot{q}_{AC}(t) = \dot{q}'_{DC} (1 + \cos \omega t) \quad (4.22)$$

avec $\dot{q}'_{DC} = \dot{q}_{DC}/2 = \text{cste}$ et $\omega = 2\omega_0$.

Ce type de puissance harmonique est mise en œuvre pour déterminer la conductivité thermique des fluides et correspond à la méthode dite 3ω .

4.2.2.3.2 Champ des températures Les propriétés physiques du fluide et de la ligne chauffante étant supposées constantes, d'après (4.13) on peut écrire en $r = a_1$:

$$\begin{aligned} \Delta T(a_1, t) &= \frac{1}{4\pi\lambda} \int_0^t \dot{q}'_{DC} (1 + \cos \omega t') e^{-\frac{a_1^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} \\ &= \frac{\dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \int_0^t e^{-\frac{a_1^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} + \\ &\quad \frac{\dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \int_0^t \cos \omega t' e^{-\frac{a_1^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Le premier terme du deuxième membre de l'égalité (4.23) a déjà été calculé, il est donné par (4.17) et nous le notons $\Delta T'_{DC}$. Le deuxième terme que nous notons $\Delta T'_{AC}$ peut être calculé en utilisant le résultat (B.3) :

$$\Delta T'_{AC}(a_1, t) = \frac{\dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \Re \left\{ 2e^{i\omega t} K_0 \left[\left(\frac{i\omega}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} a_1 \right] - \epsilon(a_1, t, \alpha, \omega) \right\} \quad (4.24)$$

où $\Re$ désigne la partie réelle, K_0 la fonction de Bessel modifiée et ϵ désigne l'intégrale sans dimension suivante :

$$\epsilon(a_1, t, \alpha, \omega) = \int_{-\infty}^0 \cos \omega t' e^{-\frac{a_1^2}{4\alpha(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'} \quad (4.25)$$

L'intégrale ϵ représente l'erreur commise en écrivant :

$$\boxed{\Delta T'_{AC}(a_1, t) \approx \frac{\dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \Re \left\{ 2e^{i\omega t} K_0 \left[\left(\frac{i\omega}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} a_1 \right] \right\}} \quad (4.26)$$

La relation (4.26) est le point de départ de la méthode 3ω [3].

4.2.2.3.3 Étude de l'erreur ϵ La relation (4.26) est fréquemment utilisée en méthode 3ω pour calculer la conductivité thermique des fluides et des solides. Comme dans le cas de la méthode FCC, il est important d'estimer l'erreur commise en utilisant (4.26) au lieu de (4.24).

Nous réécrivons ϵ en introduisant t_ℓ :

$$\epsilon(t_\ell, t, \omega) = \int_{-\infty}^0 \cos \omega t' e^{-\frac{t_\ell}{(t-t')}} \frac{dt'}{t-t'}$$

Le comportement de ϵ est complexe, on peut cependant l'approximer en écrivant que l'exponentielle est proche de 1 à moins de 1% près si $t - t' \geq t_\epsilon = 100 t_\ell$ s. Or $t' \in]-\infty, 0]$ donc cette condition est toujours vérifiée dès lors que $t \geq t_\epsilon = 100 t_\ell$. On peut alors donner une expression analytique de l'erreur approchée ϵ_a faisant intervenir les fonctions spéciales sinus intégral (B.5) et cosinus intégral (B.6) :

$$\epsilon_a(\omega, t) = \sin \omega t \left[\frac{\pi}{2} - \text{Si}(\omega t) \right] - \cos \omega t \text{Ci}(\omega t) \text{ avec } t \geq t_\epsilon \quad (4.27)$$

Nous avons représenté en tirets figure 4.9 (b) l'allure de l'erreur approchée $\epsilon_a(\omega, t)$ et en trait plein l'erreur réelle ϵ pour une fréquence excitatrice $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 5$ Hz, un fil de platine de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$ plongeant dans du glycérol. On constate d'une part que l'erreur approchée converge bien vers l'erreur réelle pour $t \geq t_\epsilon$ (ligne verticale) et atteint des valeurs proches de zéro, ce que traduit aussi la figure 4.9 (a) qui montre que le signal $\Delta T'_{AC}$ approché par l'expression (4.26) converge vers le signal réel donné par (4.24) pour $t \geq t_\epsilon$.

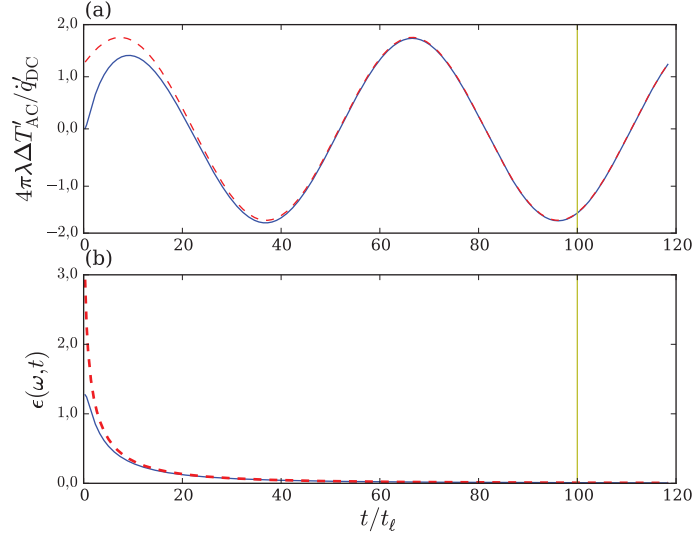


Figure 4.9: (a) En tirets la grandeur adimensionnée $4\pi\lambda\Delta T'_{AC}/q'_{DC}$ donnée par l'expression approchée (4.26) et en trait plein la même grandeur adimensionnée donnée par l'expression exacte (4.24). (b) En tirets l'erreur approchée ϵ_a donnée par 4.27 et en trait plein l'erreur réelle donnée par (4.25). Le fluide considéré est du glycérol, le filament chauffant a un rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$ et l'excitation a une fréquence $\nu_0 = 5 \text{ Hz}$. Le trait vertical représente la limite $t = t_\epsilon$.

Si on considère un signal d'excitation harmonique de période $T_0 = 1/\nu_0$ telle que $T_0 > t_\epsilon$ alors l'erreur de convergence approchée ϵ_a vaut en $t = T_0$:

$$\epsilon_a(\omega = 4\pi\nu_0, t = 1/\nu_0) = -\text{Ci}(4\pi) \approx 6 \times 10^{-3}$$

ce qui représente une erreur de convergence négligeable. Afin de pouvoir utiliser la relation (4.26) en toute sécurité, nous recommandons, même en détection synchrone, d'éliminer systématiquement les mesures expérimentales correspondant au moins à la première période d'excitation.

4.2.2.4 Conclusion : limitations temporelles des méthodes transitoires

Nous pouvons rassembler l'ensemble des résultats précédents sous la forme du graphique représenté figure 4.10 qui résume, à ce stade de la discussion, les limites temporelles d'utilisation des relations (4.19) et (4.26) à la base des méthodes transitoires FCC et 3ω . Ainsi nous recommandons :

1. de ne conserver que les mesures réalisées à des instants $t > t_\epsilon$ aussi bien en FCC qu'en 3ω ;
2. d'utiliser un fil de rayon a_1 aussi petit que possible afin de minimaliser les valeurs de t_ℓ et de t_ϵ . La valeur $a_1 = 25 \mu\text{m}$ est une limite haute pour les liquides usuels et il convient de ne pas la dépasser ;
3. de temporiser les mesures d'une durée égale à au moins une période $T_0 = 1/\nu_0$ lorsque l'on balaye le spectre en fréquences en méthode 3ω .

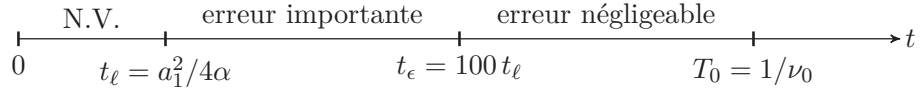


Figure 4.10: Graphique rassemblant les résultats concernant les limites temporelles d'utilisation des méthodes transitoires. N.V. : Non Valable.

4.2.3 Méthode 3ω

Nous avons systématiquement mis en œuvre la méthode 3ω pour la caractérisation thermique des nanofluides que nous avons synthétisés au laboratoire. L'utilisation d'une détection synchrone de grande sensibilité et de circuits de traitement du signal performants nous ont permis de réaliser les mesures dans des conditions faisant très peu intervenir les limitations convectives, conductives et radiatives que nous négligerons.

Nous nous sommes surtout attachés dans ce travail à mettre en évidence l'influence des nanoparticules sur les propriétés thermiques du fluide hôte, par comparaison avec les résultats obtenus en absence de particules. Après une phase d'étalonnage et d'évaluation du dispositif sur des fluides courants (eau désionisée, glycérol pur, éthanol), nous avons réalisé des mesures relatives en fonction de la température du système, de la taille des nanoparticules et de la fraction volumique en nanoparticules.

Nous présentons maintenant le principe de mise en œuvre de la méthode 3ω pour la caractérisation des liquides. Nous plaçons cette étude dans le cadre du **modèle physique idéal** du

paragraphe 4.2.2.1. Les contraintes temporelles propres aux méthodes transitoires (paragraphe 4.2.2.4) sont supposées satisfaites.

4.2.3.1 Présentation

4.2.3.1.1 Variation de température du fil La méthode 3ω repose sur l'application de la relation (4.26) en $r = a_1$. La température du fil est uniforme et s'écrit $T(a_1, t) = T_i + \Delta T(a_1, t)$ avec $\Delta T(a_1, t) = \Delta T'_{DC}(a_1, t) + \Delta T'_{AC}(a_1, t)$, soit pour $t > t_\epsilon$:

$$\begin{aligned}\Delta T(a_1, t) &= \frac{\dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \left(\ln \frac{4\alpha t}{a_1^2} - \gamma \right) + \frac{\dot{q}'_{DC}}{2\pi\lambda} \Re \left\{ e^{i\omega t} K_0 \left[\left(\frac{i\omega}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} a_1 \right] \right\} \\ &= \Delta T'_{DC}(a_1, t) + \Delta T'_{AC}(a_1, t)\end{aligned}\quad (4.28)$$

Nous avons représenté figure 4.11 l'allure de la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ du fil pour $t > t_\epsilon$ dans le cas du glycérol, avec les valeurs typiques :

- $\lambda = 0,28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 1,26 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $c = 2,4 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
- $\dot{q}'_{DC} = \dot{q}_{DC}/2 = 0,5 \text{ W.m}^{-1}$, $\nu_0 = 1 \text{ Hz}$;
- $a_1 = 25 \mu \text{ m}$;

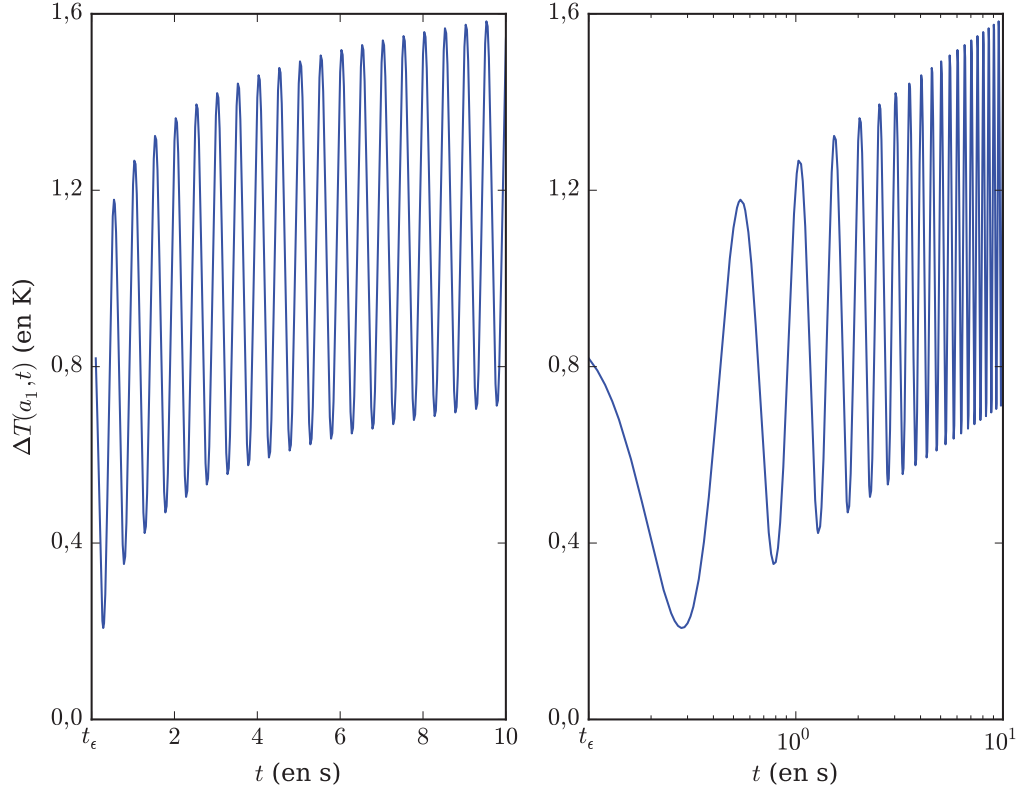


Figure 4.11: Allure de la variation de température $\Delta T(a_1, t)$ d'un fil de platine de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$ plongé dans du glycérol pur à pression et température ambiantes. L'excitation imposée au fil est harmonique de fréquence $\nu_0 = 1 \text{ Hz}$.

La représentation semi-logarithmique montre que l'amplitude de la composante harmonique de $\Delta T(a_1, t)$ est constante dès l'instant $t > t_\epsilon$ ce qui indique que les mesures en détection synchrone sont valides dès cet instant et par conséquent il suffit d'un nombre limité de périodes pour faire une mesure acceptable, minimalisant ainsi l'influence de la convection et des effets de contact.

4.2.3.1.2 Puissance linéique Il est indispensable en méthode 3ω de connaître avec précision la puissance linéique $\dot{q}_{AC}(t)$ libérée par effet Joule dans le fil chauffant.

Lorsque le fil de platine est traversé par un courant électrique harmonique $i(t) = \hat{I} \cos \omega_0 t$, il est le siège d'une puissance linéique Joule de la forme $\dot{q}_{AC}(t) = R(t)i^2(t)/L$, avec $R(t) = R(T_i) + \Delta R(t)$.

On rappelle que dans le cadre de l'approximation linéaire, que nous supposons vérifiée, on a $\Delta R(t) \ll R(T_i)$ ce qui nous permet d'écrire en très bonne approximation :

$$\dot{q}_{AC}(t) = \frac{R(T_i)\hat{I}^2}{2L} (1 + \cos \omega t) \quad (4.29)$$

On en déduit que $\dot{q}'_{DC} = R(T_i)\hat{I}^2/2L$ et on rappelle que $\omega = 2\omega_0$.

Une détermination expérimentale précise de $\dot{q}'_{DC} = R(T_i)\hat{I}^2/2L$ nécessite la connaissance de :

- la résistance $R(T_i)$ du fil chauffant à la température T_i en absence d'excitation. La mesure est réalisée à l'aide d'un ohmmètre de précision pour chaque température T_i explorée ;
- l'amplitude $\hat{I}$ du courant d'excitation. La mesure est réalisée à l'aide d'un ampèremètre ou d'un voltmètre, une fois le pont de mesure équilibré ;
- la longueur L du fil. L'utilisation d'un gabarit de longueur fixe, imposée par le système de fixation du fil, permet de conserver d'une mesure à l'autre une valeur constante de L déterminée au millimètre près en début d'expérience. D'autre part cette valeur doit être cohérente avec la valeur mesurée de $R(T_i)$ puisque celle-ci est encore donnée par $R(T_i) = \rho_{Pt}^q(T_{ref}) L [1 + \alpha_{Pt}(T_i - T_{ref})] / \pi a_1^2$.

4.2.3.2 Signaux informatifs

Les différentes méthodes de fil chaud (FCC et 3ω) reposent entièrement sur la mesure de la *température instantanée* du fil sonde, via la mesure de sa *résistance instantanée*. Nous donnons dans ce paragraphe les expressions utilisées dans la pratique en méthode 3ω .

4.2.3.2.1 Composante harmonique de la température du fil L'utilisation de la détection synchrone permet des mesures portant uniquement sur la composante harmonique $\Delta T'_{AC}(a_1, t)$ de la variation de température du fil chauffant. Nous cherchons maintenant les expressions de $\Delta T'_{AC}(a_1, t)$ qui permettront d'extraire des mesures la valeur de la conductivité thermique du fluide.

Expression exacte de $\Delta T'_{AC}(a_1, t)$ Le terme $\Delta T'_{DC}(a_1, t)$ de (4.28) correspond à la variation de température induite par la composante continue de $\dot{q}_{AC}(t) = \dot{q}'_{DC}(1 + \cos \omega t)$. En méthode 3ω on ne cherche pas à détecter ce terme qui ne sera par conséquent plus mentionné par la suite. Seule la composante harmonique $\Delta T'_{AC}(a_1, t)$ est mesurable par la *détection synchrone* mise en œuvre dans notre dispositif expérimental.

En introduisant la longueur thermique Λ du fluide, définie par :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\alpha}{2\omega_0}} \quad (4.30)$$

avec α la diffusivité thermique, on peut réécrire le terme harmonique $\Delta T'_{AC}$ (4.28) sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta T'_{AC}(a_1, t) &= \frac{\dot{q}'_{DC}}{2\pi\lambda} \Re \left[e^{i\omega t} K_0 \left(\sqrt{i} \frac{a_1}{\Lambda} \right) \right] \\ &= \frac{\dot{q}'_{DC}}{2\pi\lambda} \Re \left[K_0 \left(\sqrt{i} \frac{a_1}{\Lambda} \right) \right] \cos \omega t - \frac{\dot{q}'_{DC}}{2\pi\lambda} \Im \left[K_0 \left(\sqrt{i} \frac{a_1}{\Lambda} \right) \right] \sin \omega t \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$= \Delta \hat{T}'_{AC}{}^0 \cos \omega t + \Delta \hat{T}'_{AC}{}^q \sin \omega t \quad (4.32)$$

où $\Im$ désigne la partie imaginaire. Nous avons décomposé $\Delta T'_{AC}$ en ses deux composantes harmoniques $\Delta T'_{AC}{}^0 = \Delta \hat{T}'_{AC}{}^0 \cos \omega t$ en phase (avec l'excitation) et $\Delta T'_{AC}{}^q = \Delta \hat{T}'_{AC}{}^q \sin \omega t$ en quadrature.

Grâce à la détection synchrone on peut aisément mesurer les amplitudes $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^0$ et $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^q$ en fonction de la fréquence d'excitation ν_0 . Nous avons représenté figure 4.12 les variations de ces amplitudes avec la fréquence d'excitation ν_0 .

Pour déduire de ces mesures la conductivité thermique du fluide, il nous faut des expressions analytiques des amplitudes plus pratiques que celles proposées en (4.31).

Expressions approchées de $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^0$ et de $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^q$ Nous avons rassemblé table 4.4 quelques valeurs de Λ pour les matériaux et les fréquences d'excitation que nous avons utilisés. Nous posons $x = a_1/\Lambda$. Il existe un domaine de fréquences d'excitation ν_0 pour lesquelles $x \ll 1$. Dans le cas du glycérol par exemple et pour un fil de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$, les fréquences qui

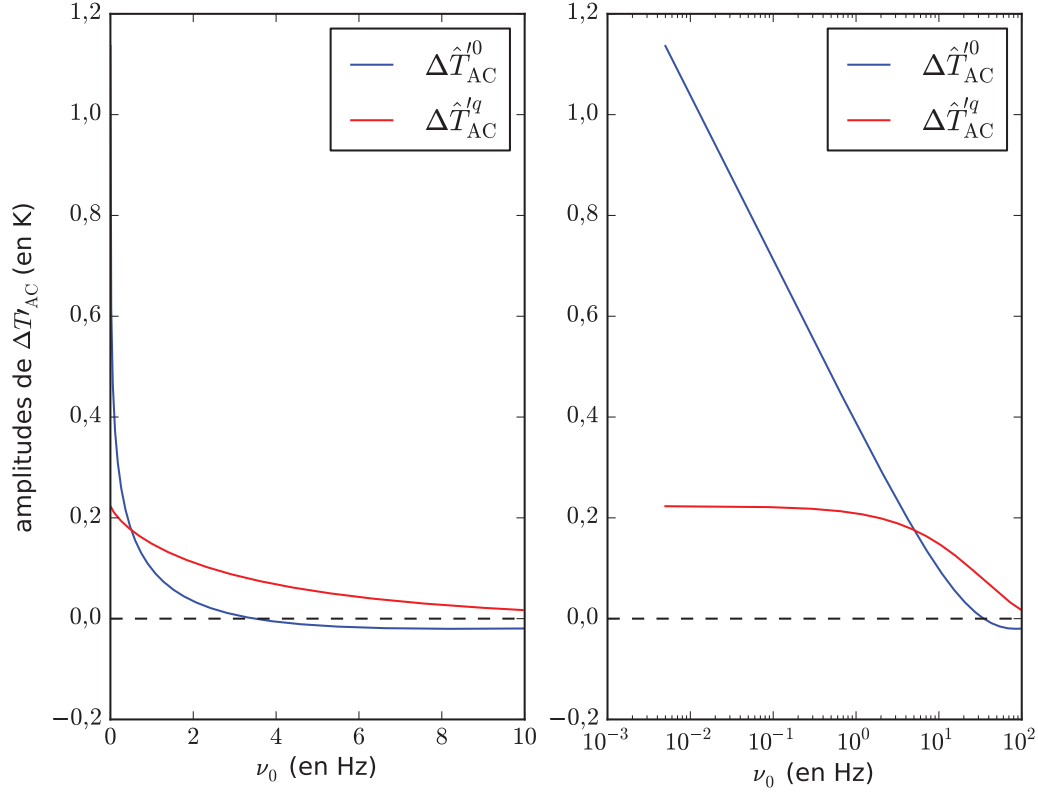


Figure 4.12: Représentations graphiques des amplitudes exactes $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^0$ (bleue) et $\Delta \hat{T}'_{AC}{}^q$ (rouge) dans le cas du glycérol, pour un fil de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$ et une puissance linéique $\dot{q}'_{DC} = 0,5 \text{ W.m}^{-1}$.

vérifient $x \ll 1$ doivent être inférieures à 10^{-1} Hz (table 4.4).

Dans ce domaine de fréquences nous pouvons développer $K_0(\sqrt{i}x)$ en série de Taylor au voisinage de $x = 0$. D'après (B.4) on peut écrire :

$$\lim_{x \rightarrow 0} K_0(x\sqrt{i}) = \ln 2 - \gamma - i\frac{\pi}{4} - \ln x$$

en reportant l'expression de x dans la relation précédente, on obtient :

$$\lim_{\Lambda \gg a_1} K_0\left(\sqrt{i}\frac{a_1}{\Lambda}\right) = \ln 2 - \gamma + \frac{\pi}{4}e^{-i\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{2}\ln\frac{a_1^2}{\alpha} - \frac{1}{2}\ln\omega \quad (4.33)$$

matériau	eau	air	glycérol	silicium	platine
$\nu_0 = 10^{-1}$ Hz, $\Lambda =$	335	3981	271	8433	4469
$\nu_0 = 10^0$ Hz, $\Lambda =$	106	1259	86	2667	1413
$\nu_0 = 10^1$ Hz, $\Lambda =$	33	398	27	843	447
$\nu_0 = 10^2$ Hz, $\Lambda =$	10,6	126	8,6	267	141

Table 4.4: Valeurs de la longueur thermique Λ (en μm) pour divers matériaux et des fréquences d'excitation usuelles.

Nous pouvons maintenant proposer une expression approchée des amplitudes $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^0$ et $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^q$ à la limite où $\Lambda \gg a_1$:

$$\lim_{\Lambda \gg a_1} \Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^0 = \frac{\dot{q}'_{\text{DC}}}{2\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{2\alpha}{a_1^2} - \gamma - \frac{1}{2} \ln \omega_0 \right) \quad (4.34)$$

$$\lim_{\Lambda \gg a_1} \Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^q = \frac{\dot{q}'_{\text{DC}}}{8\lambda} \quad (4.35)$$

Ce sont ces expressions qui sont traditionnellement utilisées en méthode 3ω . Afin de ne pas alourdir les notations, on omettra désormais le symbole $\lim_{\Lambda \gg a_1}$.

On peut remarquer d'une part que l'amplitude $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^0$ de la composante en phase comporte un terme en $\ln \omega_0$, ce qui se traduit en représentation semi-logarithmique (*cf* figure 4.12) par une *variation linéaire* de $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^0$. D'autre part l'expression approchée (4.35) de l'amplitude $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^q$ de la composante en quadrature de dépend pas de la fréquence. Cette dernière approximation est la plus grossière, comme en témoignent les courbes associées à $\Delta\hat{T}_{\text{AC}}'^q$ figure 4.12.

Domaine de validité de l'approximation Avant de pouvoir appliquer les relations (4.34) et (4.35) en toute confiance pour déterminer la conductivité thermique du milieu environnant le fil chauffant, il convient de préciser le domaine de validité de ces expressions. Nous avons représenté figure 4.13 les incertitudes relatives commises en appliquant les relations approchées (4.34) et (4.35) plutôt que les relations exactes données par (4.31).

On constate que l'incertitude relative commise sur la composante en quadrature est beaucoup plus importante que celle commise sur la composante en phase. Cette dernière incertitude reste faible même pour des valeurs de x ne vérifiant pas strictement $x \ll 1$. Ainsi pour $x = 0,2$

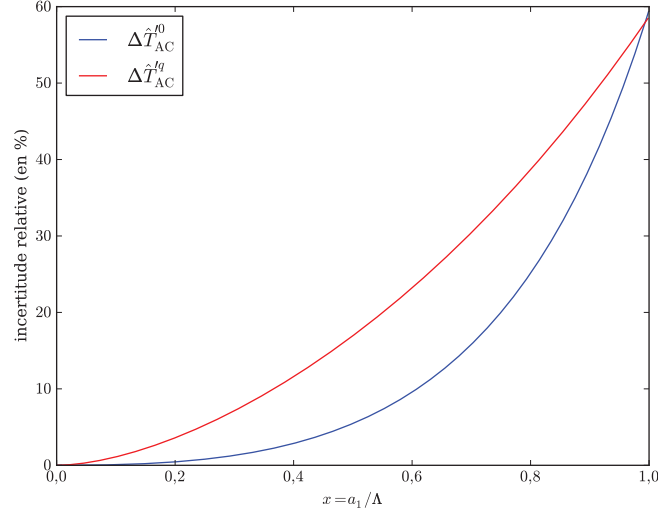


Figure 4.13: Incertitudes relatives (en %) commises en appliquant les expressions approchées (4.34) et (4.35).

on commet une incertitude relative de 0,5% sur la composante en phase.

Si les deux expressions approchées permettent de déterminer la conductivité thermique du fluide connaissant $\dot{q}'_{DC}$ avec précision, nous recommandons cependant de n'utiliser que la **composante en phase** pour éviter des erreurs trop importantes, en particulier aux fréquences d'excitation plus élevées pour lesquelles on n'a plus strictement $x \ll 1$.

Nous avons rassemblé table 4.5 les valeurs des fréquences d'excitation maximales $\nu_0^{\max}$ pour des rayons $a_1 = 25 \mu\text{m}$ ou $a_1 = 10 \mu\text{m}$ et une valeur limite x_ℓ de x égale à 0,2. Nous choisissons désormais la valeur limite $x_\ell = 0,2$ pour fixer la borne supérieure de l'intervalle utile des fréquences d'excitation.

Milieu	Air	Eau	Glycérol	Silicium	Platine
$\nu_0^{\max}$ (Hz), $a_1 = 25 \mu\text{m}$	101	7×10^{-1}	5×10^{-1}	455	128
$\nu_0^{\max}$ (Hz), $a_1 = 10 \mu\text{m}$	634	45×10^{-1}	29×10^{-1}	2845	799

Table 4.5: Fréquences d'excitation maximales $\nu_0^{\max}$ pour une incertitude relative de 0,5% ($x = 0,2$) commise sur la détermination de $\Delta\hat{T}_{AC}^f$ à partir de la relation approchée (4.34).

Les résultats présentés table 4.5 sont très importants car ils montrent, dans le cas des liquides que nous avons étudiés : eau, glycérol et nanofluides formés à partir de ces deux liquides hôtes,

qu'il faut prendre les précautions expérimentales suivantes afin de pouvoir utiliser les expressions usuelles de la méthode 3ω :

1. il est conseillé d'utiliser un fil chauffant de rayon aussi petit que possible, $a_1 = 25 \mu\text{m}$ est la limite pratique haute des rayons utilisables. Il est préférable d'utiliser si possible un fil de rayon $a_1 = 10 \mu\text{m}$, même s'il est difficile à manipuler proprement ;
2. vues les très faibles valeurs de $\nu_0^{\max}$, il faut utiliser des sources de tension d'excitation très stables, capables de maintenir une fréquence et une amplitude constantes pendant des durées l'ordre de 300 secondes. Ces contraintes de stabilité rendent impérative l'utilisation d'une stabilisation et d'une régulation de qualité de la tension du secteur ;
3. il faut thermostatier le fluide avec précision afin d'éviter toute fluctuation notable de la température pendant la mesure.

Nous avons rassemblé les résultats de la table 4.5 sous forme graphique figure 4.14.

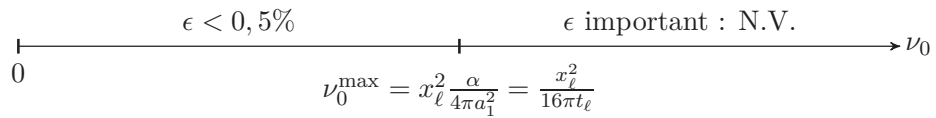


Figure 4.14: Graphique rassemblant les limites fréquentielles d'utilisation de la méthode 3ω . N.V. : Non Valable.

Les instruments que nous avons mis en œuvre dans cette étude satisfont complètement aux contraintes expérimentales énoncées précédemment.

4.2.3.2.2 Tension électrique aux bornes du fil

Expression générale La tension aux bornes du fil chauffant est donnée par la loi d'Ohm $u(t) = R(t)i(t)$, soit en explicitant chaque terme :

$$\begin{aligned}
 u(t) &= [R(T_i) + \Delta R(t)] \hat{I} \cos \omega_0 t \\
 &= R(T_i) \hat{I} \cos \omega_0 t + \alpha_{Pt} R_{\text{ref}} \hat{I} \Delta T(a_1, t) \cos \omega_0 t \\
 &= R(T_i) \hat{I} \cos \omega_0 t + \alpha_{Pt} R_{\text{ref}} \hat{I} \Delta T'_{\text{DC}}(a_1, t) \cos \omega_0 t + \alpha_{Pt} R_{\text{ref}} \hat{I} \Delta T'_{\text{AC}}(a_1, t) \cos \omega_0 t \\
 &= u_{\omega_0}(t) + u_{\text{DC}}(t) + u_{\text{AC}}(t)
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

Nous avons représenté figure 4.15 l'allure, dans les domaines temporel et fréquentiel, de la tension $u(t)$ aux bornes d'un filament chauffant en platine (longueur $L = 1,5 \text{ cm}$, rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$) traversé par un courant harmonique d'amplitude $\hat{I} = 100 \text{ mA}$ et de fréquence $\nu_0 = 1 \text{ Hz}$, plongeant dans du glycérol pur à la température de mesure $T_i = 300 \text{ K}$.

La composante $u_{\omega_0}(t)$ présente la plus grande amplitude et écrase les deux autres termes. Cette composante, qui ne comporte aucune information utile, devra être **éliminée** le plus complètement possible par la phase d'équilibrage du pont de mesure, sous risque de saturation des étages d'amplification. La représentation temporelle de $u(t)$ (figure 4.15(a)) ne permet pas de voir l'influence du signal informatif $u_{\text{AC}}(t)$ tant que l'on n'a pas annulé $u_{\omega_0}(t)$.

Le spectre des amplitudes relatives (figure 4.15(b), échelle semi-logarithmique en y) de $u(t)$ traduit la présence dans le domaine fréquentiel des trois termes de (4.36) :

- la raie en ν_0 est caractéristique du terme prépondérant $u_{\omega_0}(t)$. Ce signal, qui a une amplitude plus de mille fois supérieure à l'amplitude de chacune des autres composantes, devra être éliminé par équilibrage du pont de mesure ;
- le fond continu a pour origine le terme $u_{\text{DC}}(t)$ qui n'est pas périodique. Ce terme ne peut pas être éliminé par équilibrage et est toujours présent pendant la mesure. Il est cependant sans influence notable sur la détection synchrone car la majeure partie de l'énergie du signal $\Delta T'_{\text{DC}}(a_1, t)$ est située au voisinage de $\nu = 0$, donc la majeure partie de l'énergie du signal $u_{\text{DC}}(t)$ est située au voisinage de $\nu = \nu_0$ et ne sera pas détectée ;
- finalement la raie en $3\nu_0$ est caractéristique du terme $u_{\text{AC}}(t)$ qui comporte toute l'information

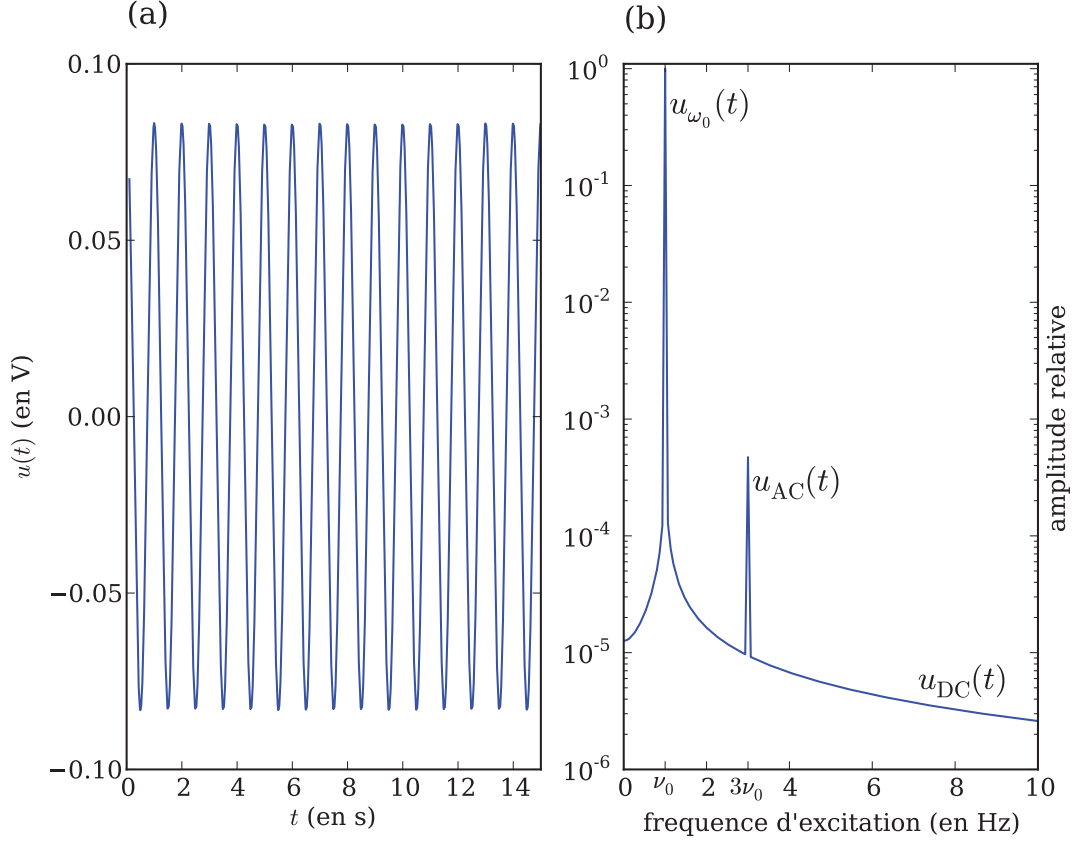


Figure 4.15: (a) Allure de la tension $u(t)$ aux bornes du filament chauffant. La composante harmonique $u_{\omega_0}(t)$ écrase complètement les deux autres composantes. (b) Spectre en fréquence du signal $u(t)$. Représentation en échelle semi-logarithmique des amplitudes relatives à l'amplitude de la composante $u_{\omega_0}(t)$.

utile en méthode 3ω . Il est mesuré grâce à une détection synchrone utilisée en mode **détection du troisième harmonique**.

Signal informatif Nous avons vu précédemment qu'en méthode 3ω toute l'information utile est contenue dans le signal $u_{AC}(t)$ dont nous donnons maintenant une expression utile en

fonction des grandeurs thermiques du fluide :

$$\begin{aligned}
 u_{AC}(t) &= \alpha_{Pt} R_{ref} \hat{I} \Delta T'_{AC}(a_1, t) \cos \omega_0 t \\
 &= \alpha_{Pt} R_{ref} \hat{I} \left(\Delta \hat{T}'^0_{AC} \cos \omega t + \Delta \hat{T}'^q_{AC} \sin \omega t \right) \cos \omega_0 t \\
 &= \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} \hat{I}}{2} \left[\Delta \hat{T}'^0_{AC} (\cos 3\omega_0 t + \cos \omega_0 t) + \Delta \hat{T}'^q_{AC} (\sin 3\omega_0 t + \sin \omega_0 t) \right] \quad (4.37)
 \end{aligned}$$

Nous avons représenté figure 4.16(a) l'allure temporelle du signal $\Delta u(t) = u_{AC}(t) + u_{DC}(t)$ obtenu après équilibrage du pont de mesure, c'est à dire après élimination de $u_{\omega_0}(t)$. C'est typiquement ce type de signal que l'on peut observer expérimentalement à l'oscilloscope après amplification et quand l'équilibrage du pont a été correctement réalisé (figures A.1 et A.2).

On constate que le spectre du signal $\Delta u(t)$ (figure 4.16(b)) comporte encore une raie située en ν_0 qui a pour origine $u_{DC}(t)$ et les termes en ω_0 de (4.37). Cette raie est sans influence car elle est éliminée par le détecteur utilisé en mode détection du troisième harmonique.

Finalement seule la raie située en $3\nu_0$ est détectée et a principalement⁴ pour origine les termes en $3\omega_0$ de (4.37) que nous écrivons sous la forme :

$$u_{3\omega_0}^0(t) = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} \hat{I}}{2} \Delta \hat{T}'^0_{AC} \cos 3\omega_0 t \quad (4.38)$$

$$u_{3\omega_0}^q(t) = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} \hat{I}}{2} \Delta \hat{T}'^q_{AC} \sin 3\omega_0 t \quad (4.39)$$

Remarquons pour finir que les amplitudes des tensions $u_{3\omega_0}^0(t)$ et $u_{3\omega_0}^q(t)$ sont de l'ordre de 50 à 100 μV , ce qui est très faible, d'où la nécessité d'une **amplification** d'un facteur 100 à 1000 de ces signaux avant détection synchrone.

4.2.3.3 Mise en œuvre de la méthode 3ω

4.2.3.3.1 Protocole expérimental

Schéma de principe du montage Nous avons utilisé deux configurations expérimentales différentes pour éliminer la composante $u_{\omega_0}(t) = R(T_i) \hat{I} \cos \omega_0 t$: le montage à pont de

⁴Nous avons évalué la contribution de $u_{DC}(t)$ à cette raie à moins de 1%.

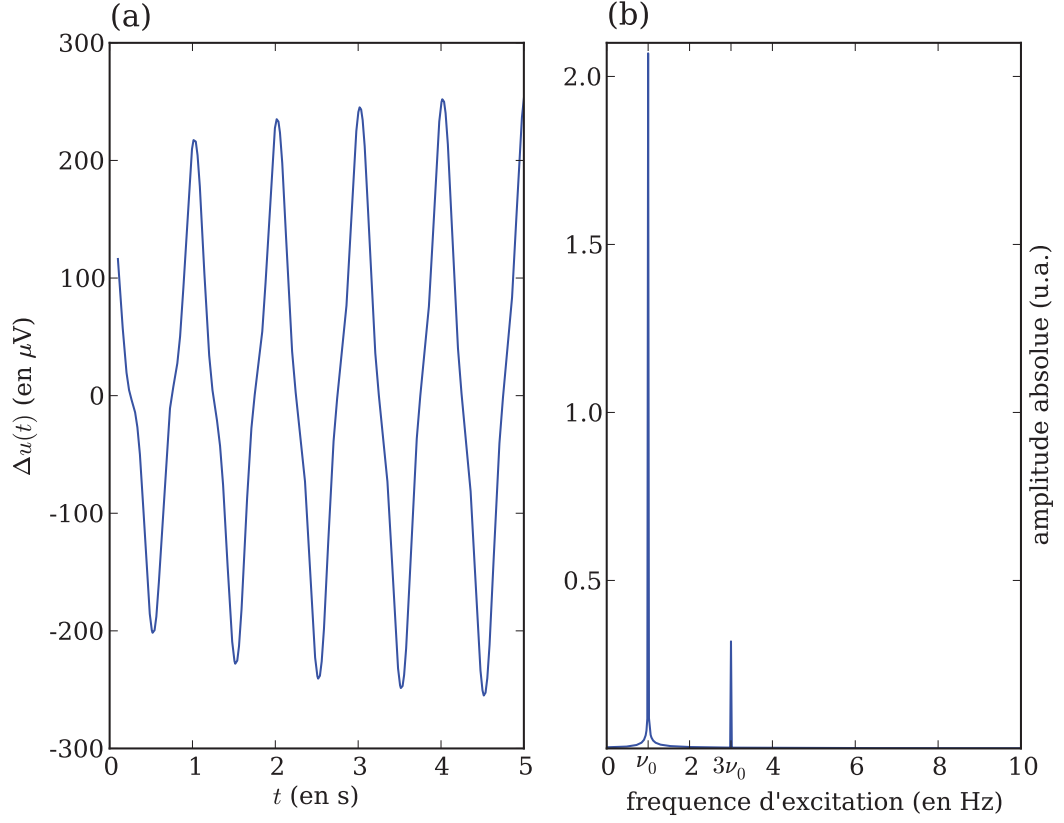


Figure 4.16: (a) Allure de la variation temporelle de la tension $\Delta u(t) = u(t) - u_{\omega_0}(t)$ obtenue après équilibrage de la composante $u_{\omega_0}(t)$. (b) Spectre en fréquence du signal $\Delta u(t)$. La raie $3\nu_0$ est principalement attribuée à $u_{AC}(t)$.

Wheatstone et le montage à pont diviseur. La constitution de chacun de ces deux montages est décrite en détails en annexe A.

Nous présentons uniquement le protocole expérimental mis en œuvre à partir du montage à pont diviseur que nous avons principalement utilisé et dont nous reproduisons ici la figure.

Excitation $e(t)$ La tension d'excitation $e(t)$ harmonique de fréquence ν_0 est de préférence fournie par l'oscillateur interne du détecteur synchrone (DS). L'amplificateur de courant (AC) permet d'exciter le fil chauffant par un courant électrique dont l'intensité $i(t) = \hat{I} \cos \omega_0 t$ est directement proportionnelle à $e(t)$. L'amplificateur de courant que nous utilisons n'introduit pas de déphasage notable entre $i(t)$ et $e(t)$.

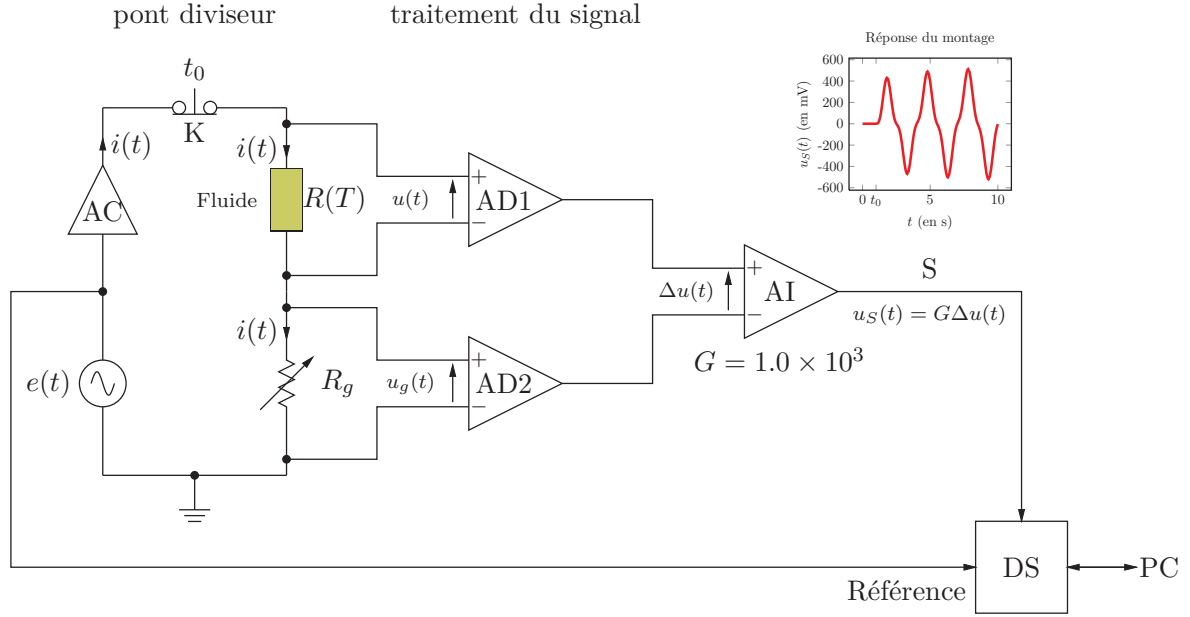


Figure 4.17: Montage avec pont diviseur. Le détecteur synchrone (DS) est utilisé en mode détection du troisième harmonique, il est commandé par un ordinateur de type PC. (AD1) et (AD2) sont des amplificateurs différentiels de type AMP03, (AI) est un amplificateur d'instrumentation de type AD620, (AC) est un amplificateur de courant.

Équilibrage du pont Une fois la température de mesure T_i du liquide convenablement stabilisée à l'aide d'un bain thermostaté de précision, la première phase du protocole de mesure consiste en l'équilibrage du pont, c'est à dire l'élimination de la composante $u_{\omega_0}(t)$. Cet équilibrage est réalisé pour chaque température de mesure T_i , en ajustant la valeur du potentiomètre de précision R_g de telle sorte que :

$$R_g i(t) = R(T_i) i(t)$$

On a alors $u_g(t) = u_{\omega_0}(t)$. D'un point de vue expérimental, on atteint l'équilibre lorsque le signal de sortie $u_S(t)$ de l'amplificateur (AI), visualisé à l'oscilloscope, prend l'allure représentée figure 4.16(a).

Le signal différentiel $\Delta u(t)$ à l'entrée de l'amplificateur d'instrumentation s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\Delta u(t) &= u(t) - u_g(t) = u(t) - u_{\omega_0}(t) \\ &= u_{AC}(t) + u_{DC}(t)\end{aligned}$$

Amplification Le signal informatif $u_{AC}(t)$ étant très faible, on préfère l'amplifier avant de démarrer la détection synchrone. C'est le rôle de l'amplificateur d'instrumentation (AI) qui amplifie $\Delta u(t)$ d'un facteur G compris entre 100 et 1000. Le signal $u_S(t)$ à l'entrée du détecteur synchrone s'écrit alors :

$$\begin{aligned}u_S(t) &= G\Delta u(t) = G[u(t) - u_{\omega_0}(t)] \\ &= G[u_{AC}(t) + u_{DC}(t)]\end{aligned}$$

Ce signal a l'allure représentée figure 4.17.

Détection synchrone On utilise un détecteur synchrone (DS) **double phase** en mode **détection du troisième harmonique**. On peut ainsi mesurer simultanément les amplitudes des composantes $3\omega_0$ en phase et en quadrature présentes dans le signal $u_S(t)$ à l'entrée du détecteur. Le détecteur extrait du signal $u_S(t)$ les amplitudes suivantes :

$$X = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} G \hat{I}}{2} \Delta \hat{T}_{AC}'^0 \quad (\text{en phase}) \quad (4.40)$$

$$Y = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} G \hat{I}}{2} \Delta \hat{T}_{AC}'^q \quad (\text{en quadrature}) \quad (4.41)$$

Dans l'approximation usuelle où la fréquence d'excitation vérifie $\nu_0 \leq \nu_0^{\max}$, on peut utiliser la forme approchée (4.34) de $\Delta \hat{T}_{AC}'^0$ et écrire pour l'amplitude X de la composante en phase :

$$\boxed{X = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} G \hat{I} \dot{q}'_{DC}}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{2\alpha}{a_1^2} - \gamma - \frac{1}{2} \ln \omega_0 \right)} \quad (4.42)$$

soit encore en y reportant l'expression $\dot{q}'_{DC} = R(T_i) \hat{I}^2 / 2L$:

$$\boxed{X = \frac{\alpha_{Pt} R_{ref} R(T_i) G \hat{I}^3}{8\pi\lambda L} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{2\alpha}{a_1^2} - \gamma - \frac{1}{2} \ln \omega_0 \right)} \quad (4.43)$$

C'est cette expression que nous avons utilisée pour déduire la conductivité thermique des liquides à partir de la mesure de X en faisant varier la fréquence d'excitation $\nu_0 = \omega_0/2\pi$.

Balayage en fréquence Plutôt que de déterminer la conductivité thermique à partir de (4.43) pour une seule fréquence d'excitation, on préfère utiliser la dépendance de X avec $\ln \omega_0$. Pour cela on réalise plusieurs mesures de X en faisant varier la fréquence d'excitation dans l'intervalle $]0, \nu_0^{\max}]$ défini en 4.2.3.2.1, toutes choses étant égales par ailleurs. On trace ensuite X en fonction de ν_0 en représentation logarithmique. La pente p_X de la partie linéaire de ce graphe permet de déterminer λ avec précision :

$$p_X = -\frac{\alpha_{\text{Pt}} R_{\text{ref}} R(T_i) G \hat{I}^3}{16\pi \lambda L} \quad (4.44)$$

On remarquera qu'il n'est pas nécessaire de refaire l'équilibrage du pont pour chaque point de l'intervalle $]0, \nu_0^{\max}]$ à condition de maintenir la température T_i du liquide constante pendant toute la mesure.

4.2.3.3.2 Validation avec le glycérol Nous avons validé le fonctionnement de notre dispositif expérimental en mesurant la conductivité thermique du glycérol pur. Les mesures ont été réalisées à température ambiante afin de minimaliser les effets de la convection. Les quantités de matière utilisées étant faibles, nous avons utilisé un fil de platine d'assez faible longueur. Les principales caractéristiques des matériaux mis en œuvre sont rappelées ici :

Fil de platine : fourni par la société PHYMEP/Paris, référence AMS 771000 (Teflon Insulated Platinum Wire). Il s'agit d'un fil de platine de grande pureté (99,99%) de rayon $a_1 = 25 \mu\text{m}$ protégé par une gaine en téflon d'épaisseur $e = 25 \mu\text{m}$. La mesure au microscope optique donne un rayon moyen du cœur $\tilde{a}_1 = 24,5 \mu\text{m}$. La longueur L du fil est de 2,5 cm. Le coefficient de température du platine vaut $\alpha_{\text{Pt}} = 3,92 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. La résistance de référence du fil vaut $R_{\text{ref}} = 1,403 \Omega$.

Glycérol : nous avons utilisé du glycérol pur à 99% acheté chez Adrich.

Température : un bain thermostaté de précision est utilisé pour maintenir la température de mesure du glycérol constante à $\pm 0,1\text{K}$: $T_i = 298 \pm 0,1\text{K}$.

Matériel : nous avons utilisé le montage et l'instrumentation décrits au paragraphe A.2 avec pont diviseur de tension. L'amplification vaut $G = 993$, la résistance du fil de platine est $R(T_i) = 1,43\ \Omega$. L'intensité du courant d'excitation vaut à l'équilibre du pont $\hat{I} = 148\text{mA}$.

Nous reproduisons ici une série typique de mesures qui conduisent, par l'utilisation de (4.44), à une conductivité thermique $\lambda_m = 0,29\text{ W/mK}$. La valeur admise à 25 °C est $\lambda = 0,285\text{ W/mK}$. L'erreur relative est de 2 %, ce qui est conforme aux estimations du paragraphe 4.3.3.

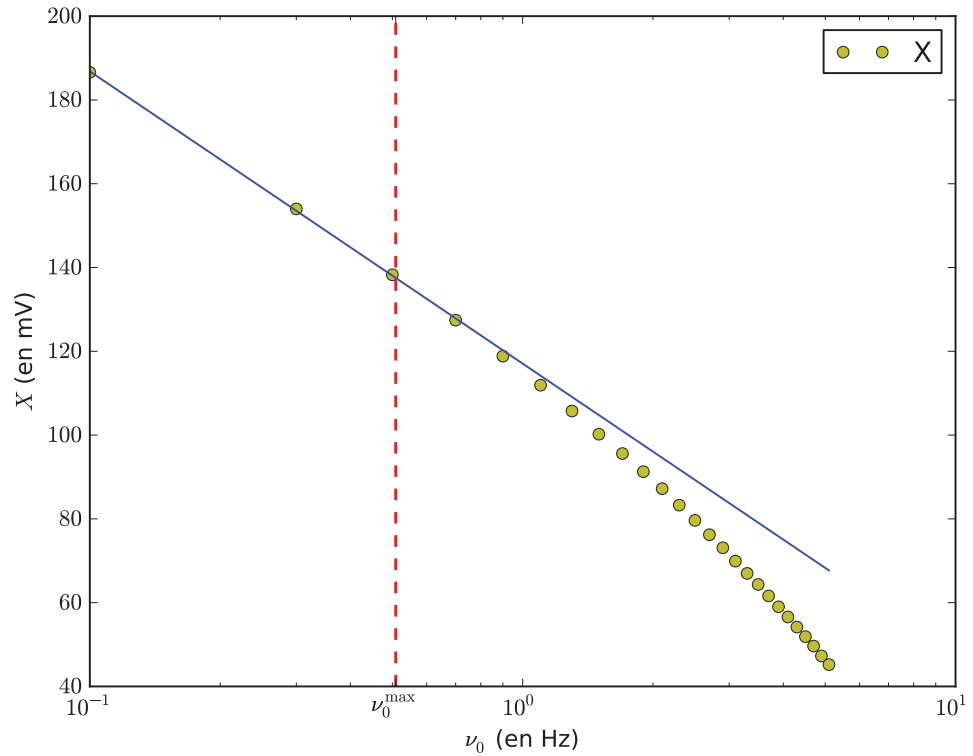


Figure 4.18: Série expérimentale typique de mesures de X obtenues avec du glycérol à 25 °C . La pente de la partie linéaire vaut $p_X = -0,0698$, ce qui conduit à une conductivité thermique mesurée $\lambda_m = 0,29\text{ W/mK}$.

Dans le cas des liquides, du fait des limitations intrinsèques de la méthode (effets de bord et convection), l'allure (figure 4.18) de la variation de l'amplitude en phase X est très différente de celle obtenue pour les solides. Lee est le seul auteur à notre connaissance à avoir reproduit des points de mesure dans son article [14], ils sont d'ailleurs très semblables à ceux présentés ici.

4.3 Limitations de la méthode

Le modèle physique idéal de la « ligne chauffante » suppose un fil conducteur infiniment mince et infiniment long plongeant dans un milieu d'étendues spatiales infinies. Ce modèle ne tient pas compte de la convection naturelle du fluide ni du rayonnement thermique, ni des éventuelles non-linéarités et des effets de bord liées aux dimensions finies du système (figure 4.19). Nous proposons d'évaluer dans ce paragraphe la pertinence de ces hypothèses et leur influence sur le champ des températures du fil et sur la précision des mesures.

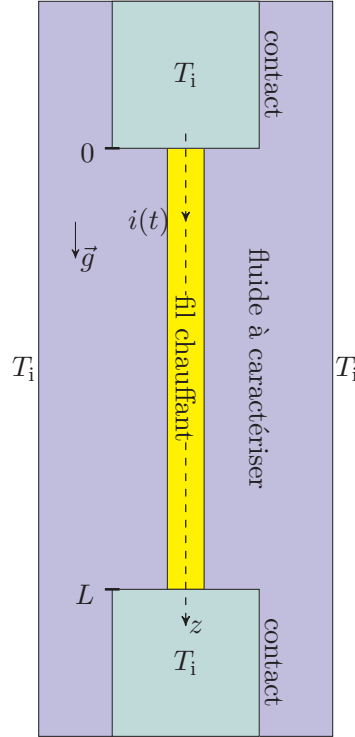


Figure 4.19: Modèle physique fini.

4.3.1 Rayon fini du fil

En réalité le fil chauffant n'est pas infiniment mince mais possède un rayon a_1 fini. Cependant tant que la longueur L du fil est très grande devant le rayon a_1 , c'est à dire tant que $a_1/L \ll 1$, le champ des températures à l'intérieur du fil peut être supposé indépendant de la variable radiale

r : $\partial T/\partial r = 0$ et sa valeur est celle prise en $r = a_1$.

Dans toutes les expériences réalisées dans cette étude, la condition $a_1/L \ll 1$ a toujours été largement vérifiée. Nous supposons désormais que la température du fil est toujours indépendante de r et que la nature finie du rayon du fil est sans influence sur les mesures tant que $t_{\text{mes}} \geq t_\epsilon$.

4.3.2 Influence du rayonnement thermique

La modèle idéal de la « ligne chauffante » suppose que l'énergie thermique libérée dans le fil par effet Joule est transmise au fluide uniquement sous forme *conductive* à l'interface (en $r = a_1$) entre le fluide et le fil. En réalité il y a aussi une part de cette énergie qui est rayonnée par le fil. Selon la transparence du fluide, cette énergie rayonnée peut y être plus ou moins absorbée et contribuer en proportion à l'élévation de la température du fil. Il convient donc de comparer la puissance thermique linéique moyenne rayonnée par le fil $\dot{q}_{\text{RT}}$ à la puissance linéique moyenne Joule $\dot{q}$ qui est de l'ordre de 1 W.m^{-1} pour la plupart de nos mesures.

La puissance thermique linéique moyenne rayonnée par le fil peut s'écrire :

$$\dot{q}_{\text{RT}} = \frac{\dot{Q}_{\text{RT}}}{L} = 2\pi a_1 \sigma \varepsilon (T^4 - T_i^4) \quad (4.45)$$

avec $\sigma = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann, $\varepsilon \approx 0,05$ l'émissivité du platine dans le domaine de températures étudiées, T la température moyenne du fil et T_i la température de mesure du fluide. L'amplitude maximale ΔT_{max} de la variation de température du fil n'a jamais dépassé 10 K dans nos mesures, nous pouvons donc écrire $T \leq T_i + 10 \text{ K}$. Vue la faible valeur de ΔT_{max} et le domaine des températures étudiées ($T_i \in [273, 373] \text{ K}$), on peut en déduire une limite supérieure de la puissance thermique linéique moyenne rayonnée par le fil :

$$\dot{q}_{\text{RT}} \leq 8\pi a_1 \sigma \varepsilon T_i^3 \Delta T_{\text{max}} \quad (4.46)$$

Pour la température de mesure la plus élevée du domaine étudié, on trouve $\dot{q}_{\text{RT}} \leq 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}$ avec $a_1 = 25 \mu\text{m}$. Cette valeur maximale est nettement inférieure à la puissance linéique Joule

libérée dans le fil et peut donc être négligée sans erreur notable dans le bilan d'énergie du fil. L'influence du rayonnement thermique sur nos mesures est tout à fait **négligeable** et ne sera plus considérée par la suite.

4.3.3 Influence de la convection et des contacts électriques

Nous complétons ici la première approche portant sur l'influence de la convection proposée au paragraphe 4.2.1.2. La différence entre la température du fil et celle du fluide sondé loin du fil engendre un gradient de densité au sein du fluide. Ce gradient de densité est alors le « moteur » d'un phénomène de *convection naturelle* qui prend place au sein du système.

Ce phénomène de convection redistribue l'énergie thermique au voisinage du fil d'une manière assez complexe selon le positionnement horizontal ou vertical de celui-ci. L'effet global de cette redistribution est un refroidissement supplémentaire du fil qui se traduit par une mesure surestimée de la conductivité thermique du fluide.

Nous avons utilisé dans nos expérimentations la configuration verticale qui est la plus favorable. Le système étudié est celui de la figure 4.19. Afin d'évaluer les effets de la convection et des contacts électriques sur nos mesures, nous avons résolu numériquement les équations différentielles de la chaleur et de Navier-Stokes du système, couplées par un terme de convection naturelle.

4.3.3.1 Mise en équation

Nous utilisons l'approximation de Boussinesq qui consiste à considérer toutes les propriétés physiques du fluide constantes dans toutes les équations décrivant le système, sauf pour le terme de gravité qui sera écrit sous la forme $\vec{F}_z = \delta\rho \vec{g}$, avec $\delta\rho$ la variation de masse volumique du fluide engendrée par les gradients de température. D'après l'hypothèse de Boussinesq le fluide peut être considéré incompressible, nous le supposons de plus newtonien, il obéit par conséquent à l'équation de Navier-Stokes. En introduisant le coefficient de dilatation β du fluide défini par $\delta\rho = -\beta\rho_0\delta T$ avec $\delta T = T(M, t) - T_i$. On peut réécrire le terme de gravité sous la forme :

$$\vec{F}_z = -\beta\rho_0\delta T\vec{g} \quad (4.47)$$

Nous notons la pression $P(M, t)$ en un point M du fluide sous la forme $P = p + \rho_0 g z$. Les équations satisfaites par le champ des températures $T(M, t)$ et le champ des vitesses $\vec{u}$ du fluide sont, dans cette situation la plus générale : l'équation de Navier-Stokes (NS), l'équation de la chaleur pour un milieu matériel en écoulement (EC) et l'équation de conservation de la matière (CM) qui s'écrivent

$$(NS) : \rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_0 \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{u} - \beta \rho_0 \vec{g} \delta T \quad (4.48)$$

$$(EC) : \rho_0 c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T = \dot{w} - \rho_0 c \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \quad (4.49)$$

$$(CM) : \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (4.50)$$

avec c la chaleur spécifique du fluide, λ sa conductivité thermique, η sa viscosité dynamique. Le symbole ∇^2 représente l'opérateur laplacien vectoriel, $\dot{w}$ représente la puissance volumique reçue par le système, elle est nulle dans le fluide et vaut $\dot{w} = Ri(t)^2/V$ dans le fil, avec $V = \pi a_1^2 L_F$ le volume du fil chauffant.

Le jeu de conditions aux limites qui accompagne ce système d'équations différentielles est le suivant, en notant $\partial\Omega$ le contour délimitant le système :

$$(\partial\Omega) : T = T_i \text{ et } \vec{u} = \vec{0} \quad (4.51)$$

Il n'y a pas de solution analytique de ce système d'équations couplées avec le jeu de conditions aux limites (4.51). À notre connaissance la résolution numérique de ce système n'a pas encore été explorée dans le but de préciser l'influence de la convection et des contacts thermiques sur la précision des mesures en méthodes transitoires. Seul Knibbe [23] a exploré dans le même but un jeu d'équations similaires mais en supposant un fil infini et un découplage entre conduction thermique et convection. Les résultats qu'il a obtenu ne permettent qu'une estimation de la borne supérieure des erreurs engendrées par la convection et la conduction thermique des contacts électriques.

4.3.3.2 Étude des cas limites

Afin de chiffrer de manière fiable les erreurs commises en utilisant les formules approchées (4.42) et (4.43) établies sans tenir compte des effets précédents, nous avons résolu le système d'équations couplées par la méthode des éléments finis. Nous avons utilisé pour cela le logiciel COMSOL 3.3.a. pour chaque température de mesure T_i explorée dans nos études expérimentales. Nous ne présentons ici que les cas extrêmes $T_i = 293$ K et $T_i = 373$ K, dans le cas du glycérol pur.

Le système présentant la symétrie cylindrique, nous avons uniquement représenté les résultats pour $r \in [0, a_2]$ avec $a_2 = 1$ cm le rayon du récipient.

Nous avons limité la simulation à 180 secondes pour chaque température, c'est à dire la durée maximale d'accumulation de résultats utilisée en FCC ou en 3ω . Le courant d'excitation a une amplitude $\hat{I} = 100$ mA, très proche de celle que nous avons utilisée dans la pratique, le fil a une longueur de 2 cm et un rayon $a_1 = 25$ μ m.

Nous définissons les grandeurs suivantes :

ΔT_{id} : variation de température obtenue dans la situation du modèle idéal pour un fil infini, en absence de convection et d'effet conducteur des contacts ;

ΔT_{sc} : variation de température obtenue dans la situation du modèle fini en tenant compte de l'effet conducteur des contacts mais en négligeant la convection ;

ΔT_{ac} : variation de température obtenue dans la situation du modèle fini le plus réaliste qui tient compte à la fois de la convection et de l'effet conducteur des contacts ;

ε_{sc} : erreur relative obtenue pour le modèle fini, sans prendre en compte la convection, définie par :

$$\varepsilon_{\text{sc}} = 1 - \frac{\Delta T_{\text{sc}}}{\Delta T_{\text{id}}}$$

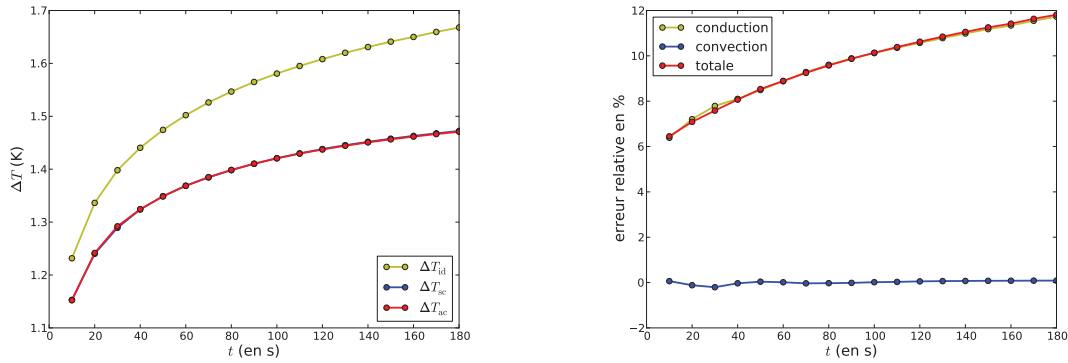
ε_{ac} : erreur relative obtenue pour le modèle fini, avec convection et effet des contacts électriques, définie par :

$$\varepsilon_{\text{ac}} = 1 - \frac{\Delta T_{\text{ac}}}{\Delta T_{\text{id}}}$$

ε_{cv} : erreur relative obtenue pour le modèle fini et attribuée à la convection uniquement, définie par :

$$\varepsilon_{cv} = \varepsilon_{ac} - \varepsilon_{sc}$$

4.3.3.2.1 Résultats pour $T_i = 293$ K Nous avons rassemblé figure 4.20(a) les variations temporelles de la température du fluide en présence (ΔT_{ac}) et en absence (ΔT_{sc}) de convection. Ces courbes sont confondues ce qui indique que la convection est totalement négligeable à 293 K pour le glycérol. En revanche les effets de bord des contacts électriques ont un impact qui n'est pas négligeable et dont l'influence augmente avec le temps donc avec la durée de la mesure.

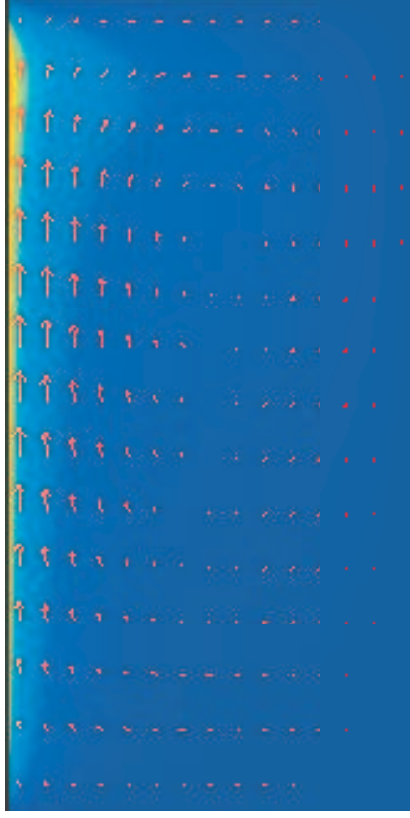


(a) En jaune la variation de température du fil dans le cadre du modèle idéal, en bleu la variation de température dans le cadre du modèle fini mais sans convection et en rouge dans le cadre du modèle fini le plus réaliste, avec convection et conduction au niveau des contacts électriques. Ces deux courbes sont confondues, l'effet de la convection est négligeable.

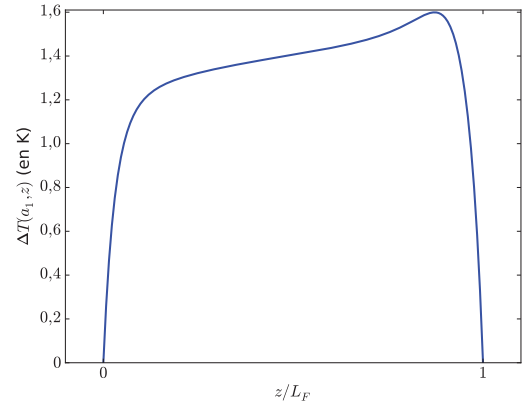
(b) En jaune l'erreur relative due aux contacts électriques, en bleu la contribution quasi-nulle de la convection et en rouge l'erreur relative totale dans le cadre du modèle fini le plus réaliste. Au bout de trois minutes l'erreur relative atteint environ 12%.

Figure 4.20: Influence de la convection et des effets de bord des contacts électriques pour du glycérol pur à $T_i = 293$ K.

4.3.3.2.2 Résultats pour $T_i = 373$ K Nous avons représenté figure 4.21(a) le champ des températures dans le fluide, on voit nettement l'influence de la convection sur la température au voisinage du contact supérieur et donc sur la température du fil chauffant (figure 4.21(b)).

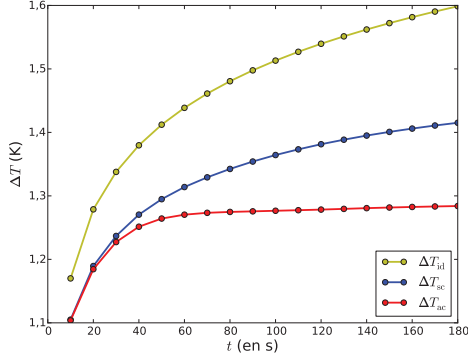


(a) La convection naturelle qui prend naissance au sein du fluide augmente la température du fil au voisinage du contact supérieur, tout en prélevant globalement de l'énergie thermique au fil dont la température moyennée est plus faible qu'en absence de convection. En bleu les températures basses, en jaune/rouge les températures élevées. Le fil chauffant est confondu avec le bord gauche de la figure.

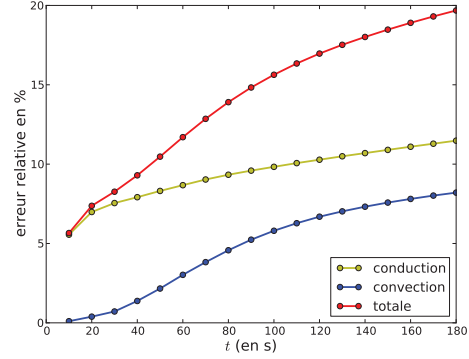


(b) Profil de température du fil chauffant en présence de convection. La valeur la plus élevée de $\Delta T(a_1, z)$ correspond à la zone jaune proche du contact supérieur figure (a).

Figure 4.21: Influence de la convection et des effets de bord des contacts électriques pour du glycérol pur à $T_i = 373$ K.



(a) En jaune la variation de température du fil dans le cadre du modèle idéal, en bleu la variation de température dans le cadre du modèle fini mais sans convection et en rouge dans le cadre du modèle fini le plus réaliste, avec convection et conduction au niveau des contacts électriques.



(b) En jaune l'erreur relative due aux contacts électriques, en bleu la contribution de la convection et en rouge l'erreur relative totale dans le cadre du modèle fini le plus réaliste.

Figure 4.22: Influence de la convection et des effets de bord des contacts électriques pour du glycérol pur à $T_i = 373$ K. L'erreur relative totale est proche de 20% pour une mesure d'une durée de trois minutes.

Ces graphes montrent dans le cas du glycérol que l'erreur relative liée à la conduction des contacts électriques est plus importante que l'erreur liée à la convection. Ce résultat est contraire aux prévisions limites de Knibbe [23] qui n'a pas tenu compte d'une part du couplage entre conduction et convection et d'autre part de la longueur finie du fil.

L'erreur relative totale est rapidement très importante à 373 K dans le cas du glycérol ce qui rend la mesure très peu précise pour des instants supérieurs 20 secondes.

4.3.3.3 Conclusions

Cette étude a montré, pour du glycérol caractérisé à des températures proches de l'ambiante, que la principale erreur commise en utilisant notre dispositif expérimental est attribuable à l'effet des **contacts électriques thermostatés**. Cette erreur, qui est une fonction croissante du temps, peut être minimisée en considérant des durées de mesure courtes, inférieures à trois minutes. Dans ces conditions on peut raisonnablement supposer que l'incertitude relative commise sur la mesure de la température est **inférieure à 10%**.

Étant donné que la température moyennée du fil en tenant compte des effets de bord est inférieure

à la température du fil dans la situation idéale, la conductivité thermique mesurée λ_m sera supérieure à la conductivité thermique réelle λ . On commet ainsi une erreur par excès : $\lambda_m > \lambda$. D'autre part la très grande décroissance de la viscosité du glycérol avec la température est source de convection naturelle comme en témoignent les simulations numériques précédentes. Il faut donc prendre beaucoup de précautions pour interpréter des mesures de conductivité thermique avec notre dispositif pour des températures très supérieures à l'ambiante. Nous avons ainsi volontairement caractérisé nos nanofluides à des températures proches de l'ambiante afin de rendre la convection parfaitement négligeable. Il est en revanche plus difficile de diminuer l'impact des contacts électriques sans recourir à un fil chauffant plus long, donc demandant des échantillons plus volumineux.

4.3.4 Effets de bord conductifs du récipient

La méthode de la ligne chauffante suppose que le milieu environnant le fluide s'étend jusqu'à l'infini et n'impose par conséquent aucune contrainte sur la température du milieu loin du fil. Dans cette situation la température du fil chauffant ne présente pas de régime stationnaire et ne peut jamais atteindre une valeur constante (méthode THW) ou établie (méthode 3ω), ce qu'exprime la dépendance de ΔT avec $\ln t$ dans le cas par exemple de la source continue de chaleur (méthode THW) ou de la méthode 3ω ⁵. La réalité expérimentale est bien évidemment différente car les dimensions du récipient sont finies et les parois du récipient peuvent en bonne approximation être supposées thermostatées à la température de mesure T_i du fluide étudié.

Il est donc intéressant d'estimer le temps δt_{br} de « validité » expérimentale de la méthode de la ligne chauffante.

4.3.4.1 Limite de validité δt_{br}

Une analyse dimensionnelle de l'équation de la chaleur dans le milieu environnant le fil permet de donner une estimation simple de δt_{br} . En appelant a_2 la distance moyenne de la paroi du

⁵Le signal ΔT comporte aussi une composante en $\ln t$ en méthode 3ω , comme en témoigne la figure xx.

réipient à l'axe de révolution du fil chauffant, on obtient :

$$\delta t_{\text{br}} \approx \frac{a_2^2}{\alpha} \quad (4.52)$$

La relation (4.52), valable aussi bien en excitation continue (FCC) qu'en excitation harmonique (3ω), montre que l'on a tout intérêt à utiliser un réipient de grandes dimensions a_2 afin de rendre δt_{br} le plus grand possible. Des contraintes de coût ou des contraintes techniques (micro-fluidique) sur la quantité limitent souvent la valeur de a_2 à quelques centimètres voir moins. Nous avons rassemblé table 4.6 les valeurs de δt_{br} pour différents milieux d'intérêt considérés dans les conditions normales de température et de pression et un réipient cylindrique de rayon $a_2 = 1$ cm.

Milieu	Air	Eau	Glycérol	Silicium	Platine
$\alpha \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.99	1.41×10^{-2}	9.24×10^{-3}	8.94	2.51
$\delta t_{\text{br}} \text{ (s)}$	5.02	710	1082	1.12	3.98

Table 4.6: Ordres de grandeur de δt_{br} .

Les résultats du tableau 4.6 montrent que, dans le cas du glycérol, les limitations liées aux effets de bord d'un réipient de rayon $a_2 = 1$ cm ne se manifestent sensiblement qu'au bout d'environ 1082 s soit 18 minutes. Cette durée est bien supérieure à la durée δt_{exp} de l'expérimentation en méthodes transitoires (2 à 3 minutes au maximum), les limitations dues aux dimensions finies du réipient n'interviennent donc pas dans le cas du glycérol tant que $\delta t_{\text{exp}} \ll \delta t_{\text{br}}$.

4.3.4.2 Conclusion

Afin de ne pas entacher les résultats par des erreurs liées aux effets de bord du réipient, nous conseillons de limiter strictement l'exploitation des mesures thermiques à l'intervalle temporel défini par $t \in [t_\epsilon, t_{\text{br}}]$.

4.3.5 Conséquences

4.3.5.1 Température moyenne

La principale conséquence de la convection et des contacts électriques est une dépendance du champ des températures du fil avec la variable axiale z . La température s'écrit dans le cas le plus général sous la forme :

$$T(a_1, z, t) = T_i + \Delta T(a_1, z, t) \quad (4.53)$$

Les systèmes de mesure mis en œuvre dans cette étude ne donnent accès qu'à une température $\tilde{T}(a_1, t)$ moyennée sur toute la longueur du fil et définie par :

$$\begin{aligned} \tilde{T}(a_1, t) &= \frac{1}{L} \int_0^L T(a_1, z, t) dz \\ &= T_i + \frac{1}{L} \int_0^L \Delta T(a_1, z, t) dz \\ &= T_i + \Delta \tilde{T}(a_1, t) \end{aligned} \quad (4.54)$$

Nous écrirons désormais la variation de température $\Delta \tilde{T}(a_1, t)$ moyennée sur toute la longueur du fil sous la forme :

$$\Delta \tilde{T}(a_1, t) = \Delta T(a_1, t) + \varepsilon_T \quad (4.55)$$

avec :

- $\Delta T(a_1, t)$ la variation *idéale* de température d'un fil de longueur supposée infinie, en absence de toute limitation, donnée par (4.19) en méthode FCC et par (4.28) en méthode 3ω ;
- ε_T l'erreur commise sur la variation de température en négligeant les diverses limitations inhérentes à la mise en œuvre réelle de la méthode de la ligne chauffante : effet des contacts électriques, effet de la convection du fluide, effets des non-linéarités, ...

Remarquons pour finir que tout au long du paragraphe 4.2.2.1 nous avons utilisé le modèle physique idéal, nous avons alors implicitement supposé que $\varepsilon_T = 0$.

4.3.5.2 Résistance électrique du fil

La mesure de la température moyenne $\tilde{T}(a_1, t)$ est réalisée via la mesure de la résistance électrique $R(T)$ du fil dont la valeur dépend de manière univoque de sa température.

Dans un domaine réduit de températures, on peut écrire la résistance élémentaire $dR(T)$ d'un tronçon de fil de platine (figure 4.23) de longueur dz et de section circulaire de rayon a_1 sous la forme affine suivante :

$$dR(T) = \frac{\rho_{\text{Pt}}^q(T_{\text{ref}})}{\pi a_1^2} \{1 + \alpha_{\text{Pt}} [T(a_1, z, t) - T_{\text{ref}}]\} dz \quad (4.56)$$

avec :

- T_{ref} une température de référence que nous avons choisie égale à 293 K, dans le domaine de températures étudiées ;
- $\rho_{\text{Pt}}^q(T_{\text{ref}})$ la résistivité électrique du platine à la température de référence soit $\rho_{\text{Pt}}^q(T_{\text{ref}}) = 1,058 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$;
- α_{Pt} le coefficient de température de la résistivité électrique du platine que nous supposons constant dans le domaine de températures étudiées et qui vaut $\alpha_{\text{Pt}} = 3,92 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

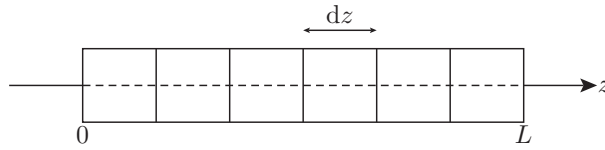


Figure 4.23: Tronçons de résistance composant le fil sonde.

La résistance totale du fil de platine est la somme des résistances de chaque tronçon de longueur dz , ce qui se traduit mathématiquement par :

$$\begin{aligned}
 R(T) &= \int_0^L dR \\
 &= \frac{\rho_{\text{Pt}}^q(T_{\text{ref}})}{\pi a_1^2} \int_0^L \{1 + \alpha_{\text{Pt}} [T(a_1, z, t) - T_{\text{ref}}]\} dz \\
 &= R_{\text{ref}} \left\{ 1 + \alpha_{\text{Pt}} [\tilde{T}(a_1, t) - T_{\text{ref}}] \right\} \\
 &= R_{\text{ref}} \left\{ 1 + \alpha_{\text{Pt}} [\Delta\tilde{T}(a_1, t) + (T_i - T_{\text{ref}})] \right\} \\
 &= R(T_i) + \Delta\tilde{R}(t)
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

avec $R(T_i) = R_{\text{ref}} [1 + \alpha_{\text{Pt}}(T_i - T_{\text{ref}})]$ la résistance du fil de platine à la température de mesure T_i du fluide et $\Delta\tilde{R}(t)$ la variation de résistance du fil, due au phénomène d'auto-échauffement par effet Joule.

La relation (4.57) montre que la mesure de la résistance électrique $R(T)$ permet la détermination de la *variation instantanée de température* $\Delta\tilde{T}(a_1, t)$, moyennée sur toute la longueur L du fil, qui contient toute l'information sur le processus de chauffage du fluide et donc sur ses propriétés thermiques. Le fonctionnement du dispositif dans le domaine linéaire impose de faibles variations instantanées de la température et par conséquent de faibles variations instantanées de la résistance :

$$|\Delta\tilde{T}(a_1, t)| \ll T_i \Rightarrow |\Delta\tilde{R}(t)| \ll R(T_i)$$

avec :

$$\Delta\tilde{R}(t) = \alpha_{\text{Pt}} R_{\text{ref}} \Delta\tilde{T}(a_1, t) \tag{4.58}$$

Il n'est pas possible de mesurer directement cette faible variation de résistance sans utiliser un dispositif différentiel qui permet d'éliminer la contribution prépondérante de $R(T_i)$ au signal de mesure et qui masque par ailleurs complètement le signal informatif contenu dans $\Delta\tilde{R}(t)$.

Dans la situation du modèle physique idéal, nous notons $\Delta R(t)$ la variation de résistance due à l'auto-échauffement du fil.

4.4 Conclusion générale

Dans ce chapitre portant principalement sur l'application de la méthode 3ω à la caractérisation thermique des **liquides** nous avons tout d'abord placé la méthode dans son contexte expérimental et nous avons souligné le problème majeur que représente la *convection* dans ce type de mesures. Nous avons ensuite rappelé les principes physiques qui sous-tendent la méthode 3ω , principes communs à toutes les méthodes transitoires et nous en avons déduit les expressions des signaux informatifs.

L'**aspect temporel** étant tout à fait primordial pour une utilisation raisonnée des méthodes transitoires, nous avons rappelé ou établi les résultats suivants :

- Il faut temporiser les mesures d'une durée au moins égale à t_e avant toute accumulation des résultats.
- Pour minimiser l'influence néfaste des contacts électriques, il faut quand cela est réalisable :
 - choisir un fil chauffant très long pour se rapprocher le mieux possible des conditions du modèle idéal ;
 - limiter l'accumulation des mesures à 3 minutes dans le cas du glycérol.
- De même on minimise les effets de bord liés aux parois du récipient en choisissant un contenant de dimensions suffisantes. Dans le cas du glycérol et pour notre dispositif expérimental, ces limitations n'apparaissent que très tard (plus de 18 minutes) et sont parfaitement négligeables.

L'influence de la **convection naturelle** est une question délicate mais primordiale pour la caractérisation des liquides. Nous avons montré par simulation numérique que :

- L'effet de la *convection naturelle* n'est pas détectable dans le cas du glycérol à température ambiante, du fait de sa très forte viscosité. Les mesures de conductivité thermique effective réalisées sur nos nanofluides à température ambiante sont donc clairement attribuables à la conduction et pas à la convection.

- Nous estimons que l'erreur relative maximale à température ambiante est une **erreur par excès** de **10%** dans le cas du glycérol, en utilisant un fil de platine en position verticale, d'une longueur d'environ 2 cm et de rayon $25\ \mu\text{m}$ et une variation ΔT de température du fil de l'ordre de 1 K.
- Pour des températures de mesure supérieures à l'ambiante, on peut atténuer l'influence de la convection en abaissant la variation ΔT de température du fil à des valeurs inférieures à 1 K. Seule l'utilisation de la détection synchrone permet la mesure de si faibles variations, c'est l'atout majeur de la méthode 3ω par rapport à la méthode FCC.

Notre dispositif est capable de fournir des mesures de conductivité thermique avec une incertitude relative inférieure à 10 %. Si cette précision n'est certes pas suffisante pour suivre l'évolution de la conductivité thermique du glycérol avec la température, nous verrons qu'elle est largement suffisante pour caractériser l'influence de la concentration des nanoparticules de cuivre.

Bibliographie

- [1] G. Paul, M. Chopkar, I. Manna, P.K. Das, *Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**, 1913 (2010).
- [2] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, 2nd ed, London: Oxford (1959).
- [3] D. Cahill, *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method*, Rev. Sci. Instrum. **61**, 802 (1990).
- [4] R. Franck, D. Drach, J. Fricke, *Determination of thermal conductivity and specific heat by a combined 3ω /decay technique*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 760 (1993).
- [5] S. Lee, S. Kwun *Heat capacity measurement of dielectric solids using a linear surface heater: Application to ferroelectrics*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 966 (1994).
- [6] I. Moon, Y. Jeong, S. Kwun, *The 3ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 29 (1996).
- [7] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, G. Chen, *Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination*, Rev. Sci. Instrum. **72**, 2139 (2001).
- [8] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dausher, *Numerical simulation of the 3ω method for measuring the thermal conductivity*, J. Appl. Phys. **91**, 4733 (2002).
- [9] B. W. Olson, S. Graham, K. Chen, *A practical extension of the 3ω method to multilayer structures*, Rev. Sci. Instrum. **76**, 053901 (2005).

- [10] D. Zhu and X. Li, N. Wang, X. Wang, J. Gao, H. Li, *Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al_2O_3 - H_2O nanofluids*, Current Applied Physics **9**, 131 (2009).
- [11] F. Chen, J. Shulman, Y. Xue, C. W. Chu, G. S. Nolas, *Thermal conductivity measurement under hydrostatic pressure using the 3ω method*, Rev. Sci. Instrum. **75**, 4578 (2004).
- [12] R. Heyd, A. Hadaoui, A. Outzourhit, *Application de la méthode 3ω en caractérisation thermique des fluides dans Rencontre Internationale de Spectroscopie et d'Optique (RISO 2007, Kénitra)*, (2007)
- [13] S. R. Choi, D. Kim, *Real-time thermal characterization of 12 nl fluid samples in a microchannel*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 064901 (2008).
- [14] S.-M. Lee, *Thermal conductivity measurement of fluids using the 3ω method*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 024901 (2009).
- [15] D.-W Oh, A. Jain, J. K. Eaton, K. E. Goodson, J. S. Lee, *Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3ω method*, International Journal of Heat and Fluid Flow, **29**, 1456 (2008).
- [16] R. Heyd, A. Hadaoui, E. Ameziane, M.L. Saboungi, S. Guillot, I. Milosevic, *Thermal properties of biocompatible ferrofluids by the 3ω method in MSNOW 2008 International Workshop 26 - 28 November 2008, Nancy* (2008), <http://www.lpm.u-nancy.fr/M-SNOW08/>.
- [17] W. S. Chung, O. Kwon, J. S. Lee, Y. K. Choi, S. Park, *Local flow speed measurement using tunable ac thermal anemometry*, Journal of Mechanical Science and Technology **19**, 1449 (2005).
- [18] M. Chirtoc, J. Henry, *3ω hot wire method for micro-heat transfer measurements: From anemometry to scanning thermal microscopy (SThM)*, Eur. Phys. J. Special Topics **153**, 343 (2008).
- [19] R. Heyd, A. Hadaoui, M. Fliyou, A. Koumina, L. E. Ameziane, A. Outzourhit, M.-L. Saboungi, *Development of absolute hot-wire anemometry by the 3ω method*, Rev. Sci. Instrum. **81**, 044901 (2010).

BIBLIOGRAPHIE

- [20] D.G. Tritton, *Physical fluid dynamics, 2nd ed*, Oxford Science publications (1988).
- [21] H. Lundstrom, M. Sandberg, B. Mosfegh, *Temperature dependence of convective heat transfer from fine wires in air: A comprehensive experimental investigation with application to temperature compensation in hot-wire anemometry*, Experimental Thermal and Fluid Science **32**, 649 (2007).
- [22] W. S. Chung, O. Kwon, D. S. Choi, S. Park, Y. K. Choi, J. S. Lee, *Tunable AC thermal anemometry*, Superlattices and Microstructures **35**, 325 (2004).
- [23] P.G. Knibbe, *The end-effect error in the determination of thermal conductivity using a hot-wire apparatus*, Int. J. Heat Mass Transfer **29**, 463 (1986).

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 5

Caractérisation thermique des nanofluides

Sommaire

5.1	Introduction	105
5.2	Modes d'échange de l'énergie thermique	106
5.2.1	Transferts thermiques conductifs	106
5.2.2	Transferts thermiques convectifs	107
5.2.3	Transferts thermiques radiatifs	108
5.3	Rappels sur le comportement thermique des nanofluides	109
5.3.1	Nanofluides à base de nanotubes de carbone	110
5.3.2	Nanofluides à base de nanoparticules	112
5.4	Modélisation du comportement thermique	113
5.4.1	Présentation	114
5.4.2	Lexique	114
5.4.3	Modèle de MAXWELL	115
5.4.4	Modèle de Hamilton-Crosser	116
5.4.5	Modèle de BRUGGEMEN	116
5.4.6	Modèle de XUAN	116

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

5.4.7	Modèle de CHON	116
5.5	Validation du dispositif de mesure	117
5.6	Caractérisation thermique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$	118
5.6.1	Objectifs de l'étude	118
5.6.2	Effet de la taille et de la température	120
5.6.3	Effet de la fraction volumique ϕ	124
5.7	Conclusion	129

5.1 Introduction

Les suspensions de nanoparticules métalliques, de semi-conducteur ou d'oxydes dans un liquide sont souvent appelées *nanofluides*, selon la terminologie introduite par Choi en 1995 [1]. Certains de ces matériaux hybrides peuvent posséder des caractéristiques thermiques intéressantes comparées aux fluides caloporteurs traditionnels [2]. Ainsi la conductivité thermique de ces nanofluides peut être significativement plus élevée que celle des liquides purs ne contenant pas de nanoparticules. Pour l'instant aucune des théories physiques habituelles n'est complètement en accord avec les nombreux résultats expérimentaux disponibles. Pour comprendre les phénomènes de transfert thermique mis en jeu dans les nanofluides, des expériences supplémentaires plus précises seront obligatoires.

Ce chapitre commence par une brève description des connaissances actuelles sur les nanofluides et pose les problématiques soulevées par cet nouveau type de liquides caloporteurs. Nous présentons par la suite la caractérisation thermique par la méthode 3ω effectuée sur des nanofluides cuprite/glycérol en fonction de la concentration volumique, de la température et de la taille des nanoparticules.

5.2 Modes d'échange de l'énergie thermique

Les transferts d'énergie thermique peuvent se faire de trois manières différentes : par rayonnement, par convection et par conduction. Nous allons brièvement décrire ces trois types de

transfert thermique et rappeler les lois et les équations qui les gouvernent.

5.2.1 Transferts thermiques conductifs

Ce transfert représente le transfert d'énergie thermique de proche en proche au sein de la matière, assuré par les particules élémentaires (atomes, phonons, électrons, ...). Les transferts thermiques conductifs sont la somme de toutes ces contributions élémentaires.

Dans un conducteur électrique les électrons peuvent circuler librement dans tout le matériau. Le déplacement libre de ces électrons est un moyen efficace pour transporter l'énergie thermique, ce qui explique la grande conductivité thermique des métaux. À cela s'ajoute la possibilité de propagation, dans la matière organisée comme les cristaux, d'ondes acoustiques appelées phonons qui contribuent aux transferts thermiques.

En revanche dans le cas des liquides isolants simples que nous abordons dans cette étude, le transfert thermique conductif ne peut pas être attribué aux électrons ou aux phonons. C'est le mouvement local des molécules et des nanoparticules, engendré par un gradient de température et donc un gradient d'énergie thermique, qui assure le transport conductif de la chaleur.

Toutes ces contributions aux transferts thermiques, qui sont particulières à chaque matériau, sont décrites par une même grandeur appelée « *conductivité thermique* », qui reflète la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction.

La loi de FOURIER exprime le flux thermique surfacique conductif au sein de tout matériau présentant un gradient de température :

$$\vec{j}_{cd} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (5.1)$$

avec :

$\vec{j}_{cd}$: le vecteur densité de courant d'énergie thermique conductive (W/m²) ;

λ : la conductivité thermique (W/m.K) ;

$\vec{\nabla} T$: le gradient de température (K/m).

Généralement les transferts conductifs sont les transferts énergétiques prépondérants dans les nanofluides au repos, tant que la convection peut être négligée.

5.2.2 Transferts thermiques convectifs

Les transferts thermiques par convection accompagnent les mouvements macroscopiques de matière. Ils sont présents dès qu'un fluide est en mouvement à l'intérieur ou aux limites d'un système. Ils peuvent apparaître naturellement car une différence de température dans un fluide induit une différence de densité. Cette dernière engendre un mouvement du fluide sous l'action de la gravité car le fluide chaud et donc plus léger s'élève et le fluide froid et plus lourd descend. Ce phénomène est appelé convection naturelle.

Ce phénomène de convection naturelle complique la détermination de la conductivité thermique des liquides si bien que l'on accède souvent à une conductivité effective plutôt qu'absolue.

Une autre type de convection, appelé convection forcée apparaît lorsqu'un fluide est mis en mouvement par un moyen extérieur (pompe, soufflerie, différence de pression,). De manière générale, plus le fluide a un mouvement rapide, plus le transfert de chaleur est important. D'autre part les mouvements de liquides sont plus efficaces que les mouvements de gaz. De manière générale, les transferts convectifs forcés n'interviennent pas dans les nanofluides stationnaires, et sont négligeables devant la contribution de la conduction.

L'échange de chaleur convectif à l'*interface* entre un fluide et une paroi de section S est caractérisé par le coefficient d'échange en surface h et est régie par la loi dite de Newton :

$$j_{cv} = h(T_f - T_s) \quad (5.2)$$

Avec,

j_{cv} : la densité de courant d'énergie thermique convective (W/m^2) ;

h : le coefficient d'échange en surface (W/m^2K) ;

T_f : la température du fluide en écoulement loin de la surface d'échange (K) ;

T_s : la température de la surface d'échange (K).

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

Les transferts thermiques convectifs *au sein* d'un fluide incompressible sont régis (cf chapitre 4) par : l'équation de Navier-Stokes (NS), l'équation de la chaleur pour des systèmes en écoulement (EC) et le bilan habituel de matière (CM).

5.2.3 Transferts thermiques radiatifs

Le rayonnement est un transfert d'énergie sous forme d'ondes ou de particules, qui ne nécessite pas de support matériel ou de transfert de matière.

Lorsqu'un corps est porté à une température absolue T supérieure à 0 K il émet des radiations électromagnétiques générées par l'agitation thermique, c'est le *rayonnement thermique*.

Lorsque deux corps de températures différentes T_s et T_{ext} sont en interaction par rayonnement thermique, il existe entre ces deux corps un transfert d'énergie thermique d'origine radiative.

La densité de courant hémisphérique d'énergie thermique radiative est donnée par la loi de STEFAN-BOLTZMANN :

$$j_{\text{rd}} = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\text{ext}}^4) \quad (5.3)$$

j_{rd} : la densité de courant hémisphérique d'énergie thermique radiative (W/m^2) ;

ε : l'émissivité de la surface émettrice ;

σ : la constante de STEPHAN-BOLTZMANN ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4$) ;

T_s : la température absolue de la surface émettrice (K) ;

T_{ext} : la température absolue du milieu interagissant avec la surface émettrice (K).

Nous avons montré au chapitre 4 que l'écart ΔT de température entre le fil chauffant et le fluide était suffisamment faible pour que l'on puisse négliger en très bonne approximation tout transfert radiatif au sein du système.

5.3 Rappels sur le comportement thermique des nanofluides

Les nanofluides sont composés de nanoparticules ou de nanofibres suspendues dans un liquide et dont la taille typique est comprise entre 1 et 100 nm. Ce type de dispersion suscite depuis

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

quelques années un grand intérêt et ce tout particulièrement depuis la mise en évidence d'une nette amélioration entre autres des propriétés thermiques du milieu hôte.

En effet la mise en suspension dans un liquide de certains types de nanoparticules, même en très faibles proportions ($< 1\%$ en volume), est capable d'augmenter la conductivité thermique de ce dernier de près de 200% dans le cas des nanotubes de carbone [2], et d'environ 40% pour des nanoparticules d'oxyde de cuivre [3].

De nombreuses études ont été menées depuis 2001 sur cette nouvelle classe de fluides afin d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, et de permettre ainsi la mise au point de liquides caloporteurs plus performants. L'importante conductivité thermique des nanofluides les désigne en effet comme des candidats potentiels pour le remplacement des fluides caloporteurs utilisés dans les échangeurs thermiques pour améliorer leurs performances. Certaines limitations susceptibles d'atténuer les perspectives d'impact des nanofluides comme remplaçants des fluides caloporteurs ont déjà été abordées. Ainsi l'étude des performances du refroidissement en régime dynamique a montré que l'addition de nanoparticules dans un liquide augmente la viscosité de ce dernier et de ce fait induit des pertes de charge néfastes [4]. D'autre part, le manque de stabilité dans le temps de certains nanofluides peut entraîner l'agglomération des nanoparticules et engendrer d'une part une modification de leurs propriétés de conduction thermique et d'autre part des risques de dépôt et les inconvénients liés à l'écoulement de fluides hétérogènes. Néanmoins, en l'état actuel des recherches, ces deux effets sont moins importants avec l'utilisation de nanofluides qu'avec l'utilisation de suspensions classiques de microparticules [5].

En dehors des possibles applications industrielles, l'étude des nanofluides présente un grand intérêt scientifique pour la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les processus de transfert aux échelles moléculaires. Ainsi les propriétés thermiques des nanofluides ne suivent pas les prévisions données par les théories classiques décrivant les suspensions de particules solides dans un liquide. Malgré le nombre élevé d'études publiées sur le sujet ces dernières années, aucune théorie ne parvient à décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus sur les nanofluides [6]. Il faut d'ailleurs noter que les résultats expérimentaux varient énormément d'une publica-

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

tion à l'autre ce qui ne facilite pas la comparaison entre ces résultats et les théories proposées. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour valider ou infirmer les différents modèles théoriques disponibles pour décrire convenablement les propriétés thermiques des nanofluides.

Différents types de nanomatériaux ont été utilisés pour fabriquer des nanofluides. Nous pouvons de manière générale distinguer deux types de nanofluides :

- des nanofluides à base de nanotubes de carbone ;
- des nanofluides contenant des nanoparticules métalliques ou des oxydes.

5.3.1 Nanofluides à base de nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone est une structure cristalline particulière du carbone. Ces tubes de quelques nanomètres de diamètre peuvent atteindre plusieurs centaines de micromètres de longueur. Les nanotubes peuvent être constitués d'une seule couche de graphène enroulée sur elle-même et sont alors appelés « *nanotube mono feuillet* » (SWCNT). Ils peuvent aussi être constitués d'un enroulement de plusieurs couches de graphène et sont alors appelés « *nanotube multi feuillets* » (MWCNT).



Figure 5.1: Structures moléculaires d'un nanotube de carbone à paroi simple (à gauche) et d'un nanotube de carbone à parois multiples (à droite).

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

Ce sont les études portant sur les nanofluides à base de nanotubes de carbone qui ont montré jusqu'à aujourd'hui les augmentations de conductivité thermique les plus élevées. Ces dernières sont de l'ordre de 200% pour des concentrations en volume de inférieures à 1% [7].

La principale difficulté rencontrée lors de la préparation des nanofluides à base de nanotubes de carbone c'est la dispersion uniforme et stable dans le temps de ces nanotubes dans tout le volume du liquide de base [8]. Pour remédier à ce problème de dispersion, on réalise une *fonctionnalisation de surface* des nanotubes. Malheureusement lors de cette fonctionnalisation, des agent chimiques sont greffés à la surface du nanotube et ils peuvent induire une résistance thermique interfaciale[9] qui atténue les transferts thermiques entre le fluide et le nanotube.

D'un point de vue thermique, une fonctionnalisation adéquate du nanotube doit augmenter son affinité pour le liquide hôte sans diminuer notablement ses propriétés thermiques. Les nanotubes de carbone présentent la plus grande conductivité thermique connue à ce jour : $\lambda \approx 6600 \text{ W/mK}$ à température ambiante [10]. Ce type de fonctionnalisation présenterait un double intérêt, car elle permettrait d'améliorer la stabilité de la suspension tout en améliorant les propriétés de transfert thermique du nanofluide.

Une autre voie est possible en utilisant, quand cela présente un intérêt, des fluides hôtes permettant une mise en suspension des nanotubes sans fonctionnalisation de surface.

La forme et la nature (SWCNT ou MWCNT) des nanotubes, les méthodes de préparation, les diverses fonctionnalisations et la nature du milieu hôte diffèrent d'une publication à l'autre, entraînant une grande variabilité des résultats portant sur l'augmentation de la conductivité thermique. Ainsi on peut relever que la conductivité thermique augmente par exemple de 10% pour une concentration de 1% de nanotubes dans l'eau [11] contre 38% pour une concentration de 0.6% de nanotubes toujours dans l'eau [12]. On trouve ailleurs [2] une augmentation de 150% pour une concentration de 1% de nanotubes dans l'éthylène glycol.

Ces observations illustrent la nécessité de poursuivre des investigations portant sur le rôle des interactions entre le solvant et les nanoparticules dans le transfert thermique et sur l'influence de la fonctionnalisation chimique dans ces interactions.

5.3.2 Nanofluides à base de nanoparticules

Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés pour la préparation de nanofluides à base de nanoparticules. Ces nanoparticules peuvent être synthétisées à partir de semi-conducteurs, de métaux ou d'oxydes métalliques. Certains oxydes métalliques ont entraîné des augmentations de conductivité thermique de l'ordre de 40% pour des concentrations volumiques inférieure à 1% [3]. D'autres études [13] portant sur la dispersion de nanoparticules de diverses natures ont aussi permis d'atteindre des résultats similaires, proches de ceux obtenus avec des nanotubes de carbone.

Là aussi il est difficile de comparer les différentes études expérimentales portant sur les nanofluides car chacune d'entre elles a été menée pour des particules de tailles diverses et des méthodes de préparations différentes. Or la taille des particules et la préparation des échantillons sont des facteurs déterminants qui influent fortement sur les résultats obtenus [14].

D'autre part les théories classiques des mélanges de Maxwell [15] et de Hamilton [16] qui permettent de décrire convenablement la conductivité thermique de suspensions de particules microscopiques dans un liquide ne sont pas aptes à décrire les comportements obtenus pour la plupart des nanofluides.

D'autres approches théoriques ont vu le jour pour tenter de décrire les augmentations de conductivité thermique des nanofluides. Des phénomènes comme la contribution du mouvement brownien [17] ou les échanges de phonons [18] entre les particules ont été étudiés. Néanmoins aucune de ces théories ne permet de décrire correctement l'ensemble des comportements observés expérimentalement.

Nous avons rassemblé table 5.1 les résultats les plus significatifs publiés à ce jour et portant sur l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides.

5.4 Modélisation du comportement thermique

Cette partie passe en revue les lois les plus significatives permettant de prédire le comportement thermique de certains nanofluides en fonction des paramètres physiques pertinents.

Ils existent plusieurs modèles analytiques permettant de calculer diverses propriétés physiques

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

Fluide	Nanoparticules	ϕ (%)	Gain relatif (en %)
EG	CuO, 18.6 nm	4	20
Eau	CuO, 18.6 nm	4,3	10
Eau	TiO ₂ , 27 nm	4,35	10.6
Eau	TiO ₂ , 15 nm	4	33
Huile de pompe	Cu, 35 nm	0,055	45
Eau	Cu, 100 nm	7,5	75
Huile de transformateur	Cu, 100 nm	7,5	45
EG	Cu, 10 nm	0,2	40
Eau	Au, 15 nm	0,00026	8.3
Eau	Al ₂ O ₃ , 60 nm	5	20
EG	Al ₂ O ₃ , 60 nm	5	30
Huile de pompe	Al ₂ O ₃ , 60 nm	5	40
Eau	Al ₂ O ₃ , 10 nm	0,5	100
Eau	Al ₂ O ₃ , 20 nm	1	16

Table 5.1: Résultats significatifs portant sur l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides [7]. ϕ représente la fraction volumique de nanocomposites solides en suspension dans le fluide. EG : éthylène glycol.

des matériaux hétérogènes comme la conductivité thermique, la conductivité électrique, la permittivité diélectrique, le module d'élasticité, ... Bien que ces propriétés physiques soient très différentes, elles ont des caractéristiques communes et sont gouvernées par des lois très similaires. Nous rappelons ici certaines de ces lois.

5.4.1 Présentation

Plusieurs chercheurs ont essayé de lier l'évolution de la conductivité thermique aux différents paramètres physico-chimiques caractérisant les nanofluides comme : la fraction volumique ϕ des nanoparticules, la taille des nanoparticules, la température, la viscosité du fluide caloporteur, ...

Jusqu'à présent personne n'a réussi à établir une loi générale qui permettrait d'expliquer les comportements thermiques de chaque famille de nanofluides. Il existe cependant plusieurs corrélations plus ou moins fondées sur des considérations physiques ayant pour origine les divers modes de transferts thermiques possibles (conduction, convection et rayonnement) entre nanoparticules et fluide hôte.

5.4.2 Lexique

Nous utiliserons tout au long de ce chapitre les notations suivantes :

C_{pp} : chaleur spécifique des nanoparticules (J/kgK)

C_{pf} : chaleur spécifique du fluide hôte (J/kgK)

d_p : diamètre des particules (m)

d_{fc} : diamètre des molécules de fluide caloporteur (m)

λ_{nf} : conductivité thermique du nanofluide (W/mK)

λ_{fc} : conductivité thermique du fluide caloporteur (W/mK)

λ_p : conductivité thermique des particules (W/mK)

T : température (K)

η : viscosité dynamique du fluide caloporteur (kg/ms)

ϕ : fraction volumique (concentration) des nanoparticules

ρ_{fc} : densité du fluide caloporteur (kg/m³)

ρ_p : densité des particules (kg/m³)

K_B : constante de BOLTZMANN 1,381 10⁻²³ (J/K)

5.4.3 Modèle de Maxwell

Le modèle de MAXWELL [15] et ses dérivés sont probablement les plus largement utilisés dans la littérature. Ce modèle de base suppose que les particules sont sphériques, de dimensions millimétriques ou microscopiques et sont dispersées en faible concentration dans une matrice continue. [19] :

$$\frac{\lambda_{nf}}{\lambda_{fc}} = 1 + \frac{3(\alpha - 1)\phi}{(\alpha + 2) - (\alpha - 1)\phi} \quad (5.4)$$

avec $\alpha = \lambda_p/\lambda_{fc}$.

5.4.4 Modèle de Hamilton-Crosser

Ce modèle [16], dérivé de celui de Maxwell, incorpore un facteur de forme n pour prendre en compte la forme non-sphérique des particules :

$$\frac{\lambda_{nf}}{\lambda_{fc}} = \frac{\alpha + (n - 1) + (n - 1)(\alpha - 1)\phi}{\alpha + (n - 1) + (1 - \alpha)\phi} \quad (5.5)$$

Quand $n = 3$ on retrouve le cas des particules sphériques et du modèle de Maxwell. Le cas $n = 6$ correspond à des particules cylindriques.

5.4.5 Modèle de Bruggemen

BRUGGEMEN a proposé un modèle implicite qui permet de prévoir la conductivité thermique des nanofluides sans limitation sur la concentration volumique. Ce modèle suppose des particules de forme sphérique [20]:

$$\phi \left(\frac{\lambda_p - \lambda_{nf}}{\lambda_p + 2\lambda_{nf}} \right) + (1 - \phi) \left(\frac{\lambda_{fc} - \lambda_{nf}}{\lambda_{fc} + 2\lambda_{nf}} \right) = 0 \quad (5.6)$$

5.4.6 Modèle de Xuan

Le modèle de XUAN est une autre extension de la loi de MAXWELL qui tient compte cette fois de l'effet du mouvement brownien des particules et des amas de particules de rayon de giration moyen r_a [20] :

$$\lambda_{nf} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_{fc} + 2(\lambda_p - \lambda_{fc})\phi}{\lambda_p + 2\lambda_{fc} - (\lambda_p - \lambda_{fc})\phi} \lambda_{fc} + \frac{\rho_p \phi C_{pp}}{2} \sqrt{\frac{K_B T}{3\pi\eta r_a}} \quad (5.7)$$

5.4.7 Modèle de Chon

Le modèle de MAXWELL et ses dérivées ne tiennent pas compte des effets de la taille des particules, de la température et des propriétés physico-chimiques du fluide hôte.

Un modèle récent dû à Chon [21] incorpore l'effet de la température, de la taille des particules, de la fraction volumique, des propriétés physico-chimiques du fluide caloporteur et du mouvement brownien [20]. Ce modèle est à ce jour et à notre connaissance le plus complet et le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux :

$$\frac{\lambda_{nf}}{\lambda_{fc}} = 1 + 64.7\phi^a \left(\frac{d_{fc}}{d_{np}} \right)^b \left(\frac{\lambda_{np}}{\lambda_{fc}} \right)^c \text{Pr}^d \text{Re}^e \quad (5.8)$$

avec Pr le nombre de Prandtl du fluide caloporteur et Re le nombre de Reynolds, basé ici sur la vitesse du mouvement brownien des nanoparticules dans le fluide. a , b , c , d et e sont des nombres sans dimensions à déterminer pour chaque type de nanofluide.

Ce modèle a été utilisé par CHON pour modéliser la conductivité thermique du nanofluide eau/ Al_2O_3 . Les valeurs des paramètres a , b , c , d et e trouvées par Chon dans ce cas particulier sont : $a = 0,746$; $b = 0,369$; $c = 0,7476$; $d = 0,9955$ et $e = 1,2321$ [20, 24].

5.5 Validation du dispositif de mesure

Afin de vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous avons mesuré la conductivité thermique du glycérol pur à 99% en fonction de la température. Les résultats sont reportés table 5.2.

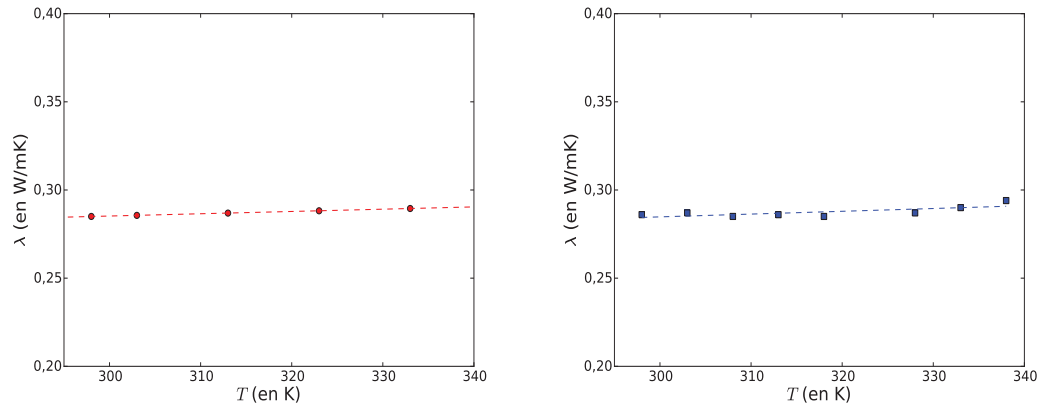
Nous avons représenté figure 5.2 l'évolution de la conductivité thermique du glycérol en fonction

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

θ (°C)	25	30	35	40	45	55	60	65
λ (W/mK)	0,286	0,287	0,285	0,286	0,285	0,287	0,29	0,294
R^2	0,9998	0,9998	0,9998	0,9997	0,9999	0,9997	0,9994	0,9994

Table 5.2: Mesures de la conductivité thermique du glycérol pur en fonction de la température. La température 50 °C a conduit à une mesure aberrante qui a été éliminée.

de la température absolue T .



(a) Évolutions de la conductivité thermique du glycérol pur d'après CINDAS.

(b) Évolution de la conductivité thermique du glycérol pur d'après nos mesures.

Figure 5.2: Évolution de la conductivité thermique du glycérol pur dans l'intervalle de températures $T \in [295, 340]$ K.

Une modélisation linéaire $\lambda = aT + b$ du nuage de points par la méthode des moindres carrés a conduit aux résultats de la table 5.3. Nous y présentons pour comparaison les résultats de la même modélisation avec les valeurs trouvées dans [26].

	3ω	CINDAS
a (W/mK ²)	$1,58 \times 10^{-4}$	$1,294 \times 10^{-4}$
b (W/mK)	0,24	0,2464

Table 5.3: Modélisation linéaire de la variation de la conductivité thermique avec la température.

Même si la précision de nos mesures est moins bonne que celle de CINDAS, les résultats sont très proches et s'inscrivent bien dans le domaine d'incertitudes que nous avons évalué au chapitre 4. L'augmentation sensible des valeurs de λ pour des températures supérieures à 45 °C

marque très certainement l'influence croissante de la convection.

Ces mesures sur le glycérol pur valident l'utilisation de notre méthode de caractérisation thermique pour les nanofluides Cu_2O /Glycérol. Nous pouvons mesurer toute conductivité thermique différant de plus de 10% (estimation sévère) de celle du glycérol pur.

5.6 Caractérisation thermique du nanofluide Cu_2O /Glycérol

5.6.1 Objectifs de l'étude

Nous avons cherché à illustrer l'influence de nanoparticules sphériques de cuprite (Cu_2O) sur la conductivité thermique d'un liquide hôte pur lorsque l'on passe de l'échelle microscopique (environ 150 nm) à l'échelle nanoscopique (7 nm) et ce sans utiliser d'additif chimique susceptible de modifier considérablement cette influence. Nous avons choisi le **glycérol** (Aldrich : Glycérol pour biologie moléculaire, 99%) plutôt que l'eau comme fluide hôte des nanoparticules pour plusieurs raisons :

- Il n'y a pas de réactivité chimique particulière du glycérol vis à vis des nanoparticules de cuprite. Ceci nous permet de mettre ces particules en suspension sans fonctionnalisation particulière et sans additif chimique favorisant la dispersion. Cette propriété de neutralité est importante car elle nous permet de caractériser, à l'échelle macroscopique, l'influence réelle de l'additif sur les propriétés thermiques du liquide hôte.
- Une dispersion mécanique par agitation pendant plusieurs heures à l'aide d'un simple barreau magnétique est suffisante pour homogénéiser la solution. La viscosité importante du glycérol permet alors une stabilité de la solution pour des durées largement supérieures à la durée de l'expérimentation. Des mesures préliminaires de spectroscopie par corrélation de photons (DLS/Malvern) en mode rétrodiffusion, étalées dans le temps, ont confirmé cette stabilité.
- L'importante viscosité du glycérol nous permet aussi de minimaliser les effets de la convection sur le transport d'énergie thermique au sein du fluide. Les mesures permettent ainsi de caractériser la conduction thermique uniquement.

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

- Le glycérol est un liquide bio-compatible très utilisé dans divers domaines d'application. À notre connaissance aucune étude n'a porté à ce jour sur les modifications des propriétés physico-chimiques du glycérol par l'inclusion de nanoparticules métalliques.
- Pour finir, le glycérol est un liquide modèle pour l'étude des transitions vitreuses. Il nous semble intéressant, dans un prochain travail, de caractériser l'influence des nanoparticules sur la *transition vitreuse* du glycérol.

Nous avons préparé diverses concentrations volumiques en nanoparticules afin d'étudier l'influence de la concentration sur les propriétés thermiques.

Afin d'éviter tout chevauchement des résultats (dû à la résolution des appareils de caractérisation) lors de l'étude des propriétés thermiques en fonction de la taille des nanoparticules, nous avons choisi deux diamètres très différentes : 7 nm et 150 nm.

5.6.2 Effet de la taille et de la température

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats expérimentaux portant sur l'effet de la taille et de la concentration des nanoparticules. Deux diamètres ont été envisagés : 150 nm et 7 nm. Nous représentons ici uniquement les résultats des concentrations extrêmes : C_0 et $C_0/8$.

5.6.2.1 Nanoparticules de diamètre 150 nm

Nous avons représenté figure 5.3 la variation de la conductivité thermique λ_{150} du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ en fonction de la température et pour différentes fractions de nanoparticules présentant un diamètre moyen de 150 nm. La fraction volumique avant dilution vaut $C_0 = 0,625\%$. Nous avons représenté en trait plein la conductivité thermique du glycérol pur pour comparaison.

	pur	$C_0/8$	C_0
a_{150} (W/mK ²)	$1,58 \times 10^{-4}$	$-3,33 \times 10^{-5}$	$-4,0 \times 10^{-4}$
b_{150} (W/mK)	0,24	0,34	0,62

Table 5.4: Modélisation linéaire de la variation de la conductivité thermique avec la température pour le nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$, diamètre de 150 nm.

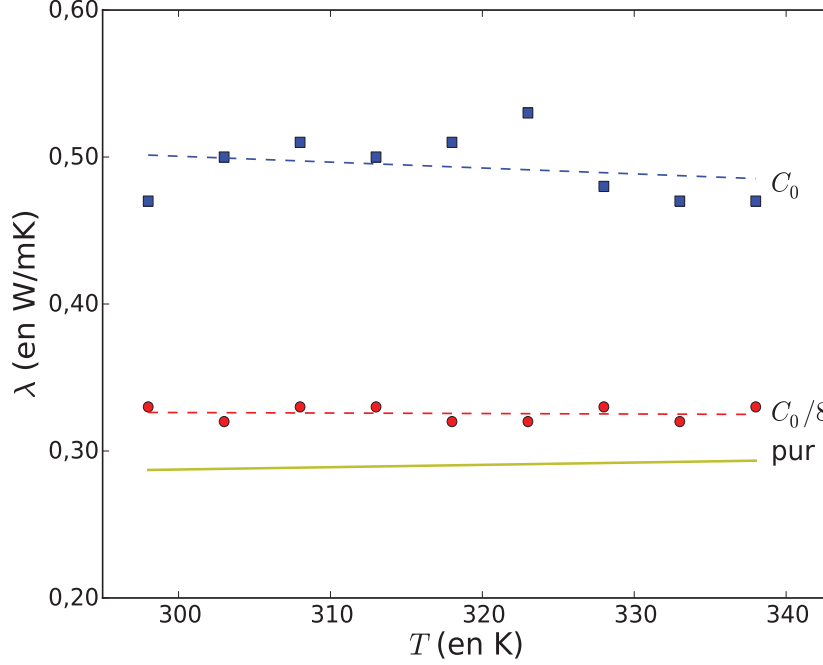


Figure 5.3: Évolution de la conductivité thermique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ avec la température. La fraction volumique de nanoparticules est $C_0 = 0,625\%$ avant dilution, leur diamètre moyen est de 150 nm. En trait plein la conductivité thermique du glycérol pur pour comparaison.

Comme dans le cas du glycérol pur, le nuage de points est bien décrit par un modèle linéaire. Nous avons rassemblé table 5.4 les paramètres de cette modélisation pour les deux fractions volumiques extrêmes.

Les résultats montrent une très nette augmentation de la conductivité thermique du fait de l'addition de nanoparticules de cuprite dans le glycérol. On note par exemple à 25 °C une augmentation relative de la conductivité thermique de 16 % pour la plus faible fraction volumique et une augmentation relative de 65 % dans le cas de la plus grande fraction $C_0 = 0,625\%$. Cette augmentation est considérable.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. La conductivité thermique de ce nanofluide est quasi-constante, à moins de 10% près, sur l'intervalle de mesure $[25, 65]^\circ\text{C}$, comme en témoigne la très faible valeur de a_{150} pour chacune des deux fractions volumiques. En ce sens le nanofluide reproduit le comportement

du glycérol, c'est un premier résultat important.

2. L'ajout d'une fraction volumique $C_0 = 0,625\%$ de nanoparticules de cuprite de diamètre moyen 150 nm produit une augmentation relative de la conductivité thermique de l'ordre de 65%.

5.6.2.2 Nanoparticules de diamètre 7 nm

Nous avons représenté figure 5.4 la variation de la conductivité thermique λ_7 du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ en fonction de la température et pour différentes fractions de nanoparticules présentant un diamètre moyen de 7 nm. La fraction volumique avant dilution vaut $C_0 = 0,625\%$. Nous avons représenté en trait plein la conductivité thermique du glycérol pur pour comparaison.

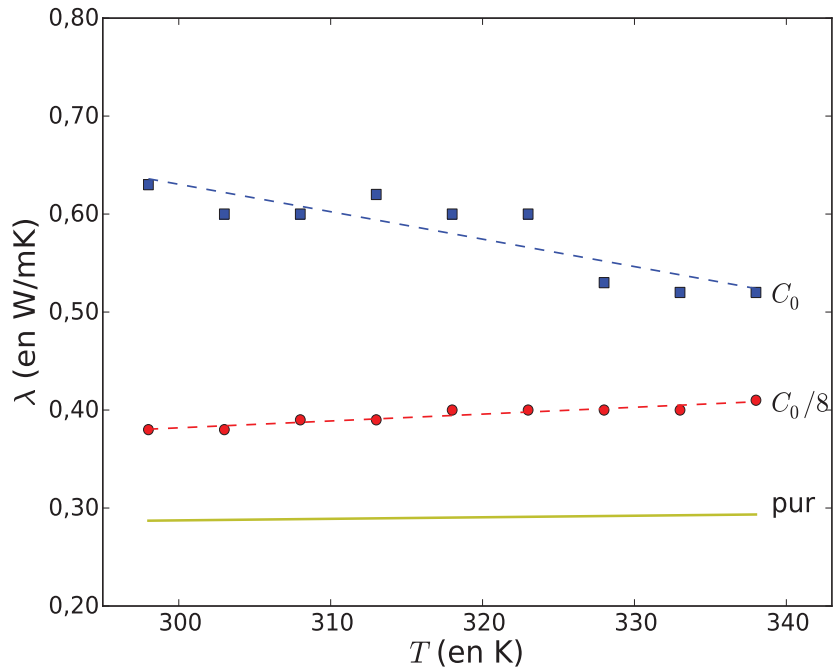


Figure 5.4: Évolution de la conductivité thermique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ avec la température. La fraction volumique de nanoparticules est $C_0 = 0,625\%$ avant dilution, leur diamètre moyen est de 7 nm. En trait plein la conductivité thermique du glycérol pur pour comparaison.

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

	pur	$C_0/8$	C_0
a_7 (W/mK ²)	$1,58 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$-3,0 \times 10^{-3}$
b_7 (W/mK)	0,24	0,17	1,47

Table 5.5: Modélisation linéaire de la variation de la conductivité thermique avec la température pour le nanofluide Cu₂O/Glycérol, diamètre de 7 nm.

On note à 25 °C une augmentation relative de la conductivité thermique de 33 % pour la plus faible fraction volumique et une augmentation relative de **121 %** dans le cas de la plus grande fraction $C_0 = 0,625\%$. C'est un résultat remarquable, cette augmentation est très importante et tout à fait comparable avec les meilleures résultats obtenus dans le cas des nanofluides à base de nanotubes de carbone [2]. Il faut noter que ces derniers présentent une conductivité thermique plus de 5 fois supérieure à celle du cuivre. Cette remarque illustre le fait que les résultats obtenus dépendent non seulement de la forte conductivité thermique des nanoparticules considérées mais aussi du traitement chimique nécessaire pour les mettre en suspension. Dans le cas d'une suspension de nanotubes dans l'eau, le traitement chimique nécessaire pour les rendre hydrophiles amoindrit vraisemblablement leur conductivité thermique effective. Ainsi avec des fractions volumiques comparables, on obtient dans le cas de nanoparticules de cuivre non fonctionnalisées des conductivités thermiques effectives équivalentes à celles obtenues avec des nanotubes de carbone fonctionnalisés.

5.6.2.3 Conclusions

Les résultats de ce paragraphe illustrent clairement l'influence des paramètres taille et concentration des nanoparticules de cuprite sur les propriétés thermiques du nanofluide :

- La conductivité thermique du nanofluide Cu₂O/Glycérol **augmente avec la fraction volumique** de nanoparticules. Ce résultat est assez classique, ce qui est exceptionnel et justifie l'intérêt d'un tel système, c'est la **très forte augmentation** obtenue, jusqu'à 121 %.
- La conductivité thermique du nanofluide Cu₂O/Glycérol dépend fortement de la taille des nanoparticules utilisées. Ainsi les meilleurs résultats sont obtenus avec les particules de

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

plus **petit diamètre**. L'efficacité du transfert thermique est donc amélioré en utilisant de très petites particules de diamètre proche de 10 nm. Ce résultat a déjà été observé avec des nanoparticules d'alumine dans l'eau (*cf* table 5.1), pour lesquelles l'amélioration de la conductivité thermique est d'autant meilleure que la taille des particules est petite.

L'influence de la taille des particules sur la conductivité thermique du nanofluide peut s'expliquer qualitativement si l'on tient compte :

1. du mouvement brownien des nanoparticules au sein du liquide. Les collisions continues entre les particules et les molécules du liquide hôte ont comme conséquence un mode supplémentaire de transport d'énergie thermique : le mouvement brownien. L'efficacité du mouvement brownien des particules est caractérisé par le coefficient de diffusion brownien D_B , dont l'expression est donnée par la relation d'EINSTEIN-STOKES [22] :

$$D_B = \frac{K_B T}{3\pi\eta(\frac{d_p}{10^9})} \quad (5.9)$$

avec d_p le diamètre moyen des nanoparticules exprimé en nanomètres. L'équation (5.9) montre d'une part que le coefficient de diffusion brownien est proportionnel à la température et d'autre part qu'il varie comme l'inverse du diamètre des particules en suspension. On peut en déduire, toutes choses étant égales par ailleurs, que le transport d'énergie thermique par mouvement brownien est d'autant plus efficace que les particules sont petites, ce que semblent confirmer les observations expérimentales de ce paragraphe.

2. pour une même fraction volumique, les particules de plus petit diamètre présentent la plus grande surface d'échange totale ce qui favorise d'autant le transfert thermique conductif entre les nanoparticules et le fluide.

5.6.3 Effet de la fraction volumique ϕ

Nous avons étudié l'effet de la fraction volumique sur les propriétés thermiques du nanofluide pour une température de 25 °C. Les résultats sont rassemblés table 5.6.

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

ϕ (%)	0	$\phi_0/8$	$\phi_0/4$	$\phi_0/2$	ϕ_0
λ_{150}/λ	1	1,143	1,510	1,59	1,64
λ_7/λ	1	1,34	1,57	1,68	2,2

Table 5.6: Évolution de la conductivité thermique du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ en fonction de la fraction volumique ϕ de nanoparticules et de leur diamètre $d = 7$ ou $d = 150$ nm. La fraction volumique vaut $\phi_0 = 0,625\%$ avant dilution et la température vaut 25°C .

Nous avons représenté figure 5.5 la variation de la conductiv  t   thermique du nanofluide avec la fraction volumique, relativement    la conductiv  t   thermique du glycérol pur    la même température, pour des nanoparticules de 150 nm et de 7nm de diamètre.

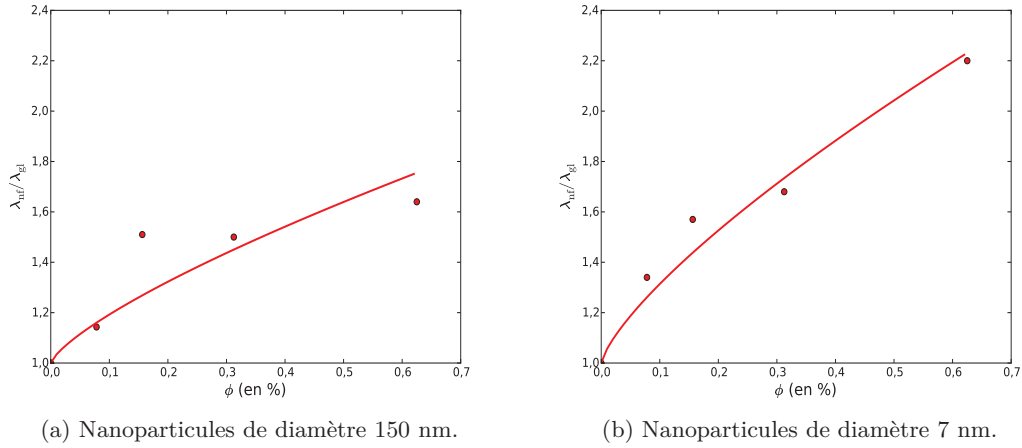


Figure 5.5: Variations de la conductiv  t   thermique relative en fonction de la fraction volumique en nanoparticules de Cu_2O .

5.6.3.1 Modélisation de la conductiv  t   thermique

5.6.3.1.1 Analyse des résultats expérimentaux Aucune des lois de mélange usuelles (5.4), (5.6) et (5.7) n'a permis de décrire convenablement la variation de la conductiv  t   thermique des nanofluides $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ avec la fraction volumique ϕ . En revanche le modèle (5.8) de Chon, qui tient compte de paramètres pertinents du nanofluide, permet une description très satisfaisante de nos mesures. Chon a établi la corrélation (5.8)    partir des données publiées sur la conductiv  t   thermique du nanofluide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$. Pour faciliter la discussion, nous rappelons

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

ici le modèle de Chon écrit sous la forme :

$$\frac{\lambda_{nf}}{\lambda_{gl}} = 1 + 64.7\phi^a \left(\frac{d_{gl}}{d_{np}} \right)^b \left(\frac{\lambda_{np}}{\lambda_{gl}} \right)^c \text{Pr}^d \text{Re}^e \quad (5.10)$$

avec à 25 °C :

- $\text{Pr} = 12600$ le nombre de Prandtl du glycérol ;
- $\text{Re} = (\rho_{gl} K_B T) / (3\pi\eta^2 d_{gl})$ le nombre de Reynolds associé au mouvement brownien des nanoparticules dans le glycérol [20];
- d_{gl} le libre parcours moyen des molécules de glycérol. Nous avons utilisé la valeur $d_{gl} = 0,47$ nm ;
- d_{np} le diamètre moyen des nanoparticules et $\lambda_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx 82$ W/mK la conductivité thermique de la cuprite ;
- λ_{nf} la conductivité thermique du nanofluide que nous avons mesurée et $\lambda_{gl} = 0,285$ W/mK la conductivité thermique du glycérol.

Nous avons rassemblé table 5.7 les valeurs des différents paramètres a , b , c , d et e trouvées par Chon pour le nanofluide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$ et par nous pour les nanofluides $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$.

	a	b	c	d	e
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$	0,746	0,369	0,7476	0,9955	1,2321
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Gl (150 nm)}$	0,746	0,369	0,7476	2,44	1,208
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Gl (7 nm)}$	0,746	0,369	0,7476	2,47	1,208

Table 5.7: Étude comparative des paramètres du modèle de Chon pour les nanofluides $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$.

Mis à part d , les valeurs que nous obtenons pour les paramètres du modèle de Chon sont très proches de celles obtenues pour le nanofluide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$. Ce résultat traduit le fait que les hypothèses physiques fondatrices de ce modèle sont applicables à nos nanofluides, à savoir d'une part l'influence du **mouvement brownien** et d'autre part l'influence de la surface d'échange des particules donc de leur **taille**. De plus, pour les deux tailles de nanoparticules de Cu_2O

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

utilisées, on obtient des valeurs identiques des paramètres du modèle (table 5.7), ce qui en confirme la pertinence.

Nous pouvons analyser l'influence de chacun des termes sur la conduction thermique effective du nanofluide :

- le mouvement brownien des nanoparticules est caractérisé en particulier par le terme $\text{Pr}^d \text{Re}^e$;
- pour une même fraction volumique, les petites particules présentent une plus grande surface d'échange que les grandes particules et assurent donc une meilleure conduction thermique. Le terme $\left(\frac{d_{\text{gl}}}{d_{\text{np}}}\right)^b$ traduit cette propriété.
- la fraction volumique en nanoparticules intervient par le terme $64.7\phi^a$.

Il est important de pouvoir quantifier l'importance relative des deux modes de transport supposés intervenir dans les nanofluides : conduction et convection par mouvement brownien. Pour cela nous suivons la démarche de Chon [21] qui introduit un nombre de Reynolds Re_{np} caractérisant l'écoulement par mouvement brownien des molécules de fluide autour des nanoparticules sphériques :

$$\text{Re}_{\text{np}} = \frac{v_{\text{Br}} d_{\text{np}}}{\nu} \quad (5.11)$$

avec ν la viscosité cinématique du glycérol et v_{Br} la vitesse moyenne d'écoulement brownien du glycérol autour d'une nanoparticule. En supposant qu'une nanoparticule se déplace librement sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen ℓ_{gl} du glycérol, la vitesse moyenne v_{Br} peut être définie par $v_{\text{Br}} = D_0/\ell_{\text{gl}}$ avec D_0 le coefficient de diffusion des nanoparticules sphériques, donné par la relation d'Einstein $D_0 = k_B T / 3\pi d_{\text{np}} \eta$. On en déduit finalement le nombre de Reynolds du mouvement brownien des nanoparticules dans le glycérol :

$$\text{Re}_{\text{np}}^{\text{gl}} = \frac{\rho_{\text{gl}} k_B T}{3\pi \ell_{\text{gl}} \eta^2} \quad (5.12)$$

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION THERMIQUE DES NANOFLUIDES

Nous pouvons comparer ce nombre à celui de l'eau à la même température en écrivant :

$$\frac{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{gl}}}{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{gl}}}{\rho_{\text{eau}}} \times \frac{\ell_{\text{eau}}}{\ell_{\text{gl}}} \times \left(\frac{\eta_{\text{eau}}}{\eta_{\text{gl}}} \right)^2 \quad (5.13)$$

La masse volumique et le libre parcours moyen de l'eau étant très proches respectivement de la masse volumique et du libre parcours moyen du glycérol, le rapport des nombres de Reynolds dépend essentiellement des viscosités de chaque fluide :

$$\frac{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{gl}}}{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{eau}}} \approx \left(\frac{\eta_{\text{eau}}}{\eta_{\text{gl}}} \right)^2 \approx 4 \times 10^{-7} \quad (5.14)$$

Le nombre de Nusselt moyen Nu permet de comparer le transfert thermique conductif au transfert thermique convectif, il s'écrit sous la forme $\text{Nu} = hL/\lambda$ avec h le coefficient d'échange convectif et L une longueur caractéristique de l'écoulement. Il existe différentes expressions de Nu en fonction de la géométrie et de la nature forcée ou libre de la convection. Withe propose [23] une corrélation utilisable pour une large gamme de nombres de Reynolds concernant les écoulements forcés autour d'une sphère :

$$\text{Nu} = 2 + 0,3 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{1/3} = 2 + \Delta\text{Nu} \quad (5.15)$$

Le cas limite $\text{Nu} = 2$ correspond à la conduction entre une sphère et un milieu infini au repos, donc en absence de convection. Nous pouvons comparer l'influence de la convection brownienne entre l'eau et le glycérol en écrivant :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\text{Nu}_{\text{gl}}}{\Delta\text{Nu}_{\text{eau}}} &= \left(\frac{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{gl}}}{\text{Re}_{\text{np}}^{\text{eau}}} \right)^{0,6} \times \left(\frac{\text{Pr}_{\text{gl}}}{\text{Pr}_{\text{eau}}} \right)^{1/3} \\ &\approx \left(4 \times 10^{-7} \right)^{0,6} \times \left(\frac{12600}{7} \right)^{1/3} \approx 2 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

avec $\text{Pr}_{\text{eau}} = 7$ à 25°C . On déduit de ce calcul que l'effet du mouvement brownien est considérablement plus faible dans le cas du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ que dans le cas du nanofluide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eau}$. C'est un résultat important puisqu'il relativise le rôle du mouvement brownien dans l'amélioration de la conductivité thermique effective des nanofluides. On peut en conclure

qu'il est possible d'améliorer significativement la conductivité thermique d'un fluide même si le mouvement brownien y est très limité par la grande viscosité du milieu.

5.6.3.1.2 Un nouveau modèle de conductivité thermique La plupart des auteurs ont proposé des modèles de conductivité thermique des nanofluides qui incorporent les effets de la taille des nanoparticules, de la concentration, de la conduction thermique et du mouvement brownien. Nous avons montré qu'il était possible d'augmenter considérablement la conductivité thermique des nanofluides sans apport notable de la micro-convection brownienne, à condition d'éviter toute résistance thermique interfaciale liée à un traitement chimique de surface des nanoparticules. Aucun modèle proposé jusqu'alors ne tient compte de ce traitement chimique. La bonne correspondance des paramètres a , b et c entre des nanofluides très différents comme $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{eau}$ nous amène à considérer les trois facteurs correspondants comme « universels ». En revanche le terme de convection brownienne Pr^dRe^e n'est pas universel et masque selon nous une influence plus forte des éventuelles résistances interfaciales nanoparticule/fluide liées au divers traitements chimiques de surface volontaires (fonctionnalisation) ou involontaires (oxydation, réactions chimiques parasites liées au pH, ...).

Nous proposons donc un nouveau modèle de conductivité thermique des nanofluides, inspiré des travaux précédemment cités et que nous écrivons sous la forme :

$$\frac{\lambda_{\text{nf}}}{\lambda_{\text{fc}}} = 1 + 64,7 \phi^a C \left(\frac{d_{\text{fc}}}{d_{\text{np}}} \right)^b \times \left(\frac{\lambda_{\text{np}}}{\lambda_{\text{fc}}} \right)^c \quad (5.16)$$

avec $a = 0,746$, $b = 0,369$, $c = 0,7476$ et C une constante ajustable qui traduit l'effet du traitement de surface des nanoparticules sur le transfert thermique nanoparticule/fluide hôte. Dans le cas du nanofluide $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Glycérol}$ et pour des nanoparticules de diamètre 7 nm, on trouve $C_7 = 0,102$ et $C_{150} = 0,07$ pour des nanoparticules de diamètre 150 nm.

Notons pour finir que C diminue lorsque l'on impose un traitement de surface aux nanoparticules. Une analyse détaillée de l'influence du traitement de surface sur les transferts thermiques fluide/nanoparticule sera entreprise après ce travail.

5.7 Conclusion

Le modèle de Chon, qui contient les « ingrédients » physiques des transferts énergétiques au sein des nanofluides, est applicable pour décrire les propriétés thermiques du nanofluide Cu_2O /Glycérol que nous avons étudié. En particulier nous avons observé que la conductivité thermique effective de ce nanofluide augmente avec la concentration en nanoparticules. L'effet de la taille des particules de cuprite est aussi mis en évidence, confirmant l'importance de la surface d'échange entre le fluide et les particules.

Les résultats obtenus avec ce nouveau système sont intéressants car l'augmentation de la conductivité thermique atteint des valeurs importantes : 120% et 35% respectivement pour des fractions volumiques aussi faibles que 0,625% et 0,078% de nanoparticules de 7 nm de diamètre. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec certains nanofluides à base de nanotubes de carbone pour lesquels l'augmentation est de 200 % pour une fraction volumique de 0,35%.

Les résultats que nous avons obtenus ici tendent à relativiser l'influence du mouvement brownien dans l'amélioration de la conductivité thermique effective des nanofluides. La conduction thermique au sein du fluide et entre le fluide et les nanoparticules semble être le facteur dominant de cette amélioration. Ces améliorations importantes (120 % pour une faible fraction volumique de 0,625 %) peuvent être attribuées en partie à l'absence de traitement chimique de surface des nanoparticules. Cette neutralité permet un meilleur transfert thermique entre le fluide et les nanoparticules en évitant d'aggraver les résistances thermiques interfaciales. D'autre part une bonne stabilité du mélange permet d'éviter l'agglomération des particules et de conserver ainsi des propriétés thermiques homogènes.

En nous basant sur le travail de Chon, nous avons proposé un modèle simple permettant de tenir compte de l'influence du traitement de surface des nanoparticules sur les transferts thermiques au sein du fluide.

Bibliographie

- [1] S.U.S. Choi. *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*. Tech. Rep. FED, **231**, MD66, ASME; (1995).
- [2] G. V. Casquillas. *Contrôle de température et étude des transferts thermiques dans des dispositifs microfluidiques*. These de doctorat, Faculté des sciences d'Orsay, effectuée au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, (2008).
- [3] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson. *Anomalousy increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles*. Applied Physics Letters **78** (2001) 6.
- [4] Y. Yang, Z. G. Zhang, A. E. Grulke, W. B. Anderson, G. Wu. *Heat transfer properties of nanoparticle-in-fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow*. International Journal of Heat and Mass Transfer **48** (2005) 1107-1116.
- [5] W. Daungthongsuk, S. Wongwises. *A critical review of convective heat transfer of nanofluids*. Renewable and Sustainable Energy Reviews **11** (2007) 797-817.
- [6] M. Emami-Meibodi, M. Vafaie-Sefti, A. M. Rashidi, A. Amrollahi, M. Tabasi, H. Sid-Kalal. *A model for thermal conductivity of nanofluids*. Materials Chemistry and Physics **123** (2010) 639-643.
- [7] Z. Han. *Nanofluids with enhanced thermal transport properties*. Departement of Mechanical Engineering, University of Maryland at College Park, College Park, Maryland.2

- [8] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra. *Rapid, low temperature microwave synthesis of novel carbon nanotube-silicon carbide composite*. Carbon **44** (2006) 2804-2808.
- [9] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang. *Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids*. International Journal of Thermal Sciences **44** (2005) 367-373.
- [10] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek. *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters **84** (2000) 4613-4616.
- [11] X. Wang, A. S. Mujumdar. *Heat transfer characteristics of nanofluids: a review*. International Journal of Thermal Sciences **46** (2007) 1-19.
- [12] M. J. Assael, C. F. Chen, I. Metaxa, and W. A. Wakeham. *Thermal Conductivity of Suspensions of Carbon Nanotubes in Water*. International Journal of Thermophysics, **25** (2004).
- [13] P. Keblinski, J. A. Eastman, D. G. Cahill. *Nanofluids for thermal transport*. Review Feature June (2005).
- [14] V. Trisaksri, S. Wongwises. *Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids*. Renewable and Sustainable Energy Reviews **11** (2007)
- [15] C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford University Press, Cambridge, UK, (1904).
- [16] R.L. Hamilton, O.K. Crosser. *Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals **1** (**3**) (1962) 187-191.
- [17] S. P. Jang, S. U. S. Choi. *Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids*. Applied Physics Letters **84** (2004) 21.
- [18] P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S Choi, J.A. Eastman. *Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids)*. International Journal of Heat and Mass Transfer **45** (2002) 855-863.
- [19] W. Yu, S.U.S. Choi. *The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Maxwell model*. Journal of Nanoparticle Research **5** (2003) 167-171.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] R. S. Vajjha, D. K. Das. *Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations*. International Journal of Heat and Mass Transfer **52** (2009) 4675-4682.
- [21] C.H. Chon, K.D. Kihm, S.P. Lee, S.U.S. Choi. *Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al_2O_3) thermal conductivity enhancement*. Appl. Phys. Lett. **87** (15) (2005) 153107.
- [22] T. P. Teng, Y. H. Hung, T. C. Teng, H. E. Mo, H. G. Hsu. *The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity*. Applied Thermal Engineering **30** (2010) 2213-2218.
- [23] F.M. White, *Viscous fluid flow, 2nd ed.*. McGraw-Hill, (1991).
- [24] H. A. Mintsä, G. Roy, C. T. Nguyen, D. Doucet. *New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids*. International Journal of Thermal Sciences **48** (2009) 363-371.
- [25] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsä. *Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids-Hysteresis phenomenon*. International Journal of Heat and Fluid Flow **28** (2007) 1492-1506.
- [26] CINDAS. *Properties of inorganic and organic fluids*. in CINDAS Data Series on Material Properties Volume V-1, C.Y. Ho (ed.), Hemisphere publishing corporation, New York, London, (1988).
512-523.

BIBLIOGRAPHIE

Conclusion

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et les caractérisations thermiques et rhéologiques d'un type de nanofluide qui n'a jamais été étudié à notre connaissance : le système Cuprite/Glycérol. La caractérisation est faite en fonction de la taille des particules mises en suspension, de la température et de la fraction volumique solide.

Ce travail a nécessité la synthèse des nanoparticules et des nanofluides par une méthode appropriée, la conception et la réalisation d'un dispositif de caractérisation thermique utilisant la méthode 3ω et finalement la caractérisation rhéologique et thermique de ces échantillons.

Nous avons synthétisé par décomposition thermique (ou micelles inverses) des nanoparticules de cuprite (Cu_2O) de 7 nm de diamètre à partir de l'acétyl-acétonate de cuivre (II). La taille et la dispersion des nanoparticules ainsi obtenues ont été contrôlées à l'aide de surfactants appropriés (acide oléique ou trioctylamine). Le rendement de la méthode de synthèse est important et peut atteindre 17% en masse de précurseur utilisé. Nous avons utilisé ces nanoparticules pour préparer les nanofluides Cuprite/Glycérol étudiés dans ce mémoire.

L'étude expérimentale de l'effet des nanoparticules de cuprite (Cu_2O) sur la viscosité du glycérol montre qu'aux faibles fractions volumiques que nous avons testées, le comportement de la viscosité en fonction de la température est dominé par le glycérol. Conformément au modèle d'Einstein, l'augmentation de la viscosité avec la fraction volumique a pour origine la dissipation visqueuse du liquide sur les nanoparticules. Cette propriété est confirmée par le fait qu'à fractions volumiques égales, la viscosité de ces nanofluides est indépendante de la taille des particules en suspension.

Nous avons initié une proposition de projet afin de réserver du temps de faisceau de neutrons

pour élucider l'influence des nanoparticules sur la dynamique des molécules de glycérol. Nous espérons ainsi expliquer les fortes valeurs de la viscosité, plus de 30 fois plus importantes que celles prévues par la loi d'Einstein.

Nous avons observé que la concentration et la taille des nanoparticules sont des paramètres clefs du comportement de la conductivité thermique effective du nanofluide Cu_2O /Glycérol. Nos mesures nous ont permis de déduire la prédominance des modifications de la surface des nanoparticules (par fonctionnalisation ou par réaction chimique secondaire) sur le mouvement brownien dans les transferts thermiques nanoparticule/fluide hôte. Nous avons proposé un modèle de conductivité thermique effective inspiré du travail de Chon et qui intègre de manière élémentaire l'effet du traitement de surface des nanoparticules.

D'autre part une bonne stabilité du mélange permet d'éviter l'agglomération des particules et de conserver ainsi des propriétés thermiques homogènes.

Les résultats obtenus avec ce nouveau système sont intéressants car l'augmentation de la conductivité thermique atteint des valeurs importantes : 120% et 35% respectivement pour des fractions volumiques aussi faibles que 0,625% et 0,078% de nanoparticules de 7 nm de diamètre. Ces résultats sont tout à fait comparables avec ceux obtenus pour certains nanofluides à base de nanotubes de carbone.

Nous proposons de poursuivre ce travail réalisé à l'échelle macroscopique par une étude à l'échelle moléculaire de l'influence des nanoparticules sur la dynamique des molécules du fluide hôte. Ainsi du temps de faisceau de neutrons a été demandé dans cet esprit. Le glycérol étant un liquide modèle pour l'étude des transitions vitreuses, il semble intéressant d'étudier l'influence des nanoparticules sur ce type de transition.

D'autre part nous poursuivons l'étude des transferts thermiques entre la particule et le fluide hôte à l'échelle nanoscopique afin de préciser le « contenu physique » de la constante C introduite dans notre modèle pour tenir compte du traitement de surface des nanoparticules et des résistances interfaciales qui en résultent.

Pour finir nous développons un dispositif de caractérisation absolue des échanges conducto-convectifs entre un nanofluide et une paroi solide, basé sur la méthode 3ω appliquée à l'ané-

BIBLIOGRAPHIE

mométrie absolue à fil chaud.

BIBLIOGRAPHIE

Annexe A

Dispositifs expérimentaux

A.1 Présentation

Les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés et que nous présentons ici permettent d'accéder à la température du fil par la mesure de sa *résistance électrique*.

Pour chaque montage nous avons utilisé un « buffer » de courant permettant d'exciter le fil de platine en courant plutôt qu'en tension. Ce « buffer » de courant nous permet de transformer les sources de tensions usuelles (générateur de fonctions arbitraires, oscillateurs en tension quasi-sinusoïdal, sources de tension continue, ...) en une source de courant $i(t)$ connu avec précision. Dans toute cette partie nous supposons donc que le fil est en platine et qu'il est excité en courant.

En électronique on ne mesure pas directement des résistances électriques mais on mesure plutôt la tension aux bornes de cette résistance pour un courant électrique d'intensité donnée. Le fil de platine étant excité en courant et si nous notons $i(t)$ son intensité, alors la tension $u(t)$ développée aux bornes du fil s'écrit :

$$\begin{aligned} u(t) &= R(T) i(t) \\ &= R(T_i) i(t) + \Delta R(t) i(t) \end{aligned}$$

On rappelle que seul le signal $\Delta u(t) = \Delta R(t) i(t)$ a de l'intérêt, la tension $u_{T_i}(t)$ doit être

éliminée par une phase d'équilibrage indispensable.

Différentes configurations sont possibles pour réaliser cette phase d'équilibrage :

- un montage classique avec un *pont de Wheatstone*, l'équilibrage¹ du pont étant réalisé manuellement (§ A.3) à l'aide d'un potentiomètre de précision de très faible² coefficient de température ;
- un *montage potentiométrique* (§ A.2) équilibré manuellement à l'aide d'un potentiomètre de précision du même type que précédemment. La phase d'équilibrage peut être automatisée à l'aide d'un convertisseur numérique-analogique (DAC) à multiplication (pont diviseur auto-équilibré).

Ces deux dispositifs sont utilisables avec des protocoles très proches pour chacune des deux méthodes FCC et 3ω .

A.2 Dispositif avec pont diviseur

Nous avons représenté figure A.1 le schéma de principe du montage de détection de la variation de température du fil utilisant un *pont diviseur*. Ce montage comporte :

- **Pour le pont diviseur :**
 - un fil chauffant en platine, de résistance $R(T)$, traversé par un courant électrique d'intensité $i(t)$ imposée par un « buffer » de courant AC ;
 - un potentiomètre de puissance R_g thermostaté et de très faible coefficient de température, permettant l'équilibrage du pont à la température de mesure T_i du fluide ;

¹On entend par équilibrage du pont l'élimination de la composante $u_{T_i}(t)$.

²Le coefficient de température du potentiomètre doit être très faible devant celui du fil chaud pour éviter que des harmoniques thermiques parasites ne se développent au sein de ce potentiomètre qui est traversé par le même courant électrique que le capteur. Toute génération d'une variation notable de température $\Delta T_{\text{pot}}(t)$ au sein du potentiomètre viendrait perturber les mesures de manière incontrôlable. Nous avons choisi un potentiomètre de précision supportant des puissances électriques nettement supérieures à celles mises en œuvre dans nos expériences et présentant pour ces puissances un coefficient de température de l'ordre de 1 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ soit plus que 1000 fois plus faible que α_{Pt} .

ANNEXE A. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

- une source de tension $e(t)$ permettant une excitation de type constante $e(t) = E = \text{cste}$ (méthode FCC) ou harmonique $e(t) = \hat{E} \cos \omega t$ (méthode 3ω) ;
- un interrupteur K commandé par ordinateur et permettant de connecter la source à sa charge à un instant initial t_0 et de la déconnecter sans risque à la fin de la mesure ;
- un « buffer » de courant, ou amplificateur de courant, (AC) permettant d'imposer un courant électrique d'intensité $i(t)$ suffisante et indépendante de toute variation de la résistance $R(T)$. Ce « buffer » transforme donc la source de tension $e(t)$ en une source de courant. L'intensité $i(t)$ doit être suffisante pour exciter thermiquement le fil chauffant et permettre au circuit de détection de mesurer une variation de température $\Delta T(a_1, t)$ d'amplitude comprise entre 1 et 10 K.

• Pour le circuit de traitement du signal :

- deux *amplificateurs différentiels* de précision (AD1) et (AD2) de très grandes impédances d'entrée, de type AMP03 (Analog Device). Ces deux composants permettent de prélever respectivement la tension $u(t)$ aux bornes de $R(T)$ et la tension $u_g(t)$ aux bornes du potentiomètre R_g , sans prélever d'intensité ;
- un *amplificateur d'instrumentation* de précision (AI), de très grande impédance d'entrée, de type AD620 (Analog Device). Le facteur d'amplification G de cet amplificateur d'instrumentation est programmable à l'aide d'une simple résistance R_a . Ce composant permet d'amplifier la tension différentielle $\Delta u(t) = u(t) - u_g(t)$ d'un facteur G . Nous avons en général utilisé une amplification $G = 1000$.

• Pour le circuit de détection :

- Le circuit de détection comporte un *détecteur synchrone*³ (DS) de très grande impédance d'entrée, fonctionnant en mode *détection d'harmoniques*. Le signal d'excitation

³Nous avons utilisé un détecteur synchrone double phase de Signal Recovery : *Model 7265, Dual Phase DSP Lock-in Amplifier*.

$e(t)$ sert de référence synchrone au détecteur. Nous avons écrit un programme d'interfaçage et de commande de (DS) en Labwindows CVI (langage C) permettant d'automatiser entièrement la détermination de la conductivité thermique.

- **Pour le circuit d'excitation :**

- Le signal d'excitation $e(t)$ est fourni de préférence par l'oscillateur interne du détecteur synchrone (DS) puis amplifié en courant par (AC).

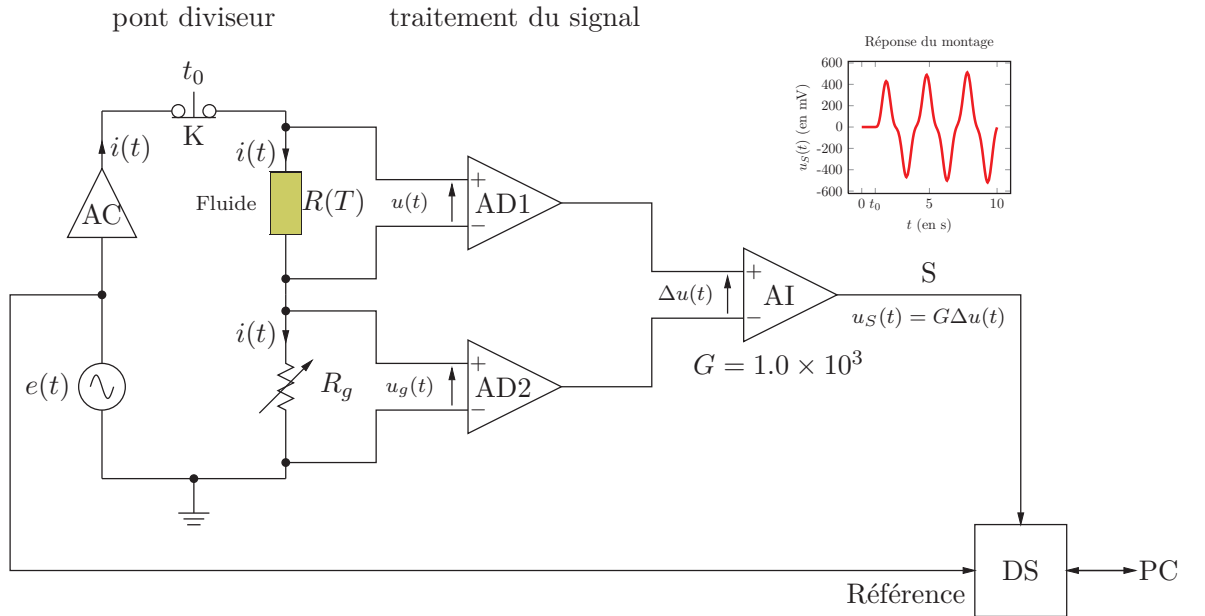


Figure A.1: Montage avec pont diviseur utilisé en méthode 3ω .

Tous les composants électroniques du circuit sont alimentés en puissance continue symétrique ($\pm 15\text{ V}$ et $\pm 5\text{ V}$) par une source régulée et stabilisée afin d'éliminer toute éventuelle fluctuation du secteur.

A.3 Dispositif avec pont de Wheatstone

Le montage utilisant le pont de Wheatstone est très similaire au montage utilisant le pont diviseur. La description des éléments de circuit communs aux montages décrits au paragraphe

ANNEXE A. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

A.2 ne sera pas reprise ici. Notons simplement que la branche inférieure du pont de Wheatstone comporte deux résistances R_0 choisies avec le plus grand soin pour satisfaire aux critères suivants :

- les valeurs de ces résistances sont choisies aussi proches que possible l'une de l'autre (à mieux que 1%), ainsi l'équilibrage initial du pont est obtenu en très bonne approximation lorsque $R_g = R(T_i)$;
- R_0 est choisie très grande devant R_g et $R(T)$ ($R_0 \gg R_g, R(T)$) afin de minimaliser le courant i_1 qui les traverse et qui doit rester négligeable devant $i(t)$;
- Pour finir les coefficients de température de ces résistances sont très faibles devant celui du fil chauffant de sorte à ce qu'aucune génération notable d'harmoniques thermiques n'intervienne dans cette partie du pont.

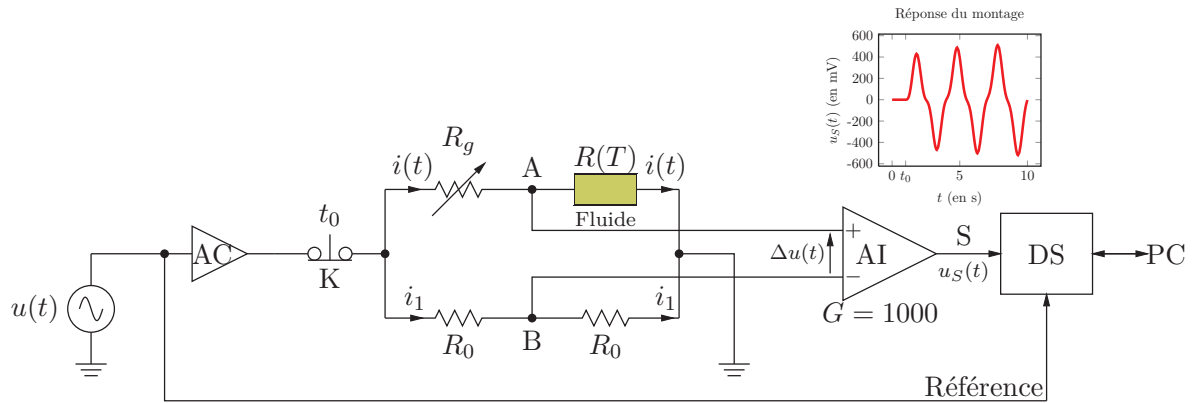


Figure A.2: Montage avec pont de Wheatstone utilisé en méthode 3ω .

ANNEXE A. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Annexe B

Fonctions spéciales

B.1 Fonction spéciale « Exponentielle Intégrale »

La fonction spéciale « Exponentielle Intégrale » Ei est définie par :

$$\text{Ei}(x) = - \int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (\text{B.1})$$

Lorsque $x \rightarrow 0$, on peut proposer la forme approchée suivante de $\text{Ei}(-x)$:

$$\text{Ei}(-x) \approx \gamma + \ln x - x + \frac{1}{4}x^2 + O(x^3) \quad (\text{B.2})$$

avec $\gamma \approx 0.577216$ la constante d'Euler. D'autre part on rappelle que $d\text{Ei}(x)/dx = e^x/x$.

B.2 Fonction spéciale « Fonction de Bessel modifiée »

La fonction de Bessel modifiée $K_0(z)$ vérifie l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^t e^{i\omega u} e^{-\frac{r^2}{4\alpha(t-u)}} \frac{du}{t-u} = 2e^{i\omega t} K_0 \left[\left(\frac{i\omega}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} r \right] \quad (\text{B.3})$$

On rappelle aussi la limite suivante :

$$\lim_{x \rightarrow 0} K_0(x\sqrt{i}) = \ln \frac{2}{x\sqrt{i}} - \gamma \quad (\text{B.4})$$

avec γ la constante d'Euler.

B.3 Fonctions spéciales « sinus et cosinus intégrales »

(Ref : Stegun pp 231) La fonction spéciale sinus intégrale $\text{Si}(z)$ est définie par :

$$\text{Si}(z) = \int_0^z \frac{\sin t}{t} dt \quad (\text{B.5})$$

La fonction spéciale cosinus intégrale $\text{Ci}(z)$ est définie par :

$$\text{Ci}(z) = \gamma + \ln z + \int_0^z \frac{\cos t - 1}{t} dt \quad \text{avec } |\arg z| < \pi \quad (\text{B.6})$$

Effets de taille et de concentration sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et les caractérisations thermiques et rhéologiques d'un nouveau type de nanofluide : le système Cu_2O /Glycérol. La caractérisation est faite en fonction de la taille des particules mises en suspension, de la température et de la fraction volumique solide.

Ce travail a nécessité la synthèse des nanoparticules et des nanofluides par la méthode de décomposition thermique des précurseurs organométalliques, qui présente un bon rendement en quantité de nanoparticules (17%). Et le montage d'un dispositif de caractérisation thermique utilisant la méthode 3ω . Finalement, nous avons passé à la caractérisation rhéologique et thermique de ces échantillons.

Les résultats obtenus avec ce nouveau système sont intéressants, car l'augmentation de la conductivité thermique atteint des valeurs importantes : 120% et 35% respectivement pour des fractions volumiques aussi faibles que 0,625% et 0,078% de nanoparticules de 7 nm de diamètre, sans influence notable sur la viscosité du fluide hôte, permettant une bonne amélioration du bilan énergétique total.

Nous avons observé que la concentration et la taille (surface) des nanoparticules sont des paramètres clés du comportement de la conductivité thermique effective du nanofluide Cu_2O /Glycérol. Nos mesures nous ont permis de déduire la prédominance des modifications de la surface des nanoparticules (par fonctionnalisation ou par réaction chimique secondaire) sur le mouvement brownien dans les transferts thermiques nanoparticules/fluide hôte.

Mots clés : Nanoparticules, Nanofluides, Conductivité thermique, Surface/volume, Méthode 3ω .

Effects of size and concentration on the thermals and rheologicals properties of nanofluids

Abstract :

The work presented in this thesis involves the synthesis and thermal and rheological characterization of a new type of nanofluid : the Cu_2O /glycerol system. The characterization was carried out as a function of the size of the particles in suspension, the temperature and the volume fraction of nanoparticles. The nanoparticles and nanofluids were synthesised by the thermal decomposition method, providing a good yield of nanoparticles (17%). Apparatus for thermal measurements using the 3ω method was constructed, and rheological and thermal characterization was carried out. Significant increases in thermal conductivity were observed : 120% and 35% for volume fractions as low as 0.625% and 0.078%, respectively, of 7-nm-diameter nanoparticles, without noticeable effect on the viscosity of the host fluid, leading to a considerable improvement in the energy content. We found that the concentration and surface area of the nanoparticles are key parameters influencing the behaviour of the effective thermal conductivity of the nanofluid. Surface modification of the nanoparticles by functionalization or secondary chemical reactions has a profound effect on the Brownian motion in the heat transfer between nanoparticles and fluid host.

Keywords : nanoparticle, nanofluid, thermal conductivity, surface/volume ratio, 3ω method.

